

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS- UEA
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA – EST
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

AMAURY VIEIRA DE ANDRADE

ESTUDO DE ADSORÇÃO PELO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A
PARTIR DAS SEMENTES DE MAMÃO
(Carica papaya Linnaeus)

MANAUS
2023

AMAURY VIEIRA DE ANDRADE

**ESTUDO DE ADSORÇÃO PELO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A
PARTIR DAS SEMENTES DE MAMÃO**

(Carica papaya Linnaeus)

**Monografia apresentada ao Curso de Graduação em
Engenharia Química da Escola Superior de Tecnologia
da Universidade do Estado do Amazonas, para obtenção
do título de Bacharel em Engenharia Química.**

Orientadora: Profa. Dra. Regina Yanako Moriya

Coorientadora: Profa. Dra. Patrícia de Souza Pinto Hidalgo

MANAUS
2023

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Sistema Integrado de Bibliotecas da Universidade do Estado do Amazonas.

A553ee Andrade, Amaury Vieira de
Estudo de adsorção pelo carvão ativado produzido a partir das sementes de mamão (*Carica papaya* Linnaeus) / Amaury Vieira de Andrade. Manaus : [s.n], 2023.
52 f.: color.; 30 cm.

TCC - Graduação em Engenharia Química -
Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2023.
Inclui bibliografia
Orientador: Regina Yanako Moriya
Coorientador: Patrícia de Souza Pinto Hidalgo

1. Semente de mamão. 2. mamão papaya. 3. carvão ativado. I. Regina Yanako Moriya (Orient.). II. Patrícia de Souza Pinto Hidalgo (Coorient.). III. Universidade do Estado do Amazonas. IV. Estudo de adsorção pelo carvão ativado produzido a partir das sementes de mamão (*Carica papaya* Linnaeus)

Elaborado por Jeane Macelino Galves - CRB-11/463

AMAURY VIEIRA DE ANDRADE

**ESTUDO DE ADSORÇÃO PELO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A
PARTIR DAS SEMENTES DE MAMÃO**

(Carica papaya Linnaeus)

**Monografia apresentada ao Curso de Graduação em
Engenharia Química da Escola Superior de Tecnologia
da Universidade do Estado do Amazonas, para obtenção
do título de Bacharel em Engenharia Química.**

Banca Examinadora:

Regina Yanako Moriya

Prof. Dra. Regina Yanako Moriya – Orientador

Narazeno

Prof. Dr. Narazeno de Pina Braga – UFAM

Jefferson Luiz Grangeiro da Silva

Prof. Dr. Jefferson Luiz Grangeiro da Silva – UEA

Conceito: Aprovado

Manaus, 20 de março de 2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha mãe Elany Vieira por todo o apoio, carinho e compreensão para alcançar meus objetivos e nesta grande vitória. Aos familiares Helena Vieira e Victor Vieira por todo o amparo durante a realização do curso.

Aos meus amigos, Idaline Barbosa e Yves Nathan por toda a companhia, apoio, suporte e ensinamentos nesta longa e desafiadora jornada.

À minha orientadora Regina Yanako e coorientadora Patrícia Hidalgo pelo aceite, compreensão e toda a orientação durante a realização deste trabalho.

Ao corpo técnico do curso, em especial à Sara Loiola, Emile Souza e Maria Sarmiento e aos alunos do curso de Engenharia Química Vinicius Gato e Marcos Eduardo pelo enorme apoio, os quais tornaram este trabalho possível.

Por fim, à todo o corpo docente do curso de Engenharia Química, pelo desenvolvimento pessoal e intelectual adquiridos durante o curso.

RESUMO

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado devido sua excelente capacidade adsorptiva, porém, sua limitação quanto ao uso de matéria prima é uma das principais causas para seu elevado custo de produção. Os resíduos agroindustriais são uma alternativa como precursores na fabricação de carvões ativados por serem fontes acessíveis de carbono, possibilitando a obtenção de um adsorvente com características semelhantes ao produzido comercialmente. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi produzir um carvão ativado quimicamente do tipo granular a partir das sementes do mamão (*Carica papaya* Linnaeus), utilizando como ativante o hidróxido de sódio e por meio do *software* Statistica 12.0, foram avaliados a influência da temperatura de pirólise e tempo de impregnação sobre o rendimento de produção e taxa de adsorção, assim como, ajustados os dados obtidos aos modelos de Langmuir e Freundlich e obte-se seus parâmetros. O tempo de impregnação e temperatura de pirólise obedeceram ao planejamento fatorial com dois fatores e dois níveis (2²), em que o tempo de impregnação estudado variou de 1 a 3 h e as temperaturas de pirólise estudadas foram de 400 °C a 600 °C. O estudo estatístico dos dados obtidos evidenciou que a temperatura de pirólise foi a variável operacional que influenciou significativamente o rendimento de produção do carvão ativado com valor máximo de 49,92% para temperatura de pirólise de 400 °C e tempo de impregnação igual a 3 h, exibindo efeito negativo sobre este, da mesma forma que, o tempo de impregnação foi o fator significativo para a taxa de adsorção com efeito positivo sobre esta, cuja taxa máxima de adsorção foi de (94,37 ± 0,05)% para carvão ativado obtido à 600 °C com tempo de impregnação de 3 h. O ajuste dos valores de concentrações no equilíbrio para os modelos linearizados de Langmuir e Freundlich, demonstraram que o fenômeno de adsorção foi melhor explicado pelo modelo de Langmuir com R² de 0,99, indicando homogeneidade na superfície do carvão ativado e formação de monocamada durante o processo de adsorção. A quantidade máxima de adsorção do corante azul de metileno pelo carvão ativado (q_{máx}) foi de 18,3554 mg/g com constante adsorptiva de Freundlich de 2,8026, fator de separação R_L igual a 0,3443 e constante de heterogeneidade 1/n de 0,5367, indicando boa capacidade de adsorção, assim como, demonstrando que o processo adsorptivo foi do tipo favorável segundo formato da isoterma obtida a partir dos dados experimentais.

Palavra-chave: Semente de mamão, mamão papaya, planejamento fatorial, adsorção, carvão ativado.

ABSTRACT

The activated carbon is the most used adsorbent due to its excellent adsorptive capacity, however, its limitation in the use of raw material is one of the main causes of its high cost of production. Agroindustrial wastes are an alternative as precursors in the manufacture of activated carbons because they are accessible sources of carbon, allowing the obtainment of an adsorbent with characteristics similar to those produced commercially. In this context, the objective of this work was to produce a granular type chemically activated carbon from papaya seeds (*Carica papaya* Linnaeus), using sodium hydroxide as an activator and using the software Statistica 12.0, were evaluated the influence of pyrolysis temperature and impregnation time on the production yield and adsorption rate, as well as, adjusted the data obtained to Langmuir and Freundlich models and their parameters were obtained. The impregnation time and pyrolysis temperature followed a factorial design with two factors and two levels (2^2), in which the studied impregnation time varied from 1 to 3 h and the pyrolysis temperatures studied were from 400 °C to 600 °C. The statistical study of the data obtained showed that the pyrolysis temperature was the operational variable that significantly influenced the yield of production of activated carbon with a maximum value of 49,92% for pyrolysis temperature of 400 °C and impregnation time equal to 3 h, as well, the impregnation time was the significant factor for the adsorption rate with a positive effect on this, whose maximum adsorption rate was $(94,37 \pm 0.05)\%$ for activated carbon obtained at 600 °C with impregnation time of 3 h. The fit of the equilibrium concentration values to the linearized Langmuir and Freundlich models showed that the adsorption phenomenon was best explained by the Langmuir model with an R^2 of 0,99, indicating homogeneity on the activated carbon surface and monolayer formation during the adsorption process. The maximum amount of adsorption of methylene blue dye by activated carbon (q_{max}) was 18,3554 mg/g with Freundlich adsorption constant of 2,8026, separation factor RL equal to 0,3443 and heterogeneity constant $1/n$ of 0,5367, indicating good adsorption capacity, as well as demonstrating that the adsorption process was favorable according to the shape of the isotherm obtained from the experimental data.

Keyword: Papaya seed, papaya, factorial planning, adsorption, activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Árvore (A) e fruto de <i>Carica papaya</i> L. e suas partes (B).	14
Figura 2 - Representação dos diferentes tipos de poros de acordo com seu diâmetro. ...	20
Figura 3 - Esquema simplificado de ativação química em única etapa.....	21
Figura 4 - Esquema simplificado do processo de ativação física.....	22
Figura 5 - Tipos de isotermas de adsorção.	25
Figura 6 - Tipos de isotermas na adsorção de gases segundo a IUPAC.....	28
Figura 7 - Fluxograma de produção de carvão ativado e não ativado.....	30
Figura 8 - Semente de mamão após secagem (A) e em granulometria de 1 à 1,41 mm (B).	34
Figura 9 - Carvões não ativados obtidos à 400 °C (A), 500 °C (B) e 600 °C (C).....	34
Figura 10 - Carvões ativados obtidos: (A) 1 h e 400 °C; (B) 1 h e 600 °C; (C) 3 h e 400°C; (D) 3 h e 600 °C; (E) 2h e 500 °C.	35
Figura 11 - Superfície de resposta (A) e gráfico de contornos (B) para os efeitos do tempo de impregnação e temperatura de pirólise sobre o rendimento na produção do carvão ativado.	36
Figura 12 - Curva analítica do corante azul de metileno (AM).....	38
Figura 13 - Superfície de resposta (A) e gráfico de contornos (B) para os efeitos do tempo de impregnação e temperatura de pirólise sobre a taxa de remoção de azul de metileno.	40
Figura 14 - Soluções de azul de metileno antes da adsorção (A) e após a adsorção pelo carvão ativado (B).	41
Figura 15 - Isotermas linearizadas de Langmuir (A) e Freundlich (B).	42
Figura 16 - Isotermas experimental e ajustadas para modelos de Langmuir e Freundlich (A); Classificação do processo adsorptivo segundo formato das isotermas (B).	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de mamão papaia por região no ano de 2020.	15
Tabela 2 - Teores de vitamina C da casca e polpa de mamão (<i>Carica papaya</i> L.).	16
Tabela 3 - Composição centesimal em g/100g de casca de mamão (<i>Carica papaya</i> L.). 16	
Tabela 4 - Composição centesimal em g/100g das sementes de <i>Carica papaya</i> L.	17
Tabela 5 - Classificação dos poros segundo o diâmetro.	19
Tabela 6 - Diferenças entre a adsorção química e física.	23
Tabela 7 - Relação do parâmetro de equilíbrio e tipo de isoterma.	26
Tabela 8 - Fatores e níveis do planejamento fatorial 2 ²	31
Tabela 9 - Matriz codificada do planejamento fatorial 2 ²	31
Tabela 10 - Massas e rendimentos na produção dos carvões ativados quimicamente com NaOH 30% (m/v).	35
Tabela 11 - Efeitos estimados para o rendimento na produção do carvão ativado.	36
Tabela 12 - Massas e rendimentos na produção dos carvões não ativados.	37
Tabela 13 - Concentrações no equilíbrio e taxas de remoção dos carvões ativados, não ativados e comercial.	39
Tabela 14 - Efeitos estimados para a taxa de remoção do corante azul de metileno pelos carvões ativados.	39
Tabela 15 - Dados de adsorção do corante azul de metileno pelo carvão ativado.	42
Tabela 16 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.	43

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Abs	Absorbância
AM	Azul de metileno
B	Quantidade de níveis
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C	Concentração de azul de metileno, mg/L
C'	Constante adimensional de BET
CA	Carvão ativado
CAG	Carvão ativado granular
CAP	Carvão ativado em pó
Ce	Concentração no equilíbrio do adsorbato, mg.L ⁻¹
CO	Monóxido de carbono
Co	Concentração inicial do adsorbato, mg.L ⁻¹
CO ₂	Dióxido de carbono
dp	Diâmetro do poro, m
EST	Escola Superior de Tecnologia
H ₂ O	Água
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
IAM	Índice de Azul de Metileno
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k	Número de fatores
K _F	Constante adsorptiva de Freundlich
K _L	Constante de interação entre o adsorbato e adsorvente, L.mg ⁻¹
KOH	Hidróxido de potássio
m	Massa de adsorvente, g
n	Constante relacionada a heterogeneidade da superfície
NaOH	Hidróxido de sódio
NI	Número de Iodo
P	Pressão do gás, mmHg
pH	Potencial hidrogeniônico
P _o	Pressão de saturação do adsorbato, mmHg
q	Capacidade de adsorção, mg.g ⁻¹
q _e	Quantidade adsorvida no equilíbrio de azul de metileno, mg.g ⁻¹

q_{\max}	Capacidade máxima de adsorção, mg.g^{-1}
R^2	Coefficiente de determinação
R_d	Rendimento na produção de carvão ativado
R_L	Fator de separação ou parâmetro de equilíbrio
T	Temperatura, °C
TI	Tempo de impregnação, h
TP	Temperatura de pirólise, °C
TRAM	Taxa de remoção de azul de metileno
UEA	Universidade do Estado do Amazonas
V	Volume da solução, L
V_g	Volume de gás adsorvido, cm^3
V_m	Volume de gás adsorvido na formação da monocamada, cm^3
ZnCl_2	Cloreto de zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1 MAMÃO (<i>Carica papaya</i> L.)	14
2.1.1 Casca	15
2.1.2 Semente	16
2.2 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	18
2.3 CARVÃO ATIVADO	19
2.3.1 Processo de Ativação	21
2.4 ADSORÇÃO	23
2.4.1 Equilíbrio de Adsorção	24
2.4.1.1 Isoterma de Langmuir	25
2.4.1.2 Isoterma de Freundlich	27
2.4.1.3 Isotermas de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	27
2.5 PLANEJAMENTO FATORIAL	28
3 MATERIAL E MÉTODOS	30
3.1 OBTENÇÃO DAS SEMENTES, SECAGEM E MOAGEM	30
3.2 PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	30
3.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	32
3.3.1 Curva Analítica de Azul de Metileno (AM)	32
3.3.2 Taxa de Remoção	32
3.3.3 Isotermas de Adsorção	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 PRODUÇÃO E RENDIMENTOS DO CARVÃO ATIVADO E NÃO ATIVADO	34
4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	37
4.2.1 Taxa de Remoção	38
4.2.2 Isotermas de Adsorção	41
5 CONCLUSÃO	45
6 PERSPECTIVAS	46
REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

Diante da preocupação com a preservação do meio ambiente, o uso de resíduos orgânicos têm sido cada vez mais utilizados como alternativa mais econômica, seja para extração de compostos bioativos ou para uso e produção de adsorventes. Como adsorvente, o carvão ativado é o mais utilizado por apresentar excelente capacidade adsorviva, o que permite sua utilização em uma diversificada gama de aplicações: como remoção de gases tóxicos, poluentes, purificação de ar, purificação de água, recuperação de solventes, dentre outros. No entanto, o uso do carvão ativado é restrito devido seu elevado custo de produção comercial, já que o uso do carvão mineral, madeira de eucalipto, pinus e endocarpo do coco, como matéria prima, acaba causando uma limitação, principalmente, para países em desenvolvimento (OLIVEIRA, 2016).

