



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS DE ERVA-MATE PARA
TRATAMENTO DE ÁGUA**

Lucas Schramm Ribeiro

Foz do Iguaçu-PR
2021



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS DE ERVA-MATE PARA
TRATAMENTO DE ÁGUA**

Lucas Schramm Ribeiro

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientação: Profa. Dra. Andreia Cristina Furtado

Co-orientação: Profa. Dra. Priscila Ferri Coldebella

Foz do Iguaçu - PR
2021

LUCAS SCHRAMM RIBEIRO

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS DE ERVA-MATE PARA
TRATAMENTO DE ÁGUA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Profa. Dra. Andréia Cristina Furtado
UNILA

Profa. Dra. Priscila Ferri Coldebella

Prof. Dr. Jiam Pires Frigo

Foz do Iguaçu, ____ de _____ de ____.

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): _____

Curso: _____

Tipo de Documento

(.....) graduação (.....) artigo

(.....) especialização (.....) trabalho de conclusão de curso

(.....) mestrado (.....) monografia

(.....) doutorado (.....) dissertação

(.....) tese (.....) CD/DVD – obras audiovisuais

(.....) _____

Título do trabalho acadêmico: _____

Nome do orientador(a):

Data da Defesa: ____/____/____

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca LatinoAmericana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública Creative Commons Licença 3.0 Unported.

Foz do Iguaçu, ____ de _____ de _____.

Assinatura do Responsável

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus pais Claudia Neves Schramm e Ubirajara Pigatto Ribeiro pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida, desde o momento em que eu não soube o que fazer até me encontrar neste caminho. Com certeza, sem vocês eu nada seria.

Aos meus estimados Máximo e Márcia por tantos momentos de conhecimento, felicidade e compreensão.

Aos meus irmãos Pedro, Gabriel e Gabriella tanto por me fazerem focar no que era importante pra mim quanto por fazer eu espairar nos momentos em que achei que iria enlouquecer.

À minha amada e melhor amiga Bruna Pradella por me fazer companhia e me apoiar nas intermináveis noites de estudo e por me fazer acreditar em todos os momentos que todo o esforço e dedicação seriam recompensados.

Às minhas queridas orientadoras Andréia Cristina Furtado e Priscila Ferri Coldebella por serem professoras excepcionais, amigas leais e sempre me apoiarem e me auxiliarem nos momentos de desespero.

Às técnicas do laboratório Paula, Éverli e Liliam por tantos e tantos auxílios e paciência em todos os momentos.

À todos que fizeram parte dessa caminhada e que estiveram direta ou indiretamente ligados a ela.

Meu muito obrigado.

Para mim, o prazer é encontrado,
sobretudo, no inesperado, no nunca
antes explorado, o oculto e o imutável,
ofuscado por uma realidade distorcida
- H.P. Lovecraft

Antes da vitória vem a tentação. E
quanto maior os louros a conquistar,
maior a tentação a que é preciso
resistir.
- Stephen King

RIBEIRO, Lucas Schramm. **Produção de carvão ativado a partir de resíduos de erva-mate para tratamento de água**. 2021. 48p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação de Engenharia Química) . Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2021.

RESUMO

A erva-mate é uma planta muito utilizada no sul do Brasil, consumida, principalmente, sob a forma de chimarrão e tererê. Durante o processamento da erva-mate na indústria, muitos resíduos são gerados, estima-se que cheguem a cinco toneladas por hectare plantado. Desta forma, este trabalho teve por objetivo utilizar deste resíduo para tratar contaminantes em água. Preparou-se seis amostras entre resíduos do talo e da folha, sendo duas in natura e quatro de carvão ativado por meio de tratamento térmico e químico. O tratamento térmico foi feito em mufla a 500 °C, por uma hora e meia. O tratamento químico foi feito por impregnação de ácido fosfórico P.A., por 30 minutos, a 80 °C, sob agitação. Realizou-se os estudos cinéticos a partir das amostras em contato com uma solução de 100 mg/L de azul de metileno, sendo analisados durante 24 horas em tempos pré-determinados. Os resultados foram analisados a partir de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Também foi feita análise de equilíbrio de adsorção, com concentrações variando de 5 a 1000 mg/L. Analisou-se os resultados a partir das isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips. Os dados mostraram que a amostra de carvão feita a partir do talo e com impregnação antecipada do ácido apresentou maior capacidade de adsorção de 449,05 mg/g com eficiência de remoção variando de 70 a 95% do corante azul de metileno. No teste cinético o equilíbrio foi atingido em 24 horas. Através dos resultados obtidos pode-se concluir que o carvão ativado feito a partir do resíduo da erva-mate tem potencial para ser utilizado no tratamento de contaminantes de água.

Palavras-chave: erva-mate; adsorção; tratamento de água; carvão ativado.

RIBEIRO, Lucas Schramm. **Production of activated carbon from yerba-mate waste for water treatment**. 2021. 48p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação de Engenharia Química) . Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2021.

ABSTRACT

Yerba-mate is a plant widely used in southern Brazil, consumed mainly in the form of chimarrão and tererê. During the processing of yerba mate in the industry, a lot of waste is generated, estimated to reach five tons per planted hectare. Thus, this work aimed to use this waste to treat contaminants in water. Six samples were prepared between stem and leaf residues, two in natura and four of activated carbon by means of thermal and chemical treatment. The heat treatment was carried out in a muffle at 500 °C, for an hour and a half. The chemical treatment was carried out by impregnation of P.A. phosphoric acid, for 30 minutes, at 80 °C, under agitation. Kinetic studies were carried out from samples in contact with a solution of 100 mg/L of methylene blue, being analyzed for 24 hours at predetermined times. The results were analyzed using pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich. Adsorption equilibrium analysis was also performed, with concentrations ranging from 5 to 1000 mg/L. The results were analyzed using the Freundlich, Langmuir and Sips isotherms. The data showed that the charcoal sample made from the stalk and with advance acid impregnation had a higher adsorption capacity of 449.05 mg/g with removal efficiency ranging from 70 to 95% of the methylene blue dye. In the kinetic test, equilibrium was reached within 24 hours. Through the obtained results it can be concluded that the activated charcoal made from the yerba mate residue has the potential to be used in the treatment of water contaminants.

Key words: yerba-mate; adsorption; water treatment; activated charcoal.

RIBEIRO, Lucas Schramm. **Produção de carvão ativado a partir de resíduos de erva-mate para tratamento de água**. 2021. 48p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação de Engenharia Química) . Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2021.

RESUMEN

La yerba-mate es una planta muy utilizada en el sur de Brasil, consumida principalmente en forma de chimarrão y tereré. Durante el procesamiento de la yerba mate en la industria, se genera una gran cantidad de residuos, estimados en cinco toneladas por hectárea plantada. Así, este trabajo tuvo como objetivo utilizar estos residuos para tratar contaminantes en el agua. Se prepararon seis muestras entre restos de tallo y hojas, dos in natura y cuatro de carbón activado mediante tratamiento térmico y químico. El tratamiento térmico se realizó en una mufla a 500 °C, durante una hora y media. El tratamiento químico se realizó mediante impregnación de ácido fosfórico P.A., durante 30 minutos, a 80 °C, bajo agitación. Se realizaron estudios cinéticos a partir de muestras en contacto con una solución de 100 mg / L de azul de metileno, siendo analizadas durante 24 horas en tiempos predeterminados. Los resultados se analizaron utilizando pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich. También se realizó un análisis de equilibrio de adsorción, con concentraciones que oscilan entre 5 y 1000 mg / L. Los resultados se analizaron utilizando las isothermas de Freundlich, Langmuir y Sips. Los datos mostraron que la muestra de carbón hecha del tallo y con impregnación ácida avanzada tenía una mayor capacidad de adsorción de 449.05 mg / g con una eficiencia de remoción que variaba del 70 al 95% del colorante azul de metileno. En la prueba cinética, el equilibrio se alcanzó en 24 horas. A través de los resultados obtenidos se puede concluir que el carbón activado elaborado a partir del residuo de yerba mate tiene potencial para ser utilizado en el tratamiento de contaminantes del agua.

Palabras clave: yerba-mate; adsorción; tratamiento de agua; carbón activado.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Gráfico de comprimento de onda x absorvância	26
Figura 2. Gráfico de absorvância x concentração de AM	27
Figura 3. Gráficos de isotermas de adsorção para as amostras de carvão ativado sintetizados a partir dos resíduos do talo e da folha da erva-mate	28
Figura 4. Gráfico dos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich	31
Figura 5. Gráficos do modelo de difusão intrapartícula	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização do processo de adsorção em função do fator de separação	17
Tabela 2. Código das amostras de resíduo e adsorvente	21
Tabela 3. Ensaio para equilíbrio de adsorção	23
Tabela 4. Perda de massa das amostras dos resíduos de erva-mate	25
Tabela 5. Valores de absorvância para diferentes comprimentos de onda	26
Tabela 6. Curva de calibração	27
Tabela 7. Isotermas de adsorção	29
Tabela 8. Cinética de adsorção	32
Tabela 9. Constantes do modelo de difusão intrapartícula	35

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1 ADSORÇÃO	11
2.1.1 Conceito	11
2.1.2 Tipos de adsorção	11
2.1.3 Aplicações industriais e comerciais	12
2.1.4 Cinética química	13
2.1.4.1 Pseudo-primeira ordem	13
2.1.4.2 Pseudo-segunda ordem	14
2.1.4.3 Equação de Elovich	14
2.1.4.4 Difusão intrapartícula	15
2.1.5 Isotermas de adsorção	15
2.1.5.1 Modelo de Langmuir	16
2.1.5.2 Método de Freundlich	17
2.1.5.3 Método Sips	17
2.2 CARVÃO ATIVADO	17
2.3 ERVA-MATE	18
3 OBJETIVOS	20
4 METODOLOGIA	21
4.1 LOCAL DE COLETA E PREPARAÇÃO DO MATERIAL	21
4.2 ANÁLISE DO RESÍDUO	21
4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E SÍNTESE DO CARVÃO ATIVADO	22
4.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO	22
4.4.1 Equilíbrio	22
4.4.2 Cinética	23
5. RESULTADOS	25
5.1 ANÁLISE DO RESÍDUO	25
5.2 DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO	25
5.3 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	28
5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	30
6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
REFERÊNCIAS	37
APÊNDICES	40
Apêndice I - Dados brutos dos ensaios de equilíbrio de adsorção	41
Apêndice II - Dados brutos dos ensaios de cinética de adsorção	45

1 INTRODUÇÃO

Todos os dias nos deparamos com notícias sobre como em questão de pouco tempo a quantidade de lixo produzido aumentou exponencialmente. Para verificar isso não é preciso ir longe, segundo o Instituto Ambiental do Paraná – IAP, a geração de resíduos referentes a produção de alimentos e bebidas é de 8,29% de todos os resíduos produzidos, sendo 11,19% dentre os resíduos não-perigosos e de 0,39% dos resíduos perigosos. (PARANÁ, 2009).

