



UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



BIBIANA KARLING MARTINI

**ADSORÇÃO DE AMARELO TARTRAZINA E ALARANJADO DE METILA EM CARVÃO ATIVO
PREPARADO A PARTIR DE CINZAS DE CALDEIRA: CINÉTICA, ISOTERMA E CARACTERIZAÇÃO DO
MATERIAL.**

Fevereiro/2017
Dourados-MS



UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



BIBIANA KARLING MARTINI

**ADSORÇÃO DE AMARELO TARTRAZINA E ALARANJADO DE METILA EM CARVÃO ATIVO
PREPARADO A PARTIR DE CINZAS DE CALDEIRA: CINÉTICA, ISOTERMA E CARACTERIZAÇÃO DO
MATERIAL.**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação de Mestrado em
Química da Universidade Federal da
Grande Dourados – UFGRD como pré-
requisito para a obtenção do título de
Mestre.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Adriana Evaristo de Carvalho.

Fevereiro/2017
Dourados-MS

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

M386a	<p>Martini, Bibiana Karling.</p> <p>Adsorção de amarelo tartrazina e aralaniado de metila em carvão ativo preparado a partir de cinzas de caldeira : cinética, isoterma e caracterização do material. / Bibiana Karling Martini. – Dourados, MS : UFGD, 2017.</p> <p>83f.</p> <p>Orientadora: Prof. Dra. Adriana Evaristo de Carvalho.</p> <p>Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.</p> <p>1. Resíduos de caldeira. 2. Carvão ativado. 3. Corante. 4. Isoterma. 5. Cinética. I. Título.</p>
-------	--

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.

©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.



TERMO DE APROVAÇÃO

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO para a dissertação intitulada: "Adsorção de Amarelo Tartrazina e Alaranjado de Metila em Carvão Ativo Preparado a Partir de Cinzas de Caldeira: Cinética, Isoterma e Caracterização do Material", de autoria de Bibiana Karling Martini, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Adriana E. Carvalho.

Profa. Dra. Adriana Evaristo de Carvalho (Orientadora-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Marcela Zanetti Corazza

Profa. Dra. Marcela Zanetti Corazza
Membro Examinador (UFGD)

Lucio César de Almeida

Prof. Dr. Lucio César de Almeida
Membro Examinador (UEL)

RESUMO

Atualmente o combustível mais utilizado em caldeiras é a biomassa. Diversos materiais são usados como tais combustíveis, como por exemplo, cavaco de pinus e eucalipto, casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar. Contudo, a queima da biomassa fornece grande volume de um subproduto conhecido como cinzas ou resíduo de caldeira, o qual, sem utilização eminente acaba tendo como seu destino aterros industriais, podendo então apresentar riscos ao meio ambiente. O presente trabalho objetivou a utilização destes materiais como precursores para produzir o carvão ativado via ativação alcalina utilizando NaOH em duas proporções, agregando desta forma valor ao material além de oferecer uma utilização ao mesmo. A caracterização dos carvões ativados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a presença de grupos funcionais foi elucidada através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) além de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e a estabilidade térmica foi avaliada através de análise termogravimétrica (TG/DTG) a qual demonstrou constância dos materiais a elevadas temperaturas. A área superficial, volume e o diâmetro dos poros foram mensurados por intermédio da adsorção e dessorção de nitrogênio, com áreas superficiais determinadas entre 355,026 até 1072,505 m² g⁻¹, sendo todos os materiais de estudo classificados como mesoporosos. Efeitos como proporção de agente ativante, pH e tempo de contato no processo de adsorção através do método por batelada foram estudados. A cinética da reação foi feita utilizando como contaminantes os corantes amarelo tartrazina e alaranjado de metila e a interpretação dos dados foi obtida com o emprego dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich e difusão intra partícula, onde os dados obtidos com o modelo de pseudo segunda ordem apresentaram melhor ajuste através do coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9996$). A capacidade de adsorção dos materiais foi avaliada empregando-se modelos linearizados de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, com monitoramento eletroquímico e comparado por espectrometria de absorção molecular. O modelo que apresentou melhor ajuste foi de Langmuir, que exibiu valores de capacidade de adsorção de 161,8123, 36,9004 e 77,1010 mg g⁻¹ para o carvão ativo 1:3 (CA1:3), carvão ativo 1:1 (CA1:1) e carvão ativo comercial (CACOM) respectivamente. Os resultados alcançados demonstram que os carvões preparados podem ser utilizados de forma satisfatória como adsorventes dos contaminantes testados em meio aquoso.

Palavras-chave: Resíduos de caldeira, Carvão ativado, Corante, Isoterma, Cinética.

ABSTRACT

Nowadays the most commonly boiler fuel used is biomass. Various materials are used as such fuels, like pine and eucalyptus chips, rice hulls and sugarcane bagasse. However, the burning of biomass provides a large volume of a by-product known as ash or boiler residue, which, without eminent use ends up having industrial landfills as its destination, and may therefore present risks to the environment. The present work aimed at the use of these materials as precursors to produce activated carbon via alkaline activation using sodium hydroxide (NaOH) in two different proportions, thus adding value to the material besides offering a use to it. The characterization of activated carbons was performed by scanning electron microscopy (SEM), the presence of functional groups was elucidated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in addition to dispersive energy spectroscopy (DES) and thermal stability was evaluated by means of thermogravimetric analysis (TG / DTG) which showed constancy of materials at high temperatures. Surface area, volume and pore diameter were measured by nitrogen adsorption and desorption, where the surface areas were determined from 355,026 to 1072,505 m² g⁻¹, all of them were classified as mesoporous. Effects like activating agent proportion, pH and contact time in adsorption process through the batch method were studied. The kinetics of reaction were made using tartrazine yellow and methyl orange dyes as contaminants and the data approach was obtained using the pseudo first order, pseudo second order, Elovich and intraparticle diffusion models, where data obtained with Pseudo second order model presented better fit through the correlation coefficient ($R^2 = 0.9996$). The materials adsorption capacity was evaluated using linear models of adsorption isotherms of Langmuir and Freundlich, with electrochemical monitoring and compared by molecular absorption spectrometry. Langmuir was the best fit model, which showed adsorption capacity values of 161.8123, 36.9004 and 77.1010 mg g⁻¹ for the active charcoal 1: 3 (CA1: 3), activated charcoal 1 : 1 (CA1: 1) and commercial active charcoal (CACOM), respectively. The results show that the prepared coals can be used satisfactorily as adsorbents of contaminants tested in aqueous medium.

Keywords: Residue Boiler, Active charcoal, Dye, Isotherms, Kinetics.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, pela proteção Divina, pelas graças alcançadas, pelas lições aprendidas e pelos anjos da guarda que Ele faz existir em meu caminho, graças à Sua presença em minha vida tenho energia para alcançar meus objetivos.

À minha família pelo apoio em minhas escolhas. Agradeço especialmente ao meu pai e à minha mãe que sempre me incentivaram a estudar e nunca mediram esforços para que eu pudesse chegar até aqui.

Ao Mailon, pela paciência nos momentos difíceis, pelo carinho e companheirismo diário.

À minha orientadora prof. Adriana, pela ajuda, pelo conhecimento compartilhado, pelo incentivo e por sua paciência. À professora Marcela, também pelo auxílio e instrução transmitida.

Aos meus amigos de longa data, Thaís, Felipe, Diego, Nayara, Natiele, Laís, Anderson, Mariana S., Elliel, Giovanna, Heloíza, Marcus, os irmãos que escolhi.

À meus colegas de laboratório, pelos momentos de descontração que tornavam os dias de trabalho mais divertidos.

Aos membros da banca examinadora, que aceitaram o convite para tal e concederam parte do seu tempo para a avaliação desta pesquisa.

À CAPES/CNPq pelo apoio financeiro. À UEL por possibilitar a utilização de equipamentos para análises que foram essenciais para o desenvolvimento desta pesquisa.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1/N	Intensidade de adsorção
<i>a</i>	Amplitude (mV)
AM	Alaranjado de Metila
AT	Amarelo Tartrazina
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret- Joyner-Halenda
BR	Britton-Robinson
<i>C</i>	Constante pertinente à resistência à difusão (mg g^{-1})
<i>c-1</i>	Constante que está relacionada com a energia de adsorção e liquefação do gás
CA1:1	Carvão Ativo 1:1
CA1:3	Carvão Ativo 1:3
CACOM	Carvão Ativo Comercial
C_e	Concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1})
C_i	Concentração inicial de adsorvato (mg L^{-1})
ECV	Eletrodo de carbono vítreo
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
<i>f</i>	Frequência (Hz)
FTIR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho
<i>h</i>	Taxa de sorção inicial ($\text{mg g}^{-1}\text{min}$)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k_1	Constante de adsorção de pseudo-primeira ordem (L min^{-1})
k_2	Constante de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)
k_d	Coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)
k_F	Constante do sistema ou constant de adsorção (mg g^{-1})
k_L	Constante de Langmuir (L mg^{-1})
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N_{AV}	Número de Avogrado
(p_0-p)	Pressão de vapor saturada do gás na temperatura de adsorção
Q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})
Q_m	Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
Q_t	Quantidade adsorvida no tempo <i>t</i> (mg g^{-1})
R_L	Fator de separação adimensional
<i>S</i>	Área Superficial

SA	Sem Ativação
SEM	Scanning electron microscopy
TG	Termogravimetria
UV-vis	Ultravioleta Visível
V_{mc}	Capacidade da monocamada
VOQ	Voltametria de Onda Quadrada
α	Taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)
β	constante de dessorção relacionada à cobertura da superfície e a energia de ativação para a quimissorção (mg g^{-1})
ΔE_s	Incremento de potencial (mV)
σ	Área ocupada por unidade de molécula

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de poros.	18
Tabela 2: Distinções entre adsorção física e química.	22
Tabela 3: Parâmetros otimizados para as VOQ dos corantes AT e AM	34
Tabela 4: Composição elementar respectivo de amostra de carvão, dados pelo EDS.	38
Tabela 5: Áreas superficiais pelo método BET, volumes e diâmetros dos poros pelo método BJH do carvão ativo 1:1, carvão ativo comercial, carvão ativo 1:3 e resíduo de caldeira.	45
Tabela 6: Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos aplicados à cinética de adsorção de corante AT em carvão ativo comercial, CA1:3 e CA1:1.	58
Tabela 7: Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos aplicados à cinética de adsorção de corante AM em carvão ativo comercial, CA1:3 e CA1:1.	63
Tabela 8: Comparação dos parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de AT nos diferentes carvões ativados.	67
Tabela 9: Comparação dos parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de AM nos diferentes carvões ativados.	71
Tabela 10: Comparação das capacidades de adsorção de CA1:3 e CA1:1 com outros materiais adsorventes.	72
Tabela 11: Valores dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, para a adsorção de AT em concentrações iniciais variadas de 30 a 200 mg L ⁻¹ em 0,01 g 10 mL ⁻¹ de carvão ativo 1:1, 1:3 e comercial.	74
Tabela 12: Valores dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, para a adsorção de alaranjado de metila (30-200 mg L ⁻¹) em 0,1 g 10 mL ⁻¹ de carvão ativo 1:1, 1:3 e comercial.	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema das etapas da ativação química.	17
Figura 2: Estrutura dos poros no carvão ativado.	18
Figura 3: Tipos de isotermas de adsorção propostas por Brunauer.	20
Figura 4: Adaptação da IUPAC fundamentada na classificação de <i>de Boer</i> .	21
Figura 5: Possíveis exemplos de isotermas de adsorção e informações a respeito do processo de adsorção.	26
Figura 6: Estrutura molecular do corante amarelo tartazina.	28
Figura 7: Estrutura molecular do corante Alaranjado de Metila.	29
Figura 8: Micrografias do resíduo de caldeira (A), CA1:3(B), CACOM(C) e CA1:1(D) com resolução de 1500x.	37
Figura 9: Espectro FTIR dos carvões ativos e material sem ativação, em KBr, com resolução de $2,0\text{ cm}^{-1}$ em 100 scans.	39
Figura 10: Curva TG/DTG para carvão ativado na proporção 1:1, nas seguintes condições experimentais: massa = 12,553 mg; razão de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; atmosfera de N_2 com vazão de 40 mL min^{-1} ; cadinho de cerâmica.	40
Figura 11: Curva TG/DTG para carvão ativado na proporção 1:3, nas seguintes condições experimentais: massa = 12,739 mg; razão de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; atmosfera de N_2 com vazão de 40 mL min^{-1} ; cadinho de cerâmica.	41
Figura 12: Curva TG/DTG para carvão comercial, nas seguintes condições experimentais: massa = 12,004 mg; razão de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; atmosfera de N_2 com vazão de 40 mL min^{-1} ; cadinho de cerâmica.	42
Figura 13: Curva TG/DTG para carvão sem ativação (resíduo de caldeira), nas seguintes condições experimentais: massa = 13,296 mg; razão de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; atmosfera de N_2 com vazão de 40 mL min^{-1} ; cadinho de cerâmica.	43

- Figura 14: Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K em CA1:1, CACOM, CA1:3 e SA. 44
- Figura 15: Efeito do pH para a adsorção de AT em CA1:3 (concentração inicial da solução de corante 150 mg L^{-1} , dosagem de carvão ativado $10 \text{ mg } 10\text{mL}^{-1}$). 46
- Figura 16: Efeito do pH para a adsorção de AM em CA1:3 (concentração inicial da solução de corante 150 mg L^{-1} , dosagem de carvão ativado $10 \text{ mg } 10\text{mL}^{-1}$). 46
- Figura 17: VOQ referente à curva de calibração do corante AT (a), curva de calibração para o corante AT no intervalo linear de $0,05$ à $3,00 \text{ mg.L}^{-1}$ (b), $3,0$ à 20 mg L^{-1} (c) e $20,0$ à $200,0 \text{ mg L}^{-1}$ (d). 48
- Figura 18: VOQ referente à curva de calibração do corante AM (a), curva de calibração para o corante AT no intervalo linear de $0,05$ à $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ (b) e $20,0$ à $200,0 \text{ mg L}^{-1}$ (c). 49
- Figura 19: Espectro UV-Vis referente à curva de calibração do corante AT (a) e curva de calibração para o corante AT no intervalo linear de $2,00$ à $200,0 \text{ mg L}^{-1}$ (b). 50
- Figura 20: Espectro UV-Vis referente à curva de calibração do corante AM (a) e curva de calibração para o corante AM no intervalo linear de $0,05$ à $160,0 \text{ mg L}^{-1}$. 50
- Figura 21: Cinética química da reação de adsorção do corante AT (150 mg L^{-1}) em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial ($0,01 \text{ g } 10 \text{ mL}^{-1}$). 50
- Figura 22: Cinética química da reação de adsorção do corante alaranjado de metila (150 mg L^{-1}) em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial ($0,01 \text{ g } 10 \text{ mL}^{-1}$). 52
- Figura 23: Modelo cinético pseudo primeira ordem, para a adsorção de AT 150 mg L^{-1} em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial ($0,01 \text{ g } 10 \text{ mL}^{-1}$). 53
- Figura 24: Modelo cinético pseudo segunda ordem, para a adsorção de AT 150 mg L^{-1} em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial ($0,01 \text{ g } 10 \text{ mL}^{-1}$). 54
- Figura 25: Modelo cinético difusão intrapartícula, para a adsorção de AT 150 mg.L^{-1} em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial ($0,01 \text{ g } 10 \text{ mL}^{-1}$). 55