Com isso, os resíduos agroindustriais são uma alternativa como precursores na fabricação de carvões ativados, por serem fontes acessíveis de carbono, tornando possível a obtenção de um adsorvente com características semelhantes ao produzido comercialmente. Entre os resíduos agroindustriais, o processamento e consumo de frutas é um dos grandes geradores de resíduos sólidos, sendo o Brasil o terceiro maior produtor mundial de frutas, estando atrás somente da China e Índia (DAMIANI et al., 2020; VIDAL, 2021).

Entre as mais de 40 variedades de frutas produzidas no Brasil, o país é um dos maiores produtores e exportadores de mamão. A fruta quando processada e consumida, gera como resíduos a casca e sementes, geralmente incorporadas em ração animal. A casca devido seu teor de vitamina C superior à polpa, vem sendo estudada para consumo em forma de farinha (TOME E AUGUSTINHA, 2018). Por outro lado, a semente por apresentar fatores antinutricionais é estudada como bioadsorvente tanto na adsorção de corantes como metais pesados (MATHEIS et al., 2008; VIDAL, 2021). No entanto, não existem estudos quanto ao uso das sementes de mamão como material precursor na produção de carvão ativado.

Portanto, tendo em vista o uso de biomassa residual na produção de adsorventes de baixo custo, o objetivo geral deste trabalho consistiu em produzir um carvão ativado quimicamente do tipo granular a partir da semente do mamão (*Carica papaya* Linnaeus), utilizando como ativante o hidróxido de sódio, tendo como objetivos específicos:

- i. Preparar as sementes antes do processo de produção de carvão ativado;
- ii. Avaliar o rendimento de produção e taxa de adsorção de azul de metileno pelo carvão ativado quimicamente através de planejamento fatorial em dois níveis e dois fatores (2²);

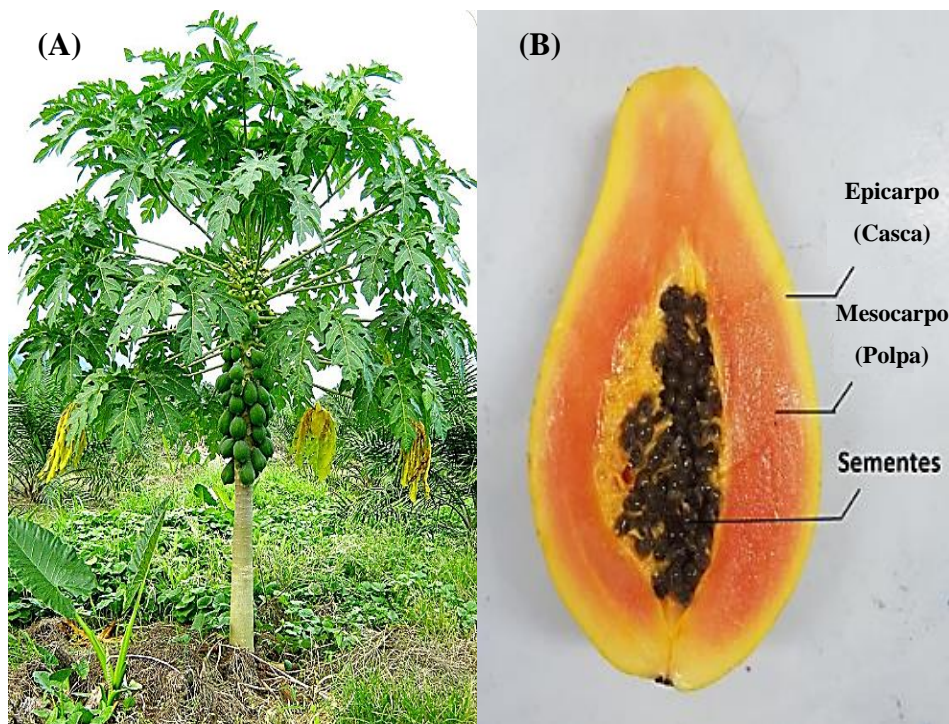
- iii. Determinar as taxas adsorptivas do carvão ativado, carvão não ativado e carvão ativado comercial utilizando o corante azul de metileno;
- iv. Avaliar as isotermas obtidas quanto à adequação aos modelos de Langmuir e Freundlich bem como obter os parâmetros de adsorção de cada modelo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 MAMÃO (*Carica papaya* L.)

O fruto do mamoeiro de espécie *Carica papaya* Linnaeus (*Carica papaya* L.), mais conhecido como mamão papaia ou simplesmente mamão é pertencente ao gênero *Carica* e à família Caricaceae, oriunda da África Tropical. Estudos sugerem que sua disseminação ao longo da América do Sul tenha ocorrido com a chegada dos espanhóis em 1521, na ilha Hispaniola, difundindo-se para as Índias Ocidentais e posteriormente para a Argentina, Venezuela e Brasil, onde devido sua adaptação ao clima tropical, permitiu seu plantio em todo território brasileiro. O mamão é composto por três partes principais: epicarpo (casca) de tonalidade verde quando colhido, variando em tons de amarelo a laranja conforme amadurecimento; mesocarpo (polpa) aromático, denso e macio de tom amarelado a vermelho-alaranjado; sementes escuras de sabor picante e revestidas com camada protetora mucilaginosa, denominada sarcotesta. Na Figura 1, são apresentadas a árvore do mamoeiro, seu fruto mamão e suas partes (SERAFINI et al., 2021).

Figura 1 - Árvore (A) e fruto de *Carica papaya* L. e suas partes (B).



Fonte: Adaptado de JOYCE (2022); ROSÁRIO (2019).

O Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de mamão no cenário mundial. No país, as regiões Nordeste e Sudeste são as responsáveis por mais de 60% da produção, conforme Tabela 1, com dados de 2020 de produção de mamão por região no território brasileiro. Somente

no ano de 2021, as exportações aumentaram em 17,33% em relação à 2020, representando um volume comercializado de 46,08 mil toneladas, tendo como principais destinos os Países Baixos, Alemanha, Inglaterra, Portugal, Espanha e países pertencentes ao bloco Mercosul (OLIVEIRA E MEISSNER FILHO, 2021; CONAB, 2021).

Tabela 1 - Produção de mamão papaia por região no ano de 2020.

Região	Área colhida (ha)	Produção (t)	Percentual de participação (%)
Norte	2.973	48.017	3,9
Nordeste	16.046	670.331	54,3
Sudeste	8.912	503.215	40,7
Sul	184	2.463	0,2
Centro-Oeste	335	10.977	0,9
BRASIL	28.450	1.235.003	100,0

Fonte: Adaptado de CONAB (2020).

2.1.1 Casca

A casca é um dos subprodutos do fruto do mamão, comumente incorporado em rações animais. A casca possui teores nutricionais de macro e micro nutrientes relevantes, o que a torna uma alternativa para o consumo frente a alimentos convencionais. Segundo Monteiro (2008), o mamão pode ser consumido ainda verde com casca tanto em doces quanto saladas. Quando amadurecido, a casca do fruto em ótima qualidade pode ser incorporada em pequenas quantidades junto à polpa para o preparo de vitaminas, sucos ou consumo *in natura*.

Coprodutos de uma grande diversidade de frutas podem possuir bioativos não encontrados em sua parte convencional (polpa), mostrando-se promissoras fontes de compostos naturais. Segundo Gondim et al. (2005), as cascas de frutas possuem, na maioria dos casos, teores superiores de nutrientes quando comparados a suas respectivas polpas.

Em estudos realizados por Ortiz (2016) e Silva et al. (2007), onde avaliaram-se as propriedades nutricionais de cascas de diferentes frutas, a casca do mamão apresentou teores significativos de proteínas, carboidratos, cinzas, efetiva atividade antioxidante e teor de vitamina C superior ao encontrado na polpa da fruta. Os teores de vitamina C da casca e polpa e composição centesimal da casca do mamão são mostrados na Tabela 2 e Tabela 3, respectivamente.

Tabela 2 - Teores de vitamina C da casca e polpa de mamão (*Carica papaya* L.).

Parte do Mamão	Teor de Vitamina C (mg/100g amostra)
Casca	210,62 ± 32,29
Polpa	68,66 ± 0,03

Fonte: Adaptado de ORTIZ (2016); TOME E AUGUSTINHA (2018).

Tabela 3 - Composição centesimal em g/100g de casca de mamão (*Carica papaya* L.).

Parâmetro	Teor (%)
Umidade	10,46 ± 0,43
Cinzas	11,96 ± 0,65
Proteínas	9,58 ± 1,03
Lipídios	2,46 ± 0,24
Carboidratos	50,07 ± 1,03
Fibra Bruta	14,45 ± 1,30

Fonte: SILVA et al. (2007).

2.1.2 Semente

As sementes do mamão, quando maduro, apresentam coloração escura, aspecto rugoso, sendo pequenas e recobertas por camada mucilaginosa. O subproduto representa cerca de 22% do peso total do fruto fresco e por ser um resíduo agroindustrial, é comumente descartado após o consumo do mamão devido seu uso limitado como alimento. Assim como outros coprodutos de origem vegetal, tais sementes possuem potencial de investigação para obtenção de compostos bioativos por apresentar atividade antioxidante, capacidade de inibição de metabólitos ou como intermediário na produção de outros materiais, como bioadsorventes para remoção de metais. Assim como a casca, as sementes do mamão possuem teores significativos de proteínas e carboidratos, porém, com quantidades centesimais reduzidas de cinzas em comparação à casca. Um comparativo de dois diferentes estudos de composição centesimal das sementes de *Carica papaya* L. são mostradas na Tabela 4 (MATHEIS et al., 2008; OLIVEIRA, 2020).

Tabela 4 - Composição centesimal em g/100g das sementes de *Carica papaya* L.

Parâmetro	Silva et al. (2007)	Pimentel et al. (2019) (Valor±DP*)
Umidade	13,20 ± 1,09	13,85
Cinzas	6,97 ± 0,35	6,09
Proteínas	17,90 ± 0,52	12,93
Lipídios	17,96 ± 2,67	10,54
Carboidratos	17,98 ± 2,67	56,59
Fibra Bruta	26,09 ± 1,13	

*DP: Desvio padrão não fornecido pelo autor.

Fonte: Adaptado de SILVA et al. (2007); PIMENTEL et al. (2019).

Na medicina popular, as sementes do mamão possuem propriedades anti-helmínticas, ou seja, no controle de parasitas intestinais e portanto, consideradas vermífugas. Seu uso é diversificado, sendo utilizada sob a forma de pó, tintura (extrato alcoólico), chá ou como xarope misturado com mel (GUIMARÃES et al., 2019; NOGUEIRA et al., 2013). Segundo Camargo e Scavone (1978), a propriedade anti-helmíntica está associada ao óleo presente nas sementes e seu uso é uma herança da medicina indígena do Brasil Colonial. A capacidade vermífuga, segundo Oliveira (2015) está relacionada ao composto isotiocianato de benzila, o qual é a principal substância encontrada nas sementes com esta propriedade, uma vez que sua concentração é maior nas sementes e menor na polpa com o amadurecimento do fruto.

Diferente da casca, as sementes do mamão possuem, além de sua composição centesimal, fatores antinutricionais. Substâncias antinutritivas são compostos que podem causar no organismo uma alteração quanto a digestão, absorção e metabolização de nutrientes ou ainda, diminuir a disponibilidade destes. Entre os compostos antinutricionais, estão presentes na semente do mamão glucosinatos, fitatos e taninos. Glucosinatos sob a ação de enzimas digestivas são convertidos em glicose e aglicona, altamente instável e capaz de produzir compostos tóxicos, podendo afetar os rins, fígado, causar inflamações e hipertireodismo. Os fitatos, por sua vez, são antinutrientes devido sua capacidade de sequestro por complexação de minerais como ferro, cobre, zinco, magnésio, cálcio, além de inibir enzimas digestivas. Taninos, quando em alta concentração, interferem na metabolização do ferro, vitamina B12, glicose, podendo causar inflamações na mucosa intestinal (ROSÁRIO, 2019; SANTOS, 2015).

2.2 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

As perdas na cadeia produtiva de frutos são inerentes às etapas de colheita, transporte, embalagem, classificação, armazenamento, comercialização e consumo, representando um grande potencial econômico para as indústrias beneficiadoras de alimentos no reaproveitamento dos subprodutos gerados, que anualmente, representam milhões de toneladas de resíduos produzidos (DAMIANI et al., 2020).