Neste trabalho o objeto de estudo é a erva-mate, que assim como outras produções agroindustriais gera uma grande quantidade de resíduos, uma vez que “a industrialização da erva-mate se restringe a folhas e ramos pequenos ($D < 10$ mm), o que faz com que boa parte produzida seja classificada como resíduo. A média de descarte chega a ser de 5 toneladas por hectare de ramos ($D > 10$ mm)” (PAGLIOSA, 2012).

Como forma de utilizar os resíduos da erva-mate, tem-se como objetivo nesta pesquisa produzir um carvão ativado como potencial adsorvente de poluentes para aplicação em tratamento de água.

O carvão ativado ou “carbono ativado é um composto sólido negro e amorfo contendo maior parte de carbono fixado e outros materiais como, cinzas, vapor de água e materiais voláteis em baixa porcentagem” (NURULAIN, 2007). Sendo considerado um material, a princípio, capaz de remover vestígios orgânicos do suprimento municipal de águas, melhorando o sabor e reduzindo a chance de formar compostos tóxicos durante a etapa de cloração (MCCABE, 1993).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ADSORÇÃO

Neste tópico será discutido a operação unitária de adsorção, assim como as formas de análise dos seus efeitos.

2.1.1 Conceito

A adsorção é uma operação unitária usada em larga escala por diversas indústrias. Segundo Treybal (1980), ela é uma operação de transferência de massa na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar em sua superfície substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, permitindo sua separação.

A capacidade de um sólido adsorver algo está ligada intimamente à área superficial que possui, isso porque a intensidade de adsorção é proporcional a área superficial. Alguns outros fatores também são de grande influência no processo de adsorção, dentre eles podem ser citados: as propriedades do adsorvente, sua natureza físico-química é determinante pois a taxa de adsorção depende da porosidade, volume específico dos poros, distribuição de tamanho dos poros, dos grupos funcionais presentes do material; as propriedades do adsorbato, como o tamanho da espécie e sua polaridade; a temperatura, afetando a constante de velocidade do processo, assim como a taxa de difusão das partículas e o estado de equilíbrio; o pH, afetando tanto na determinação do grau de distribuição das espécies químicas quanto as cargas. (MCCABE & SMITH, 1985; DO NASCIMENTO *et al*, 2014).

Os poros de um material atuam com pontos ativos de valências parciais, isso cria uma força de atração suficiente para atrair as moléculas do fluido para o sólido, dando-se, assim, sua concentração (GOMIDE, 1988).

Existem dois tipos de adsorção: a fisissorção ou adsorção física e a quimissorção ou adsorção química, conforme será apresentado a seguir.

2.1.2 Tipos de adsorção

A adsorção física é um processo em que há baixo grau de interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do sólido. De acordo com Schmal (2010, p.

177), “As forças envolvidas são da mesma ordem de grandeza das forças de van der Waals e a entalpia de adsorção está na faixa observada para as entalpias de condensação ou evaporação dos gases (de $-0,5$ a 5 kcal mol^{-1} ”). Ainda assim, é possível que haja formação de várias camadas de moléculas do fluido sobre o sólido, apesar de que o aumento de camadas diminui ainda mais a força da ligação.

As ligações fracas são fáceis de quebrar, o que torna a operação reversível. Segundo Gomide (1988, p. 313), “o processo pode ser invertido com facilidade, de modo a liberar a substância adsorvida. (...) sendo suficiente aumentar a temperatura ou reduzir a pressão.” Isso se mostra vantajoso quando se trata do uso da adsorção para “filtrar” moléculas indesejáveis de fluidos. Gomide ainda explicita que “o sucesso de um adsorvente industrial (...) depende em grande parte da facilidade com que o adsorbato pode ser retirado, seja para fins de seu aproveitamento, como para regenerar o adsorvente” (GOMIDE, 1988, p. 313).

Ao contrário da adsorção física, a adsorção química (ou adsorção ativada) possui forte interação entre as moléculas do fluido com a superfície do sólido. Segundo Treybal (1980), o calor liberado durante a quimissorção é alto ($10 - 100 \text{ kcal}$), da mesma ordem de grandeza de que as envolvidas em uma reação química. Isso faz com que a quimissorção seja irreversível e ocorra em apenas uma camada. O fato da energia envolvida na quimissorção ser um valor alto permite concluir que este processo é lento a baixas temperaturas.

2.1.3 Aplicações industriais e comerciais

A aplicação industrial da adsorção, no que se refere a adsorção de líquidos, pode se dar de dois modos. No primeiro, a percolação, o adsorvente granular é mantido fixo sob a forma de um leito poroso, através do qual o líquido a tratar sobe ou desce (GOMIDE, 1988). Como exemplo disso, tem-se a eliminação do cheiro e cor de certas soluções, da água e outras substâncias, a retirada de um ou mais componentes de uma solução ou a eliminação da turbidez de certos produtos líquidos contendo sólidos coloidais em suspensão.

O segundo modo é a filtração de contato, que consiste em dispersar o adsorvente, finalmente dividido no líquido a tratar, promovendo simultaneamente uma agitação intensa da suspensão, após o que o adsorvente é filtrado (GOMIDE, 1988). Como exemplo deste modo, pode-se citar o branqueamento do açúcar, com

carvão de ossos e a clarificação de óleos lubrificantes, empregando argilas tratadas com ácidos.

Durante a preparação do material de adsorção, é necessário que se mantenha algumas características para que seja viável comercialmente. Para Gomide (1988):

Para ser comercialmente importante, um adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química e densidade, porém a propriedade mais importante é a área interfacial (área externa mais área dos poros). Muitas vezes os poros têm dimensões da mesma ordem de grandeza das moléculas, resultando em consequência áreas de adsorção elevadíssimas (GOMIDE, 1988, p. 315)

Os principais adsorventes de importância industrial são: terra fuller, argila ativada, bauxita, alumina, sílica-gel, carvão de ossos, carvão para adsorção de gases e carvões descorantes. Sendo os três últimos o foco deste trabalho.

2.1.4 Cinética química

Até hoje, nenhuma teoria conseguiu descrever quantitativamente a adsorção, isso faz com que a maioria dos dados que relacionam a concentração do soluto no fluido com a concentração do adsorbato tenha sido obtido experimentalmente (GOMIDE, 1988; JAGUARIBE *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2019). Como forma de análise, vale a citação e explicação de quatro delas, de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem, equação de Elovich e a difusão intrapartícula.

2.1.4.1 Pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira-ordem, também chamada de equação de Lagergren, foi a primeira equação que se utilizou da capacidade do sólido na adsorção de líquidos (LAGERGREN, 1898). Este modelo avalia se a cinética de adsorção é prioritariamente controlada por difusão externa, e independe da concentração do adsorbato (MALIK, 2003). É uma das equações de velocidade mais aplicadas e pode ser representada por (HO & MCKAY, 1999):

$$q_t = q_{eq} \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

Em que q_{eq} e q_t (mg g^{-1}) são, respectivamente, as quantidades de amostra adsorvida no equilíbrio e no momento t ; k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

2.1.4.2 Pseudo-segunda ordem

Durante o experimento de Ho & Mckay (1999), no qual fizeram um estudo de mais de 70 trabalhos publicados sobre adsorção, foi notado que em sistemas mais complexos não eram possíveis de se encontrar respostas diretas com a equação de Lagergren, o que muitas vezes acontecia era o aparecimento de uma segunda constante de velocidade.

A taxa de adsorção no modelo de pseudo-segunda ordem é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (HO & MCKAY, 1998). Assim foi proposta a equação de pseudo-segunda ordem (HO & MCKAY, 1999):

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_{eq}^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_{eq} \cdot t} \quad (2)$$

Em que, as variáveis são as mesmas da equação de Lagergren, com adição de k_2 que é a constante da taxa de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) (COLDEBELLA, 2016).

2.1.4.3 Equação de Elovich

Apresentado primeiramente por Roginsky e Zeldowitch em 1934 para processos que envolvem a adsorção química de gases na superfície sólida, mais tarde foi redescoberta por Elovich e seus colegas, tornando-a popular. Essa equação tem por característica descrever a cinética em duas etapas, uma rápida e uma lenta. A etapa lenta se refere à difusão do composto para o interior e exterior dos microporos do adsorvente e a rápida relaciona-se à quantidade de sítios acessíveis do adsorvente.

$$q_t = \frac{1}{b} * \ln(1 + a * b * t) \quad (3)$$

Onde a representa a velocidade de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) quando o tempo tende a zero e b uma constante relacionada a superfície recoberta e a

energia de ativação (mg g^{-1}) (FERNANDÉZ-BAYO et al., 2008; QIU et al., 2009).