- Figura 26: Modelo cinético de Elovich, para a adsorção de AT 150 mg L⁻¹ em carvão ativo CA 1:3, CA 1:1 e CA COM (0,01 g 10 mL⁻¹). **56**
- Figura 27: Modelo cinético pseudo-primeira ordem, para a adsorção de AM 150 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial (0,01 g 10 mL⁻¹). **59**
- Figura 28: Modelo cinético pseudo-segunda ordem, para a adsorção de AM 150 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial (0,01 g 10 mL⁻¹). **60**
- Figura 29: Modelo cinético difusão intrapartícula, para a adsorção de AM 150 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial (0,01 g 10 mL⁻¹). **61**
- Figura 30: Modelo cinético de Elovich, para a adsorção de AM 150 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial (0,01 g 10 mL⁻¹). **62**
- Figura 31: Isoterma de adsorção do corante AT na faixa de concentração de 30 a 200 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial (0,01 g 10 mL⁻¹). **64**
- Figura 32: Isoterma de adsorção do corante AM na faixa de concentração de 30 a 200 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial (0,01 g 10 mL⁻¹). **65**
- Figura 33: Modelo de adsorção de Langmuir, para a adsorção de AT na faixa de concentração de 30 a 200 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial (0,01 g 10 mL⁻¹). **66**
- Figura 34: Modelo de adsorção de Freundlich, para a adsorção de AT na faixa de concentração de 30 a 200 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial (0,01 g 10 mL⁻¹). **67**
- Figura 35: Modelo de adsorção de Langmuir para a adsorção de AM na faixa de concentração de 30 a 200 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial (0,01 g 10 mL⁻¹). **69**
- Figura 36: Modelo de adsorção de Freundlich, para a adsorção de AM na faixa de concentração de 30 a 200 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial (0,01 g 10 mL⁻¹). **70**
- Figura 37: Espectros de absorção UV do corante AT em solução após adsorção em carvão ativo 0,01 g 10 mL⁻¹ (CA1:1 (a), CACOM(b) e CA1:3(c)), com concentrações iniciais variando de 30 à 200 mg L⁻¹. **73**

Figura 38: Espectros de absorção UV do corante AM em solução após adsorção em **74**
carvão ativo $0,01 \text{ g } 10 \text{ mL}^{-1}$ (CA1:1 (a), CACOM(b) e CA1:3(c)), com concentrações
iniciais variando de 30 à 200 mg L^{-1} .

SUMÁRIO

1. REVISÃO DA LITERATURA.....	16
1.1. Carvão ativado.....	16
1.1.1. Ativação física.....	16
1.1.2. Ativação química.....	16
1.2. Caracterização do carvão ativado.....	17
1.2.1. Textura.....	17
1.2.2. Adsorção e dessorção N ₂	18
1.2.3. Química de superfície.....	21
1.3. Adsorção.....	21
1.4. Cinética química	22
1.4.1. Modelo de pseudo primeira ordem.....	23
1.4.2. Modelo de pseudo segunda ordem.....	24
1.4.3. Modelo de difusão intrapartícula.....	24
1.4.4. Modelo de Elovich.....	25
1.5. Isotermas de adsorção.....	25
1.5.1. Modelo de Langmuir.....	26
1.5.2. Modelo de Freundlich.....	27
1.6. Contaminação de efluentes.....	27
1.6.1. Corante amarelo tartrazina.....	28
1.6.2. Corante alaranjado de metila.....	29
1.7. Resíduos de Caldeira.....	30
1.8. Objetivo.....	31
2. METODOLOGIA.....	32
2.1. Preparo do adsorvente.....	32
2.1.1. Separação do resíduo.....	32

2.1.2. Ativação química.....	32
2.2. Caracterizações.....	32
2.2.1. Análise de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.....	32
2.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – FTIR.....	33
2.2.3. Análise Termogravimétrica (TG).....	33
2.2.4. Adsorção/dessorção de N ₂	33
2.3. Processo de adsorção.....	33
2.3.1. Estudo do pH.....	33
2.3.2. Preparo do adsorvato	34
2.3.3. Curva analítica.....	35
2.3.4. Cinética de adsorção.....	35
2.3.5. Isoterma de adsorção de AT e AM.....	36
2.3.6. Espectroscopia Ultra Violeta-visível (UV-Vis).....	36
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
3.1. Caraterização dos carvões ativados.....	37
3.2. Processo de adsorção.....	45
3.2.1. Estudo do pH.....	45
3.2.2. Curva de calibração.....	47
3.2.3. Cinética de adsorção.....	50
3.2.4. Isotermas de adsorção.....	64
4. CONCLUSÃO.....	76
5. BIBLIOGRAFIA.....	77

1. REVISÃO DA LITERATURA

A queima de biomassa como fonte de combustível na fornalha da caldeira resulta em um material de natureza carbonácea, conhecido como cinzas, ou resíduo de caldeira. Este material é gerado em grandes proporções por plantas industriais que utilizam este combustível como fonte de alimentação das máquinas geradoras de vapores.

Atualmente, estas cinzas tem como principal destino aterros industriais, o que causa custos às empresas. Fato este que poderia ser atenuado se fossem agregadas aplicações para reaproveitar o material.

Como o resíduo obtido tem caráter carbonáceo, uma possível utilização para o mesmo seria utilizá-lo como material precursor para o preparo de carvão ativado posteriormente empregando-o na remoção de contaminantes de natureza tóxica.

1.1. Carvão ativado

A desidratação e a carbonização do material precursor seguida de ativação é a forma como o carvão ativado é produzido (Werlang, *et al.*, 2013 [1]). As matérias-primas em geral são extraídas da natureza e podem ser casca de coco (Xu *et al.*, 2014 [2]), turfa (de Sousa *et al.*, 1994 [3]), resíduos agroindustriais (Gonçalves, *et al.*, 2006 [4]), bagaço de cana (Tsai and Doong, 2015 [5]), casca de arroz (Jr *et al.*, 2007 [6]), espiga de milho (Han, *et al.*, 2015 [7]), rejeitos de café (Pereira *et al.*, 2008 [8]), por exemplo.

O carvão ativo é caracterizado por ser um material amorfo, com elevada área superficial, porosidade e sítios ativos (Kolodyńska, *et al.*, 2017 [9]). O processo e as condições de ativação afetam as propriedades físico-químicas (Lo, *et al.*, 2012 [10], Zhou, *et al.*, 2016 [11]), podendo ser efetivada através de um processo físico ou químico.

1.1.1. Ativação física

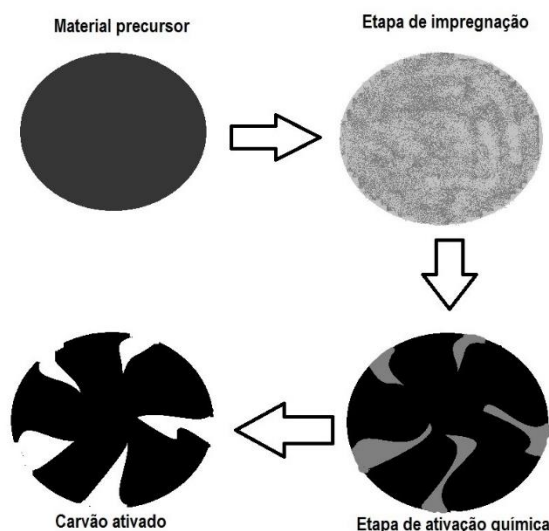
O processo de ativação física consiste em desenvolver uma estrutura porosa no material a ser ativado, pela ação de um tratamento térmico seguido por ativação sob fluxo de gás oxidante, como vapor, dióxido de carbono ou ambos, o que torna o processo vantajoso por seu baixo custo, porém a estrutura porosa resultante não é tão desenvolvida (Wu, *et al.*, 2005 [12]) quando comparado à estrutura resultante de uma adsorção química.

1.1.2. Ativação química

Os materiais precursores, ou os insumos de partida para a obtenção de carvão ativado quimicamente podem ser impregnados com agentes ativante como ácido fosfórico, cloreto de zinco, ácido sulfúrico e hidróxido de potássio (Wu, *et al.*, 2005 [12]). A característica principal de um agente ativante é que o mesmo deve ter a capacidade de desidratar, o que pode auxiliar na decomposição do material através da pirólise (Jr, *et al.*,

2007 [6]), decomposição essa que ocorre em temperaturas elevadas em atmosfera inerte. A Figura 1 mostra um esquema da ativação química.

Figura 1: Esquema das etapas da ativação química.



FONTE: A autora.

A ativação química fornece poros mais favorecidos quanto confrontados com a ativação física, porém, tem as desvantagens de liberar mais gases poluentes para a atmosfera além de possuir um custo maior em relação ao agente ativante (Wu, *et al.*, 2005 [12]). As condições de preparo na ativação química e física e os precursores utilizados são responsáveis pela por reger a estrutura dos poros nos carvões ativos (Inagaki, 2009 [13]), como por exemplo a quantidade de agente ativante usado, se haverá ativação química ou apenas a ativação física, a temperatura e o tempo de pirólise/carbonização do material.

Os materiais adsorventes podem ser classificados de forma diferentes, como por exemplo de acordo com o tamanho dos poros. Esta característica é responsável por gerar a acessibilidade do adsorvato ao interior do adsorvente, sendo esse um dos fatores determinantes na capacidade de adsorção do material.

1.2. Caracterização do carvão ativado

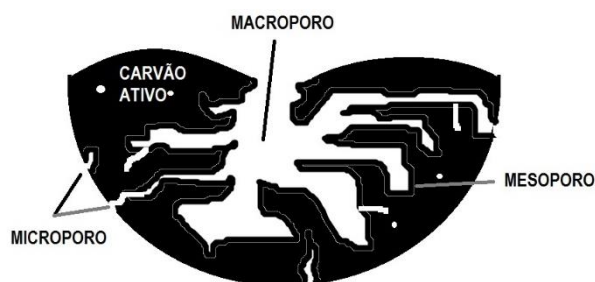
1.2.1. Textura

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os poros podem ser classificados quanto a sua dimensão:

- ✓ Classificação quando a dimensão:
 - Micro poro: diâmetro do poro menos que 2 nm (20 Å);
 - Meso poro: diâmetro do poro entre 2 e 50 nm (20 à 500 Å);
 - Macro poro: diâmetro do poro maior que 50 nm (acima de 500 Å).

A classificação quanto aos tamanhos dos poros é ilustrada na Figura 2 abaixo.

Figura 2: Estrutura dos poros no carvão ativado.



FONTE: A autora

Inagaki, 2009 [13], apresentou uma classificação mais ampla, conforme apresentada na Tabela 1, onde os poros em materiais sólidos foram classificados baseados em sua origem, tamanho, estado ou força.

Tabela 1: Classificação de poros

I) Relacionado à origem		
a) Poros intrapartícula		Poros intrapartícula intrínsecos Poros intrapartícula extrínsecos
b) Poros interpartícula		
II) Relacionado ao tamanho		
a) Microporo	< 2 nm ou 20 Å	Ultramicroporos < 0,7 nm ou 7 Å Supermicroporos 0,7-2,0 nm ou 7-20 Å
b) Mesoporos	2-50 nm ou 20-500 Å	
c) Macroporos	>50 nm ou 500 Å	
III) Relacionado ao estado		
a) Poros abertos		
b) Poros fechados ou latentes		
IV) Relacionado à força		
a) Rígidos		
b) Flexíveis		

FONTE: Adaptado de Inagaki, 2009 [13].

Tendo em vista que os carvões ativados contêm em geral micro poros, mas que também devem conter meso e macro poros para o transporte das moléculas de adsorvato, é necessário conhecer a natureza porosa e a área superficial do adsorvente, que pode ser investigada através da adsorção/dessorção de gás nitrogênio (N₂) no carvão.

1.2.2. Adsorção e dessorção N₂

Quando um sólido poroso fica em contato com um gás a uma temperatura constante, em sistema isolado, o gás é adsorvido nos poros do material poroso sólido que tem sua massa aumentada ao mesmo tempo que, a pressão do gás diminui. Em um dado momento a massa do material e a pressão do gás adquirem valores constantes (Teixeira, *et al.*, 2001 [14]).

A quantidade de gás para recobrir uma monocamada de um adsorvente é um método comum para a determinação de área específica de um material sólido poroso. Para este procedimento os gases mais utilizados são o Argônio e N₂, já que apresentam uma adsorção não-específica com sólidos, ou seja, apenas forças de dispersão ou repulsivas estão envolvidas (Teixeira, *et al.*, 2001 [14]). Os dados são analisados pela equação Brunauer-Emmett-Teller (1938) (BET) (Pereira, *et al.*, 2008 [8]) e BJH.

O método para a determinação da área superficial de sólidos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) realizada pelas isotermas de adsorção de nitrogênio (Brunauer, *et al.*, 1938 [15]) é representado pela equação que segue:

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{p}{p_0} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde,

- V : volume do gás adsorvido na pressão p ;
- (p_0-p) : pressão de vapor saturada do gás na temperatura de adsorção;
- $V_m c$: capacidade da monocamada;
- $c-1$: constante que está relacionada com a energia de adsorção e liquefação do gás.

A partir do valor de V_m calcula-se a área superficial do material sólido poroso através de:

$$S = \frac{N_{AV} \cdot \sigma \cdot V_m}{V} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde,

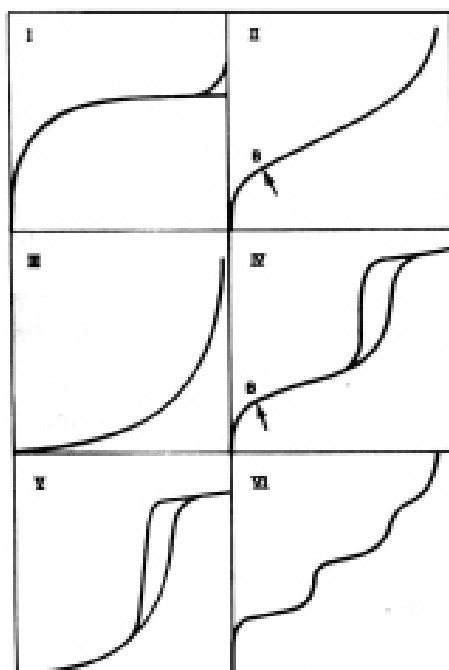
- N_{AV} : número de Avogadro;
- σ : área ocupada por uma unidade da molécula;
- V_m : volume molar (22,410 cm³ mol⁻¹, a 1 atm e 0 °C).

O volume e diâmetro do poro podem ser calculados através do modelo BJH, desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda em 1951. Este método admite que com o decréscimo da pressão ocorra uma desocupação dos poros ocupados por líquidos. O volume do poro é dado através da conversão do volume de gás evaporado e cada decréscimo de pressão em volume de líquido, sendo que, este volume de poro não

considera o filme de adsorvente na parede do sólido. Para estes cálculos o método BJH utiliza a equação de Kelvin (Teixeira, *et al.*, 2001 [14]).

A forma como a isoterma de adsorção se dá conferem informações valiosas a respeito das características porosas do material. Brunauer propôs cinco, dos seis tipos de isotermas existentes em 1938, sendo que o outro foi proposto mais tarde, as isotermas são apresentadas na Figura 3.