No cenário mundial de produção de frutas, a China é líder com produção voltada para o cultivo de maçã, uva, melão, frutas cítricas (laranja, tangerina, limão e toranja), melancia e pera. Em segundo lugar, está a Índia, com maiores cultivos de coco, mamão, banana e manga. O Brasil, encontra-se em terceiro lugar, com produção composta por mais de 40 variedades de frutas, com destaque para as produções de banana, laranja, maçã, mamão e abacaxi. Por outro lado, o aumento da produção de frutas está correlacionado à geração de uma quantidade significativa de resíduos de fonte vegetais, sendo as maiores quantidades provenientes de frutas tropicais, relacionadas ao processamento industrial para a produção de polpas e sucos juntamente com o consumo doméstico, o qual se estima em média uma perda de 10% do fruto e conseqüentemente um aumento equivalente na geração deste tipo de resíduo (BUENO, 2019; PEDRASSOLLI et al., 2015; VIDAL, 2021).

O processamento de frutas por indústrias de alimentos gera ao longo de seu processo toneladas de resíduos agroindustriais como sementes, cascas, caroços e restos de polpa. Apesar do grande investimento desse ramo na capacidade produtiva e de reaproveitamento dos subprodutos gerados, sobretudo como ração animal, parte das indústrias optam pelo descarte dos resíduos devido ao seu custo operacional. Estima-se que a produção de sucos e polpas gere de 30 a 40% de resíduos agroindustriais, que por sua vez, podem ser empregados para a obtenção de compostos bioativos de valor comercial ou servirem como intermediário na produção de outros materiais (NASCIMENTO FILHO E FRANCO, 2015).

Os subprodutos agroindustriais podem ser utilizados como matéria-prima industrial para a produção de biocombustíveis, produtos químicos, biopolímeros, fertilizantes, ração animal, pigmentos naturais, óleos essenciais e como precursor em adsorventes de baixo custo, representando um grande potencial na geração de produtos de valor agregado (DAMIANI et al., 2020).

2.3 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado (CA) é um material rico em carbono e de elevada porosidade, proveniente do processamento térmico de uma determinada matéria-prima com o objetivo de aumentar sua porosidade interna junto a propriedades atribuídas a sua área superficial. Pode ser produzido a partir de uma grande diversidade de precursores, como madeira, cascas de vegetais, caroços, sementes, carvões minerais, plástico, pneu, dentre outros. Sua seletividade quanto a remoção adsortiva de componentes presentes em líquidos e gases está associada não somente a seus poros de diferentes tamanhos, como também a presença, apesar de reduzida, de heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e hidrogênio presentes sob a forma de grupos funcionais. Devido estas características, os carvões ativados são largamente utilizados como adsorventes em diversos setores industriais, como: farmacêutico, alimentício, tratamento de efluentes, químico, dentre outros (BRAZIL, 2022).

As propriedades dos carvões ativados estão relacionadas à sua área superficial, tamanho e distribuição dos poros. A área superficial pode ser determinada a partir do modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), o qual é baseado em isotermas de adsorção de gás nitrogênio a partir da utilização de um porosímetro. A porosidade é uma propriedade fortemente correlacionada às características do material precursor e o processo de ativação que irão produzir diferentes tamanhos e distribuições de poros, que por sua vez são classificados de acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) em três tipos: microporos, mesoporos e macroporos. A Tabela 5 apresenta o diâmetro de cada tipo de poro segundo a classificação da IUPAC (OLIVEIRA, 2016).

Tabela 5 - Classificação dos poros segundo o diâmetro (dp).

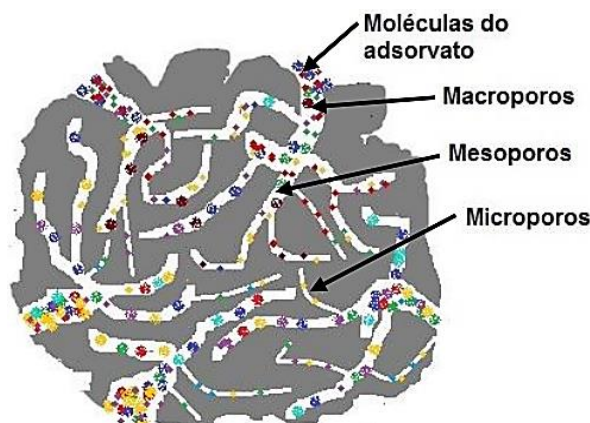
Tipo de poro	Diâmetro do poro
Microporo	$dp < 2\text{nm}$
Mesoporo	$2\text{nm} < dp < 50\text{nm}$
Macroporo	$dp > 50\text{nm}$

Fonte: IUPAC (1982).

Nos microporos ocorre a adsorção de moléculas pequenas de baixo peso molecular, como determinados solventes e gases ao passo que nos mesoporos, a adsorção acontece para moléculas maiores e de alto peso molecular, além da capacidade de suportar grandes quantidades de adsorbato por poro. Os macroporos possuem a função de transporte, permitindo que as moléculas de adsorbato migrem gradativamente para poros menores, localizados no interior dos carvões ativados. Quanto ao formato, os poros são classificados em aberto e

fechado. Poros abertos permitem comunicação com o meio externo, participando do processo de adsorção, enquanto poros fechados são cavidades isoladas no material adsorvente com influência em suas propriedades mecânicas, porém, sem participação no fenômeno de adsorção. Na Figura 2 é mostrado um processo ilustrativo de adsorção em cada tipo de poro segundo seu diâmetro (OLIVEIRA, 2016).

Figura 2 - Representação dos diferentes tipos de poros de acordo com seu diâmetro.



Fonte: OLIVEIRA (2016).

Os poros podem ser classificados segundo dois métodos: Índice de Azul de Metileno (IAM) e Número de Iodo (NI). A determinação da quantidade adsorvida do corante azul de metileno revela a capacidade de carvões ativados adsorverem moléculas de tamanho equivalente ao corante, permitindo um indicativo da quantidade de mesoporos presentes no material. Isso está relacionado ao tamanho da seção transversal da molécula, de aproximadamente 0,8 nm, a qual requer uma abertura de poro próxima a 2 nm para ser adsorvida. O número de iodo é um indicativo da quantidade de iodo adsorvido pelo carvão ativado para poros menores que 1nm, o que permite estimar a microporosidade do adsorvente. Ambos os métodos são expressos em mg de espécie adsorvida por g de material adsorvente (IMPOSSETTO, 2019; BISCOLA, 2019).

Os carvões ativados possuem duas diferentes classificações quanto a sua granulometria: granular e em pó. A escolha do tipo físico está relacionada onde este será aplicado como adsorvente. O tipo granular (CAG), de tamanho variando entre 0,6 a 4 mm, é geralmente empregado para remoção de compostos aromáticos, clorados, herbicidas, pesticidas, detergentes e substâncias causadoras de odor, sabor e cor. O tipo em pó (CAP), de tamanho aproximado de 44 μm , devido maiores velocidades de adsorção, são utilizados como agentes aditivos em processos de separação e concentração por indústrias farmacêuticas, químicas, alimentícia dentre outros (CAVALCANTE, 2015; OLIVEIRA, 2016).

2.3.1 Processo de Ativação

O processo de ativação se dá pela conversão do material precursor por vias térmicas com o objetivo de elevar a porosidade e conseqüentemente a área superficial do carvão ativado através de reações secundárias. Tal processo pode ocorrer de duas formas: ativação química ou física (TEIXEIRA, 2020).

Na ativação química são empregados compostos químicos oxidantes com o intuito de alterar as características do carvão, aumentando sua porosidade e área superficial através de reações que causam o rompimento da estrutura da biomassa devido a capacidade desidratante dos agentes químicos empregados. A ativação pode ser realizada simultaneamente a pirólise com a impregnação do agente ativante e temperatura entre 300-800 °C ou de maneira separada, com a pirólise do material precursor seguido de sua ativação com a adição de composto químico. Em ambos os casos, este tipo de ativação promove um maior rendimento devido elevada fixação de carbono, temperaturas de pirólise mais baixas, aumento da área superficial e adição de grupos funcionais à estrutura do carvão ativado. Entre os agentes ativantes mais utilizados estão o cloreto de zinco ($ZnCl_2$), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH). O esquema simplificado do processo de ativação química em única etapa está mostrado na Figura 3 (BRAZIL, 2022; TEIXEIRA, 2020).

Figura 3 - Esquema simplificado de ativação química em única etapa.



Fonte: OLIVEIRA (2016).

Para a ativação química, a escolha do ativante influencia diretamente na distribuição da porosidade do carvão ativado. O cloreto de zinco ($ZnCl_2$) é o ativante mais utilizado devido sua capacidade de promover maior microporosidade e área superficial elevada. No entanto, apresenta custo elevado devido a necessidade de temperaturas maiores de ativação, igual ou superior a 700 °C (CAVALCANTE, 2015; PEREIRA et al., 2008).

Segundo Zhang et al. (2021), o ácido fosfórico (H_3PO_4) promove a formação de estrutura majoritariamente mesoporosa, além de utilizar temperaturas de ativação menores que 600 °C que favorecem uma decomposição mais efetiva do material carbonáceo, sem causar um alargamento descontrolado dos poros. Por outro lado, Jawad et al. (2016) e Rahman et al.

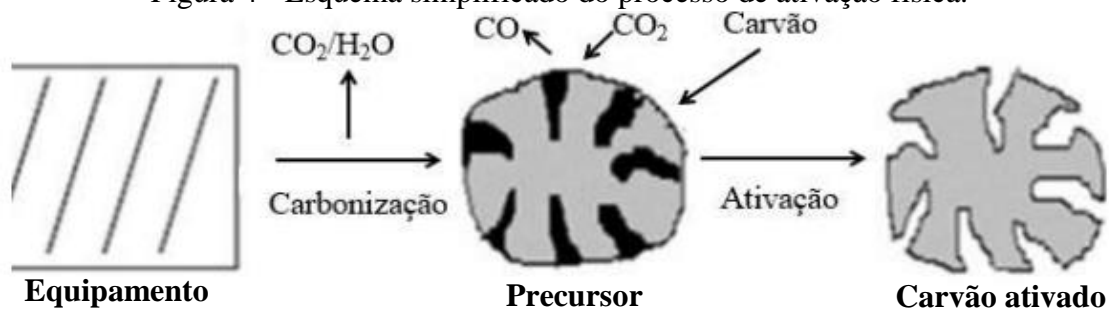
(2019), constataram que a utilização do ácido sulfúrico (H_2SO_4) favorece a formação tanto de micro como mesoporos, porém, com distribuição mais acentuada de mesoporosidade para temperaturas de ativação por volta de $600\text{ }^\circ\text{C}$.

O hidróxido de potássio (KOH), semelhante ao cloreto de zinco ($ZnCl_2$), promove uma maior formação de microporos, elevada área superficial e um maior rendimento de produção através de temperaturas menores de ativação. Porém, sua concentração é proporcional a velocidade de reação na formação dos poros, de modo que altas concentrações de KOH podem causar uma desestruturação da microporosidade formada, resultando no alargamento dos poros além de problemas de corrosão em equipamentos (OLIVEIRA, 2016).

O hidróxido de sódio (NaOH) é capaz de favorecer tanto a formação de micro como mesoporos, apresentando microporosidade maior que o ativante H_3PO_4 e menor que o KOH, portanto, sendo um intermediário na formação de poros maiores e menores, além de utilização de temperaturas menores de ativação ($< 700\text{ }^\circ\text{C}$). Para isso, diversos autores recomendam a utilização de uma proporção de 1:3 (m/m) de material precursor em relação ao agente ativante para obtenção de um melhor rendimento e maior distribuição dos poros, pois proporções menores do ativante promovem a formação de microporosidade ao passo que concentrações elevadas causam um alargamento dos poros, podendo comprometer o rendimento na produção do carvão ativado (LINARES-SOLANO et al., 2012; YAHIA et al., 2015).

Na ativação física, o carvão ativado é obtido a partir de duas etapas: pirólise do material precursor em temperatura próxima à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera inerte com o objetivo de converter toda a matéria orgânica em resíduo rico em carbono, formando uma estrutura primária pouco porosa, podendo haver bloqueio parcial dos poros por carbono desordenado. Em seguida, o material pirolisado é submetido a tratamento térmico em presença de gás oxidante em temperatura superior à $800\text{ }^\circ\text{C}$, permitindo a oxidação de átomos de carbono e consequentemente aumentando a porosidade e área superficial do carvão ativado. O esquema do processo de ativação física está mostrado na Figura 4 (BRAZIL, 2022; TEIXEIRA, 2020).

Figura 4 - Esquema simplificado do processo de ativação física.



Fonte: Adaptado de TEIXEIRA (2020).

2.4 ADSORÇÃO

A operação unitária adsorção é voltada para o estudo da habilidade de retenção em sua superfície que certos materiais apresentam, podendo dessa forma, separar componentes presentes em líquidos ou gases. O componente acumulado na superfície do material é denominado adsorbato, ao passo que o material sólido com habilidade de reter determinadas espécies químicas recebe o nome de adsorvente (NASCIMENTO et al., 2020).

Os adsorventes ideais devem apresentar características relacionadas à resistência mecânica, capacidade de recuperação de suas propriedades adsorptivas, inércia química e custo reduzido de produção. O fenômeno de adsorção depende de três fatores: a natureza do adsorvente, a qual incluem a área superficial, grupos funcionais de superfície, hidrofobicidade, tamanho dos poros e densidade. Natureza do adsorbato, relacionado a sua basicidade ou acidez, solubilidade, polaridade e tamanho. Condições operacionais, como tipo de solvente, pH e temperatura. Com isso, o fenômeno de adsorção resulta da combinação destes fatores com as forças envolvidas, podendo ser do tipo física ou química (NASCIMENTO et al., 2020; OLIVEIRA, 2016).