2.1.4.4 Difusão intrapartícula

Outros estudos feitos na área de cinéticas de adsorção abordam o mecanismo de como o adsorbato é transportado da solução para a fase sólida:

Se considerarmos que o adsorbato é provavelmente transportado da solução para a fase sólida através da difusão intrapartícula, as equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda-ordem não podem ser utilizadas para se identificar o mecanismo de difusão (Kannan, 2001, p. 32).

A difusão intrapartícula é um modelo proposto por Weber e Morris em 1963 e, segundo os autores, podemos ver até três fases distintas no processo, sendo elas: (1) difusão através da camada limite para a superfície do adsorvente (difusão externa), (2) adsorção da molécula do adsorbato para sítios, e (3) difusão intrapartícula para o interior do adsorvente. Este processo pode ser demonstrado através da equação:

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (4)$$

No qual, q_t (mg/g) é a capacidade de adsorção do soluto no tempo t , k_i é a constante de velocidade de adsorção de modelo de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) e C é o intercepto que está relacionado com a espessura da camada limite (COLDEBELLA, 2016).

2.1.5 Isotermas de adsorção

A adsorção não é fácil de ser quantificada, a diferença de massa antes e depois de adsorvido o material não é relevante para se ter noção da eficiência de um processo. Gomide (1988) diz que, “apesar de não haver um modo eficaz de medir a extensão da adsorção de um líquido puro no qual um adsorvente é imerso, sabe-se que a adsorção acontece porque há liberação de energia.” Assim, é possível medir a adsorção através de isotermas de adsorção. As isotermas de adsorção são a relação de equilíbrio entre a concentração da fase fluida e a concentração das partículas adsorventes em uma dada temperatura. Para líquidos, a concentração, normalmente, é dada em unidades de massa, tal como partes por milhão (MCCABE & SMITH, 1985).

Foram propostos modelos teóricos diversos procurando interpretar os

fenômenos de adsorção-dessorção. Os modelos mais importantes são descritos pelas isotermas de adsorção-dessorção que foram introduzidos por Langmuir e Freundlich (SCHMAL, 2010).

2.1.5.1 Modelo de Langmuir

O primeiro modelo teórico de adsorção em sólidos foi proposto por Irving Langmuir, em 1916. Foram admitidas as seguintes hipóteses: a superfície de um sólido possui um número definido de sítios para adsorção; cada sítio pode adsorver somente uma molécula; todos os sítios possuem a mesma entalpia de adsorção; a entalpia de adsorção não depende de espécies adsorvidas na vizinhança; no equilíbrio a adsorção e dessorção tem a mesma taxa; a uma dada temperatura a adsorção de uma molécula depende da pressão parcial e do número de sítios vazios (SCHMAL, 2010).

A equação de Langmuir pode ser descrita por (Langmuir, 1916):

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (5)$$

Em que, q_e é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de peso de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e representa a concentração de equilíbrio de soluto na solução (mg L^{-1}), q_{max} é a capacidade de adsorção máxima (mg g^{-1}) e k_L é a constante relacionado com a energia livre de adsorção (L mg^{-1}) (COLDEBELLA, 2016).

A partir dos valores encontrados é possível calcular o fator de separação (R_L) através da Equação 5:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_i} \quad (6)$$

Onde C_i é a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}) (LEANDRO-SILVA, 2020). Através do R_L é possível saber se a adsorção é favorável pela Tabela 1:

Tabela 1. Caracterização do processo de adsorção em função do fator de separação

R_L	Processo de adsorção
$R_L > 1$	Não favorável
$R_L = 1$	Linear

$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: SIVA et al. (2015)

2.1.5.2 Método de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais (SCHMAL, 2010). De acordo com Freundlich (1906), para operações em que a superfície não é uniforme, a adsorção pode ser descrita pela seguinte expressão:

$$q_c = q_e = k_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

Onde, k_f é a constante de Freundlich que está associado à capacidade relativa de adsorção (mg g^{-1}) e n é o expoente de Freundlich relacionada à intensidade de adsorção (COLDEBELLA, 2016).

2.1.5.3 Método Sips

O método de Sips é uma combinação dos métodos de isotermas de Freundlich e Langmuir, que considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente e as interações entre as moléculas adsorvidas. Para baixas concentrações, a equação se comporta como uma isoterma de Freundlich, enquanto em concentrações elevadas o método prevê uma capacidade de adsorção em monocamada, o que é característica de Langmuir (FOO e HAMEED, 2010).

$$q_e = q_{max} * \frac{k_s * C_e^\gamma}{1 + k_s * C_e^\gamma} \quad (8)$$

Onde k_s é a constante de equilíbrio de Sips (L mg^{-1}) e γ é um parâmetro empírico que indica a heterogeneidade do sistema. Quando γ for 1, o modelo se reduz à equação de Langmuir. Alternativamente, quando C_e ou k_s se aproximarem de 0, a equação se reduz a isoterma de Freundlich (SIPS, 1950).

2.2 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um dos materiais mais antigos quando se trata de

adsorção. Normalmente são feitos de madeira, cocos, conchas ou ossos. Os materiais são decompostos em temperaturas que podem chegar a 800 K (COULSON & RICHARDSON, 1998).

O objetivo deste material, a princípio, é “remover vestígios orgânicos do suprimento municipal de águas, o que melhora o sabor e reduz a chance de formar compostos tóxicos durante a etapa de cloração” (MCCABE, 1993, p. 813).

A produção do carvão é feita principalmente em dois passos:

A carbonização de materiais carbonáceos puros e ativação do produto de carbonização. A carbonização consiste na decomposição térmica da matéria carbônica eliminando as espécies não carbonáceas para obter um produto com massa de carbono fixa. Nesse processo é formada uma estrutura porosa rudimentar, com poros estreitos e fechados (HU, SRINIVASAN, NI, 2001, p. 1).

A ativação do material é feita visando o aumento da área superficial. Através da ativação, é possível ter controle das características do material, como: distribuição de poros, área superficial específica, atividade química na superfície, resistência mecânica, entre outras. Existem duas formas de ativação: ativação química, feita pela ação desidratante de certas substâncias como ácido fosfórico ou cloreto de zinco antes da carbonização, com posterior remoção dos reagentes; e ativação física, que consiste na reação de gaseificação do carvão com gases que contém oxigênio combinado, como a água ou dióxido de carbono (SOARES, 2001).

2.3 ERVA-MATE

A erva-mate é uma planta arbórea, umbrófila, da família Aquifoliaceae e gênero *Ilex*, existindo de 550 a 600 espécies só deste gênero (MAZUCHOWSKI, 1991). No Brasil, há 68 espécies pertencentes a esse gênero, sendo a espécie *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. considerada a ideal para a exploração comercial (FILIP *et al.*, 2000).

Para fins comerciais, é necessário que o material esteja com diâmetro menor que 10 mm, isso faz com que durante a coleta destas matérias-primas, sejam descartadas no solo aproximadamente 5 toneladas de resíduos sólidos por hectare durante o processamento, constituídos de ramos de erva-mate de maior diâmetro (PAGLIOSA, 2012). Quanto a isso, Medrado & Mosele (2004) expõe que:

As indústrias exigem matéria-prima com ramos mais finos. Chega-se, em

alguns casos, a exigências que se aproximam da “pura folha”. Com isto, cada vez mais, ficarão no campo quantidades maiores de partes da planta que não são apropriadas para as indústrias de erva-mate (MEDRADO & MOSELE, 2004, p. 29)

A erva-mate é uma biomassa lignocelulósica e um material carbonáceo e portanto pode ser empregada na síntese do carvão. Utilizando deste princípio e para que se consiga reverter o problema do desperdício e da alta produção de resíduo que este trabalho foi planejado.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho foi sintetizar carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais provenientes da erva-mate para utilização na clarificação de água/efluentes.

Como parte disso foram abordados os seguintes objetivos específicos: caracterização do resíduo agroindustrial; avaliação do método químico e térmico para a produção de carvão ativado; síntese e ativação do carvão; estudo de adsorção de azul de metileno em água.

4 METODOLOGIA

Nesta seção é apresentado o método utilizado para condicionar os materiais aos resultados esperados, através de uma pesquisa experimental.

4.1 LOCAL DE COLETA E PREPARAÇÃO DO MATERIAL

O material utilizado na síntese do adsorvente foi o resíduo da produção e preparação de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill), o qual foi coletado em uma empresa da região oeste do Paraná. O resíduo foi lavado e deixado para ser seco em estufa por 72 horas à 40 °C (VEIT *et al.*, 2014). Para fim de testes deste trabalho, os resíduos (talo e folha moídos) foram caracterizados em 6 tipos de amostras, como é mostrado a codificação na Tabela 2.

Tabela 2. Código das amostras de resíduo e adsorvente

Código	Amostra
T1	Talo de erva-mate que foi carbonizado e em seguida submetido ao ácido para ativação
T2	Talo de erva-mate que foi submetido ao ácido para ativação e em seguida carbonizado
T3	Talo de erva-mate <i>in natura</i>
F1	Folha de erva-mate que foi carbonizado e em seguida submetido ao ácido para ativação
F2	Folha de erva-mate que foi submetido ao ácido para ativação e em seguida carbonizado
F3	Folha de erva-mate <i>in natura</i>

Fonte: Autor (2021)

4.2 ANÁLISE DO RESÍDUO

Os materiais a serem utilizados foram submetidos a mufla a 500 °C durante 1 hora e 30 minutos para carbonização, a fim de testar a porcentagem de perda de massa para cálculo da quantidade necessária para o experimento.