Figura 3: Tipos de isotermas de adsorção propostas por Brunauer.

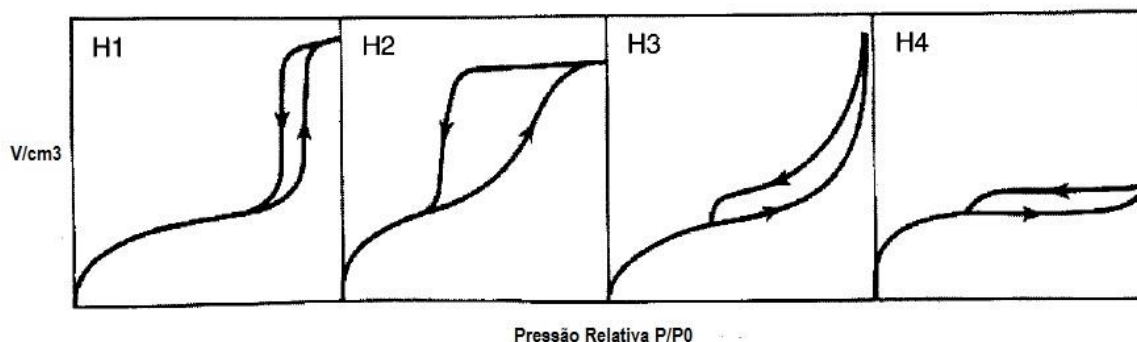


FONTE: Teixeira, *et al.*, 2001 [14].

A isoterma de tipo I é característica de materiais microporosos. Tipo II é uma isoterma característica de sólidos não porosos e a de Tipo IV de sólidos com poros razoavelmente grandes. A isoterma do tipo III representa uma situação onde as moléculas possuem maior interação entre si do que com o adsorvente, da mesma forma ocorre em isotermas do tipo V. O tipo VI de isoterma é atribuída a superfícies sólidas não porosas com uma superfície uniforme (Teixeira, *et al.*, 2001 [14]).

A parte inferior da isoterma é referente à curva de adsorção do gás, enquanto que a parte superior, à dessorção, condizente à condensação e evaporação de gás, respectivamente. O aparecimento da histerese se dá com o aumento da pressão relativa e diferentes mecanismos dos processos de adsorção e dessorção de gás (Yang, *et al.*, 2014 [16]). A forma como a histerese aparece dá indicativos da natureza dos poros (Rout, *et al.*, 2016 [17]), de Boer classificou os tipos de histereses e correlacionou com a geometria dos poros (de Boer, 1972 [18]). A classificação de de Boer foi adaptada pela IUPAC e segue na Figura 4.

Figura 4: Adaptação da IUPAC fundamentada na classificação de *de Boer*.



FONTE: Adaptado de Jakubov, 2008 [19].

A classificação H1 se trata de poros extremos quase verticais, H4 também se trata de poros extremos porém se apresentam de forma paralela. Já os poros H2 e H3 são intermediários a esses extremos (Donohue e Aranovich, 1998 [20]).

1.2.3. Química de superfície

A estrutura química é investigada para a elucidação dos grupos funcionais existentes na superfície do carvão ativo, o que depende essencialmente dos heteroátomos presentes na composição superficial dos carvões ativos e determinará vários fatores, principalmente a carga superficial do adsorvente.

Grupos funcionais superficiais podem ser elucidados através de análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) (Lopes, *et al.*, 2004 [21]). A composição elementar é analisada através de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) e a morfologia do carvão ativado pode ser verificada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além do tamanho dos poros que contém o carvão ativado, as características superficiais também influenciam diretamente na capacidade de adsorção dos adsorventes.

1.3. Adsorção

A capacidade de adsorção do carvão ativo é a medida do quanto esse adsorvente pode remover um certo adsorvato de um meio. Essa análise pode ser realizada via eletroquímica, pela verificação da variação de corrente em um dado potencial de oxidação e/ou redução e também através de um espectrofotômetro de ultravioleta visível (UV-vis), por meio da intensidade de absorção de luz na região de UV-vis dos contaminantes.

Além das características do próprio carvão ativado, particularidades da reação de adsorção como massa de adsorvente, tempo de contato e pH também são fatores que podem afetar o processo de adsorção (Sharifpour, *et al.*, 2017 [22]). Desse modo, para se encontrar a capacidade de adsorção de um material é necessário que seja estabelecido

condições adequadas para o melhor desenvolvimento do processo, de modo que a quantidade adsorvida aumente com a concentração do adsorbato.

O tempo de contato pode ser averiguado através da cinética química, onde a quantidade adsorvida (Q_t) é confrontada com o tempo t . A partir do momento em que a curva alcança a estabilidade diz-se que o equilíbrio foi atingido e o tempo de contato necessário pode ser adotado.

A relação entre a quantidade adsorvida no equilíbrio (Q_e) e a concentração livre de adsorbato no equilíbrio (C_e) é conhecida como isoterma de adsorção (Romero-González, *et al.*, 2005 [23]). Informações do processo de adsorção são fornecidas através de isotermas de adsorção, onde há a descrição da interação adsorbato/adsorvente (Can, *et al.*, 2016 [24], Alves, *et al.*, 2017 [25]). A Tabela 2 apresenta as principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Tabela 2: Distinções entre adsorção física e química.

Adsorção física	Adsorção química
<ul style="list-style-type: none"> • Causada por força de van de Waals; • Sem transferência de elétron; • Calor de adsorção de 2 a 6 Kcal/mol; • Fenômeno geral; • Camada adsorvida pode ser removida por vácuo na temperatura de adsorção; • Lenta ou rápida; • Adsorvente quase não é afetado; 	<ul style="list-style-type: none"> • Originada por ligações covalentes e forças eletrostáticas; • Com transferência de elétrons; • Calor de adsorção de 10 a 200 Kcal mol⁻¹; • Fenômeno específico; • Camada adsorvida é removida por vácuo e temperatura superior à temperatura de adsorção; • Instantânea; • Adsorvente modificado na superfície;

FONTE: Adaptado de Teixeira, *et al.*, 2001 [14].

Basicamente, a principal diferença entre a quimissorção e a fissorção é que na adsorção química ha a ocorrência de uma reação entre adsorvente/adsorbato, o que não ocorre em uma adsorção física, que é causada por uma interação adsorvente/adsorbato.

1.4. Cinética química

A cinética de adsorção em interface sólido-líquido é mensurada através da quantidade adsorvida de corante em determinado tempo t . Fenômenos de transporte e reações químicas, como por exemplo transporte do corante para o interior do carvão,

difusão e adsorção que ocorrem em sítios (Zolgharnein e Shahmoradi, 2010 [26]) podem controlar a cinética do processo de adsorção sólido-líquido (Miretzsky et al., 2010 [27]).

Através da cinética é escolhido o tempo de contato necessário para a reação de adsorção. A quantidade de adsorvato adsorvida (Q_t) pode ser calculada através da equação:

$$Q_t = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde,

- Q_t : quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1});
- C_i : concentração inicial de adsorvato (mg L^{-1});
- C_e : concentração no equilíbrio de adsorvato (mg L^{-1});
- V : volume da solução (L);
- m : massa de adsorvente (g);

Reação química, controle de difusão e transferência de massa são alguns dos aspectos que elucidam o mecanismo da adsorção, os quais podem ser avaliados por modelos cinéticos, sendo os de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich os modelos comumente utilizados. Segundo Russo, *et al.*, 2015 [28] os modelos de Elovich, pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem são classificados como modelos de reação de adsorção, onde o processo é enunciado como uma expressão de velocidade de reação, e o modelo de difusão intrapartícula como modelo de difusão de adsorção, onde as formas de difusão do adsorvato são levadas em conta.

1.4.1. Modelo de pseudo primeira ordem

O modelo de pseudo primeira ordem assume que a adsorção acontece apenas no sítio ativo que está envolvido no processo, independentemente da energia de adsorção e da superfície de contato. A saturação da adsorção do adsorvato no adsorvente se dá com uma monocamada de contaminante na superfície do material adsorvente, além de que a reação de adsorção obedece a uma de reação de primeira ordem (Largitte e Parquier, 2016 [29]).

A equação do modelo de pseudo primeira ordem é dada por:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Eq. 4}$$

Linearizando a Eq. 4, temos:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Eq. 5}$$

Onde,

- Q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});
- Q_t : quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1});
- k_1 : constante de adsorção de pseudo-primeira ordem (L min^{-1});
- t : tempo de contato (min).

1.4.2. Modelo de pseudo segunda ordem

O modelo de pseudo segunda ordem assume quase todas as mesmas as condições do modelo de pseudo primeira ordem, exceto que se trataria de uma reação de segunda ordem, que ocorre em dois sítios adsorptivos. Além disso, o modelo sugere que os sítios desocupados são proporcionais à taxa de adsorção que é limitada pela quimissorção onde há o compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvato e adsorvente (reação química) (Miretzsky *et al.*, 2010 [27]).

A equação referente ao modelo de pseudo segunda ordem é apresentada por:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq. 6}$$

A Eq. 6 pode ser rearranjada e linearizada para se obter:

$$\left(\frac{t}{Q_t}\right) = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}(t) \quad \text{Eq. 7}$$

Onde,

- Q_t : quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1});
- Q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});
- t : tempo de contato (min);
- k_2 : constante da taxa de adsorção de segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

Através da constante de taxa de adsorção de segunda ordem é possível calcular a taxa de sorção inicial, conforme a equação a seguir:

$$h = k_2 Q_e^2 \quad \text{Eq. 8}$$

Onde,

- h corresponde à taxa inicial de sorção ($\text{mg g}^{-1}\text{min}$).

1.4.3. Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula assume que a resistência à difusão na superfície externa do carvão é significativa por pouco tempo ou não é considerável e que a difusão intrapartícula não se altera com tempo e posição, sendo constante (Malash e El-Khaiary, 2010 [30]). A remoção de contaminante do sistema altera com a raiz quadrada do tempo de contato se o fator determinante da velocidade for a difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963 [31]).

O coeficiente de difusão intrapartícula é definido por:

$$Q_t = K_d * t^{1/2} + C \quad \text{Eq. 9}$$

Onde,

- K_d : coeficiente de difusão intrapartícula, ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$);
- Q_t : quantidade de adsorvato adsorvida no material adsorvente (mg g^{-1});
- C : constante pertinente à resistência à difusão (mg g^{-1}) (Cáceres *et al.*, 2010 [32]).

Quando o gráfico do modelo de difusão intrapartícula se apresenta com uma única linha reta (um intervalo de linearidade), então pode-se dizer que a difusão intrapartícula pode ser o processo limitante da velocidade. Porém se mais de um intervalo de linearidade puder ser notado, conseqüentemente, mais de uma etapa de transporte de partícula expressa o processo de adsorção (Arasteh *et al.*, 2010 [33]).

1.4.4. Modelo de Elovich

O modelo de Elovich é largamente aplicado no processo de quimissorção heterogênea de gases-sólidos (Inyang, *et al.*, 2016 [34]). Esse modelo preconiza que o processo de adsorção ocorra em duas etapas distintas, na qual a primeira se trata da reação rápida do adsorvato com os sítios mais externos do material adsorvente e a segunda, de difusão lenta e externa à microporos (Cáceres *et al.*, 2010 [32]).

A equação do modelo de Elovich é descrita como segue:

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha e^{-\beta Q_t} \quad \text{Eq. 10}$$

A partir de rearranjo e linearização da Eq. 10 tem-se:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad \text{Eq. 11}$$

Onde,

- Q_t : quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t (mg g^{-1});
- α : a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$);
- β : constante de dessorção relacionada à cobertura da superfície e a energia de ativação para a quimissorção (mg g^{-1});
- t : tempo de contato (min).

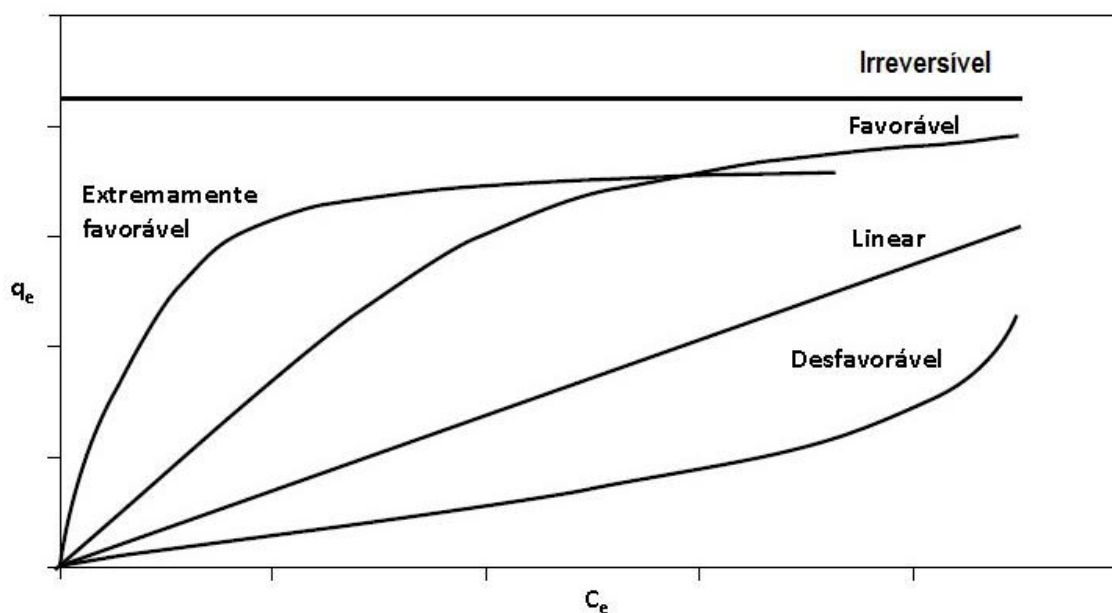
1.5. Isotermas de adsorção

A relação entre quantidade adsorvida no equilíbrio e concentração de adsorvato no meio é dada através de isotermas. Modelos de isotermas podem prever a quantidade de adsorvente necessária para remover um contaminante de um meio (Demirbas, 2008 [35]). Através de modelos de isoterma pode-se ainda propor a maneira com este processo acontece e a quantidade de analito adsorvida.

Para a construção de uma isoterma são necessárias duas informações básicas: quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t (que ocupará o eixo y) e concentração de adsorvato no equilíbrio (que ocupará o eixo x). A obtenção destes dados é proveniente de uma série de ensaios, como o próprio nome diz, à temperatura constante, onde em diferentes soluções de concentrações iniciais variadas e conhecidas, em um determinado volume V , são adicionadas uma determinada quantidade de adsorvente (do Nascimento, *et al.*, 2014 [36]). Após o tempo de equilíbrio ser atingido, a concentração final é mensurada e a quantidade adsorvida é calculada a partir da Eq. 3.

As isotermas obtidas podem se revelar de formas diferentes, onde através da forma como elas se apresentam é possível obter informações acerca do seu favorecimento, conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5: Possíveis exemplos de isotermas de adsorção e informações a respeito do processo de adsorção.



FONTE: Adaptado de Cussler, 1997 [37].