A interação na adsorção física do sistema adsorbato/adsorvente é fraca e associada as forças de Van der Waals, não sendo específica e de ocorrência para qualquer tipo de adsorbato/adsorvente. A adsorção química apresenta formação de ligações resultante da partilha ou troca de elétrons entre o adsorbato e a superfície do adsorvente, sendo altamente específica quanto a interação de espécies químicas com a capacidade de formar ligações na superfície do adsorvente, ao passo que o processo não é espontaneamente reversível, fazendo-se necessário aplicar pressões e temperaturas diferentes para favorecer a dessorção do sistema. As principais diferenças entre a adsorção física e química são apresentadas na Tabela 6 (NASCIMENTO et al, 2020; TEIXEIRA, 2020).

Tabela 6 - Diferenças entre a adsorção química e física.

Adsorção Física	Adsorção Química
Calor de adsorção baixo	Calor de adsorção alto
Não seletivo	Altamente seletivo e específico
Sem transferência de elétrons	Com transferência de elétrons
Formação de mono ou multicamada	Formação de somente monocamada
Adsorção não localizada	Adsorção somente nos sítios ativos
Rápida, não ativada e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível

Fonte: Adaptado de TEIXEIRA et al. (2020).

Arim (2014) estudou o efeito da secagem na adsorção do Vermelho Congo por sementes de mamão formosa (*Carica papaya* L.), determinando-se que as condições favoráveis para o processo de adsorção ocorreriam em concentração do efluente de 50 mg/L (Vermelho Congo), relação massa de biomassa (sementes de mamão secas em estufa de circulação forçada a 60 °C por 24 h) por volume de efluente de 0,01 g/mL e tempo de contato da biomassa com efluente de 30 min. Através desse conjunto de fatores, obteve-se uma eficiência de adsorção de 58%.

Branco et al. (2010) empregaram a semente de mamão formosa, um resíduo agro-industrial para ser usado como adsorvente na remoção do corante catiônico cristal violeta em solução aquosa. A capacidade de adsorção do bioissorvente foi investigada usando-se o sistema de adsorção em batelada a temperatura ambiente. Para determinar a capacidade máxima de adsorção do bioissorvente, os autores investigaram os efeitos do pH da solução, da dosagem de bioissorvente e do tempo de contato. Os resultados obtidos mostraram que a capacidade de adsorção é dependente do pH, da quantidade de bioissorvente e do tempo de contato. O melhor pH para adsorção foi encontrada sendo na faixa de pH entre 5.0 a 9.0. A cinética de adsorção foi rápida, sendo 1 h o tempo requerido para o sistema atingir a condição de equilíbrio. Para a obtenção da capacidade máxima de adsorção 0,4 g de bioissorvente foi necessário para um volume de 50 ml de solução.

2.4.1 Equilíbrio de Adsorção

Quando um adsorvente interage com um adsorbato, este migra através do meio líquido para a superfície do adsorvente até o momento em que a concentração na fase líquida permaneça inalterada. Então, diz-se que o sistema atingiu o equilíbrio, sendo possível determinar a capacidade de adsorção do material utilizado como adsorvente. As isotermas de adsorção são construídas a partir da adição de massa conhecida de adsorvente em contato com soluções de diferentes concentrações de adsorbato em temperatura constante, avaliando-se ao final de um determinado tempo a concentração final residual do soluto adsorvível (C_e) para então determinação da capacidade de adsorção do adsorvente (q), conforme Equação 1. O gráfico de q vs C_e fornece informações cruciais sobre o fenômeno da adsorção, no qual os diferentes tipos de isotermas são apresentados na Figura 5 (NASCIMENTO et al., 2020).

$$q = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Onde:

q : capacidade de adsorção (mg/g);

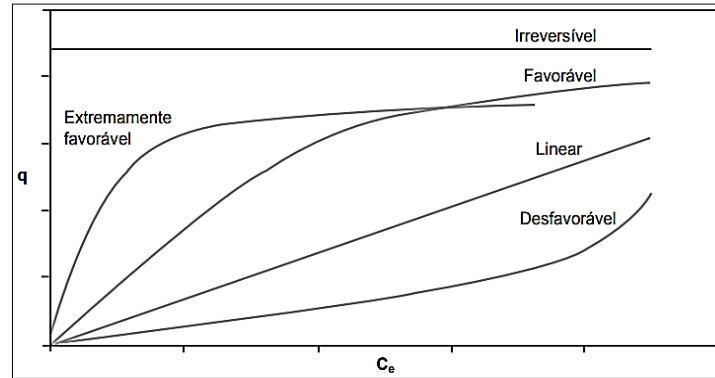
C_o : concentração inicial do adsorbato (mg/L);

C_e : concentração no equilíbrio do adsorbato (mg/L);

V : Volume da solução (L);

m : massa de adsorvente (g).

Figura 5 - Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: NASCIMENTO et al. (2020).

Na isoterma do tipo linear, a quantidade de soluto adsorvível retido por massa de adsorvente é diretamente proporcional a concentração quando se atinge o equilíbrio. Para isotermas favorável e extremamente favorável, é possível obter quantidades elevadas adsorvidas com baixas concentrações de material adsorvente, ao passo que sistemas que exibem o comportamento de isoterma desfavorável, a quantidade de adsorbato retido é baixa mesmo para concentrações elevadas de adsorvente. Em isotermas do tipo irreversível, as massas retidas independem da concentração de adsorbato em meio líquido quando em equilíbrio (NASCIMENTO et al., 2020).

2.4.1.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é considerado uma das equações mais simples e utilizadas para descrever as isotermas de adsorção. O modelo parte do pressuposto de existência de um número finito de sítios ativos e formação de monocamada, ou seja, cada molécula se liga a apenas um sítio ativo, não havendo interação com moléculas vizinhas adsorvidas de modo que os sítios possuem energia de adsorção equivalente. A equação de Langmuir pode ser usada para representar sistemas de adsorção em fase gasosa e líquida. A isoterma de Langmuir é apresentada na Equação 2 e sua forma linearizada na Equação 3, onde o gráfico de (C_e/q) em função de C_e é representado por uma reta ($y=ax+b$) com coeficiente angular $(1/q_{\max})$ e coeficiente linear $(1/q_{\max}K_L)$ (OLIVEIRA, 2016; NASCIMENTO et al., 2020).

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (3)$$

Onde:

q : massa de adsorbato por quantidade de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

q_{\max} : capacidade máxima de adsorção (mg/g);

K_L : constante de interação entre o adsorbato e adsorvente (L/mg);

C_e : concentração no equilíbrio do adsorbato (mg/L).

O modelo de Langmuir pode ser explicado por um valor adimensional denominado fator de separação ou parâmetro de equilíbrio R_L (Equação 4), relacionado à natureza do processo de adsorção, variando de 0 a 1, sendo possível caracterizar o fenômeno adsorptivo quanto às suas isotermas em desfavorável, linear, favorável e irreversível. Na Tabela 7 são apresentados os valores de R_L para cada tipo de isoterma no processo de adsorção (RANGABHASHIYAM E BALASUBRAMANIAN, 2019).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L q_{\max}} \quad (4)$$

Em que:

R_L : fator de separação ou parâmetro de equilíbrio;

K_L : constante de interação entre o adsorbato e adsorvente (L/mg);

q_{\max} : capacidade máxima de adsorção (mg/g).

Tabela 7 - Relação do parâmetro de equilíbrio e tipo de isoterma.

Parâmetro de Equilíbrio (R_L)	Tipo de Isoterma
$R_L=0$	Irreversível
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L=1$	Linear
$R_L > 1$	Desfavorável

Fonte: Adaptado de RANGABHASHIYAM E BALASUBRAMANIAN (2019).

Branco et al. (2010) estudaram sementes de mamão para a adsorção do corante cristal violeta. Para a obtenção da capacidade máxima de adsorção 0,4 g de bioissorvente foi necessário para um volume de 50 ml de solução. Baseado na isoterma de Langmuir, os autores determinaram que a capacidade máxima de adsorção de foi de 31,11 mg/g de bioissorvente e puderam concluir que a semente de mamão formosa pode ser usada como adsorvente alternativo e barato para a remoção do corante cristal violeta de solução aquosa.

2.4.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich se aplica para fenômenos de adsorção multicamada, sistemas não-ideais e superfícies com sítios energeticamente diferentes. Com isso, o modelo pressupõe o adsorvente como heterogêneo para então aplicar uma distribuição exponencial nos sítios ativos, os quais não possuem mesma energia adsortiva, como considerado no modelo de Langmuir. A Equação 5 é a representação da isoterma de Freundlich e a Equação 6 sua forma linearizada, cujo gráfico de $\ln q$ em função de $\ln C_e$ é uma reta com coeficiente angular $(1/n)$ e coeficiente linear $(\ln K_F)$ (OLIVEIRA, 2016; NASCIMENTO et al., 2020).

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$\ln q = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (6)$$

Em que:

q : massa de adsorbato por quantidade de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

C_e : concentração no equilíbrio do adsorbato (mg/L);

$1/n$: constante relacionada a heterogeneidade da superfície;

K_F : constante adsortiva de Freundlich.

O expoente $1/n$ está relacionado ao comportamento da isoterma no processo de adsorção, de modo que o intervalo $0,1 < 1/n < 1$ representa comportamento favorável de adsorção, ao passo que $1/n$ igual a 1 é indicativo de adsorção linear, na qual as energias para todos os sítios ativos são idênticas. O comportamento desfavorável é observado para valores de $1/n$ maiores que a unidade, o que indica forte atração intermolecular entre o adsorvente e o solvente a qual contém o adsorbato (OLIVEIRA, 2016; NASCIMENTO et al., 2020).

2.4.1.3 Isotermas de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A teoria de Brunauer, Emmett, Teller (BET) é uma extensão dos mecanismos de adsorção propostos no modelo de Langmuir, pressupondo a formação de multicamadas independentes, homogeneidade do sólido, forças de interação similares a de Van Der Waals e equilíbrio sempre atingido para cada camada formada. Com isso, o modelo permite determinar a área superficial, distribuição e tamanho dos poros de materiais adsorventes através da obtenção de isotermas por adsorção com nitrogênio em diferentes valores de pressão, expressa em termos de pressão relativa, com o objetivo de determinar a quantidade de gás adsorvido. A Equação 7 representa o modelo de BET, sendo sua forma linearizada mostrada na Equação 8 (NASCIMENTO et al., 2020; OLIVEIRA, 2016).

$$V_g = \frac{V_m C' P}{(P_o - P)[1 + (C' - 1)(P/P_o)]} \quad (7)$$

$$\frac{P}{V_g(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C'} + \frac{C' - 1}{V_m C'} \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad (8)$$

Em que:

V_g : volume de gás adsorvido (cm^3);

P : pressão do gás (mmHg);

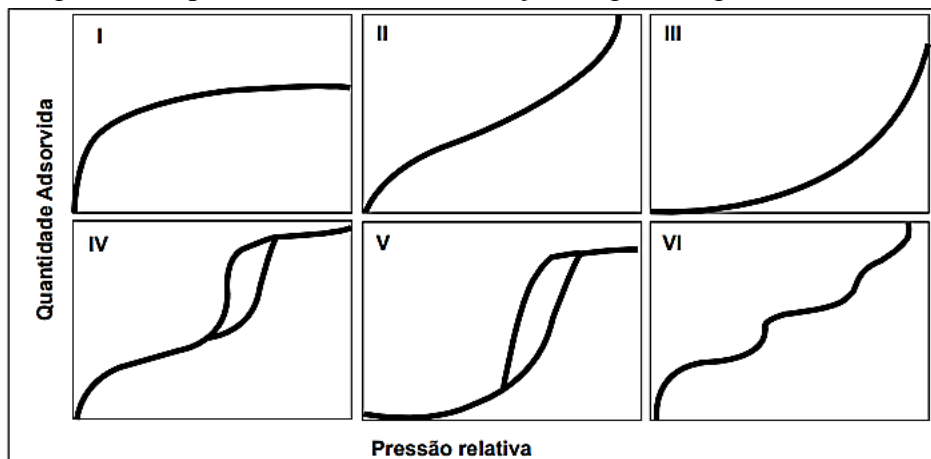
P_o : pressão de saturação do adsorbato (mmHg);

V_m : volume de gás adsorvido na formação da monocamada (cm^3);

C' : constante adimensional de BET.

Para a adsorção de gases, as isotermas são classificadas em 6 tipos que permitem descrever as características do material adsorvente e sua interação com a espécie adsorvida. Na Figura 6 são mostrados os diferentes tipos de isotermas segundo IUPAC:

Figura 6 - Tipos de isotermas na adsorção de gases segundo a IUPAC.



Fonte: IUPAC (1985).

As isotermas do tipo I e IV são características para adsorventes com micro e mesoporosidade, respectivamente; tipo II para materiais não porosos; tipos III e V para sistemas com pouca interação entre adsorvente-adsorbato e tipo VI para materiais não porosos com superfície praticamente uniforme (NASCIMENTO et al., 2020).