4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E SÍNTESE DO CARVÃO ATIVADO

O carvão foi preparado seguindo duas metodologias distintas. Na primeira metodologia, os resíduos foram carbonizados, separadamente, a 500 °C, por 1 hora e 30 minutos (GONÇALVES et al., 2007) e, após resfriamento em dessecador até temperatura ambiente, foram impregnados com H₃PO₄ (ácido fosfórico) P.A. 85% a 80 °C sob agitação por 30 minutos em uma proporção de 0,9:1 (massa de ácido / massa de carvão), conforme Cambuim (2009). Após o processo de ativação química, o material resultante foi seco em estufa por 24 horas a 105 °C. Na segunda metodologia de síntese, o material foi inicialmente exposto ao ácido e, depois de seco em estufa por 24 horas a 105 °C, foi carbonizado. Nesta, foram mantidas as mesmas condições empregadas na carbonização e ativação química da metodologia anterior.

4.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO

Este item tratará dos ensaios referentes ao equilíbrio e cinética de adsorção.

4.4.1 Equilíbrio

A partir de uma solução de 100 mg/L de Azul de Metileno (AM) - solução-mãe - foi determinado o comprimento de onda máximo λ_{max} em um espectrofotômetro UV-vis (Biospectro SP-220).

Para o estudo do equilíbrio de adsorção, foram preparados 10 ensaios para cada amostra, a fim de testar diferentes concentrações do azul de metileno. Em cada solução foi adicionado 0,2 g de amostra, exceto no ensaio 2, que foi colocado apenas para testar a degradação do azul de metileno. Os ensaios são mostrados na Tabela 3:

Tabela 3. Ensaio para equilíbrio de adsorção

Ensaio	Solução	Azul de metileno	Volume de água (mL)
1	Branco	-	100
2*	AM 100 mg/L	100 mL da solução-mãe	-
3	AM 5 mg/L	5 mL da solução mãe	95
4	AM 10 mg/L	10 mL da solução-mãe	90
5	AM 25 mg/L	25 mL da solução-mãe	75
6	AM 50 mg/L	50 mL da solução-mãe	50
7	AM 100 mg/L	100 mL da solução-mãe	-
8	AM 250 mg/L	0,025 g de AM	100
9	AM 500 mg/L	0,050 g de AM	100
10	AM 1000 mg/L	0,100 g de AM	100

* O ensaio 2 não possui amostra.

Para cada uma das soluções foi medida a absorvância e o pH (TecnoPON MPA-210). Então, foram deixadas em Shaker (Solab SL-222/E) por 24 horas, em rotação de 100 rpm a 25 °C. Após esse tempo, foram colocadas em centrífuga (Solab SL-703) por 5 minutos a 4000 rpm. No sobrenadante foi medido de novo a absorvância e o pH de cada solução. Posteriormente, os dados de equilíbrio de adsorção foram representados pelos modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1916), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Sips (SIPS, 1950) por isotermas (VEIT *et al.*, 2014). Os resultados foram comparados entre si e com os trabalhos de Veit *et al.* (2014) para comparar a eficiência encontrada do resíduo de erva-mate *in natura*; e Gonçalves (2007) para verificar a eficiência do carvão ativado de erva-mate com ou não ativação química, através dos valores de capacidade máxima de adsorção (q_{max}).

4.4.2 Cinética

Cada uma das amostras foi preparada com 0,4 g e 200 mL de uma solução de azul de metileno de concentração 100 mg/L, medida a absorvância e colocada em shaker até que se atingisse o equilíbrio. Nos tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 60,

120, 240, 300, 360 minutos e depois de 24 horas foram retiradas alíquotas de 5 mL de cada uma das amostras e feita a determinação da absorbância até que se atingisse o equilíbrio (VEIT *et al.*, 2014). Com isso foi possível empregar os modelos de pseudo-primeira (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (HO & MCKAY, 1999), Elovich (ROGINSKY E ZELDOWITCH, 1934) e difusão intrapartícula (WEBER E MORRIS, 1963). Os resultados foram comparados entre si, e com os mesmos trabalhos citados anteriormente a partir da eficiência de remoção do azul de metileno.

5. RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados os dados referentes aos experimentos em laboratório.

5.1 ANÁLISE DO RESÍDUO

O ensaio para verificar perda de massa foi feito em triplicata, para cada um dos resíduos analisados. A Tabela 4 mostra os resultados das análises, sendo P1 a massa inicial e P2 a massa do material após a carbonização. Também foram calculadas a média das perdas em cada análise, a variância e o desvio padrão.

Tabela 4. Perda de massa das amostras dos resíduos de erva-mate

	Talo			Folha		
	1	2	3	1	2	3
P1 (g)	10,37	10,00	10,05	10,18	10,08	10,09
P2 (g)	2,29	3,77	0,72	2,12	2,17	1,35
Perda (%)	77,92%	62,30%	92,84%	79,17%	78,47%	86,62%
Média (%)		77,68%			81,42%	
Variância		0,016			0,001	
Desvio padrão		0,125			0,037	

Fonte: Autor (2021)

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que os resíduos de erva-mate são compostos majoritariamente por voláteis, dada a elevada perda de massa no processo de carbonização. A partir desses resultados foram calculadas as quantidades necessárias de cada resíduo, talo e folha para o processo de síntese do carvão ativado.

5.2 DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

A partir de uma solução de azul de metileno (100 mg L^{-1}), denominada solução-mãe, foi determinado o comprimento de onda máximo, λ_{max} . Medidas de absorvância em espectrofotômetro UV-vis para diferentes comprimentos de onda, entre 500 nm e 700 nm, foram efetuadas. Os valores encontrados estão dispostos na Tabela 5.

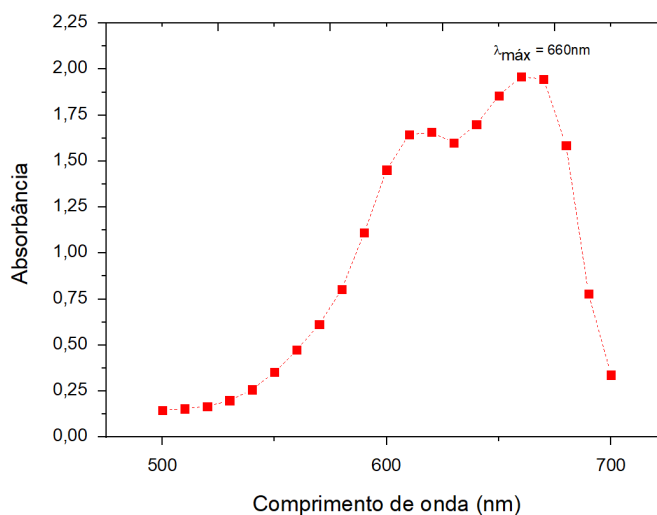
Tabela 5. Valores de absorvância para diferentes comprimentos de onda

λ (nm)	Absorvância	λ (nm)	Absorvância
500	0,146	610	1,645
510	0,154	620	1,657
520	0,168	630	1,600
530	0,199	640	1,700
540	0,259	650	1,855
550	0,353	660	1,959
560	0,475	670	1,945
570	0,614	680	1,586
580	0,809	690	0,780
590	1,111	700	0,338
600	1,452	-	-

Fonte: Autor (2021)

Os dados encontrados foram plotados e são apresentados na Figura 1.

Figura 1. Gráfico de comprimento de onda x absorvância



Fonte: Autor (2021)

Com isso, foi possível perceber que o valor máximo foi encontrado para comprimento de onda (λ) de 660 nm. A partir disso, foi feita a curva de calibração do

equipamento com diferentes concentrações de azul de metileno (AM) e medição da absorbância. Os valores encontrados estão dispostos na Tabela 6.

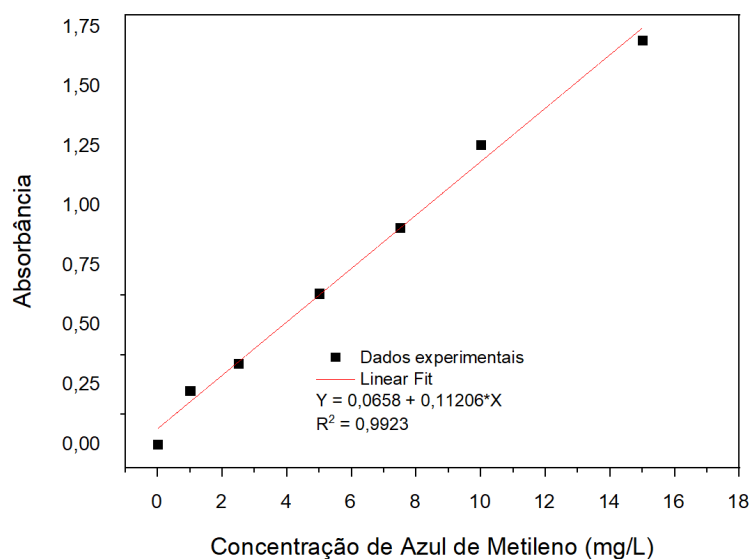
Tabela 6. Curva de calibração

Ensaio	Concentração de AM (mg/L)	Absorbância
1	1,0	0,224
2	2,5	0,339
3	5,0	0,632
4	7,5	0,909
5	10,0	1,256
6	15,0	1,695
7	20,0	1,780
8	25,0	1,858

Fonte: Autor (2021)

Os dados de concentração de AM versus absorbância foram plotados. A curva de calibração, como mostra a Figura 2, resultou em uma reta, com R^2 de 0,9923.