Existem modelos de isotermas de adsorção, tais como Langmuir (Langmuir, 1916 [38]) e Freundlich (Freundlich, 1990 [39]), os quais são empregados para tratamento dos dados obtidos. A maioria das isotermas foram propostas com duas ou mais variáveis que são adaptadas aos valores experimentais (do Nascimento, *et al.*, 2014 [36]).

1.5.1. Modelo de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir propõe a adsorção de uma monocamada de adsorvato no adsorvente, ocorrendo em sítios localizados na superfície do sólido adsorvente, que são sítios idênticos e energeticamente equivalentes, não havendo a interação com as moléculas adsorvidas (Epstein, *et al.*, 2015 [40], Triki, *et al.*, 2017 [41]).

Essa isoterma é largamente utilizada em análises de equilíbrio de adsorção de sistemas fluido-sólido. É dada pela equação 12 que segue:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Eq. 12}$$

Onde,

- Q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});
- Q_m : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});
- K_L : constante de Langmuir (L mg^{-1});

- C_{eq} : concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}) (Demirbas, 2008 [35]).

Linearizando a Eq. 12, temos:

$$\frac{C_{eq}}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{Q_m} C_{eq} \quad \text{Eq. 13}$$

Outro parâmetro importante pode ser que calculado é o fator de separação adimensional R_L , o que apresenta a seguinte equação:

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_i)} \quad \text{Eq. 14}$$

Onde, C_i é a concentração inicial (mg L^{-1}) e K_L , a constante de Langmuir (L mg^{-1}). Se o fator R_L apresentar valor igual à 0, diz-se que a reação é irreversível; se $R_L=1$, linear; se $0 < R_L < 1$, favorável; se $R_L > 1$, desfavorável (Gautam *et al.*, 2015 [42]).

1.5.2. Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é bastante utilizada em adsorção em meio aquoso por descrever com precisão o equilíbrio em superfícies heterogêneas, ou seja, superfícies que possuem alto índice de sítios de adsorção de diferentes afinidades. Este modelo de isoterma de adsorção admite adsorção em multicamadas, além de adotar que a entalpia de adsorção diminui de forma logarítmica com o aumento dos locais ocupados (Santhi, *et al.*, 2010 [43]).

A equação não-linear é representada por:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. 15}$$

Enquanto a forma linear é dada por:

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq. 16}$$

Onde,

- Q_e : quantidade adsorvida do adsorvato em equilíbrio com adsorvente (mg g^{-1});
- C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});
- K_f : constante do sistema ou coeficiente de adsorção (mg g^{-1});
- $1/n$: intensidade de adsorção (Santhi, *et al.*, 2010 [43]).

O tratamento de efluentes contaminados por substâncias tóxicas pode ser realizado através de adsorção utilizando carvão ativado, onde, para quantificar e obter melhores resultados são aplicadas a cinética e a isoterma de adsorção.

1.6. Contaminação de efluentes

Um dos maiores problemas mundiais vem sendo a poluição do meio ambiente, que com seu aumento anual oferece sérios perigos ao planeta (Natarajan *et al.*, n.d. [44]). Na últimas décadas, a poluição da água se deu de forma rápida principalmente por causa da rápida industrialização (Jayasanth Kumari *et al.*, 2017 [45]).

Habitualmente indústrias emitem contaminantes orgânicos, como corantes e pigmentos nos seus resíduos, que podem ser advindos desde processos como da fabricação do próprio corante até tecnologia de alimentos e têxtil (Mohammed, *et al.*, 2011 [46]). Alguns desses corantes presentes em efluentes são os corantes amarelo tartrazina e alaranjado de metila.

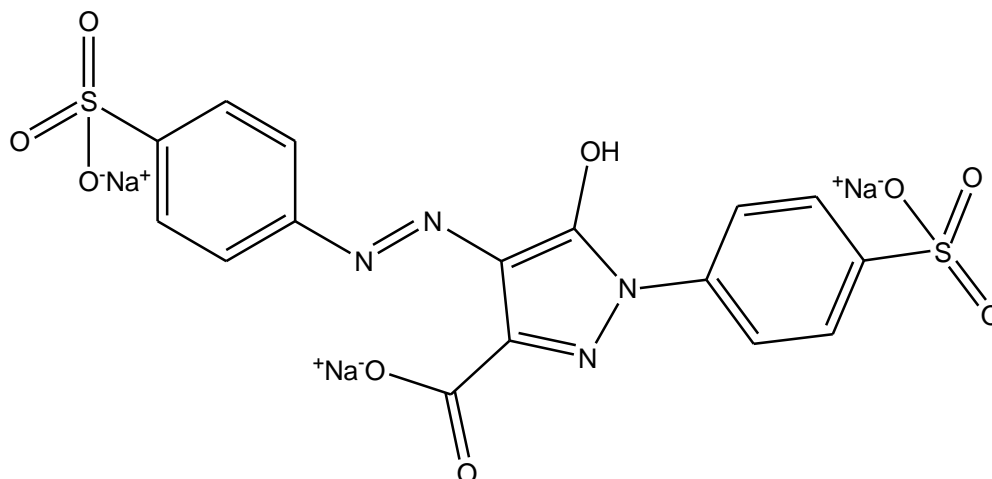
Anualmente, aproximadamente 800 milhões de toneladas de corante sintéticos são produzidos, cerca de metade dessa quantidade são corantes do tipo “azo” (Szyguła *et al.*, 2008 [47]), os quais seus subprodutos podem ter traços carcinogênicos (Greluk e Hubicki, 2011 [48]).

1.6.1. Corante amarelo tartrazina

O corante amarelo tartrazina é um corante pertencente ao grupo azo, caracterizado por ter a ligação -N=N- em sua cadeia orgânica. Corantes do tipo azo, somam 70% dos corantes comerciais, sendo os mais importantes corantes sintéticos (Dastkhoon, *et al.*, 2017 [49]) além de um grupo SO_3Na^+ (Figura 6) que favorece a solubilidade. Portanto, é um sólido aniônico solúvel em água, bastante usado na indústria farmacêutica, alimentícia, têxtil, de cosméticos (Caliman, *et al.*, 2009 [50]) e saneantes.

O amarelo de tartrazina (AT) pode caracterizar perigo à saúde humana, provocando deficiências em zinco, vitamina B6, aparecimento de tumores, depressão, ansiedade, enxaqueca, infertilidade em adultos, desordem de hiperatividade em crianças, além de reações alérgicas, indução à asma e urticária (Caliman, *et al.*, 2009 [50]). O grupo de especialistas *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives* (JECFA) determinou que 7,5mg de AT por Kg de massa corporal é a ingestão diária aceitável sem que se traga riscos à saúde (ANVISA, 2007 [51]).

Figura 6: Estrutura molecular do corante amarelo tartrazina.

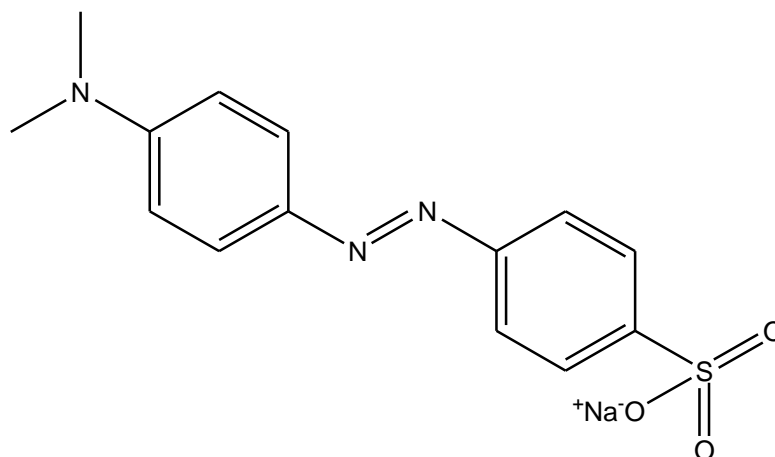


FONTE: A autora.

1.6.2. Corante alaranjado de metila

O corante alaranjado de metila também é pertence ao grupo azo, possuindo uma ligação -N=N- em sua estrutura, além de também possuir um grupamento SO_3Na^+ , conforme apresentado na figura 7 a seguir.

Figura 7: Estrutura molecular do corante Alaranjado de Metila.



FONTE: A autora.

Este corante do tipo “azo”, bem como o corante amarelo tartrazina também traz consigo aplicações industriais como em processos de indústria alimentícia, têxtil e farmacêutica (Cheah *et al.*, 2013 [52]; Mohammed *et al.*, 2011 [46]). Seu uso extensivo pode causar contaminação do ambiente aquático, conferindo cor às águas residuais dos processos.

Além disso, o alaranjado de metila se inalado ou ingerido pode apresentar ligeira toxicidade (Emami, *et al.*, 2014 [53]). Essa substância apresenta dosagem letal (em ratos) 60mg/Kg (Labsynth, 2009 [54]).

A contaminação de recursos hídricos por estes corante perturba a vida aquática podendo causar deficiência da capacidade de oxigenação e dificuldade de atividade fotossintética uma vez que a passagem de luz através da água torna-se reduzida. (Bhatnagar e Jain, 2005 [55]).

Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de tratar estes efluentes contaminados usando diversos métodos como adsorção, precipitação, coagulação/floculação, troca iônica, operação eletroquímica e tratamento biológico (Ling, *et al.*, 2011 [56]). Porém, algumas metodologias acarretam em outros poluentes como produtos secundários, o que oferece prejuízo (Mohammed, *et al.*, 2011 [46]). O processo de adsorção para o tratamento de águas residuais possui vantagens como baixo custo (Wang, *et al.*, 2005 [57]), alta eficiência de remoção e fácil operação (McKay, *et al.*, 1985 [58]).

Existe uma grande busca por materiais renováveis e de baixo custo para a produção de carvão ativado utilizados na adsorção que vão desde resíduos de agricultura como casca

de arroz à resíduos sólidos como por exemplo resíduos de jardinagem (Tan, *et al.*, 2017 [59]). Sendo assim, resíduos de caldeira oferecem uma possível opção para obtenção de adsorvente.

1.7. Resíduos de caldeiras

Caldeiras são máquinas geradoras de vapor (ciclos de vapor) utilizadas principalmente em indústrias e centrais termelétricas. Plantas industriais de energia são regidas por ciclos de vapor, onde convertem energia térmica em elétricas (Yang, *et al.*, 2017 [60]). Esse equipamento produz vapor, a partir do aquecimento de um líquido. O aquecimento do líquido é proveniente da queima de combustível (lenha, óleo derivados de petróleo, gás natural, biomassa) no interior da caldeira por resistências elétricas, ou por outras fontes alternativas como energia solar. O uso de combustíveis fósseis demonstra elevada eficiência na geração de energia. Entretanto, seu uso acarreta em problemas ambientais sérios (Sansaniwal, *et al.*, 2017 [61]) como a emissão de dióxido de carbono, o qual por apresentar riscos aos efeito estufa requer ter sua emissão diminuída (Eichner and Pethig, 2017 [62]).

O uso de biomassa como combustível apresenta vantagens como:

- A biomassa natural possui fonte de energia renovável; dessa forma não apresenta risco de escassez como no caso de combustíveis fósseis.
- Uso de biomassa não comestível;
- Os combustíveis fósseis podem ser conservados;
- Grande quantidade e baixo custo de recursos para a produção dos biocombustíveis; tendo como consequência combustíveis de valor mais baixo.
- Redução de resíduos de biomassa e resíduos em geral; sendo possível utilizar os resíduos como fonte de energia.
- Diminuição de emissões tóxicas (Vassilev, *et al.*, 2015 [63]); quando comparadas às emissões provenientes da queima dos combustíveis fósseis.

Antes de se tornar combustível para caldeira a biomassa é processada com o intuito de transformá-la em cavacos. A mesma pode ser obtida de vegetais não lenhosos ou lenhosos, como é o caso da madeira e seus resíduos, e também de resíduos orgânicos, nos quais encontramos os resíduos agrícolas, urbanos e industriais.

As biomassas utilizadas podem ser provenientes desde madeira, algas, resíduos, plástico (Dimitriadis e Bezergianni, 2017 [64]), palha agrícola (Chen, *et al.*, 2016 [65]), até casca de cenoura, folhas de samambaia (Serafin, *et al.*, 2017 [66]). A partir da queima da biomassa resta como subproduto da reação seus resíduos, ou cinzas, que até então não possuem aplicação conhecida.

Nesse cenário, a proposta de produção de carvão ativado a partir de resíduo de caldeira se mostra relevante pois, além do material precursor não ser retirado da natureza, o processo de transformação em carvão ativo ainda evita que o mesmo seja disposto no meio ambiente podendo causar algum tipo de risco, além de ter baixo custo.

1.8. Objetivo

Levando em consideração a problemática envolvendo o descarte de resíduos de caldeira e sua natureza carbonácea, além da grande quantidade de corantes do tipo azo que são usados em processos industriais (estes tendo muitas vezes suas águas residuais descartadas de forma irregular causando graves riscos à saúde e ao meio ambiente), a proposta desta pesquisa foi produzir carvão ativado através desses resíduos e aplicá-los como adsorventes para os corantes amarelo tartrazina e alaranjado de metila. Dessa forma, atribuindo aproveitamento de um resíduo que inicialmente seria levado à descarte, agregando valor e direcionando uma aplicação no tratamento de águas residuais.

Para a consecução deste objetivo, foram realizadas:

- ✓ Ativação químicas dos resíduos de caldeira.
- ✓ Caracterização dos resíduos antes e após a ativação química, por medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e adsorção/dessorção de N₂.
- ✓ O acompanhamento da cinética e das isotermas de adsorção dos corantes no carvão ativado proveniente de resíduo de caldeira foi realizado a partir de técnica eletroquímica de voltametria de onda quadrada (VOQ) e também por UV-Vis.

2. METODOLOGIA

2.1. Preparo do adsorvente

2.1.1. Separação do resíduo

O resíduo, subproduto da queima de combustível, foi obtido da caldeira da planta industrial de uma extratora de óleo vegetal, localizada no município de Dourados/MS. A caldeira desta unidade opera com biomassa como principal combustível. O resíduo da caldeira é fisicamente composto por porções de diversos tamanhos. Visando uma uniformidade das partículas para os posteriores testes foi realizada a separação do subproduto, com peneiras de diversas granulometrias: 160, 60, 32, 16, 9 mesh e o prato, com o auxílio de uma base vibratória. As amostras recolhidas nas peneiras de 32 e 16 mesh foram escolhidas para dar procedimento aos estudos.

2.1.2. Ativação química

Não houve a necessidade de ativação física do material, uma vez que, o resíduo por ser subproduto da queima já sofreu pirólise dentro da própria caldeira. A ativação química foi realizada utilizando hidróxido de sódio (NaOH 97%, Dinâmica, Brasil) como agente ativante, variando sua proporção em 1:1 e 1:3 (massa de resíduos de caldeira:massa de agente ativante). Após preparada, a mistura ficou em contato por 2 h, com agitação leve, para melhor impregnação. Em seguida, a mistura foi distribuída em placas de Petri que foram levadas à estufa por 24 h a 110 °C para a secagem do carvão.

O carvão impregnado e seco foi encaminhado à mufla, dentro de um forno tubular de aço inoxidável. As amostras 1:1 e 1:3 foram ativadas separadamente à temperatura de 650 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) com uma vazão de 20 mL min⁻¹ por 3 h.