2.5 PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento fatorial permite a avaliação simultânea de um determinado efeito frente a um número específico de variáveis através de experimento laboratoriais definidos e reduzidos. Para isso, algumas definições são importantes: (ANJOS, 2004; CUNICO et al., 2008)

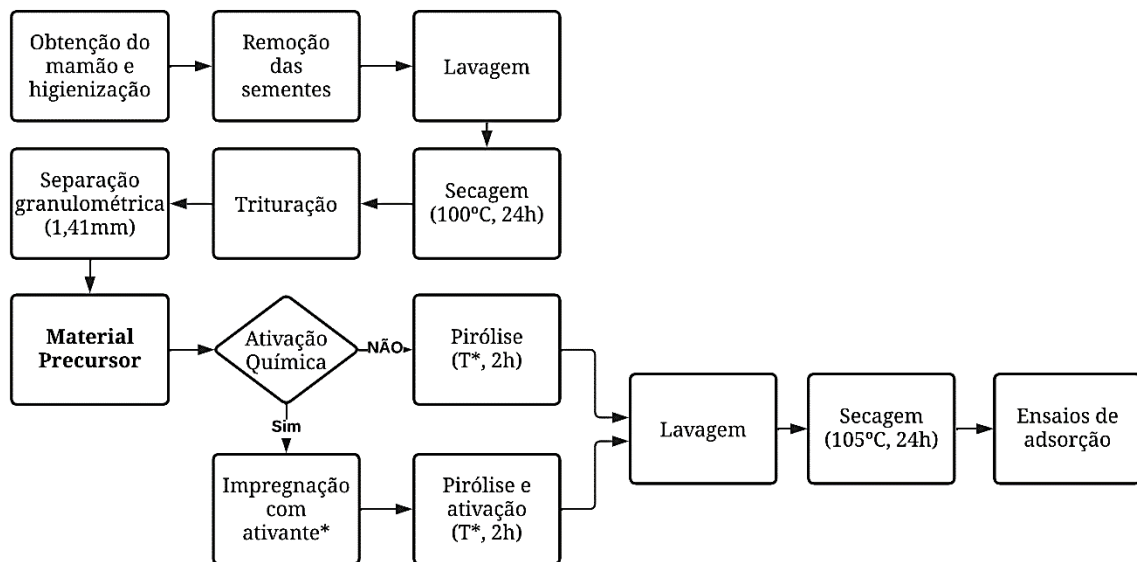
- **Fator:** variável ou causa de variação do sistema em estudo;
- **Nível:** condição de operação do fator, geralmente identificado por (-) para o nível mais baixo e (+) para o nível mais alto;
- **Efeito:** relacionado a mudança na resposta pela modificação dos níveis;
- **Efeito principal:** efeito isolado de cada fator observado no experimento;
- **Efeito de interação:** comportamento de cada fator frente a interação de níveis de diferentes fatores.

A representação comum de um planejamento fatorial obedece a forma B^k , onde k está associado ao número de fatores e B à quantidade de níveis. Segundo Cunico et al. (2008), o planejamento fatorial mais simples é onde cada fator k está presente em apenas dois níveis (2^k). Dessa forma, os experimentos fatoriais consideram permutas entre dois ou mais fatores. Anjos (2004), cita como exemplo para melhor compreensão a temperatura de cozimento como um fator e o tipo de embalagem como outro fator. Dessa forma, cada fator poderia estar associado a níveis distintos, ou seja, diferentes valores de temperatura e diferentes tipos de embalagem.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O preparo do material precursor, produção do carvão ativado e ensaios de adsorção foram realizados no laboratório C34 na Escola Superior de Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas (EST-UEA). O procedimento se deu segundo o fluxograma na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma de produção de carvão ativado e não ativado.



*: tempo de impregnação e temperaturas de pirólise definidas no planejamento fatorial 2³, item 3.2

Fonte: PRÓPRIA.

3.1 OBTENÇÃO DAS SEMENTES, SECAGEM E MOAGEM

Os frutos de mamão papaia foram obtidos em supermercados e mercados locais, sendo higienizados com água corrente e cortados ao meio com auxílio de faca, de forma manual, para remoção de suas sementes. As sementes foram lavadas com água corrente e secas em estufa modelo Medicate MD 1.3 à temperatura de 105 °C por um período de 24 h. Após a secagem, as sementes foram maceradas em almofariz com pistilo e peneiradas para uma granulometria de 1 mm até 1,41 mm. O material precursor obtido foi utilizado na etapa de impregnação do ativante e pirólise para obtenção do carvão ativado.

3.2 PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Para a impregnação do material precursor obtido no item 3.1 foi utilizada solução de hidróxido de sódio a 30 % (m/v), segundo metodologia modificada de Brandão et al. (2020), onde a proporção de solução ativante foi de 10 mL para cada grama de material precursor.

A etapa de pirólise foi realizada em cadinhos de porcelana previamente calcinados em mufla modelo Quimis Q318M24 à 600 °C por 30 minutos e resfriados em dessecador. O tempo de queima do material precursor impregnado com o agente ativante foi de 1 h.

O tempo de impregnação e temperatura de pirólise obedeceram ao planejamento fatorial com dois fatores e dois níveis (2²) apresentado na Tabela 8 e com valores codificados na Tabela 9 com triplicata no ponto central, tendo como resposta o rendimento na produção do carvão ativado e taxa de remoção do corante azul de metileno (item 3.3.2). Após a pirólise, o carvão ativado obtido foi neutralizado com solução de ácido clorídrico 3 M, lavado, verificado o pH neutro através de fita indicadora de pH e seco em estufa à 105 °C por 24 h.

Tabela 8 - Fatores e níveis do planejamento fatorial 2².

Variável	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
Tempo de impregnação (h)	1	2	3
Temperatura de pirólise (°C)	400	500	600

Fonte: PRÓPRIA.

Tabela 9 - Matriz codificada do planejamento fatorial 2².

Tempo de impregnação	Temperatura de pirólise
-1	-1
-1	+1
+1	-1
+1	+1
0	0
0	0
0	0

Fonte: PRÓPRIA.

O rendimento na produção do carvão ativado (R_d) foi calculado segundo a Equação 9.

$$R_d(\%) = \frac{\text{massa final de carvão ativado}}{\text{massa inicial de material precursor}} \times 100 \quad (9)$$

Com o objetivo de comparação, foram preparados, em triplicata, carvões sem ativação nas mesmas temperaturas de pirólise apresentadas no planejamento fatorial 2² com um ponto central em triplicata.

3.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Com a finalidade de avaliar a aplicabilidade dos carvões ativados produzidos neste trabalho foram realizados testes de adsorção com o corante azul de metileno, o qual é comumente utilizado como composto modelo em estudos de adsorção. Para tanto, foram realizados testes de equilíbrio de adsorção, e empregados os modelos de isoterms de Langmuir e Freundlich para avaliação do processo de adsorção.

3.3.1 Curva Analítica de Azul de Metileno (AM)

Para a determinação das concentrações residuais do corante azul de metileno, foi preparado uma curva analítica com concentrações entre 0-25 mg/L a partir de solução-estoque de azul de metileno à 100 mg/L. O comprimento de leitura em espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 foi de 665 nm.

3.3.2 Taxa de Remoção

A taxa de remoção de azul de metileno (TRAM) foi determinada segundo metodologia adaptada de França (2019) e Moriya, Silva e Braga (2021) para os carvões ativado e não ativado obtidos no item 3.2, e carvão ativado comercial do tipo granular da marca Dinâmica com granulometria de 1 – 4 mm para fins de comparação. Para isso, 10 mg da amostra foi posta em contato com 10 mL de solução de azul de metileno em concentração de 50 mg/L sob agitação magnética a 180 rpm por um período de 24 h, no escuro, no qual a vidraria contendo a amostra e solução foi envolta em papel alumínio para evitar a fotodegradação do corante azul de metileno. Decorridas as 24 h, o conteúdo foi filtrado e a solução remanescente foi lida em espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 com comprimento de onda à 665 nm. A concentração final ou no equilíbrio do corante na solução remanescente foi determinada por interpolação na curva analítica e a taxa de remoção pela Equação 10.

$$\text{TRAM (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (10)$$

Em que:

TRAM (%): taxa de remoção do corante azul de metileno;

C_o: concentração inicial do adsorbato (mg/L);

C_e: concentração no equilíbrio do adsorbato (mg/L).

3.3.3 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram construídas a partir de metodologia adaptada de Brandão et al. (2020) e Moriya, Silva e Braga (2021), com soluções de azul de metileno nas concentrações de 5, 10, 25, 50, 75 e 100 mg/L. Para tanto, 25 mL de cada solução foi posta em contato com 0,1 g de carvão ativado de melhor taxa de adsorção, produzido no item 3.2, seguido de agitação a 180 rpm por 2 h à 25 °C. Após as 2h, o conteúdo foi filtrado e a concentração em equilíbrio foi determinada pela leitura de absorbância em espectrofotômetro à 665 nm seguido de interpolação em curva analítica. A quantidade do corante adsorvida no equilíbrio (q_e) foi determinada pela Equação 11. Os valores de concentração no equilíbrio (C_e) e quantidade adsorvida (q_e) foram ajustados aos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich, conforme Equações 12 e 13, respectivamente.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e).V}{m} \quad (11)$$

Onde:

q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio de azul de metileno (mg/g);

C_o : concentração inicial do adsorbato (mg/L);

C_e : concentração no equilíbrio do adsorbato (mg/L);

m : massa de adsorvente (g).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (12)$$

Em que:

q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio de azul de metileno (mg/g);

q_{\max} : capacidade máxima de adsorção (mg/g);

K_L : constante de interação entre o adsorbato e adsorvente (L/mg);

C_e : concentração no equilíbrio do adsorbato (mg/L).

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (13)$$

Em que:

q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio de azul de metileno (mg/g);

C_e : concentração no equilíbrio do adsorbato (mg/L);

$1/n$: constante relacionada a heterogeneidade da superfície;

K_F : constante adsortiva de Freundlich.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As sementes de mamão foram preparadas como material precursor para a produção de carvão ativado pela secagem em estufa à 105 °C por um período de 24 h, sendo maceradas para granulometria de 1 à 1,41 mm. Na Figura 8 são mostrados a semente após secagem (A) e separação granulométrica (B).

Figura 8 - Semente de mamão após secagem (A) e em granulometria de 1 à 1,41 mm (B).

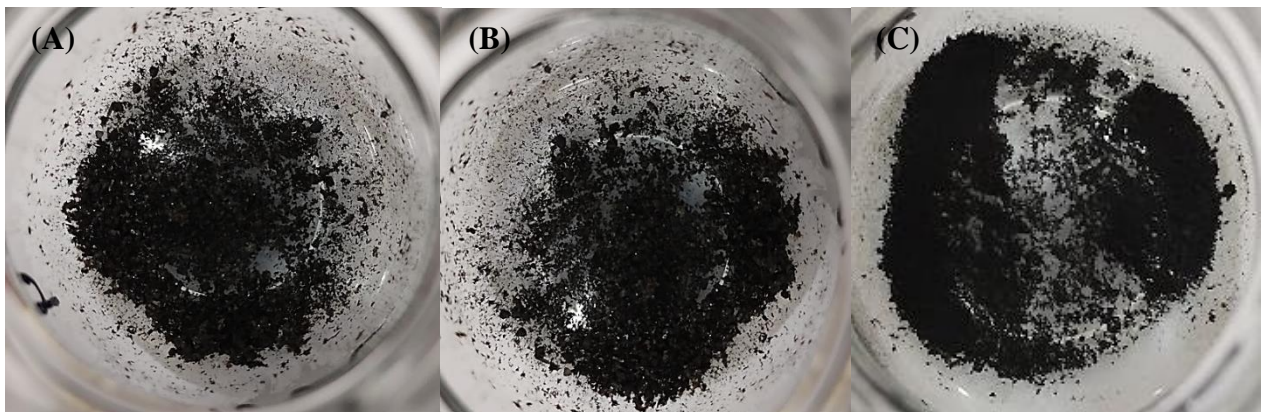


Fonte: PRÓPRIA.

4.1 PRODUÇÃO E RENDIMENTOS DO CARVÃO ATIVADO E NÃO ATIVADO

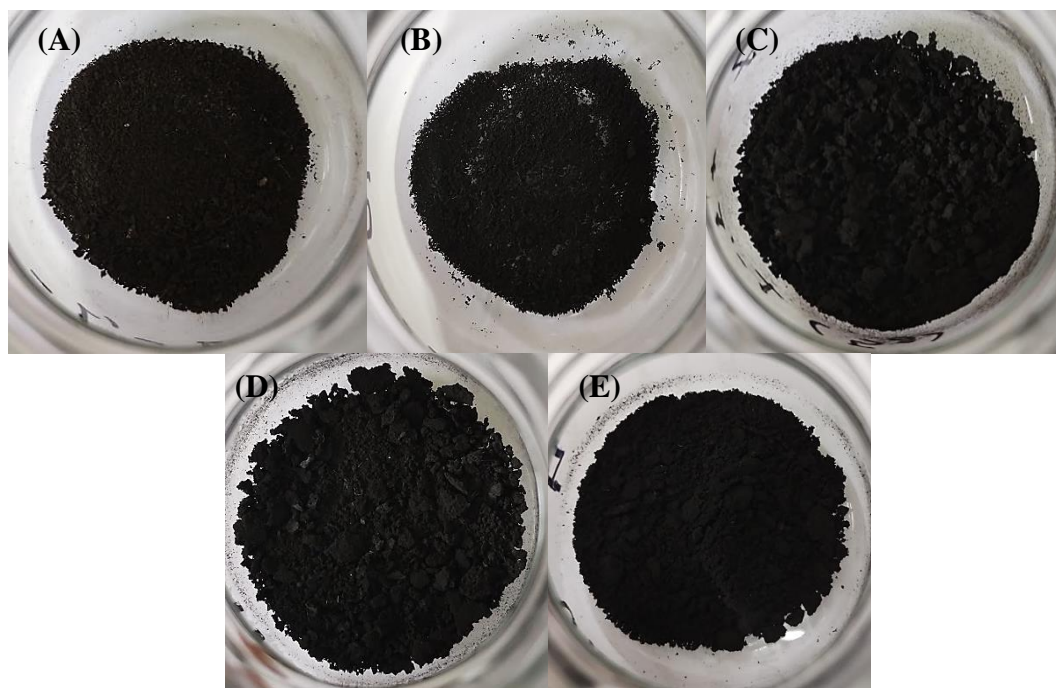
Os carvões ativados e não ativados foram preparados segundo planejamento fatorial apresentado no item 3.1. Na Figura 9 são mostrados os carvões não ativados obtidos nas mesmas temperaturas de pirólise utilizadas no planejamento fatorial e na Figura 10 os carvões ativados quimicamente com hidróxido de sódio em diferentes tempos de impregnação e temperaturas de pirólise.