Figura 2. Gráfico de absorbância x concentração de AM

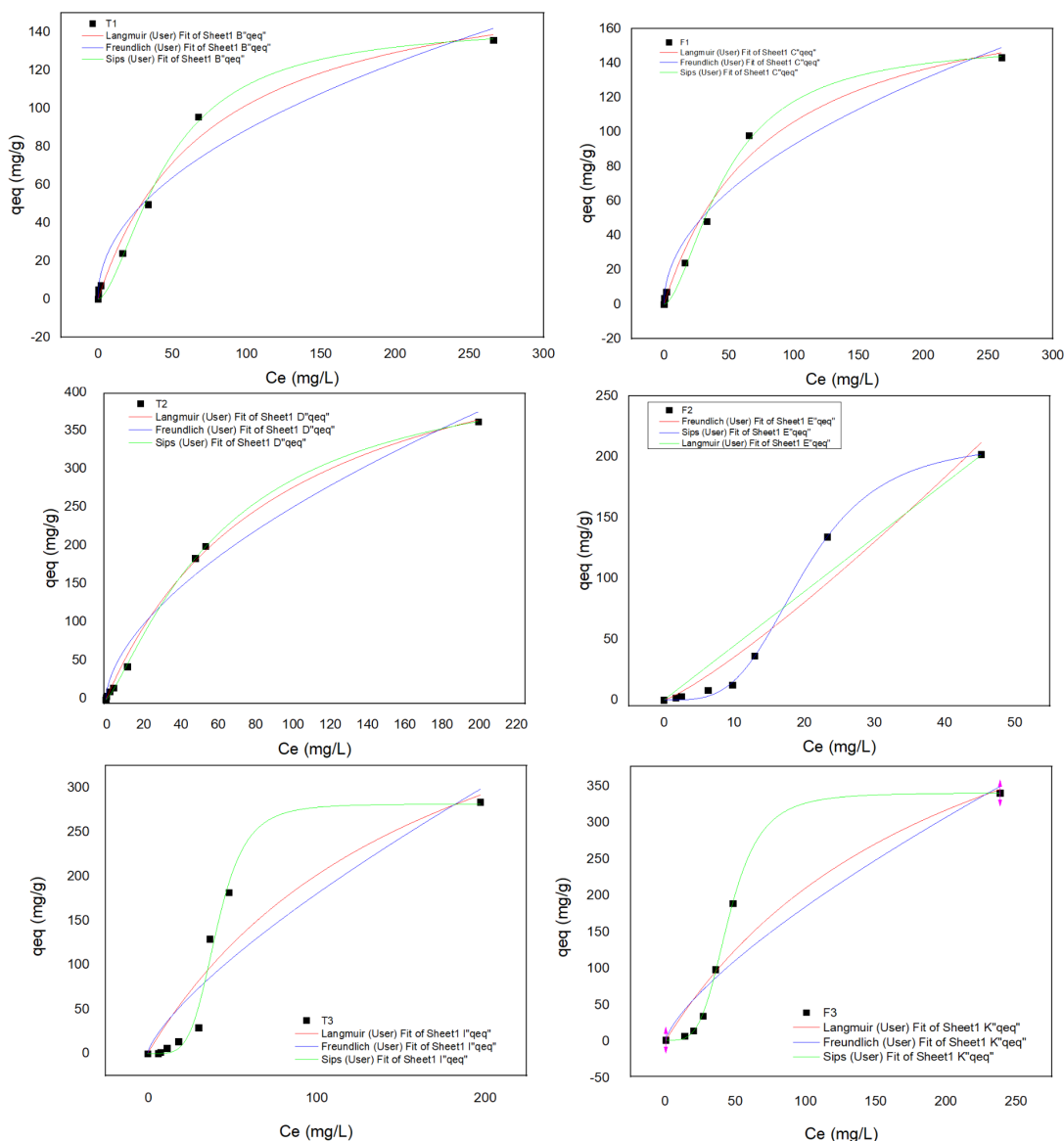


Fonte: Autor (2021)

5.3 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Para avaliar o equilíbrio de adsorção, dados da absorbância foram determinados para as amostras definidas na Tabela 2. O pH das soluções também foi analisado, para verificar qualquer alteração em relação à solução inicial, decorrente do processo de ativação química da síntese do carvão ativado. Os valores brutos podem ser encontrados no Anexo I. Os dados do equilíbrio de adsorção foram então ajustados utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. A Figura 3 mostra os gráficos referentes às amostras.

Figura 3. Gráficos de isotermas de adsorção para as amostras de carvão ativado sintetizados a partir dos resíduos do talo e da folha da erva-mate



Fonte: Autor (2021)

A partir dos gráficos foi possível calcular as variáveis de cada modelo. A Tabela 7 detém os resultados.

Tabela 7. Isotermas de adsorção

Modelo da isoterma	Parâmetros	Amostras					
		T1	T2	T3	F1	F2	F3
Langmuir	q_{\max} (mg g ⁻¹)	177,45	538,5543	543,4247	191,2854	4197989	644,1624
	k_L (L mg ⁻¹)	0,01343	0,01058	0,00587	0,01238	1,061E-6	0,00481
	R^2	0,98324	0,997	0,85267	0,98081	0,91784	0,8856
	R_L	0,121 - 0,932	0,092 - 0,931	0,177 - 0,964	0,128 - 0,918	0,9991 - 0,9999	0,184 - 0,966
	χ^2	42,9159	49,71524	1568,309	57,79846	475,9719	1821,673
Freundlich	k_F (mg g ⁻¹)	9,76591	17,01469	5,91598	9,35059	2,27606	6,14251
	n_F	2,08637	1,71093	1,34222	2,00897	0,84076	1,35566
	R^2	0,95117	0,97535	0,81779	0,94695	0,93298	0,85924
	χ^2	125,033	408,9197	1939,596	159,7858	388,2826	2241,336
Sips	q_{\max} (mg g ⁻¹)	144,3602	449,0558	281,6827	152,3731	212,6346	338,9267
	k_s	0,00183	0,00524	1,868E-8	0,00148	1,922E-5	2,737E-7
	γ	0,6100835	0,7908390	0,2088149	0,5952133	0,2761599	0,2520708
	R^2	0,99268	0,99929	0,97827	0,99237	0,9986	0,99569
	χ^2	18,746	11,73036	231,3581	22,9813	8,12386	6,98981

Fonte: Autor (2021)

É possível perceber que para todas as amostras o valor do fator de separação (R_L) para Langmuir foi entre 0 e 1, o que confirma que são favoráveis à adsorção. A amostra que melhor se ajustou foi T2 para o modelo de Sips com 0,99929 de R^2 e com capacidade de adsorção máxima de 449,055 mg_{corante}/g_{carvão}. Ao analisarmos o coeficiente de heterogeneidade (γ) percebeu-se que ela tende a 1, ou seja, o sistema tende a ser homogêneo seguindo o modelo de Langmuir.

Comparando o valor encontrado de T2 com o valor obtido por Gonçalves (2007) de 230 mg/g, percebe-se que a ativação química do carvão com posterior a ativação física possibilitou uma melhor adsorção.

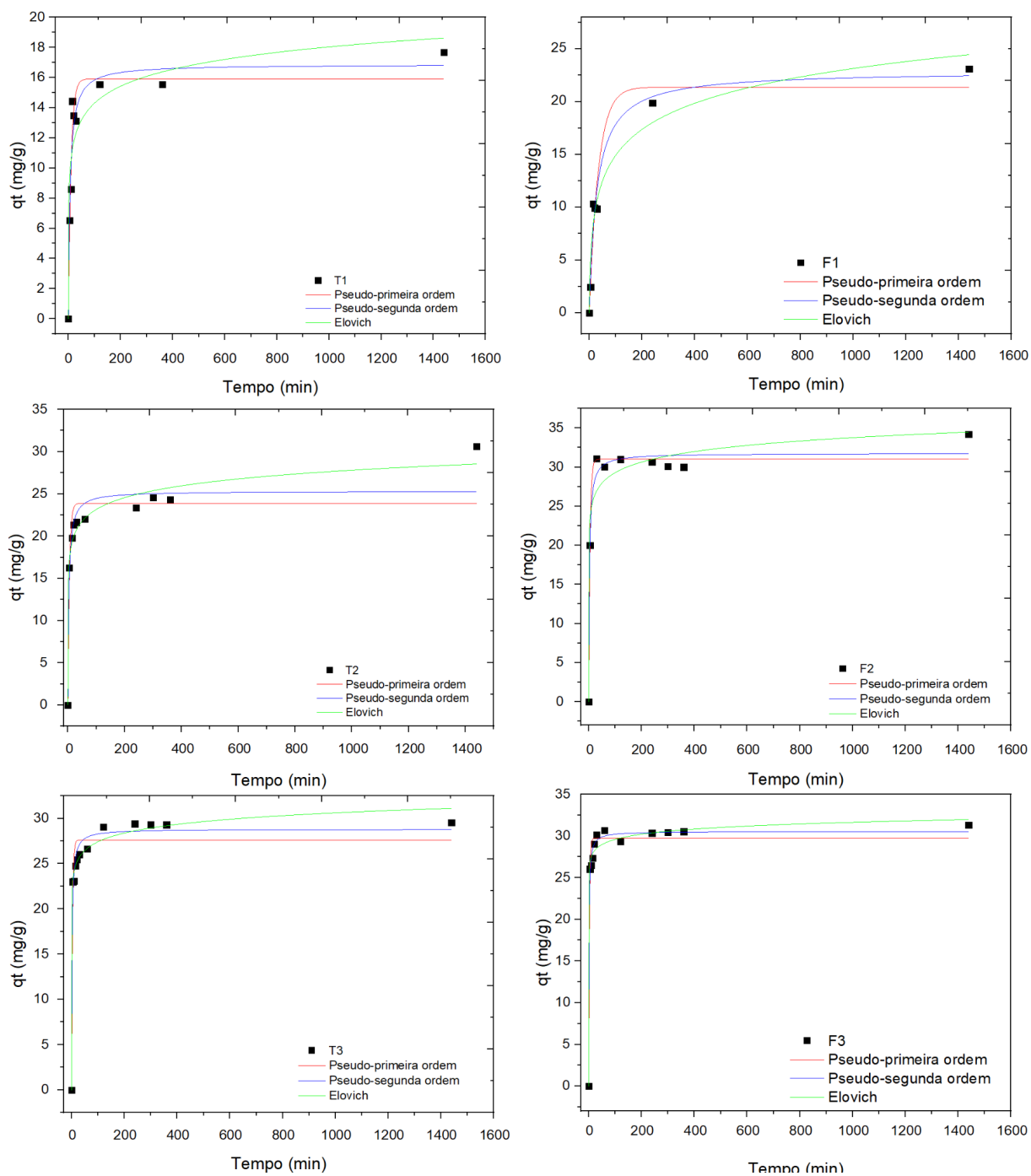
Para a folha *in natura* F3, o melhor ajuste foi para o modelo de Sips com 0,99569 de R^2 e com capacidade máxima de adsorção de 338,926 $\text{mg}_{\text{corante}}/\text{g}_{\text{carvão}}$. Diferente do que aconteceu com T2, o coeficiente de heterogeneidade (γ) de F3 tendo a 0, ou seja, o sistema é heterogêneo.