O carvão ativado foi lavado com água deionizada e solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ (HCl 37%, Vetec, Brasil), alterando a cada 24 h entre a lavagem aquosa e ácida, sendo que a primeira e a última lavagem foram necessariamente aquosas, até que se atingisse pH 7,00 (que era medido sempre a final do tempo da lavagem aquosa), e então, filtrado e levado novamente à estufa a 110 °C por 24 h. Depois de seco, o carvão ativo foi acondicionado em frascos vedados e guardados para estudos posteriores.

2.2. Caracterizações

2.2.1. Análise de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com o intuito de uma possível observação de diferenças superficiais antes e após as ativações, assim como, uma comparação com a morfologia do carvão ativo comercial.

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) foi feita em todos os carvões citados anteriormente para o conhecimento da composição elementar dos materiais.

2.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – FTIR

FTIR foi realizada com um equipamento JASCO FT/IR – 4100 *Fourier Transform Infrared Spectrometer* na região de 400 à 4000 cm^{-1} , com 100 scans, usando brometo de potássio (KBr) e resolução de 2,0 cm^{-1} com as amostras sem ativação (SA), carvão ativado 1:1 (CA1:1), carvão ativado 1:3 (CA1:3), carvão comercial (CACOM) com a finalidade de verificar e diferenciar possíveis grupos funcionais.

2.2.3. Análise Termogravimétrica (TG)

A TG foi feita com a finalidade de observar a estabilidade térmica dos adsorventes, utilizando aparelho TGA 4000 *Thermogravimetric Analyzer* da PerkinElmer acoplado a um computador para aquisição de dados utilizando o software StartPyris instalado no laboratório de química analítica do departamento de química do CCE/UEL.

A atmosfera utilizada foi de nitrogênio gasoso (N_2) com vazão de 40 mL min^{-1} , faixa de temperatura variada foi de 30 a 800 $^{\circ}\text{C}$ com razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em cadinho de cerâmica e massa de amostra aproximadamente 14 mg.

2.2.4. Adsorção/dessorção de N_2

A adsorção/dessorção de N_2 foi obtida utilizando aparelho NOVA 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer da Quantachrome Instruments conectado a um computador para aquisição de dados, foi usado o software Novawin 11.0, localizado no laboratório de química analítica do departamento de química do CCE/UEL.

Essa análise foi executada com o intuito de determinar da área, volume e tamanho dos poros. Inicialmente foi realizada o preparo da amostra com desgaseificação da amostra para retirada de água contida na mesma a 300 $^{\circ}\text{C}$ por 10 h, sob vácuo. Em seguida a amostra foi submetida ao processo de adsorção/dessorção de N_2 , na temperatura do nitrogênio líquido (77,3 K). Para o cálculo de área superficial foi usado método BET e para tamanho e volume do poro os métodos BJH.

2.3. Processo de adsorção

2.3.1. Estudo do pH

Os estudos foram realizados a partir de experimentos eletroquímicos, utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada – VOQ. A maior intensidade de adsorção foi avaliada em diferentes pH (3,00; 5,00; 7,00; 9,00; 11,00), para ambos corantes através da corrente de pico de oxidação das moléculas de contaminante. Para isto, foi preparado um tampão Britton-Robinson (ácido acético 99,7%, Vetec, Brasil; ácido fosfórico 85 %, Dinâmica

Química Contemporânea; ácido bórico 99,8%, Dinâmica Química Contemporânea), com concentração de $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ nos respectivos pH desejados.

Soluções de 150 mg L^{-1} dos corantes foram preparadas em cada pH, em balão volumétrico de 10 mL, utilizando para isto soluções estoque aquosas de corante previamente preparadas com concentração de 1000 mg L^{-1} cada. Em seguida foram submetidas à análises eletroquímicas.

Posteriormente tais soluções foram colocadas em contato com 10 mg dos materiais adsorventes e mantidas em agitação por um determinado tempo de contato. Logo após, foram realizadas novamente análises eletroquímicas. A diferença entre a corrente de pico de oxidação da solução de corante a 150 mg L^{-1} e da solução resultante após o processo de adsorção pôde ser diretamente relacionada com a capacidade de adsorção.

A análise foi realizada em um Potenciostato/Galvanostato modelo micro-Autolab conectado a um computador para aquisição de dados usando-se o software Nova versão 1.11, instalado no Laboratório de Materiais aplicados à Eletroquímica (LME) da FACET/UFGD. As soluções de corante em seus respectivos pH eram transferidas para célula eletroquímica, contendo como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS), como auxiliar um fio de platina e como eletrodo de trabalho o eletrodo de carbono vítreo (ECV). Todas as medidas foram realizadas em triplicata. Os parâmetros das voltametrias de onda quadrada (VOQ) são apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros otimizados para as VOQ dos corantes AT e AM.

Parâmetro	AT	AM
Faixa de potencial (V)	0,7 à 1,3	0,5 à 1,5
Incremento de potencial - ΔE_s (mV)	5	2,5
Frequência - f (Hz)	90	70
Amplitude - a (mV)	30	35

2.3.2. Preparo do adsorvato

Os corantes, que foram utilizados como adsorvato, foram preparados na concentração de 1000 mg L^{-1} em meio do tampão ácido acético/acetato de sódio em pH 5,0 (tampão HAc/Ac⁻).

Inicialmente, 50 mg dos corantes foram pesados em béquer e em seguida transferidos à balões volumétricos de 50 mL, adicionando-se o tampão HAc/Ac⁻ até que o volume fosse atingido. Logo após, as soluções foram levadas ao banho ultrassônico por 30 minutos (ou até que o soluto fosse totalmente solubilizado), sendo posteriormente transferidas para frascos âmbar e acondicionadas em geladeira.

2.3.3. Curva analítica

Curvas analíticas foram construída com o intuito de calibrar os métodos, tanto via eletroquímica quanto por espectrofotometria de UV-vis. Nas medidas eletroquímicas, inicialmente foi feito o branco (análise eletroquímica apenas do eletrólito) com os respectivos eletrodos de referência, trabalho e auxiliar. Feito isso, alíquotas das soluções estoque foram injetadas ao eletrólito, na célula eletroquímica, variando a concentração de 0,05 até 200 mg L⁻¹ de ambos os corantes separadamente. A cada adição de analito da solução estoque foi realizada uma medida eletroquímica, sempre com limpeza do eletrodo de trabalho, em feltro com alumina e água, entre cada análise. Os parâmetros utilizados nas medidas eletroquímica foram os mesmo do estudo de pH, para cada corante.

Nos experimentos de UV-vis, foram preparadas diferentes soluções, de 0,05 até 200 mg L⁻¹, a partir da solução estoque dos corantes. O equipamento utilizado foi *UV Varian – Cary 50 conc – UV-visible spectrophotometer*, acoplado a um computador, utilizando uma cubeta de quartzo (1 cm), a faixa de varredura entre 200-800 nm, que abrange o comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) do corante tartrazina correspondente a 427 nm (Goscianska, *et al.*, 2015 [67]), e o $\lambda_{\text{máx}}$ do corante alaranjado de metila correspondente a 464 nm (Barton, *et al.*, 2016 [68]), em uma taxa de velocidade rápida. Cada solução preparada foi adicionada separadamente na cubeta e a análise foi feita em triplicata. Os valores de absorbância máxima foram apontados.

2.3.4. Cinética de adsorção

A técnica eletroquímica de VOQ foi utilizada para acompanhar a cinética de adsorção dos corantes no carvão ativado proveniente de resíduo de caldeira, com os parâmetros otimizados para cada corante apresentados na tabela 3. Esta técnica apresenta vantagens como maior intensidade do pico de oxidação e medidas mais rápidas.

O eletrólito utilizado nas análises de cinética e isoterma foi o tampão HAc/Ac⁻ (pKa = 4,75) uma vez que as correntes de pico mais intensas apresentadas no estudo de pH foram referentes ao pH 5,00 em tampão BR.

A primeira análise realizada foi o branco, usando apenas o eletrólito na célula, sem analito e/ou carvão, para verificação da limpeza do sistema (branco). Em seguida foi iniciada a cinética por batelada, onde a partir da solução estoque foram preparadas soluções de 150 mg L⁻¹ e volume de 10 mL de corante as quais eram adicionadas 0,01 g de CA1:3, e transferidas à béquers e então mantidas por determinado tempo de contato sob agitação, com auxílio de agitador magnético e pastilha magnética. Esse tempo de contato foi variado de 2 até 160 min. Após o contato no tempo estimado a solução foi filtrada, com auxílio de uma seringa acoplada com papel filtro em sua extremidade. O líquido foi transferido para a

célula eletroquímica, em seguida foram incluídos os eletrodos e iniciada as medidas de VOQ.

No intervalo de cada medida eletroquímica o eletrodo de carbono vítreo foi polido em feltro com alumina e água. A cada medida eletroquímica um pico de oxidação era apresentado e a altura da corrente de pico, apontada. Através da média dessas correntes a concentração foi calculada, com auxílio de curvas de calibração.

Este mesmo procedimento foi realizado para o CA1:1 e CACOM, com corante amarelo tartrazina e posteriormente com alaranjado de metila.

2.3.5. Isoterma de adsorção de AT e AM

Para o acompanhamento da isoterma de adsorção via eletroquímica foi utilizado o mesmo sistema de célula, eletrodos, eletrólito, técnica e faixa de potencial aplicado do estudo de pH e cinética de adsorção. O branco também foi executado da mesma forma como na cinética. As soluções foram preparadas a partir das soluções estoque e tiveram suas concentrações variadas de 30 à 200 mg L⁻¹, em um volume de 10 mL.

O sistema da isoterma de adsorção também foi preparado em batelada, e a cada solução foi adicionada 0,01g de CA1:3. A partir da cinética de adsorção, um tempo de equilíbrio foi determinado, onde, a partir do qual, na curva cinética não houve uma mudança significativa nos valores de quantidade adsorvida de contaminante no adsorvente no tempo *t*.

Todas as misturas de corante e carvão foram agitadas, com auxílio de agitador magnético e pastilha magnética pelo já determinado tempo de equilíbrio. Em seguida as soluções foram filtradas, com auxílio de seringa com papel filtro acoplado em sua extremidade e transferidas à célula eletroquímica. Os eletrodos foram incluídos e a medida eletroquímica foi realizada, com limpeza de eletrodo de trabalho em feltro com alumina e água, entre cada análise. As correntes de altura de pico foram anotadas.

Este mesmo procedimento foi realizado para o carvão ativo 1:1 e carvão ativo comercial, com corante amarelo tartrazina e posteriormente com alaranjado de metila.

2.3.6. Espectroscopia Ultra Violeta-visível (UV-Vis)

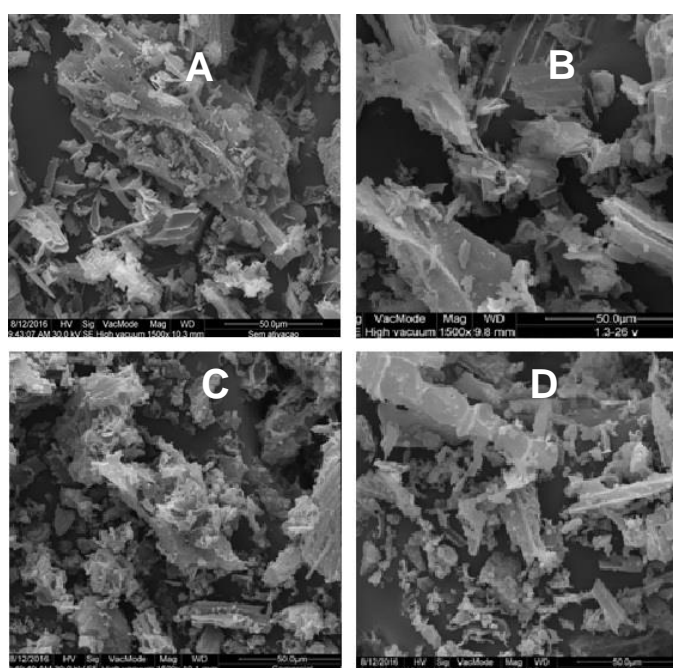
A fim de verificar a fidelidade dos resultados obtidos via estudo eletroquímico foi realizado também um estudo de espectroscopia de UV-vis, nas mesmas condições da curva de calibração. Os valores de absorbância máxima foram apontados. Este mesmo procedimento foi realizado para o CA1:1 e CACOM, com corante AT e posteriormente com AM.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos carvões ativados

A seguir, na Figura 8, são apresentados as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada no resíduo de caldeira (SA), carvão ativo comercial (CACOM) e nos resíduos após a ativação química (CA1:3 e CA1:1).

Figura 8: Micrografias do resíduo de caldeira (A), CA1:3(B), CACOM(C) e CA1:1(D) com resolução de 1500x.



FONTE: A autora.

Observa-se a partir das imagens de MEV, diferenças morfológicas entre os materiais, tais como, a superfície do material sem ativação se apresenta mais heterogênea em comparação às demais amostras. Isto pode ser devido ao fato de que as impurezas antes presentes no resíduo de caldeira possam ter interagido com o agente ativante NaOH e no processo de lavagem possam ter sido removidas dos materiais adsorventes. Os carvões ativo CA1:1 e CA1:3 (Figuras 8 D e B, respectivamente) exibem partículas mais agregadas e a micrografia C que compõe uma superfície mais rugosa, referente ao carvão ativo comercial.

O EDS demonstra a composição elementar de cada carvão. Tem-se como principais elementos o carbono (C), oxigênio (O), e em pequenas quantidades sódio (Na), magnésio (Mg), alumínio (Al), potássio (K), silício (Si), fósforo (P), cálcio (Ca) e ferro (Fe), conforme é mostrado na tabela 4 a seguir.

Tabela 4: Composição elementar respectivo de amostra de carvão, dados pelo EDS.

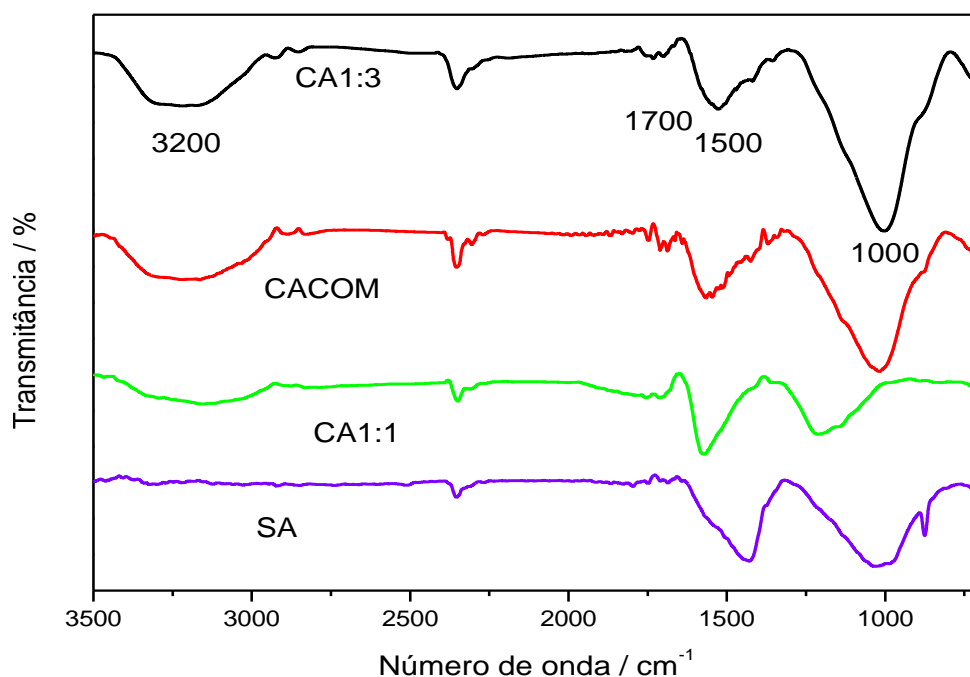
Amostra	C(%)	O(%)	Na(%)	Mg(%)	Al(%)	Si(%)	P(%)	K(%)	Ca(%)	Fe(%)
CA1:1	65,93	26,2	0,29	0,22	1,43	1,97	0,34	-	1,84	1,5
CA1:3	69,52	25,32	0,46	0,2	1,21	1,74	-	-	0,72	0,53
CACOM	86,59	12,16	-	0,47	0,14	0,11	-	-	0,26	-
SA	83,25	13,02	-	0,21	0,57	0,66	0,12	0,55	1,02	0,39

FONTE: A autora.