Figura 9 - Carvões não ativados obtidos à 400 °C (A), 500 °C (B) e 600 °C (C).



Fonte: PRÓPRIA.

Figura 10 - Carvões ativados obtidos: (A) 1 h e 400 °C; (B) 1 h e 600 °C; (C) 3 h e 400°C; (D) 3 h e 600 °C; (E) 2h e 500 °C.



Fonte: PRÓPRIA.

As massas e rendimentos na produção dos carvões ativados quimicamente são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Massas e rendimentos na produção dos carvões ativados quimicamente com NaOH 30% (m/v).

Planejamento Fatorial	Tempo de impregnação (h)	Temperatura de pirólise (°C)	Massas		Rendimento (%)
			Material Precursor (g)	Carvão Ativado Seco (g)	
(-1 -1)	1	400	2,0010	0,9750	48,7256
(-1 +1)	1	600	2,0015	0,6449	32,2208
(+1 -1)	3	400	2,0000	0,9984	49,9200
(+1 +1)	3	600	2,0061	0,8556	42,6475
(0 0)	2	500	2,0064	0,7835	39,0500
(0 0)	2	500	2,0155	0,7826	38,8291
(0 0)	2	500	2,0172	0,7966	39,4904

Fonte: PRÓPRIA.

Para o estudo da influência das variáveis tempo de impregnação (TI) e temperatura de pirólise (TP), utilizou-se o software Statistica 12.0 para avaliação dos efeitos individuais e combinados dos fatores frente ao rendimento na produção do carvão ativado à nível de confiança de 95%, os quais são mostrados na Tabela 11.

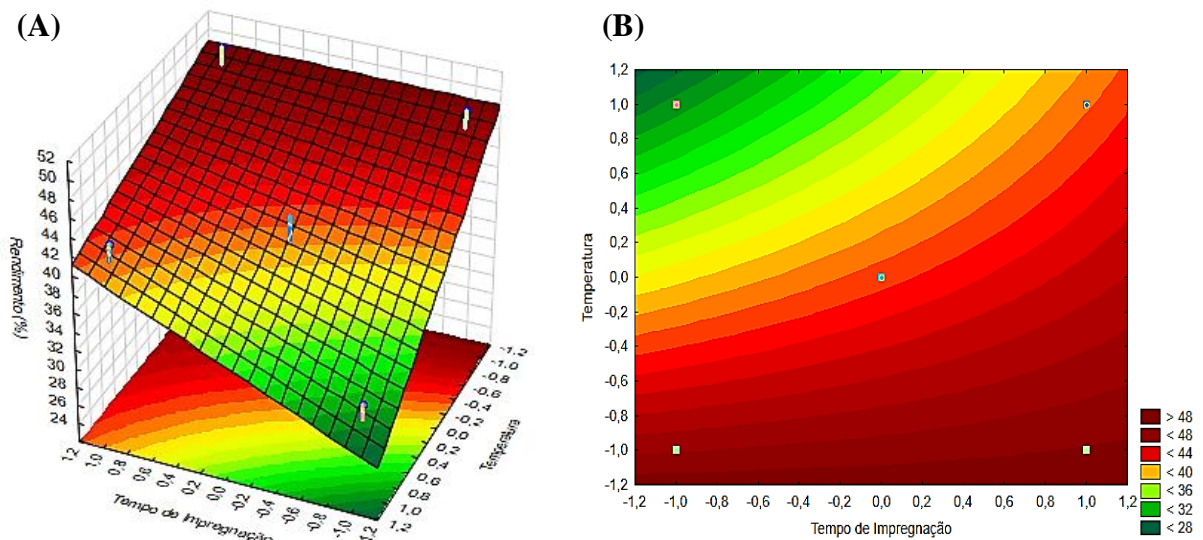
Tabela 11 - Efeitos estimados para o rendimento na produção do carvão ativado.

Fator	Efeitos	Teste t student	p-valor	Limite de confiança inferior (95%)	Limite de confiança superior (95%)
Média Global	41,5547	34,0545	0,0001	37,6714	45,4381
TI	5,8105	1,7997	0,1697	-4,4638	16,0849
TP	-11,8886	-3,6824	0,0346	-22,1630	-1,6142
TI x TP	4,6161	1,4298	0,2481	-5,6582	14,8905

Fonte: PRÓPRIA.

Na Tabela 11, observa-se que o único valor com p menor que 0,05 foi a temperatura de pirólise (TP), indicando que apenas este fator é significativo para o rendimento na produção do carvão ativado à nível de confiança de 95%, tendo um efeito negativo sobre este, ou seja, o aumento da temperatura de pirólise provoca uma diminuição na massa final de carvão ativado, consequentemente, afetando negativamente seu rendimento de produção. O fator tempo de impregnação (TI) e a interação deste com a temperatura de pirólise (TP) apresentaram efeitos positivos, indicando que seus aumentos são acompanhados por relação direta ao rendimento de produção do carvão ativado, porém, os efeitos destes fatores não foram significativos, estatisticamente, uma vez que p-valor é maior que 0,05. A otimização dos fatores sobre o rendimento pode ser observado através de sua superfície de resposta e gráfico de contornos, mostrados na Figura 11.

Figura 11 - Superfície de resposta (A) e gráfico de contornos (B) para os efeitos do tempo de impregnação e temperatura de pirólise sobre o rendimento na produção do carvão ativado.



Fonte: PRÓPRIA.

Na Figura 11, observa-se que as condições operacionais são maximizadas para o carvão ativado produzido correspondente ao ensaio codificado (-1 +1) com rendimento de 49,92%, tendo um tempo de impregnação com o agente ativante de 3 h com queima em temperatura de pirólise à 400 °C. Assim como o apresentado na Tabela 11, o efeito negativo da temperatura de pirólise é visualizado através do gradiente no sentido de crescimento da cor verde para vermelho mais intenso, indicando que o rendimento na produção do carvão ativado é afetado negativamente pelo aumento da temperatura de pirólise. O mesmo comportamento foi observado para os carvões não ativados produzidos em triplicata nas mesmas temperaturas utilizadas no planejamento fatorial, como mostrado na Tabela 12.

Tabela 12 - Massas e rendimentos na produção dos carvões não ativados.

Temperatura de pirólise (°C)	Massas (g)		Rendimento (%)
	Material Precursor (± 0,0001 g)	Carvão Não Ativado Seco (g)	
400	2,0023	0,3049 ± 0,0015	15,22 ± 0,07
500	2,0089	0,2467 ± 0,0045	12,28 ± 0,05
600	2,0008	0,2378 ± 0,0011	11,88 ± 0,05

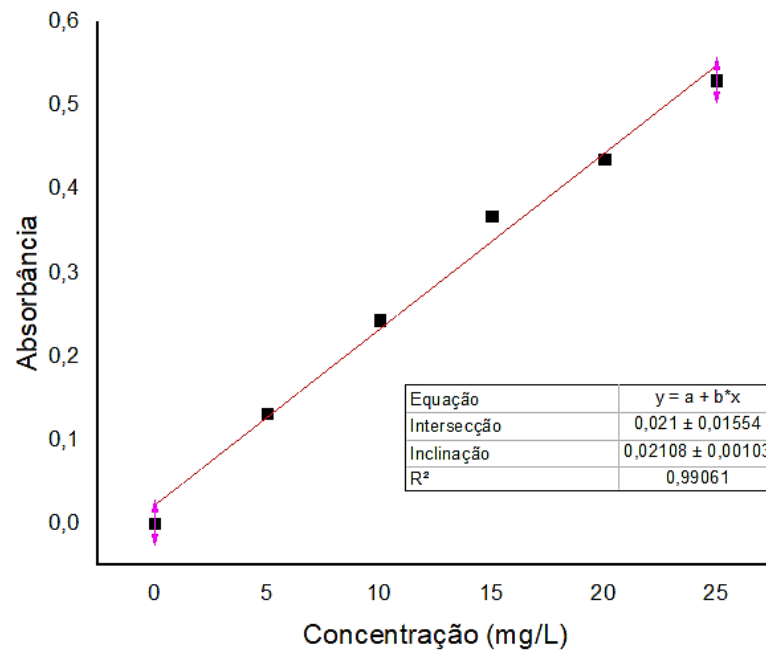
Fonte: PRÓPRIA.

Segundo Oliveira (2008), a diminuição no rendimento de produção de um carvão ativado ou não ativado pelo aumento da temperatura está relacionado a maiores taxas de conversão em compostos voláteis devido altos valores de aquecimento que favorecem reações secundárias de termo-degradação. Isto é, sob altas temperaturas, compostos de degradação térmica recém-formados, quando permanecem no sistema, sofrem novas reações de decomposição, majoritariamente em produtos gasosos, que por sua vez escapam da biomassa, reduzindo o rendimento final no processo de produção do carvão ativado ou não ativado. A termo-decomposição de biomassas, segundo Schuster (2021), está associada principalmente a degradação térmica da lignina e de produtos sólidos da hemicelulose e celulose, que sob altas temperaturas são convertidas em gases não condensáveis.

4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para a avaliação das propriedades de adsorção dos carvões ativados e não ativados produzidos assim como carvão ativado comercial do tipo granular, elaborou-se uma curva analítica do corante azul de metileno (AM) para determinação de concentrações de 0 à 25 mg/L do corante, utilizando o software Origin 2019b. A curva de calibração de AM é mostrada na Figura 12.

Figura 12 - Curva analítica do corante azul de metileno (AM).



Fonte: PRÓPRIA.

O coeficiente de determinação R^2 é uma medida descritiva de ajuste dos dados observados ao modelo de regressão aplicado no estudo de correção estatística entre as variáveis e suas respostas, podendo variar de 0 à 1. Quanto mais próximo de 1, melhor será o ajuste do modelo aplicado às respostas observadas, indicando que toda variação em torno da média pode ser explicada pelo modelo de regressão proposto (BARROS NETO et al., 2001).

A regressão linear dos valores de concentração de AM e absorbância apresentou coeficiente de determinação R^2 maior que 0,98, indicando que o modelo linear apresenta ótimo ajuste aos dados. O modelo da reta de regressão é mostrado na Equação 14.

$$\text{Abs} = 0,02108 \cdot C + 0,021 \quad (14)$$

Onde:

Abs: Absorbância da solução de azul de metileno;

C: Concentração da solução de azul de metileno (mg/L).

4.2.1 Taxa de Remoção

Para a determinação da Taxa de Remoção (TRAM), através da Equação 10, os dados de concentração no equilíbrio (C_e) foram obtidos pela interpolação dos valores de absorbância das amostras analisadas na Equação 14. Na Tabela 13, são mostrados as taxas de remoção do corante azul de metileno na concentração de 50 mg/L para os carvões ativados e não ativados obtidos no item 3.2 em diferentes tempos de impregnação (TI) e temperatura de pirólise (TP) assim quanto carvão comercial para fins de comparação.

Tabela 13 - Concentrações no equilíbrio e taxas de remoção dos carvões ativados, não ativados e comercial.

Planejamento Fatorial	TI (h)	TP (°C)	Amostra (±0,0001 g)	Absorbância (±0,001)	Ce (mg/L)	TRAM (%)
(-1 -1)	1	400	0,0104	0,216	9,25 ± 0,05	81,50 ± 0,09
(-1 +1)	1	600	0,0103	0,361	16,13 ± 0,05	67,74 ± 0,09
(+1 -1)	3	400	0,0104	0,150	6,14 ± 0,03	87,73 ± 0,05
(+1 +1)	3	600	0,0103	0,080	2,81 ± 0,03	94,37 ± 0,05
(0 0)	2	500	0,0105	0,420	19,47 ± 0,03	61,07 ± 0,05
(0 0)	2	500	0,0106	0,430	19,42 ± 0,03	61,16 ± 0,05
(0 0)	2	500	0,0106	0,430	19,39 ± 0,03	61,23 ± 0,05
Sem ativação	-	400	0,1050	0,106	40,48 ± 0,27	19,04 ± 0,55
Sem Ativação	-	500	0,0104	0,111	42,69 ± 0,47	14,61 ± 0,95
Sem Ativação	-	600	0,0103	0,112	43,16 ± 0,47	13,66 ± 0,95
Comercial	-	-	0,0109	0,023	1,11 ± 0,27	97,79 ± 0,55

Fonte: PRÓPRIA.

A influência das variáveis tempo de impregnação (TI) e temperatura de pirólise (TP) sobre a taxa de remoção do corante azul de metileno foram avaliadas no software Statistica 12.0 à nível de confiança de 95%, os quais são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 - Efeitos estimados para a taxa de remoção do corante azul de metileno pelos carvões ativados.