Ao comparar o valor encontrado para F3 com o valor encontrado por Veit et al. (2014) de 44,8 mg/g , é possível notar que há disparidade de resultados. Isso pode ser atribuído ao tipo de resíduo com que se foi trabalhado (folha x palito) ou mesmo associado à composição do material utilizado na síntese do carvão.

5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os dados registrados durante o experimento de cinética de adsorção estão disponíveis no Anexo II. A partir dos valores encontrados foi possível expor os dados graficamente, os quais estão na Figura 4.

Figura 4. Gráfico dos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich



Fonte: Autor (2021)

A partir dos gráficos foi possível avaliar os parâmetros de cada modelo cinético. Os dados estão representados na Tabela 8.

Tabela 8. Cinética de adsorção

Modelo cinético	Parâmetros	Amostras					
		T1	T2	T3	F1	F2	F3
Experimental	$t_{(eq)}$ (h)	-	-	24	-	-	24
	q_e (mg g ⁻¹)	50,409	23,495	25,922	39,522	16,605	23,031
Pseudo-1º-Ordem	q_e (mg g ⁻¹)	15,909	23,893	27,621	21,379	31,010	0,4443
	k_1 (min ⁻¹)	0,0978	0,1842	0,2865	0,0287	0,2071	0,0587
	R ²	0,9364	0,8683	0,9378	0,9427	0,9832	0,9753
	χ^2	1,9961	8,5524	4,1113	4,0321	1,8847	1,8279
Pseudo-2º-Ordem	q_e (mg g ⁻¹)	16,869	25,320	28,804	22,886	31,758	30,543
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0090	0,1113	0,0187	0,0015	0,0114	0,0299
	R ²	0,9381	0,9245	0,9811	0,9671	0,9805	0,9923
	χ^2	1,9425	4,9027	1,2516	2,3182	2,1919	0,57111
Elovich	a	110,24	1991,2	531490	2,2269	67806	2,5E12
	b	0,6172	0,4965	0,7208	0,2778	0,5143	1,1244
	R ²	0,8680	0,9743	0,9901	0,9512	0,9505	0,9883
	χ^2	4,1428	1,6673	0,6591	3,4378	5,5643	0,8686

Fonte: Autor (2021)

Pelos valores tabelados foi possível perceber que somente as amostras T3 e F3 chegaram no equilíbrio com 24 horas. Isso indica que o estudo da cinética de adsorção deve ser conduzido por maior período de tempo, principalmente entre as 6 e 24 horas e entre 24 e 48 horas. Através dos dados nota-se que o carvão que apresentou melhor desempenho foi o F2 para o modelo de pseudo-primeira ordem com 0,983 de R² e com remoção de 80,652% do corante. Isso quer dizer que a adsorção por F2 é prioritariamente controlada por difusão externa e independe da concentração do adsorvato.

Comparando este resultado com o resultado de Gonçalves (2007) que obteve 46% de remoção, pode-se perceber, novamente, que a ativação química seguida de ativação física resulta numa maior eficiência do carvão ativado.

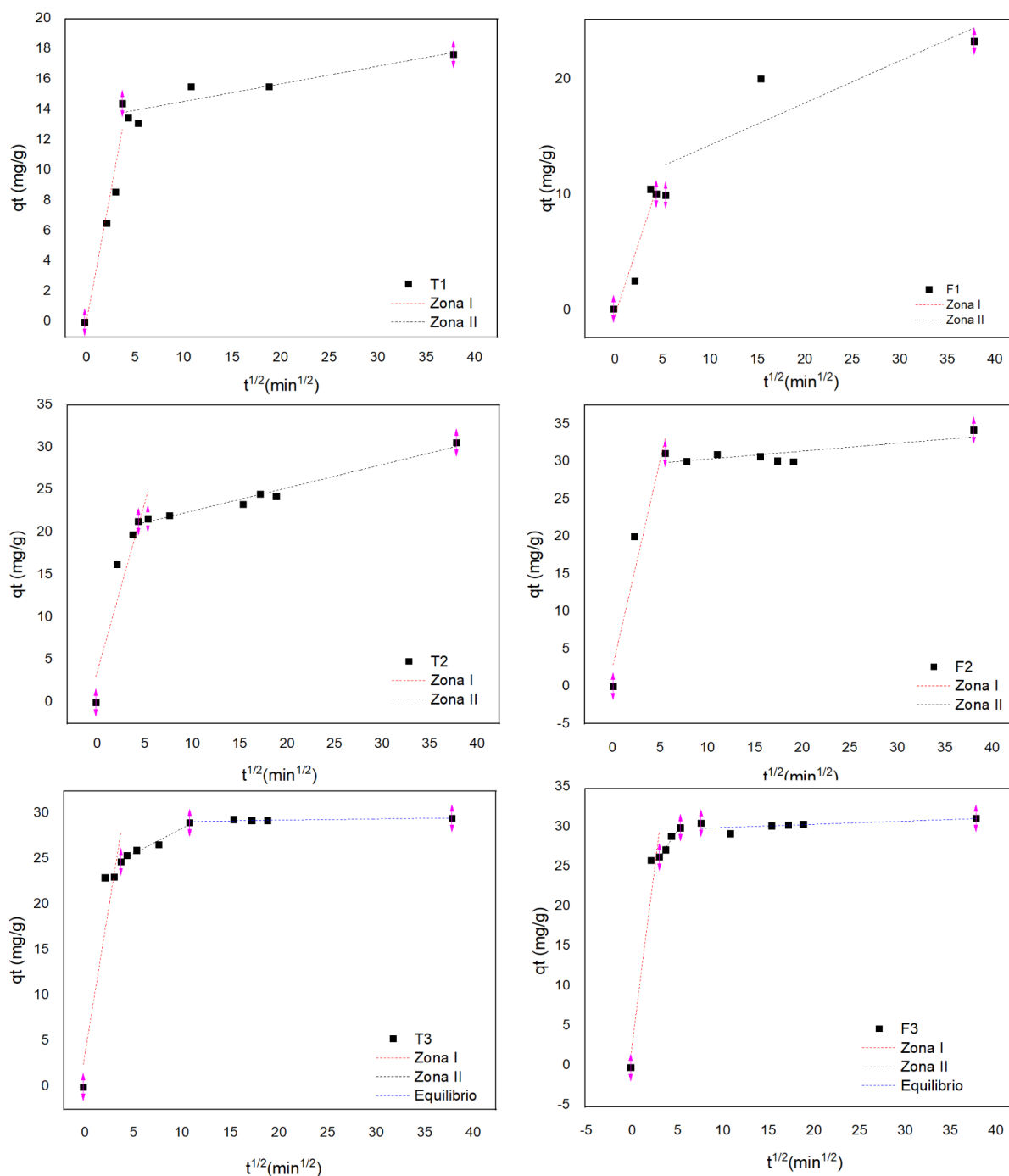
A amostra *in natura* que se ajustou melhor foi F3 para o modelo de pseudo-segunda ordem com 0,992 para R² e com remoção de 73,166% do corante.

Neste caso, a adsorção por F3 tem relação com a quantidade adsorvida em sua superfície e em seu estado de equilíbrio.

Comparando este resultado com o encontrado por Veit (2014) de 69,63% de remoção é possível notar semelhança, o que pode comprovar a eficiência do resíduo para remoção do corante por adsorção.

Utilizando do modelo de difusão intrapartícula para os dados de cinética de adsorção foi possível plotar os gráficos de capacidade de adsorção em função do tempo na Figura 5.

Figura 5. Gráficos do modelo de difusão intrapartícula



Fonte: Autor (2021)

Como é possível notar nos gráficos, apenas as amostras T3 e F3 alcançaram o equilíbrio. Esse resultado corrobora com a necessidade de que a cinética de adsorção deve ser avaliada considerando maior tempo de análise. A partir dos gráficos foi possível avaliar os parâmetros do modelo de difusão intrapartícula.

Tabela 9. Constantes do modelo de difusão intrapartícula

Plateau	Parâmetros	Amostras					
		T1	T2	T3	F1	F2	F3
I	K_1 (mg g ⁻¹ min ^{1/2})	3,42647	3,96964	6,59256	2,48604	5,51187	8,96619
	R ²	0,9089	0,83873	0,82106	0,84649	0,85782	0,85277
II	K_2 (mg g ⁻¹ min ^{1/2})	0,11631	0,27351	0,5588	0,36424	0,10574	1,65507
	C_2 (mg g ⁻¹)	13,3767	19,7776	22,7388	10,4564	29,2812	21,2028
	R ²	0,80681	0,97375	0,95612	0,53014	0,50876	0,94605
Equilíbrio	q_e (mg g ⁻¹)	-	-	29,5382	-	-	31,3055

Fonte: Autor (2021)

A amostra que melhor se ajustou a este modelo foi T2 com 0,9737 de R² durante a Zona II, o que pode mostrar que a difusão através da camada limite seja o passo limitante de velocidade do processo de bioadsorção do corante.