Com base nos dados apresentados na Tabela 4, nota-se que as maiores porcentagens atômicas são referentes à carbono e oxigênio, que quando somadas apresentaram a porcentagem acima de 92%. Kołodyńska, *et al.*, 2017 [9], avaliaram que o biochar apresentou porcentagem de carbono de 29,12%, Ravulapalli e Kunta, 2017 [69], em outro estudo encontraram valores de 75,93% de carbono e 18,03% de oxigênio em massa, em material adsorativo a partir de casca de *Ficus racemosa*, um tipo de figueira, ainda, Ghouma, *et al.*, 2014 [70], constataram que caroço de azeitona apresenta 43,1% de matriz carbonácea. Dessa forma, observa-se que os carvões ativos preparados a partir de resíduos de caldeira apresentaram elevada quantidade de carbono e oxigênio.

A alta porcentagem de carbono e oxigênio (83,25% e 13,02%, respectivamente), no material sem ativação (resíduo de caldeira), confirma sua característica carbonácea e ampara sua utilização para a finalidade proposta nesta pesquisa. As cinzas de caldeira também apresentaram pequenas porcentagens de outros elementos, que podem ser advindas dos macro e micronutrientes da biomassa, ou de impurezas contidas no local da queima desse combustível dentro da própria caldeira (fornalha).

Figura 9: Espectro FTIR dos carvões ativos e material sem ativação, em KBr, com resolução de $2,0\text{ cm}^{-1}$ em 100 scans.



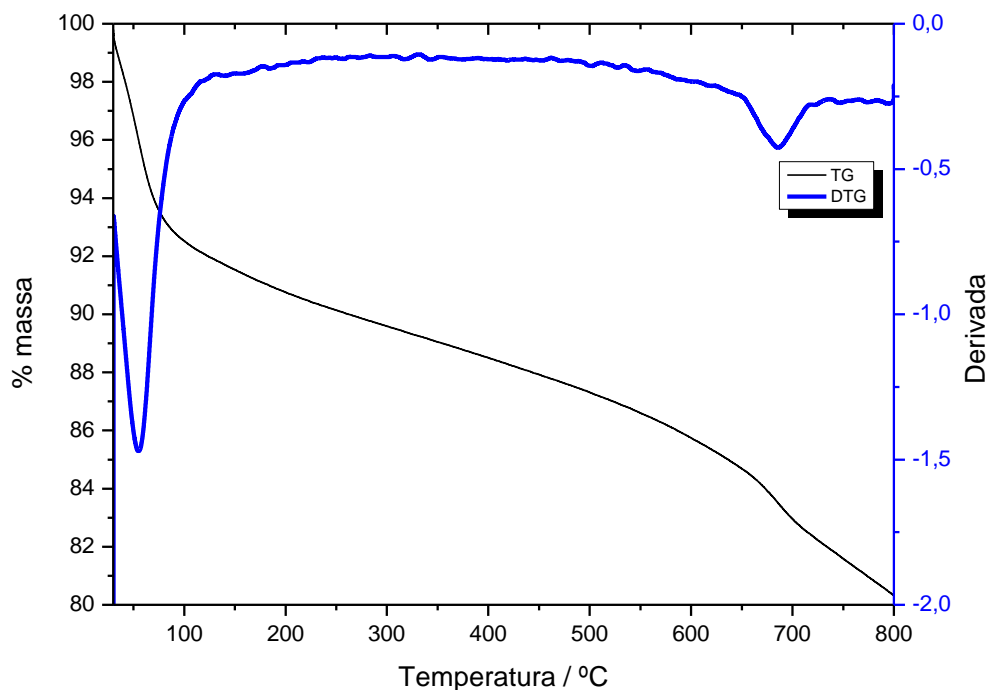
Algumas bandas referentes à grupo funcionais presentes na superfície dos carvões ativados foram confirmados por FTIR (Figura 9) nas amostras de CA1:3, CACOM, CA1:1 e SA, sendo essas informações relevantes, uma vez que esses grupos funcionais influenciam diretamente na capacidade de adsorção de determinados tipos de contaminantes.

Os principais grupos funcionais delineados pelo espectro da Figura 9 foram grupamento OH, na forma de estiramento advindos de ácido carboxílicos em 3200 cm^{-1} (Lopes, *et al.*, 2004 [21]), C=O, também em forma de estiramento na região de 1700 cm^{-1} (Santhi, *et al.*, 2010 [43]), C=C em vibrações de aromáticos em 1500 cm^{-1} (Lopes, *et al.*, 2004 [21], El-Shafey, *et al.*, 2016 [71]) e bandas de deformação =CH₂ na região de 1000 cm^{-1} (Santhi, *et al.*, 2010 [43]). Essas bandas mais intensas demonstradas pelo espectros envolvendo carbono e oxigênio corroboram com a análise de EDS que indica que estes dois elementos estão presentes na amostras em maiores proporções.

Comparando os espectros entre cada uma das amostras de carvão, destaca-se a ausência de banda na região de 3200 cm^{-1} no material sem ativação (resíduo de caldeira), o que sugere que esse grupo funcional nas demais amostras podem ser decorrentes da ativação química alcalina com NaOH.

Em todos os carvões ativados, na proporção de 1:1 e 1:3, carvão ativo comercial e também no resíduo de caldeira sem tratamento químico, foram realizadas análises termogravimétricas, com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos materiais, as quais são apresentadas nas Figuras 10, 11, 12 e 13.

Figura 10: Curva TG/DTG para carvão ativado 1:1, nas seguintes condições experimentais: massa = 12,553 mg; razão de aquecimento = 10 °C min⁻¹; atmosfera de N₂ com vazão de 40 mL min⁻¹; cadinho de cerâmica.

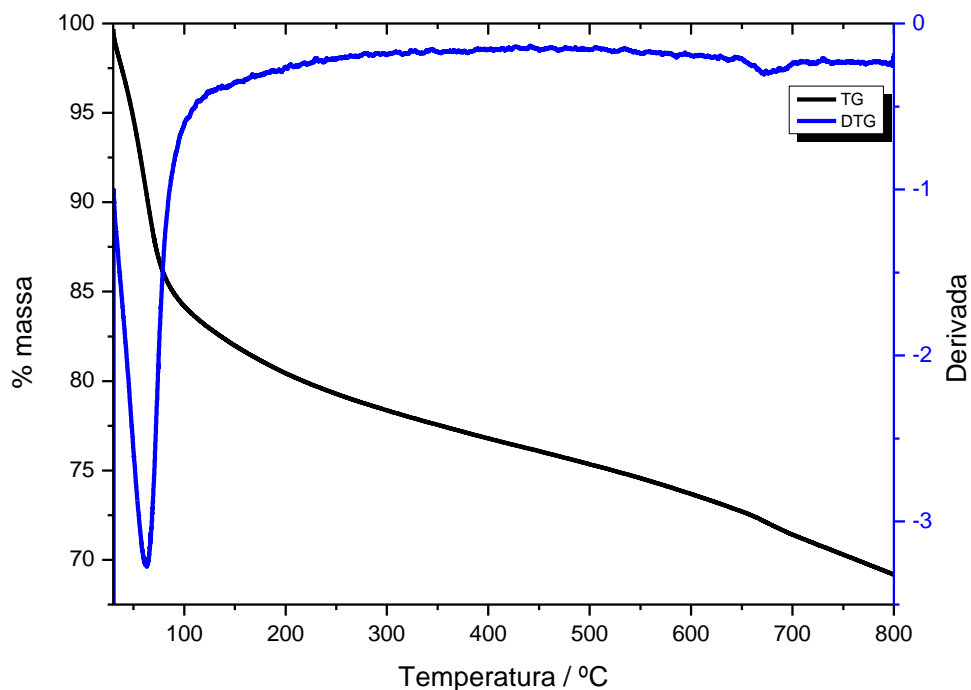


Na curva TG pode ser observado a ocorrência de dois eventos térmicos bem definidos, que podem ser visualizadas com clareza na curva DTG as temperaturas iniciais e finais de ocorrência dos eventos.

O primeiro evento térmico é decorrente da evaporação de água presente no carvão ativo, através da curva DTG é possível notar que este fenômeno ocorre aproximadamente até a temperatura de 100 °C, tendo uma perda de massa de 9%.

O segundo evento térmico é decorrente de uma possível decomposição de compostos orgânicos do carvão ativo. Pela curva DTG analisa-se que este fenômeno acontece em uma temperatura aproximada de 670 °C com uma perda de massa de 3%.

Figura 11: Curva TG/DTG para carvão ativado 1:3, nas seguintes condições experimentais: massa = 12,739 mg; razão de aquecimento = 10 °C min⁻¹; atmosfera de N₂ com vazão de 40 mL min⁻¹; cadinho de cerâmica.

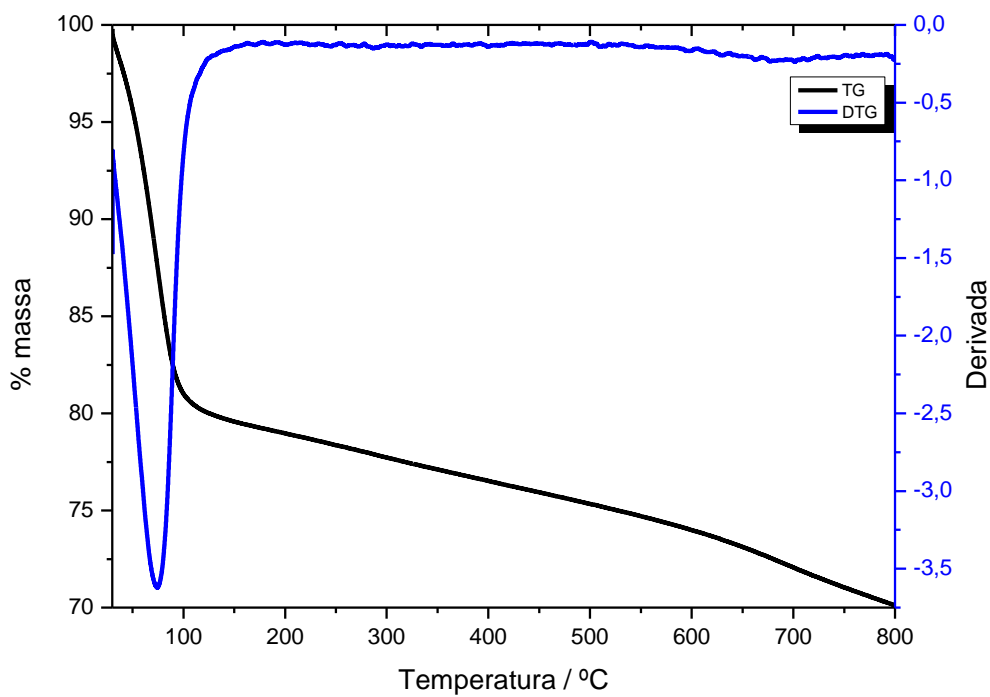


As curvas TG/DTG do carvão ativo 1:3 se mostra semelhante as curvas TG/DTG do carvão 1:1, podendo ser observado também na curva DTG dois eventos térmicos bem distintos.

O primeiro evento que acontece aproximadamente até a temperatura de 100 °C é característico de uma desidratação, onde nesse caso houve uma perda de massa de 20%.

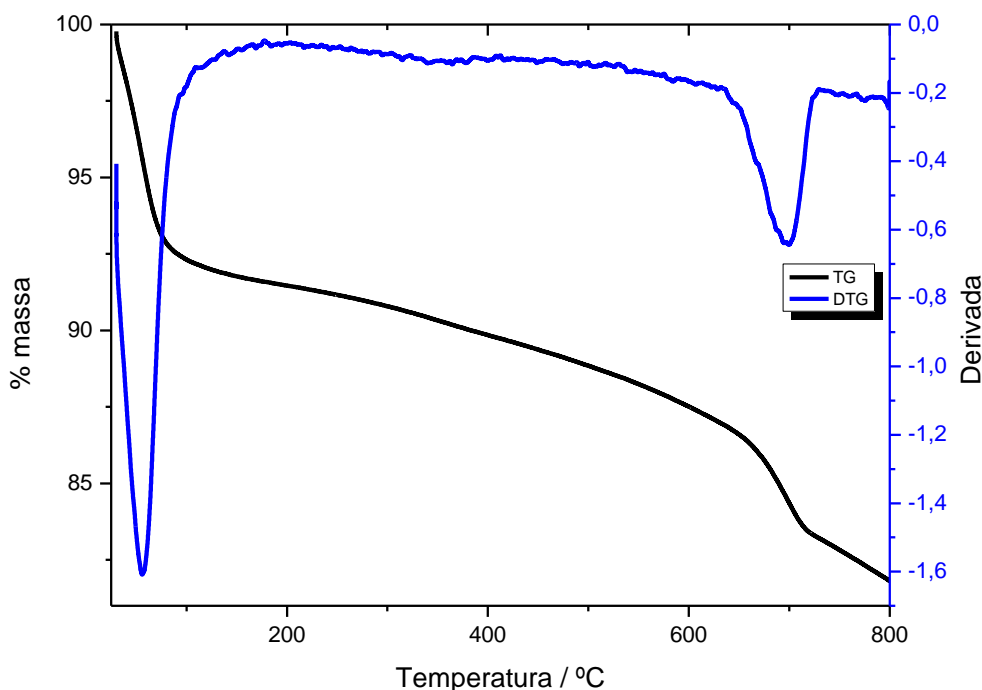
O segundo fenômeno também ocorre em uma temperatura aproximada de 670 °C ainda podendo ser decorrente da decomposição de compostos orgânicos, porém neste caso a perda de massa foi menos sensível sendo de aproximadamente 2%.

Figura 12: Curva TG/DTG para carvão comercial, nas seguintes condições experimentais: massa = 12,004 mg; razão de aquecimento = 10 °C min⁻¹; atmosfera de N₂ com vazão de 40 mL min⁻¹; cadinho de cerâmica.



O perfil das curvas TG/DTG do carvão ativo comercial é, novamente, similar aos perfil das curvas dos carvão ativos 1:1 e 1:3, apresentando uma desidratação que ocorre até a temperatura de 100 °C com uma perda de massa de aproximadamente 21% e um segundo evento menos acentuado que os demais em aproximadamente 700 °C, podendo ser devido a decomposição de compostos orgânicos presente no material, neste caso a porcentagem de massa perdida foi de 2%.