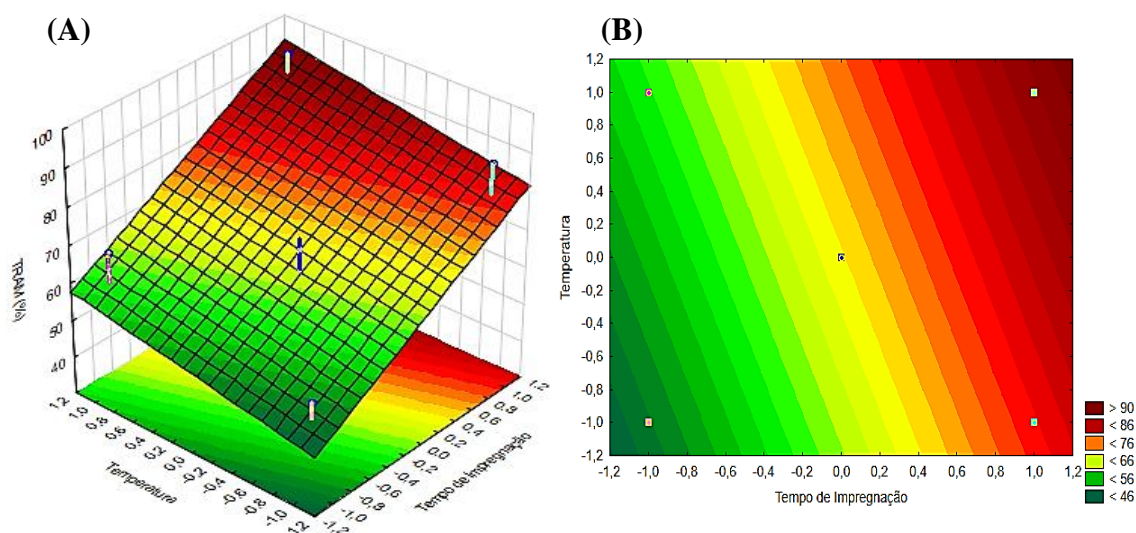
Fator	Efeitos	Teste t student	p-valor	Limite de confiança inferior (95%)	Limite de confiança superior (95%)
Média Global	69,6759	18,6103	0,0001	59,2811	80,0707
TI	29,9640	3,0249	0,0389	2,4619	57,4660
TP	9,9766	1,0071	0,3708	-17,5254	37,4787
TI x TP	-3,3352	-0,2958	0,7866	-39,2161	32,5456

Fonte: PRÓPRIA.

Para a taxa de remoção, o único fator com efeito cujo p-valor < 0,05 é o tempo de impregnação do agente ativante (TI), apresentando efeito positivo sobre a taxa de remoção do corante azul de metileno, ou seja, maiores tempos de contato entre o ativante e o material precursor favorecem maiores capacidades de adsorção do corante. A temperatura de pirólise apresentou efeito positivo, ao passo que a combinação desta com o fator tempo de impregnação

exibiu efeito negativo sobre a taxa de remoção, porém, ambos com efeitos não significativos estatisticamente. As condições que maximizam a taxa de remoção do azul de metileno são observados na superfície de resposta e gráfico de contornos, mostrados na Figura 13.

Figura 13 - Superfície de resposta (A) e gráfico de contornos (B) para os efeitos do tempo de impregnação e temperatura de pirólise sobre a taxa de remoção de azul de metileno.



Fonte: PRÓPRIA.

Através da superfície de resposta e gráfico de contornos dos efeitos do tempo de impregnação e temperaturas de pirólise, observa-se que as condições ótimas para a taxa de remoção ocorrem no sentido dos maiores valores de tempo de impregnação e temperatura de pirólise, correspondente ao gradiente de verde para vermelho mais intenso, sendo o ponto máximo de taxa de adsorção obtido para o ensaio codificado (+1 +1), com tempo de contato de 3 h com o agente ativante e queima à 600 °C, o qual apresentou uma taxa de remoção do corante igual a $(94,37 \pm 0,05)\%$, o que se considera um percentual de remoção significativo, uma vez que para as mesmas condições operacionais no qual os experimentos foram conduzidos, foi obtido uma taxa de remoção de $(97,79 \pm 0,55)\%$ do corante azul de metileno empregando carvão ativado comercial do tipo granular, demonstrando efetividade do carvão ativado produzido na remoção do corante.

O efeito positivo do tempo de impregnação sobre a taxa de remoção do azul de metileno é uma consequência principalmente do agente ativante escolhido. Segundo Linares-Solano et al. (2012), o hidróxido de sódio (NaOH) é um agente ativante capaz tanto de favorecer a formação de microporos como mesoporos de acordo com a proporção utilizada junto ao material precursor, sendo possível obter rendimentos de produção próximos ou superiores à 40% dependendo do tempo de queima. Isso porque, segundo Dutra (2021) e Gao et al. (2015), um dos fatores que influenciam no desenvolvimento da porosidade em um material carbonáceo

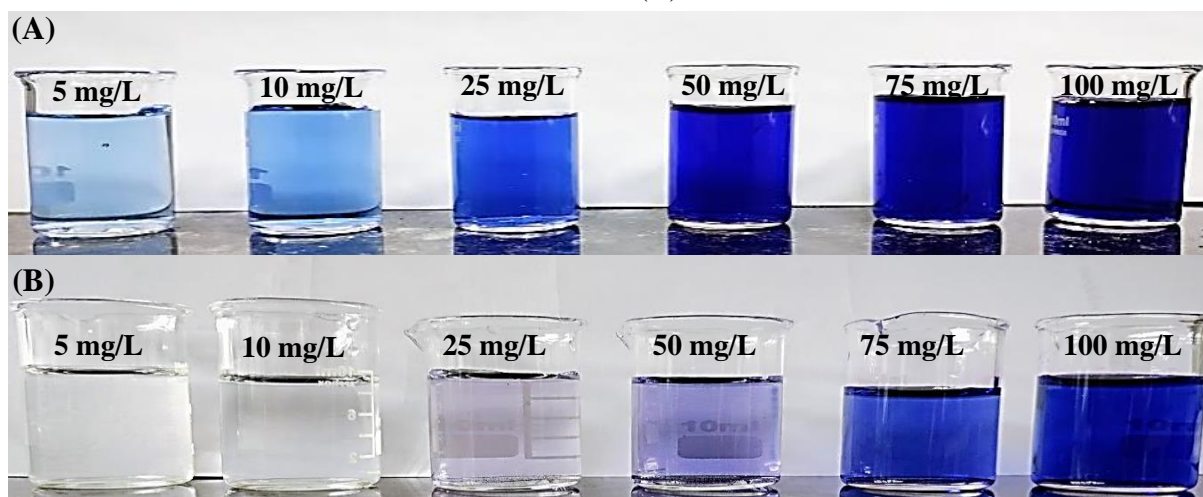
é o potencial de despolimerização e desidratação do ativante escolhido aliado a temperatura e tempo de queima, os quais se forem muito elevados podem causar carbonização completa do material e desordenamento da estrutura porosa do carvão, causando um alargamento descontrolado dos poros, afetando um futuro processo de adsorção.

Dessa forma, o hidróxido de sódio na proporção de 30% (m/v) aplicado no processo de ativação para uma razão de 10 mL para cada g do material precursor, o que se traduz em proporção de 3 g do ativante para cada g de semente de mamão, foi capaz de produzir carvão ativado altamente mesoporoso que pode ser verificado pelas altas taxas de adsorção do corante azul de metileno, o qual é um indicativo da mesoporosidade de um material devido a seção transversal da molécula, de aproximadamente 0,8 nm, a qual requer uma abertura de poro maiores que 2 nm para ser adsorvida e portanto, obedecendo a classificação de mesoporosidade da IUPAC ($2 \text{ nm} < dp < 50 \text{ nm}$).

4.2.2 Isotermas de Adsorção

Através do uso do corante azul de metileno é possível determinar a eficiência de um adsorvente assim como suas propriedades adsorptivas e modelos de ajuste. O carvão ativado que apresentou melhor taxa de adsorção, obtido com tempo de contato de 3 h com o agente ativante e queima à 600 °C, foi utilizado para avaliar as isotermas obtidas quanto à adequação aos modelos de Langmuir e Freundlich, em temperatura de 25 °C conforme metodologia no item 3.3.3. A Figura 14 mostra as soluções em diferentes concentrações de azul de metileno antes e após a adsorção pelo carvão ativado e na Tabela 15 são mostrados os valores de massas, concentrações iniciais (C_0), no equilíbrio (C_e) e quantidades adsorvidas no equilíbrio (q_e).

Figura 14 - Soluções de azul de metileno antes da adsorção (A) e após a adsorção pelo carvão ativado (B).



Fonte: PRÓPRIA.

Tabela 15 - Dados de adsorção do corante azul de metileno pelo carvão ativado.

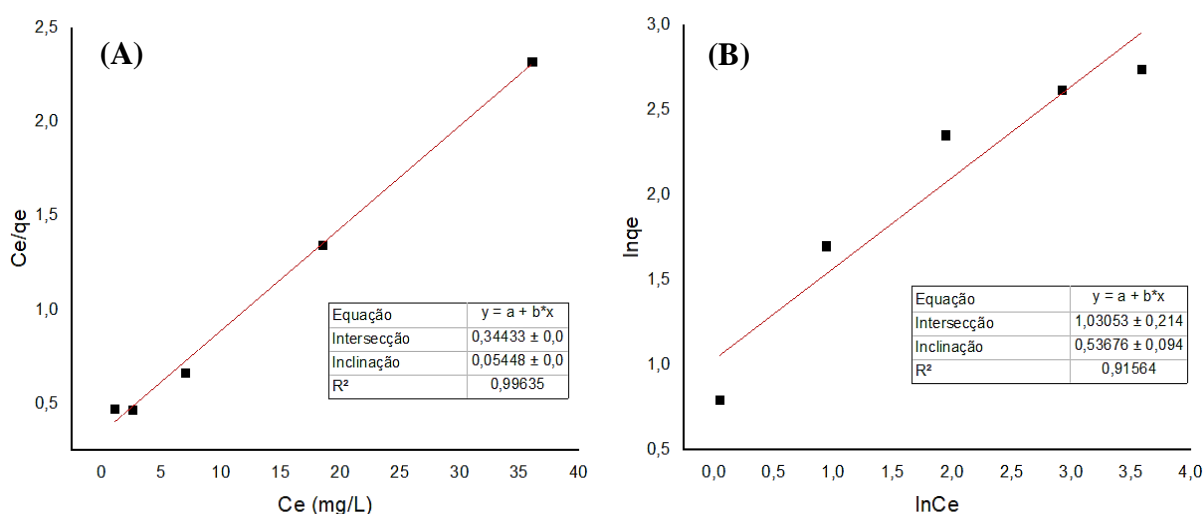
Co (mg/L)	Amostra (g)	Absorbância	Ce (mg/L)	qe (mg/g)
5	0,1025	0,033	0,569	1,081
10	0,1011	0,043	1,044	2,215
25	0,1024	0,075	2,562	5,478
50	0,1022	0,168	6,973	10,525
75	0,1029	0,410	18,454	13,738
100	0,1030	0,097*	36,053	15,521

*fator de diluição 1:10.

Fonte: PRÓPRIA.

Os dados obtidos de concentrações no equilíbrio (C_e) e quantidades adsorvidas do corante azul de metileno apresentados na Tabela 15 foram ajustados para os modelos linearizados de Langmuir e Freundlich através da Equação 12 e Equação 13, respectivamente, sendo as isotermas linearizadas mostradas na Figura 15.

Figura 15 - Isotermas linearizadas de Langmuir (A) e Freundlich (B).



Fonte: PRÓPRIA.

Através dos coeficientes de determinação R^2 de ambos os modelos, observa-se que o fenômeno de adsorção do azul de metileno pelo carvão ativado quimicamente com hidróxido de sódio produzido a partir das sementes de mamão é explicado pelo modelo de Langmuir, cujo R^2 foi de 0,99, indicando excelente ajuste ao modelo linearizado da isoterma. Assim, segundo Melani et al. (2021), o melhor ajuste ao modelo de Langmuir indica uma homogeneidade na superfície, de modo que o processo de adsorção promove a formação de uma monocamada, com cada sítio ativo acomodando uma unidade adsorvida.

Os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich foram obtidos através de comparação dos coeficientes de intersecção e inclinação com suas respectivas equações linearizadas, apresentadas na Equação 12 e Equação 13 no item 3.3.3. Na Tabela 16 são mostrados os parâmetros de ambos os modelos.

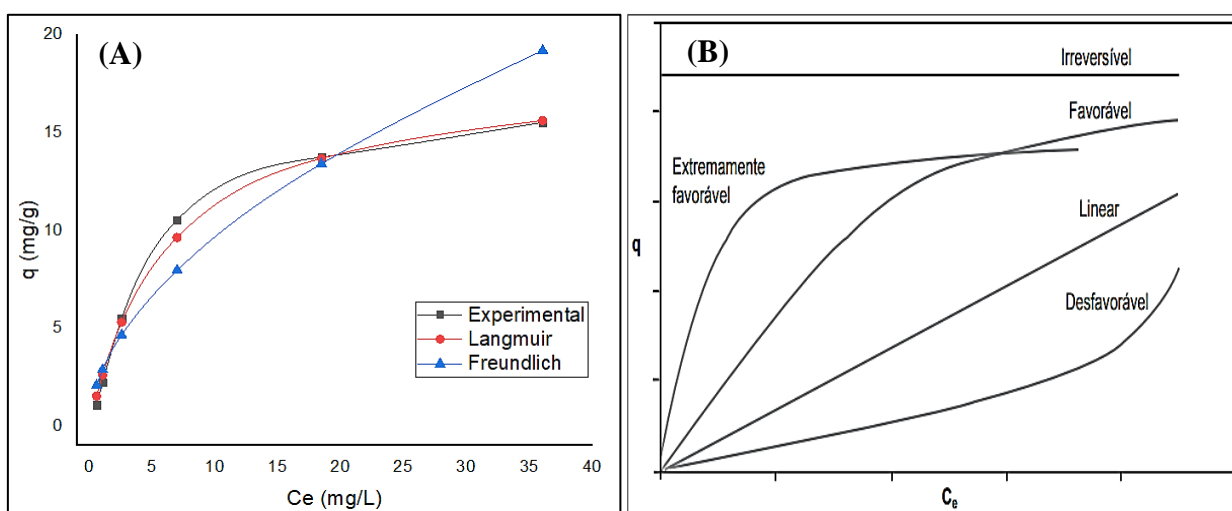
Tabela 16 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Isoterma de Langmuir				Isoterma de Freundlich		
q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
18,3554	0,1582	0,3443	0,9963	2,8026	0,5367	0,9156

Fonte: PRÓPRIA.