6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo avaliou-se a possibilidade de se utilizar resíduos de processamento da erva-mate, que é um material com disponibilidade e de baixo custo, para ser utilizado como adsorvente do corante azul de metileno nas formas *in natura* e como carvão ativado.

As amostras apresentaram bons resultados quando comparados a outros materiais e metodologias utilizadas. Quanto ao equilíbrio de adsorção, o modelo que mais se ajustou foi o de Sips. Apesar do carvão com melhor ajuste ($T_2 = 449,055 \text{ mg g}^{-1}$) ter pH mais baixo ($T_{2_{\text{pH}}} = 3,20$), todas as amostras tiveram resultados bons e próximos de capacidades máximas de adsorção do corante azul de metileno.

Em relação à cinética de adsorção, o melhor ajuste foi para o carvão F2 com remoção de 80,652% do corante pelo modelo de pseudo-primeira ordem. Através dos resultados obtidos por difusão intrapartícula, ficou mostrado que a difusão através da camada limite para a superfície do adsorvente é a etapa lenta do processo.

Através dos resultados obtidos pode-se concluir que o carvão ativado feito a partir do resíduo da erva-mate tem potencial para ser utilizado no tratamento de contaminantes de água.

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se melhorar os resultados obtidos pela cinética de adsorção através de maior período de tempo e aumento de intervalos. Também, a possibilidade de avaliar o efeito do pH sobre as amostras através do ponto de carga zero (PCZ); fazer um estudo sobre a viabilidade de recuperação, reaproveitamento e regeneração do carvão ativado; caracterizar o carvão ativado através de equipamentos como o TG, FTIR, BET entre outros.

REFERÊNCIAS

- CAMBUIM, KARINA BELTRÃO. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações**. João Pessoa: Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, 2009.
- COLDEBELLA, Priscila Ferri. **Utilização da Moringa oleifera LAM no processo de biossorção para remoção de atrazina no tratamento de água para consumo humano**. 2016. 145 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016.
- COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Chemical engineering-Particle technology and separation processes**, v. 2, RK Butterworth. 1998.
- DO NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**, 2014.
- FERNANDEZ-BAYO, J. D.; NOGALES, R.; ROMERO, E. Evaluation of the sorption process for imidacloprid and diuron in eight agricultural soils from southern Europe using various kinetic models. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 56, n. 13, p. 5266-5272, 2008.
- FILIP, R.; LOTITO, S. B.; FERRARO, G.; FRAGA, C. G.; Antioxidant activity of *Ilex paraguariensis* and related species. **Nutrition Research**, v. 20, p. 1437-1446, 2000.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 2-10, 2010.
- GOMIDE, Reynaldo. Operações Unitárias: Transferência de Massa, v. 4. **São Paulo, Brasil**, p. 311, 1988.
- GONÇALVES, Maraísa et al. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e agrotecnologia**, v. 31, n. 5, p. 1386-1391, 2007.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. **Chemical Engineering Journal** 1998, 9, 70.
- HO, Yuh-Shan; MCKAY, Gordon. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ, I. A. L. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 2008.
- KANNAN, Nagarethinam; SUNDARAM, Mariappan Meenakshi. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. **Dyes and pigments**, v. 51, n. 1, p. 25-40, 2001.

LAGERGREN, Stan. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. **Kunliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LEANDRO-SILVA, Emerson et al. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 2, 2020.

MALIK, P.K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow. **Dyes and Pigments**, 2003, 3, 56.

MAZUCHOWSKI, J. Z. **Manual da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill)**. 2 a ed, EMATER–Paraná: Curitiba, Brasil, 1991. 104p

MCCABE, Warren Lee; SMITH, Julian Cleveland; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-hill, 1993.

MEDRADO, Moacir José Sales; MOSELE, Sérgio Henrique. **O futuro da investigação científica em erva-mate**. Embrapa Florestas-Documents (INFOTECA-E), 2004. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/309589/1/doc92.pdf>>. Acesso em: 03/11/2019.

MORAIS, Everaldo Dantas de. **Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (*cocosnuciferalinn*) utilizando H₃PO₄, CH₃COONa e KOH como ativantes**. 2014. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

NIEDERSBERG, Carolina; SCHNEIDER, RCS; RODRIGUEZ, A. L. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*Aleurites Fordii*), resíduo do processo de produção de óleo**. Santa Cruz do Sul, p. 57-58, 2012.

NURULAIN, BINTI JABIT. **The production and characterization of activated carbon using local agricultural waste through chemical activation process**. 2007. 43f. Thesis (Master of Science). Universiti Sains Malaysia. 2007.

PAGLIOSA, Cristiane Manfé. **Caracterização química do resíduo de ervas e folhas "in natura" de erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.)**. 2009. 146f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

PARANÁ. Instituto Ambiental do Paraná. **Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Industriais**. Curitiba: Departamento de Licenciamento de Atividades Poluidoras da Diretoria de Controle de Recursos Ambientais, 2009. Disponível em: http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Monitoramento/RESIDUOS_INDUSTRIAIS_INVENTARIO_RELATORIO_FINAL_200809.pdf. Acessado em: 19/09/2019.

QIU, H., et al. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University of Science A*. v.10, p.726-724, 2009.

S. Roginsky and J. Zeldowitch, **1**, 559 (1934–35)., *Acta Physicochim. URSS*

SCHMAL, Martin. **Cinética e Reatores: Aplicação na Engenharia Química**. Rio de Janeiro: Editora Synergia, 2010.

SILVA, Janice da. **Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos**. 2009. 204 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SILVA, Josany Saibrosa da et al. **Subprodutos do babaçu (Orbignya sp) como novos materiais adsorptivos: uma revisão**. *Matéria (Rio J.)*, Rio de Janeiro, v. 24, n. 3, 2019. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762019000300328&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 03 nov. 2019
SIPS, Robert. On the structure of a catalyst surface. II. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 8, p. 1024-1026, 1950.

SIVA, S.; SUDHARSAN, S.; KANNAN, R. SAYEE. Synthesis, characterization and ion-exchange properties of novel hybrid polymer nanocomposites for selective and effective mercury (ii) removal. **RSC advances**, v. 5, n. 97, p. 79665-79678, 2015.

SOARES, Alvaro Guedes. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. 2002. 154 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

TREYBAL, Robert E. **Mass transfer operations**. New York, v. 466, 1980.

VEIT, Márcia T. et al. UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ERVA-MATE COMO MATERIAL ADSORVENTE DO CORANTE AZUL DE METILENO. **Eclética Química Journal**, v. 39, n. 1, p. 227-246, 2018.

APÊNDICES

Apêndice I - Dados brutos dos ensaios de equilíbrio de adsorção

Apêndice II - Dados brutos dos ensaios de cinética de adsorção

Apêndice I - Dados brutos dos ensaios de equilíbrio de adsorção

T1											
Ensaio	Fórmula	massa (g)	Antes				Depois				%Remoção
			pH	absorbância	diluições	Conc. inicial	pH	absorbância	diluições	Conc. final	
1	0,2 g C + 100 mL H2O	0,2014	6,35	-	-	0,000	6,70	-	-	0,000	-
2	AM 100 mg/L	-	7,55	1,990	1	17,171	8,17	1,920	1	16,546	0,000
3	AM 5 mg/L	0,2003	8,14	0,616	1	5,438	6,98	0,025	1	0,220	95,955
4	AM 10 mg/L	0,2045	6,60	1,230	1	10,389	6,94	0,036	1	0,317	96,949
5	AM 25 mg/L	0,2022	7,32	1,915	1	16,502	6,74	0,281	1	1,920	88,363
6	AM 50 mg/L	0,2058	8,13	1,690	2	28,988	6,70	1,740	1	14,940	48,461
7	AM 100 mg/L	0,2002	7,26	1,880	4	64,758	6,90	1,913	1	16,484	74,545
8	AM 256 mg/L	0,2047	7,19	1,960	8	135,228	6,80	1,950	2	33,628	75,132
9	AM 529 mg/L	0,2077	7,05	1,930	16	266,172	6,49	1,960	4	67,614	74,598
10	AM 1001 mg/L	0,2010	7,00	1,954	32	539,197	6,42	1,930	16	266,172	50,636
F1											
Ensaio	Fórmula	massa (g)	Antes				Depois				%Remoção
			pH	absorbância	diluições	Conc. inicial	pH	absorbância	diluições	Conc. final	
1	0,2 g C + 100 mL H2O	0,2046	6,35	-	-	0,000	7,68	-	-	0,000	-
2	AM 100 mg/L	-	7,60	1,975	1	17,037	8,40	1,940	1	16,725	0,000
3	AM 5 mg/L	0,2006	8,24	0,815	1	7,214	7,62	0,041	1	0,363	94,968
4	AM 10 mg/L	0,2076	8,40	1,225	1	10,344	7,34	0,041	1	0,363	96,491
5	AM 25 mg/L	0,2010	8,30	1,880	1	16,190	7,68	0,270	1	1,822	88,744
6	AM 50 mg/L	0,2003	7,92	1,823	2	31,362	7,68	1,493	1	12,736	59,390
7	AM 100 mg/L	0,2043	7,73	1,898	4	65,401	7,63	1,878	1	16,172	75,273