Figura 13: Curva TG/DTG para carvão sem ativação (resíduo de caldeira), nas seguintes condições experimentais: massa = 13,296 mg; razão de aquecimento = 10 °C min⁻¹; atmosfera de N₂ com vazão de 40mL min⁻¹; cadinho de cerâmica.



Assim como nas curvas TG/DTG do CA1:3 e CA1:1, a curva do carvão sem ativação, ou resíduo da caldeira, também apresentou dois eventos térmicos distintos, o primeiro relativo à desidratação ocorre até aproximadamente 100 °C com 18% de perda de massa. O segundo ocorre em aproximadamente 700 °C e possui 8% de perda de massa.

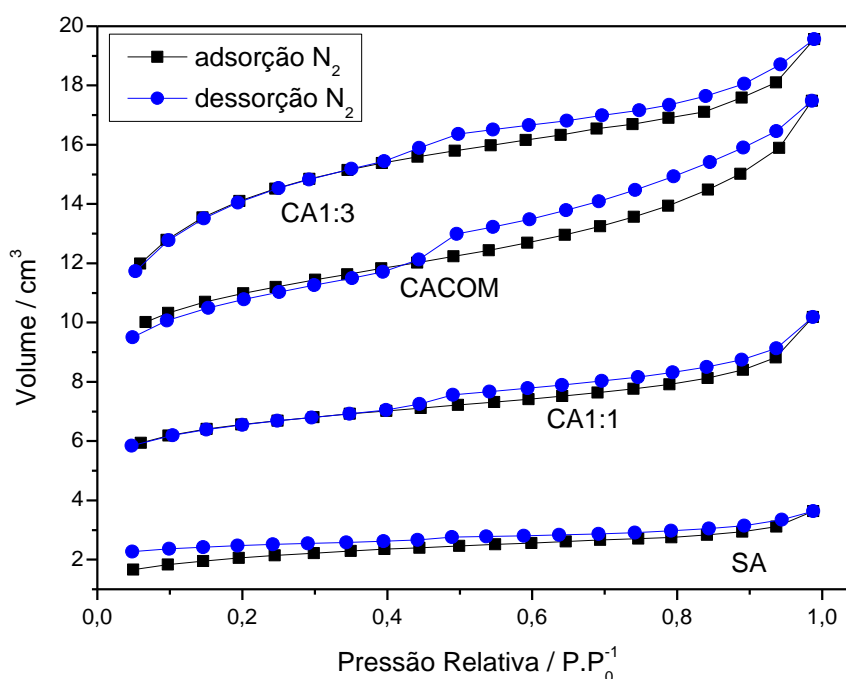
O segundo evento térmico iniciou-se nos quatro casos em aproximadamente 600 °C, lembrando que a ativação química na mufla acontece em 650 °C pode ser proposto que parte dos moléculas orgânicas com baixo ponto de ebulição presentes no material foram decompostos neste momento. Dessa forma a presença do segundo evento térmico na análise TG/DTG do carvão sem ativação e em maior porcentagem pode ser, possivelmente, um indício de tal suposição.

Os carvões ativados quimicamente a partir do resíduo da caldeira, nas proporções 1:1 e 1:3 apresentaram menor porcentagem de perda de água, maior e igual perda de compostos orgânicos, respectivamente, comparando com os resultados obtidos a partir das curvas TG/DTG referente ao carvão ativo comercial, porém, a ativação química proporcionou uma maior estabilidade desses carvões quando comparados à sua matéria inicial. Além disso, através do estudo feito por Kołodzyńska, *et al.*, 2017 [9], é perceptível que os carvões ativados quimicamente são mais estáveis que o biochar a temperaturas mais

elevadas, assim como também são mais estáveis que carvão de baixo nível, como analisado através da termogravimetria por Song, *et al.*, 2015 [70].

A adsorção/dessorção N_2 fornece informações valiosas a respeito dos poros presentes nas amostras. Foram realizados ensaios de adsorção/dessorção de N_2 nos carvões ativos de proporção 1:1, 1:3, carvão ativo comercial e no material sem ativação.

Figura 14: Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K em CA1:1, CACOM, CA1:3 e SA.



A partir da observação das isotermas, apresentadas na Figura 14, foi possível obter informações a cerca da porosidade do material, segundo os modelos sugeridos por Brunauer em 1938 (Brunauer, *et al.* 1938 [15]). Primeiramente, observou-se que houve um aumento dos poros com a ativação química, já que as histereses das isotermas relativa à CA1:1 e CA1:3 aumentaram em relação à curva do material sem ativação (SA).

A forma com que a histerese aparece na isoterma é correlacionada com a geometria de seus poros seguindo a classificação de *de Boer*. A forma das histereses dadas na Figura 14 sugerem se tratar de poros do tipo H3, ou seja, poros com formato de cunha, cones ou placas paralelas (de Boer, 1972 [18]).

As áreas superficiais das amostras foram encontradas empregando-se o método BET, enquanto que os volumes e os diâmetros dos poros foram obtidos através dos métodos BJH, conforme são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Áreas superficiais pelo método BET, volumes e diâmetros dos poros pelo método BJH do carvão ativo 1:1, carvão ativo comercial, carvão ativo 1:3 e resíduo de caldeira.

Amostra	Área superficial – BET (m ² g ⁻¹)	Volume do poro – BJH (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro do poro - BJH (nm)
SA	137,303	0,040	3,738
CA1:1	355,026	0,112	3,756
CACOM	653,793	0,249	3,778
CA1:3	1072,505	0,225	3,372

As áreas superficiais encontradas para os carvões preparados por ativação química e do próprio resíduo de caldeira, sem ativação, através de adsorção e dessorção de N₂ são elevadas em relação ao apresentado por Kołodyńska, *et al.* em 2017 [9], que observaram uma área de 115,5 m² g⁻¹ do biochar (Kołodyńska, *et al.*, 2016 [9]). A área de CA1:3 e CA1:1 são superiores à área superficial de carvões ativos preparados a partir de materiais alternativos, como por exemplo, carvão ativo preparado a partir de casca da figueira *Ficus racemosa* (Ravulapalli e Kunta, 2017 [69]), que apresenta valor de 205,629 m² g⁻¹.

Todos os diâmetros apresentados na Tabela 5 correspondem a poros do tipo mesoporos de acordo com a classificação da IUPAC (Sujka, *et al.*, 2016 [73]), numa faixa de 2 a 50 nm (20 a 500 Å). Confirmando o que foi apresentado anteriormente o volume e o diâmetro do poro de fato aumentaram com a ativação química.

A ativação química com maior proporção de NaOH (1:3) aumentou a área superficial do carvão em quase 8 vezes e mesmo a ativação química em menor proporção (1:1) aumentou a área superficial em 2,5 vezes. Logo, é possível notar que há uma regularidade entre o aumento de agente ativante a aumento da área superficial carvão ativado preparado.

3.2. Processo de adsorção

3.2.1. Estudo do pH

A retenção dos corantes AT e AM nos carvões ativados foram avaliados em diferentes valores de pH (3,0 – 11,0) (Figuras 15 e 16). A técnica eletroquímica de VOQ (parâmetros otimizados na Tabela 3) foi utilizada para acompanhar o processo de adsorção em diferentes valores de pH estudados.

Figura 15: Efeito do pH para a adsorção de AT em CA1:3 (concentração inicial da solução de corante 150 mg L^{-1} , dosagem de carvão ativado $10 \text{ mg } 10\text{mL}^{-1}$).

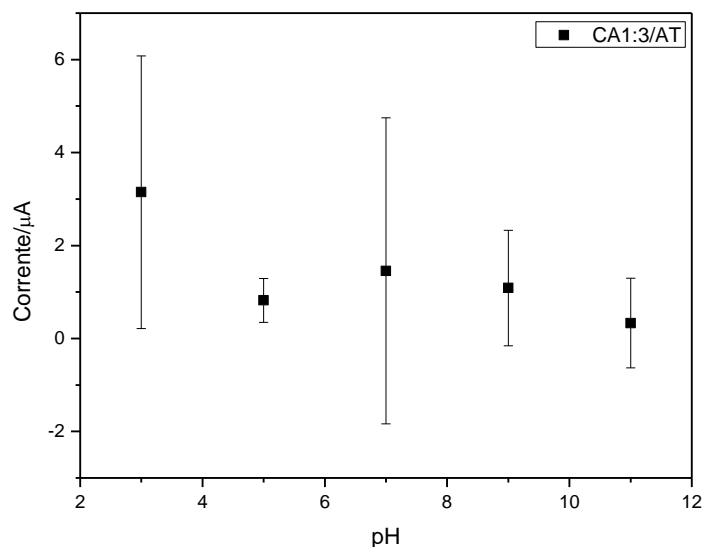
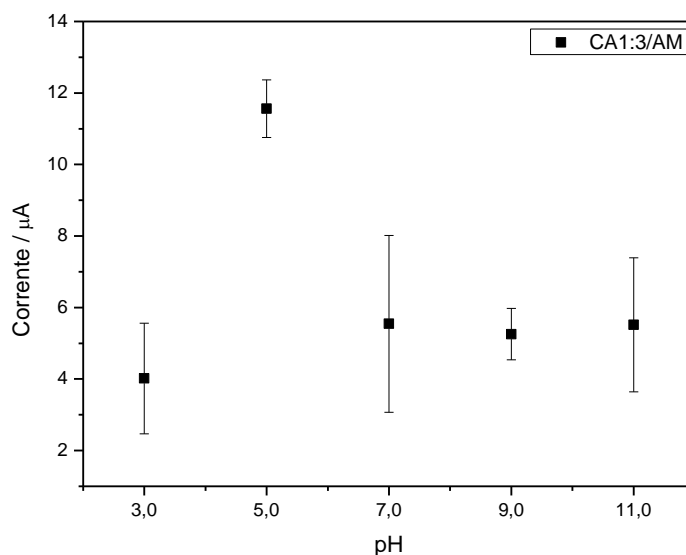


Figura 16: Efeito do pH para a adsorção de AM em CA1:3 (concentração inicial da solução de corante 150 mg L^{-1} , dosagem de carvão ativado $10 \text{ mg } 10\text{mL}^{-1}$).



O pH possui extrema importância no processo de adsorção uma vez que influencia os grupos funcionais dos carvões ativados, a ionização das moléculas e conseqüentemente sua interação moléculas de contaminante/carvão. Nos estudos realizados para os dois corantes (AT e AM), o pH que proporcionou maior intensidade de corrente e menor erro (no caso do corante AT) foi o pH 5,0.

A molécula de alaranjado de metila tem valor de pKa igual à 3,39, então neste pH a mesma está desprotonada. Ao mesmo tempo, a superfície do carvão ativado que possui hidroxilas, carbonilas, dentre outros grupamentos (Figura 9), possivelmente esteja protonada devido ao pH ao qual se encontra. Sendo assim, a maior intensidade de adsorção neste pH possivelmente se deu por intrerações intermoleculares como dipolo-dipolo ou pontes de hidrogênio.

O pH escolhido não excede o valor de pKa da molécula de amarelo tartrazina (que é 9,4) mas ainda assim houve uma intensidade de adsorção considerável pois mesmo com a sua estrutura protonada a molécula ainda sofre interações intermoleculares.

Portanto, o tampão ácido acético/acetado foi escolhido como meio e eletrólito para dar sequência aos estudos de cinética e isotermas de adsorção, em virtude deste ácido ter boa capacidade tamponante no pH desejado.

3.2.2. Curva de calibração

Para determinar a concentração resultante do contaminante ao atingir o equilíbrio após o processo de adsorção, curvas de calibração foram obtidas para os corantes AM e AT, tanto com a técnica de VOQ, quanto para o método de UV-vis (que foi utilizado neste trabalho como método comparativo), as quais são apresentadas nas figuras 17, 18, 19 e 20. As curvas compreendem a faixa de concentração que vai de 0,05 à 200 mg L⁻¹ dos respectivos corantes AT e AM, para determinar a concentração resultante do contaminante depois de atingir o equilíbrio quando colocado em contato com as amostras de carvão ativado.

As curvas foram construídas empregando o método de calibração externa. Neste procedimento, alíquotas de solução estoque do analito de concentração conhecida foram adicionadas à célula eletroquímica e, imediatamente após cada adição, um voltamograma foi obtido. Em seguida foi verificada a correlação entre intensidade de corrente e concentração dos corantes.

Figura 17: VOQ referente à curva de calibração do corante AT (a), curva de calibração para o corante AT no intervalo linear de 0,05 à 3,00 mg L⁻¹ (b), 3,0 à 20 mg L⁻¹ (c) e 20,0 à 200,0 mg L⁻¹ (d).