Dessa forma, a quantidade máxima de adsorção do corante azul de metileno pelo carvão ativado (q_{\max}) foi de 18,3554 mg/g com constante adsortiva de Freundlich de 2,8026 com uso de 0,1 g do adsorvente, indicando boa capacidade de adsorção. Isso porque, segundo Oliveira et al. (2018), a constante K_F é uma medida aproximada da capacidade de adsorção, apresentando valores ótimos quando $K_F > 1$. Por outro lado, os valores obtidos para o fator de separação R_L e constante de heterogeneidade $1/n$ confirmam o comportamento favorável do processo adsorptivo, uma vez que, segundo Oliveira (2016) e Nascimento et al. (2020), as isotermas características de processos adsorptivos favoráveis possuem fator de separação R_L com valores maiores que 0 e menores que 1 da mesma forma que, a constante de heterogeneidade de uma isoterma favorável está entre $0,1 < 1/n < 1$. Na Figura 16 são mostrados as isotermas obtidas para os dados experimentais e ajustadas para os modelos de Langmuir e Freundlich assim como o formato de cada isoterma segundo classificação da literatura.

Figura 16 - Isotermas experimental e ajustadas para modelos de Langmuir e Freundlich (A); Classificação do processo adsorptivo segundo formato das isotermas (B).



Fonte: PRÓPRIA e NASCIMENTO et al. (2020).

Através da Figura 16, observa-se que os dados experimentais se ajustam para baixas concentrações de azul de metileno tanto para os modelos de Langmuir e Freundlich, indicando comportamento linear. Com o aumento da concentração, o modelo de Langmuir exibe melhor ajuste comparado aos valores experimentais, diferentemente dos dados ajustados para o modelo de Freundlich, o qual é possível notar desvio acentuado para concentrações mais elevadas. O formato das isotermas obtidas para os dados experimentais e ajustada para o modelo de Langmuir confirmam o comportamento favorável pelo formato obtido comparado com o descrito na literatura, indicando que é possível obter boas quantidades de material adsorvido em baixas concentrações de adsorvente.

5 CONCLUSÃO

A produção do carvão ativado quimicamente com hidróxido de sódio a partir das sementes de mamão (*Carica papaya* Linnaeus) se mostrou promissor pelo preparo das sementes antes do processo de produção do carvão ativado.

Através do planejamento fatorial em dois níveis e dois fatores (2²) com um ponto central em triplicata com o estudo da influência do tempo de impregnação (TI) e temperatura de pirólise (TP) sobre rendimento de produção e taxa de adsorção do corante azul de metileno, verificou-se que para o rendimento de produção, o único fator significativo foi a temperatura de pirólise, apresentando efeito negativo sobre o rendimento, tendo condições operacionais maximizadas no sentido de decréscimo dos valores de temperatura de pirólise com rendimento máximo de 49,92%. Para a taxa de adsorção, o tempo de impregnação foi o fator significativo, com efeito positivo sobre a taxa de adsorção e condições operacionais maximizadas no sentido de crescimento do tempo de contato com o agente ativante, com valor máximo de adsorção do corante azul de metileno de $(94,37 \pm 0,05)\%$ para tempo de impregnação de 3 h com o agente ativante.

A determinação das taxas de adsorção dos carvões ativados, não ativados e carvão ativado comercial demonstrou efetividade no processo de ativação, obtendo-se um percentual de adsorção de $(94,37 \pm 0,05)\%$ para o carvão ativado produzido semelhante ao carvão ativado comercial de $(97,79 \pm 0,55)\%$ e com valores maiores que o obtido para o carvão não ativado com maior taxa de adsorção, de $(19,04 \pm 0,55)\%$.

Por fim, o ajuste dos dados de concentrações no equilíbrio aos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich, indicou que o processo de adsorção do azul de metileno pelo carvão ativado produzido a partir das sementes de mamão é explicado pelo modelo de Langmuir, cujo coeficiente de determinação R^2 foi igual a 0,99, indicando homogeneidade na superfície e formação de monocamadas, com quantidade máxima de adsorção de 18,3554 mg/g e fator de separação R_L igual a 0,3443, indicando processo adsorptivo favorável com a utilização do carvão ativado produzido.

6 PERSPECTIVAS

O estudo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir das sementes de mamão (*Carica papaya* L.) se mostrou bastante promissor na adsorção do corante azul de metileno, demonstrando a importância do uso de resíduos agroindustriais na produção de outros materiais, entre eles, adsorventes. Para o presente estudo, avaliou-se a influência dos fatores tempo de impregnação e temperatura de pirólise sobre o rendimento de produção em carvão ativado e taxa de adsorção, sugerindo-se para trabalhos futuros:

- i. Estudar a influência sobre o rendimento de produção e taxa de adsorção para menores tempos de pirólise frente a diferentes proporções de agente ativante/material precursor;
- ii. Testar outros valores de tempo de impregnação e temperatura de pirólise para o carvão ativado produzido a partir das sementes do mamão;
- iii. Determinar o Número de Iodo para o carvão ativado produzido;
- iv. Avaliar a área superficial através das isotermas de BET;
- v. Testar outros agentes ativantes na produção de carvão ativado utilizando as sementes de mamão.

REFERÊNCIAS

- ANJOS, A. **Planejamento de experimentos II**. Notas de aula. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.
- ARIM, A. L. **Análise da secagem de sementes de mamão formosa (*Carica papaya* L.) utilizadas na adsorção do corante vermelho do congo**. Dissertação (Mestre em Engenharia). Universidade Federal do Pampa. Bagé, 2014.
- BARROS NETO, B. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ª Ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.
- BISCOLA, T. A. **Influência das condições de aplicação do carvão ativado pulverizado na eficiência de remoção de azul de metileno no tratamento em ciclo completo**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental). Universidade de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, 2019.
- BRANCO, V. T. A. et al. **Estudo do efeito do pH, da dosagem de biossorvente e do tempo de contato na capacidade máxima de adsorção do corante cristal violeta em solução aquosa na semente de mamão formosa (*Carica papaya* L)**. Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão, v. 2, n. 1, 2010.
- BRANDÃO, A. C. T. et al. **Síntese e caracterização de carvão ativado quimicamente com H₃PO₄ e NaOH à partir da casca de pequi (*Caryocar brasiliense*)**. Brazilian Journal of Development, v. 6, n. 8, p. 60945-60962, 2020.
- BRAZIL, T. R. **Produção de carvão ativado a partir de lignina kraft utilizando pirólise por micro-ondas**. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). Universidade Federal de São Paulo. São José do Campo, 2022.
- BUENO, P. H. T. **Panorama geral das perdas e desperdícios de alimentos e soluções para o acesso à alimentação**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Uberlândia. Patos de Minas, 2019.
- CAMARGO, M. T. L. A.; SCAVONE, O. **Plantas usadas como anti-helmíntico na medicina popular**. Ciência e Trópico, v. 6, n. 1, 1978.
- CAVALCANTE, V. R. **Produção de carvão ativado a partir de resíduos de coco, banana e laranja**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais). Universidade Católica de Pernambuco. Recife, 2015.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Boletim Hortigranjeiro**. Brasília, v. 7, n. 6, 2021.
- CUNICO, M. W. N. et al. **Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica**. Visão Acadêmica, v. 9, n.1. Curitiba, 2008.
- DAMIANI, C. et al. **Aproveitamento de resíduos vegetais: potenciais e limitações**. Palmas: EDUFT, p. 20-24, 2020.

DUTRA, D. K. R. **Obtenção de carvão ativado a partir do resíduo de casca do eucalipto branco**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial). Universidade do Vale do Taquari. Lajeado, 2021.

FRANÇA, R. S. S. S. R. **Obtenção de carvão ativado a partir da casca de soja e aplicação na adsorção de herbicidas**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Dois Vizinhos, 2019.

GAO, Y. et al. **Activated carbons with well-developed mesoporosity prepared by activation with different alkali salts**. *Materials Letters*, v. 146, p. 34-36, 2015.

GONDIM, J. A. M. et al. **Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 25, n. 4, p. 825-827, 2005.

GUIMARÃES, B. O. et al. **Plantas medicinais de uso popular na comunidade quilombola de Piracanjuba-Ana Laura, Piracanjuba, GO**. *Journal of Social, Technological and Environmental Science*, v. 8, n. 3, p. 196-220, 2019.

IMPOSSETTO, D. F. **Produção de carvão ativado utilizando semente de tamarindo**. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2019.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). **Reporting physisorption data for gas/solid systems**, 54, 2201-2218, 1982.

JAWAD, A. H. et al. **Adsorption of methylene blue onto activated carbon developed from biomass waste by H₂SO₄ activation: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies**. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 52, p. 25194-25206, 2016.

JOYCE, J. **Papaya**. Disponível em: <<https://br.pinterest.com/jenniejoyce/>>. Acesso em: 10 jul. 2022.

LINARES-SOLANO, A. et al. **NaOH and KOH for preparing activated carbons used in energy and environmental applications**. *Nova Science Publisher*, v. 20, p. 59-91, 2012.

MATHEIS, T. K. et al. **Semente de mamão formosa: um novo adsorvente para a remoção de CU (II) de solução aquosa**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

MELANI, L. B. et al. **Estudo comparativo das isotermas de Langmuir e Freundlich em carvão de casca de coco verde com carvão ativado comercial**. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 3, p. 22840-22851, 2021.

MONTEIRO, B. A. **Valor nutricional de partes convencionais e não convencionais de frutas e hortaliças**. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Estadual Paulista. Botucatu, 2008.

MORIYA, R. Y.; SILVA, A. F.; BRAGA, K. P. M. **Carvão ativado produzido a partir do endocarpo de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*)**. *Anais do I Web Encontro Nacional de Engenharia Química*. Diamantina Online, 2021.

NASCIMENTO FILHO, W. B. N.; FRANCO, C. R. **Avaliação do potencial dos resíduos produzidos através do processamento agroindustrial no Brasil**. Revista Virtual de Química, v. 7, n. 6, p. 68-87, 2015.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2ª ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

NOGUEIRA, J. C. et al. **Levantamento de uso popular de plantas medicinais no município de Niquelândia–GO**. Enciclopédia Biosfera, v. 9, n. 16, 2013.

OLIVEIRA, A. M. G.; MEISSNER FILHO, P. E. **A cultura do mamoeiro**. Brasília: Embrapa, 2021.

OLIVEIRA, F. M. et al. **Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno**. Rio de Janeiro: Matéria, v. 23, 2018.

OLIVEIRA, G. F. **Produção de carvão ativado a partir do pecíolo do babaçu**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Grande Dourados. Dourados, 2016.

OLIVEIRA, L. R. **Atividade antibacteriana da semente do mamão papaia (*Carica papaya* L.)**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química). Assis, 2015.

OLIVEIRA, M. C. **Aceitabilidade sensorial de barras de cereais elaboradas com farinha da semente de mamão**. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Alimentos). Instituto Federal Campus Morrinhos. Morrinhos, 2020.

OLIVEIRA, M. P. **Obtenção, caracterização e aplicações de carvão ativado a partir de caroços de pêssegos**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2008.

ORTIZ, D. W. **Cascas de Frutas: estudo das propriedades nutricionais e tecnológicas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Goiás. Cidade de Goiás, 2016.

PEDRASSOLLI, I. M. et al. **Aproveitamento dos resíduos de manga das agroindústrias**. III Simpósio de Tecnologia da FATEC Taquaritinga. São Paulo, 2015.

PEREIRA, E. et al. **Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante**. Química Nova, v. 31, p. 1296-1300, 2008.

PIMENTEL, R. A. et al. **Análise da composição centesimal da farinha de sementes de abóbora japonesa, melão, melancia e mamão**. 13º Simpósio Latino-Americano de Ciência de Alimentos. Campinas, Galoá, 2019.

RAHMAN, A. et al. **Chemical preparation of activated carbon from *Acacia erioloba* seed pods using H₂SO₄ as impregnating agent for water treatment: an environmentally benevolent approach**. Journal of Cleaner Production, v. 237, p. 117689, 2019.

RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. **Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae**. Bioresource technology reports, v. 5, p. 261-279, 2019.

ROSÁRIO, H. F. **Caracterização de farinhas de sementes de mamão papaia e formosa**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2019.

SANTOS, C. M. **Caracterização e utilização de subprodutos do mamão (*Carica papaya* L.)**. Tese (Doutorado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2015.

SCHUSTER, L. **Avaliação da adsorção de azul de metileno por engaço de uva na forma *in natura* e na forma de carvão ativado**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Bioprocessos). Universidade Estadual do Rio Grande do Sul. Bento Gonçalves, 2021.

SERAFINI, S. et al. **Aspectos e peculiaridades da produção comercial de mamão (*Carica papaya* Linnaeus) no Brasil: estratégias para o futuro da cultura**. Research, Society and Development, v. 10, n. 12, 2021.

SILVA, G. G. et al. **Avaliação química do mamão papaia (*Carica papaya* L.) em diferentes estádios de maturação**. Revista Capixaba de Ciência e Tecnologia, v. 3, p. 1-7, 2007.

TEIXEIRA, J. L. **Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir da casca de coco verde**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2020.

TOME, A. C.; AUGUSTINHA, B. F. **Teor de Vitamina C em farinha da casca, polpa e semente de mamão (*Carica Papaya*) submetidas a diferentes temperaturas de secagem**. UNICIÊNCIAS, v. 22, n. 3Esp, p. 43-46, 2018.

VIDAL, M. F. **Produção comercial de frutas na área de atuação do BNB**. Caderno Setorial ETENE, n.168. Fortaleza, 2021.

YAHYA, M. A. et al. **Preparation of activated carbon from desiccated coconut residue by chemical activation with NaOH**. Journal of Materials Science Research, 2015.

ZHANG, Z. et al. **Efficient removal of methylene blue using the mesoporous activated carbon obtained from mangosteen peel wastes: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 315, p. 110904, 2021.