F1 cont.											
8	AM 258 mg/L	0,2084	7,38	1,933	8	133,300	7,49	1,915	2	33,004	75,241
9	AM 506 mg/L	0,2019	7,38	1,909	16	263,173	7,40	1,900	4	65,472	75,122
10	AM 1033 mg/L	0,2008	7,27	1,985	32	548,049	6,89	1,890	16	260,461	52,475
T2											
Ensaio	Fórmula	massa (g)	Antes				Depois				%Remoção
			pH	absorbância	diluições	Conc. inicial	pH	absorbância	diluições	Conc. final	
1	0,2 g C + 100 mL H2O	0,2022	4,14	-	-	0,000	2,94	-	-	0,000	-
2	AM 100 mg/L	-	6,95	1,361	8	92,465	8,30	1,388	8	94,392	0,000
3	AM 5 mg/L	0,2040	7,51	0,780	1	6,902	3,19	0,075	1	0,082	98,810
4	AM 10 mg/L	0,2025	7,15	1,204	1	10,157	3,16	0,098	1	0,287	97,171
5	AM 25 mg/L	0,2037	8,08	1,420	2	24,169	3,17	0,299	1	2,081	91,390
6	AM 50 mg/L	0,2027	7,97	1,070	4	35,845	3,22	0,519	1	4,044	88,717
7	AM 100 mg/L	0,2021	7,80	1,458	8	99,390	3,24	1,362	1	11,567	88,362
8	AM 252 mg/L	0,2003	7,20	1,530	32	418,119	3,28	0,737	8	47,917	88,540
9	AM 503 mg/L	0,2028	7,35	1,678	32	460,382	3,27	0,815	8	53,486	88,382
10	AM 1007 mg/L	0,2011	7,21	1,695	64	930,473	3,31	1,465	16	199,779	78,529
F2											
Ensaio	Fórmula	massa (g)	Antes				Depois				%Remoção
			pH	absorbância	diluições	Conc. inicial	pH	absorbância	diluições	Conc. final	
1	0,2 g C + 100 mL H2O	0,2080	3,61	-	-	0,000	2,68	-	-	0,000	-
2	AM 100 mg/L	-	6,80	1,225	8	82,756	6,86	1,230	8	83,113	0,000
3	AM 5 mg/L	0,2008	7,79	0,585	1	5,162	3,04	0,256	1	1,697	67,117
4	AM 10 mg/L	0,2035	8,33	1,028	1	8,586	3,07	0,343	1	2,474	71,191
5	AM 25 mg/L	0,2086	8,25	1,358	2	23,063	3,09	0,770	1	6,284	72,752

F2 cont.											
6	AM 50 mg/L	0,2057	8,09	1,053	4	35,238	3,08	1,161	1	9,773	72,265
7	AM 100 mg/L	0,2004	7,75	1,268	8	85,825	3,12	1,516	1	12,941	84,921
8	AM 258 mg/L	0,2054	7,41	1,112	32	298,754	3,11	0,717	4	23,245	92,219
9	AM 509 mg/L	0,2079	7,73	1,694	32	464,951	3,13	1,332	4	45,197	90,279
10	AM 1090 mg/L	0,2063	7,19	1,618	64	886,497	3,09	0,889	8	58,769	93,371
T3											
Ensaio	Fórmula	massa (g)	Antes				Depois				%Remoção
			pH	absorbância	diluições	Conc. inicial	pH	absorbância	diluições	Conc. final	
1	0,2 g C + 100 mL H2O	0,2040	7,76	-	-	0,000	7,78	-	-	0,000	-
2	AM 100 mg/L	-	7,77	1,298	8	87,967	7,68	1,286	8	87,110	0,000
3	AM 5 mg/L	0,2091	8,66	0,716	1	6,331	8,16	0,765	1	6,240	1,441
4	AM 10 mg/L	0,2039	8,61	1,216	1	10,264	8,12	0,924	1	7,658	25,387
5	AM 25 mg/L	0,2030	8,62	1,392	2	23,669	8,10	1,353	1	11,487	51,470
6	AM 50 mg/L	0,2003	8,15	1,347	4	45,733	8,08	1,093	2	18,333	59,913
7	AM 100 mg/L	0,2049	8,42	1,325	8	89,895	8,03	0,915	4	30,312	66,280
8	AM 258 mg/L	0,2022	7,48	1,111	32	298,469	7,97	1,098	4	36,845	87,655
9	AM 517 mg/L	0,2069	7,52	1,552	32	424,401	9,86	1,416	4	48,196	88,644
10	AM 1009 mg/L	0,2090	7,44	1,450	64	790,548	7,57	1,449	16	197,494	75,018
F3											
Ensaio	Fórmula	massa (g)	Antes				Depois				%Remoção
			pH	absorbância	diluições	Conc. inicial	pH	absorbância	diluições	Conc. final	
1	0,2 g C + 100 mL H2O	0,2009	7,72	-	-	0,000	7,77	-	-	0,000	-
2	AM 100 mg/L	-	7,74	1,272	8	86,111	7,68	1,284	8	86,968	0,000
3	AM 5 mg/L	0,2008	8,50	0,819	1	7,250	8,18	1,038	1	8,676	-19,667

F3 cont.											
4	AM 10 mg/L	0,2037	8,30	0,940	1	7,801	8,08	1,178	1	9,925	-27,225
5	AM 25 mg/L	0,2074	8,34	1,463	2	24,937	8,27	1,570	1	13,423	46,171
6	AM 50 mg/L	0,2058	8,16	1,345	4	45,661	8,03	0,619	4	19,747	56,754
7	AM 100 mg/L	0,2009	8,07	1,361	8	92,465	8,08	0,806	4	26,422	71,425
8	AM 256 mg/L	0,2002	7,59	0,869	32	229,363	7,96	1,059	4	35,452	84,543
9	AM 501 mg/L	0,2081	7,44	1,598	32	437,537	7,77	1,403	4	47,732	89,091
10	AM 1001 mg/L	0,2028	7,32	1,685	64	924,762	7,44	1,733	16	238,044	74,259

Apêndice II - Dados brutos dos ensaios de cinética de adsorção

T1					
Tempo (min)	Massa (g)	Absorbância	Diluição	Concentração (mg/L)	% Remoção
0	0,4007	1,268	8	85,825	0,000
5	0,4007	1,085	8	72,761	15,222
10	0,4007	1,027	8	68,620	20,047
15	0,4007	0,863	8	56,912	33,688
20	0,4007	0,89	8	58,840	31,442
30	0,4007	0,9	8	59,554	30,611
60	0,4007	0,915	8	60,625	29,363
120	0,4007	0,832	8	54,699	36,267
240	0,4007	1,003	8	66,907	22,043
300	0,4007	0,928	8	61,553	28,281
360	0,4007	0,832	8	54,699	36,267
1440	0,4007	1,478	4	50,409	41,266
T2					
Tempo (min)	Massa (g)	Absorbância	Diluição	Concentração (mg/L)	% Remoção
0	0,4071	1,268	8	85,825	0,000
5	0,4071	0,805	8	52,772	38,513
10	0,4071	0,612	8	38,993	54,567
15	0,4071	0,704	8	45,561	46,914
20	0,4071	0,66	8	42,420	50,574
30	0,4071	0,651	8	41,778	51,323
60	0,4071	0,64	8	40,992	52,238
120	0,4071	0,653	8	41,920	51,156
240	0,4071	0,602	8	38,279	55,398
300	0,4071	0,568	8	35,852	58,227
360	0,4071	0,575	8	36,352	57,644
1440	0,4071	0,724	4	23,495	72,625
T3					
Tempo (min)	Massa (g)	Absorbância	Diluição	Concentração (mg/L)	% Remoção
0	0,4056	1,268	8	85,825	0,000
5	0,4056	0,615	8	39,208	54,317
10	0,4056	0,612	8	38,993	54,567
15	0,4056	0,565	8	35,638	58,476
20	0,4056	0,545	8	34,210	60,140
30	0,4056	0,529	8	33,068	61,471
60	0,4056	0,512	8	31,854	62,885

120	0,4056	0,443	8	26,928	68,624
T3 cont.					
240	0,4056	0,433	8	26,215	69,456
300	0,4056	0,436	8	26,429	69,206
360	0,4056	0,436	8	26,429	69,206
1440	0,4056	0,792	4	25,922	69,797
F1					
Tempo (min)	Massa (g)	Absorbância	Diluição	Concentração (mg/L)	% Remoção
0	0,4007	1,268	8	85,825	0,000
5	0,4007	1,2	8	80,971	5,656
10	0,4007	0,982	8	65,408	23,790
15	0,4007	0,978	8	65,122	24,122
20	0,4007	0,989	8	65,908	23,207
30	0,4007	0,992	8	66,122	22,958
60	0,4007	1,015	8	67,764	21,045
120	0,4007	0,93	8	61,696	28,115
240	0,4007	0,71	8	45,990	46,415
300	0,4007	0,789	8	51,629	39,844
360	0,4007	0,835	8	54,913	36,017
1440	0,4007	1,173	4	39,522	53,951
F2					
Tempo (min)	Massa (g)	Absorbância	Diluição	Concentração (mg/L)	% Remoção
0	0,4048	1,268	8	85,825	0,000
5	0,4048	0,531	11	45,665	46,793
10	0,4048	0,377	8	22,217	74,114
15	0,4048	0,364	8	21,289	75,195
20	0,4048	0,377	8	22,217	74,114
30	0,4048	0,387	8	22,931	73,282
60	0,4048	0,417	8	25,072	70,787
120	0,4048	0,436	7	23,125	73,056
240	0,4048	0,446	7	23,750	72,328
300	0,4048	0,465	7	24,937	70,945
360	0,4048	0,468	7	25,124	70,727
1440	0,4048	0,531	4	16,605	80,652
F3					
Tempo (min)	Massa (g)	Absorbância	Diluição	Concentração (mg/L)	% Remoção
0	0,4012	1,268	8	85,825	0,000
5	0,4012	0,537	8	33,639	60,805
10	0,4012	0,525	8	32,782	61,803

15	0,4012	0,5	8	30,998	63,883
F3 cont.					
20	0,4012	0,452	8	27,571	67,876
30	0,4012	0,422	8	25,429	70,371
60	0,4012	0,406	8	24,287	71,702
120	0,4012	0,443	8	26,928	68,624
240	0,4012	0,415	8	24,930	70,953
300	0,4012	0,413	8	24,787	71,120
360	0,4012	0,41	8	24,573	71,369
1440	0,4012	0,711	4	23,031	73,166