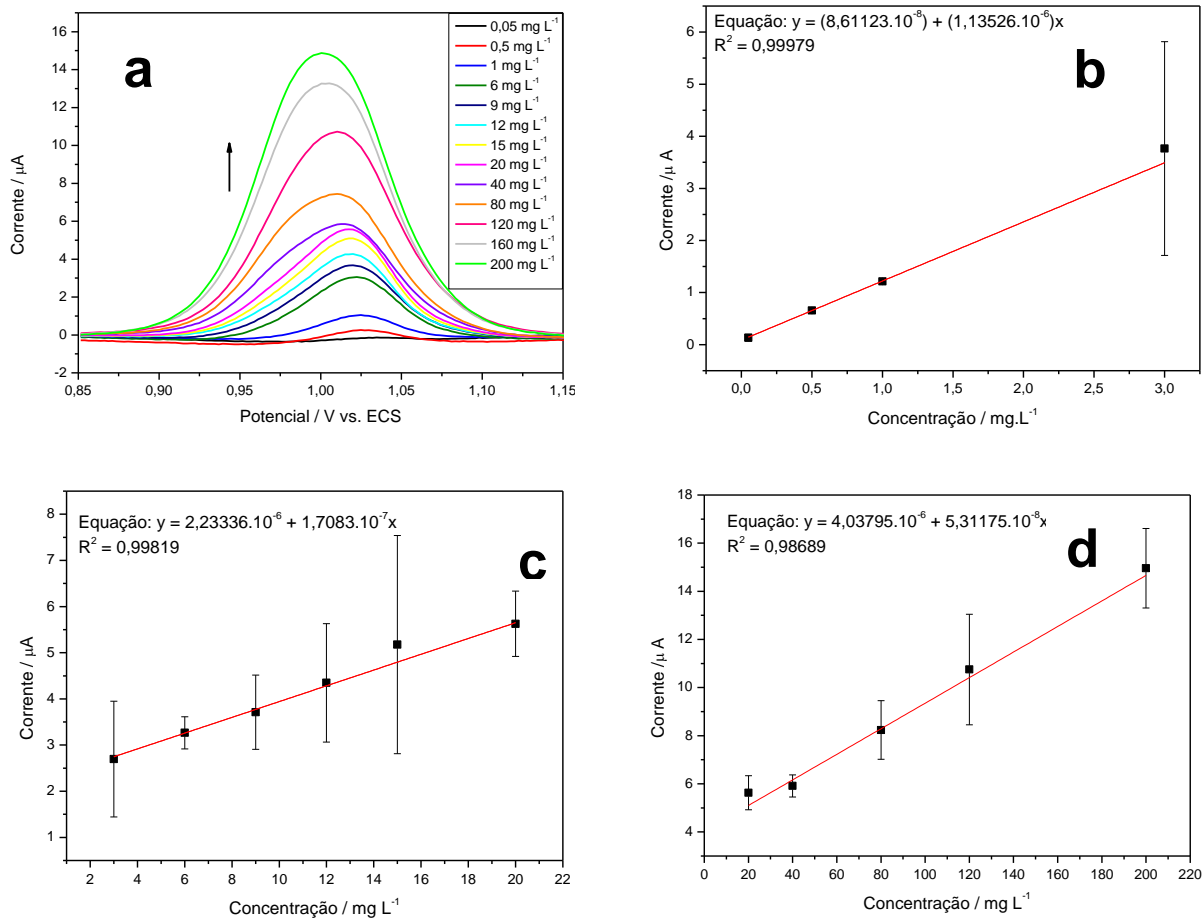
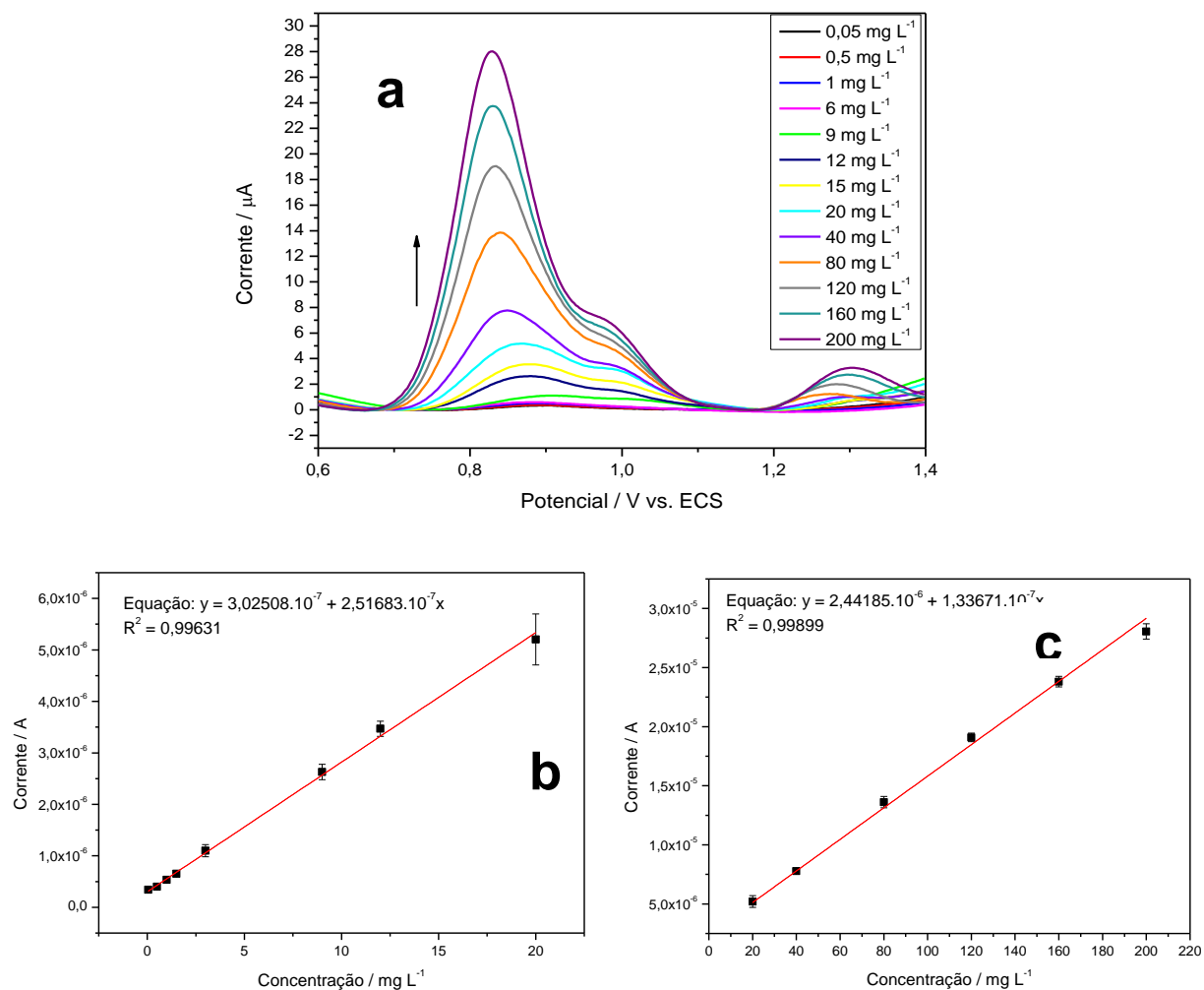


Figura 18: VOQ referente à curva de calibração do corante AM (a), curva de calibração para o corante AM no intervalo linear de 0,05 à 20,0 mg L⁻¹ (b) e 20,0 à 200,0 mg L⁻¹ (c).



Utilizando a técnica de VOQ, nas condições de trabalho previamente otimizadas, foram realizados estudos em diferentes concentrações de AT e AM, monitorando-se os picos de oxidação eletroquímica destes corantes. Nas figuras 17 e 18 foram apresentados voltamogramas e as curvas de calibração obtidas em diferentes intervalos de concentrações, respectivamente.

A determinação analítica por UV-Vis foi realizada como comparação à técnica eletroquímica proposta. As curvas analíticas obtidas por espectroscopia de UV-Vis para os corantes AT e AM estão apresentadas nas figuras 19 e 20, respectivamente. As bandas de absorvância foram apresentadas em comprimentos de onda (λ) 425 nm para AT e (λ) 450 nm para AM.

Figura 19: Espectro UV-Vis referente à curva de calibração do corante AT (a) e curva de calibração para o corante AT no intervalo linear de 2,00 à 200,0 mg L⁻¹ (b).

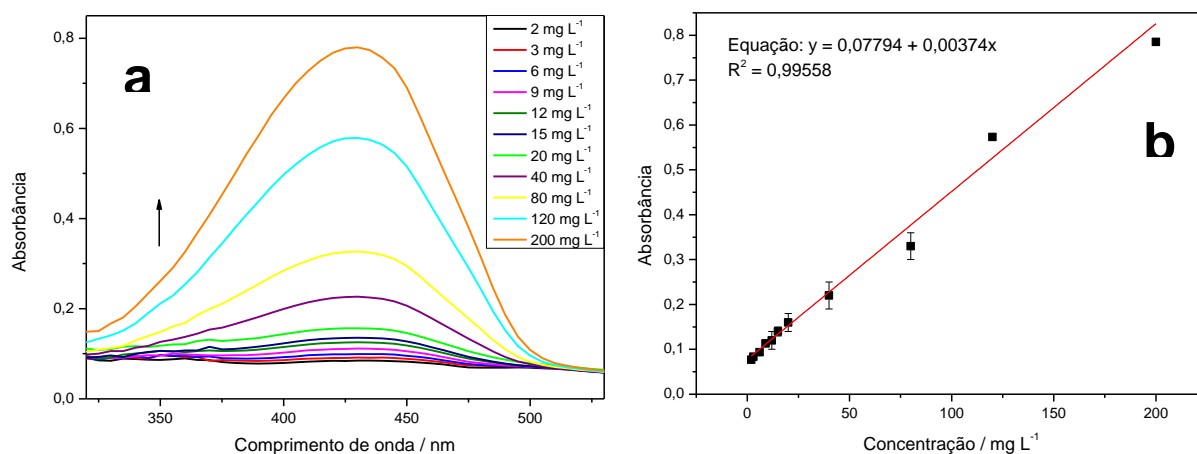
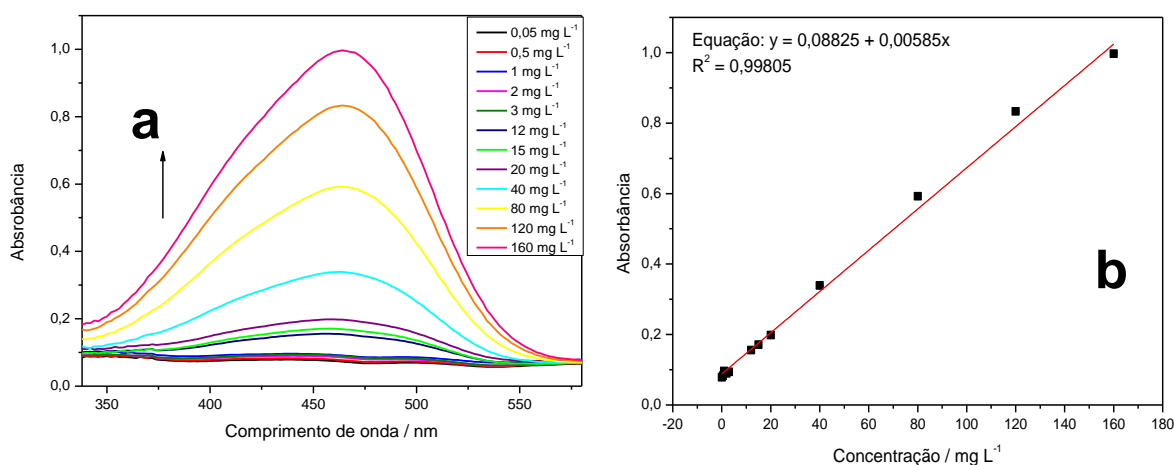


Figura 20: Espectro UV-Vis referente à curva de calibração do corante AM (a) e curva de calibração para o corante AM no intervalo linear de 0,05 à 160,0 mg L⁻¹.

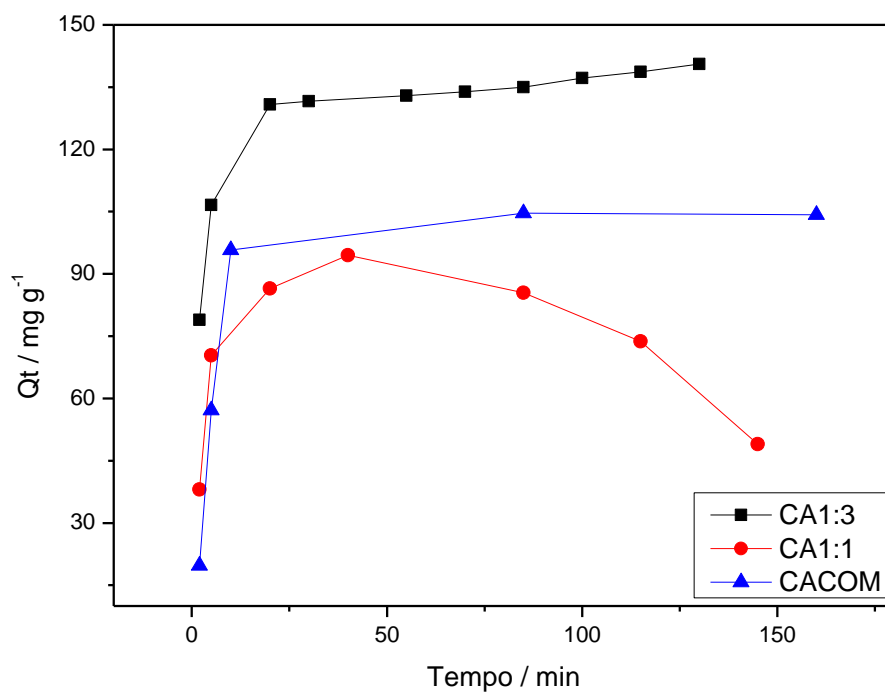


Fazendo uma comparação das curvas nas técnicas propostas foi possível perceber que, a técnica eletroquímica mesmo em condição de baixas e altas concentrações das amostras apresentou boa resposta, diferentemente da técnica de UV-Vis que em concentrações extremas não puderam ser quantificadas.

3.2.3. Cinética de adsorção

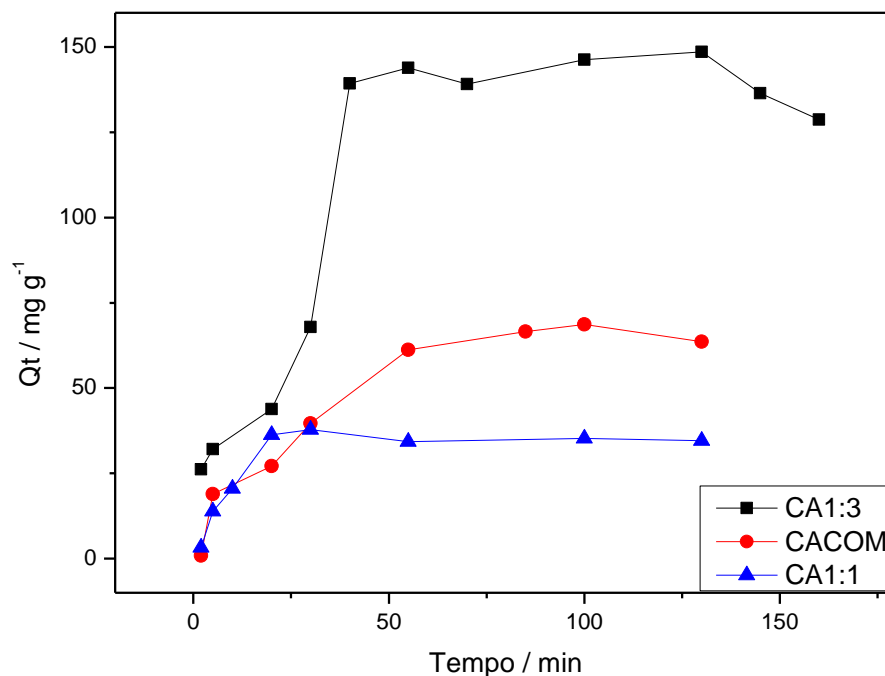
Através da cinética de adsorção é possível adotar o tempo de equilíbrio (t_e) do processo. O t_e é constatado na figura 21 e 22, onde encontra-se um patamar de equilíbrio com o aumento do tempo. Neste patamar, a quantidade adsorvida é praticamente mantida constante, ou seja, com o aumento do tempo não há um aumento, ou melhora, significativa da quantidade adsorvida, sendo assim, o t_e a ser adotado é o ponto em que este patamar se inicia.

Figura 21: Cinética química da reação de adsorção do corante AT (150 mg L^{-1}) em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial ($0,01 \text{ g } 10 \text{ mL}^{-1}$).



O perfil da quantidade adsorvida do corante AT em CA 1:3, CA COM e CA 1:1, em função do tempo foi avaliado (Figura 21), e o tempo de equilíbrio (t_e) foi adotado para o processo de adsorção. Os tempos de equilíbrio adotados para o CA1:3 e CACOM foram 30 e 10 minutos respectivamente. Já o CA1:1 apresentou máxima quantidade adsorvida em tempo de 40 minutos.

Figura 22: Cinética química da reação de adsorção do corante alaranjado de metila (150 mg L^{-1}) em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial ($0,01 \text{ g } 10 \text{ mL}^{-1}$).



Já para o corante AM em CA 1:3, CA COM e CA 1:1, o tempo de equilíbrio adotado foi de 50, 85 e 50 minutos, respectivamente (Figura 22).

As etapas que regem a velocidade do processo de adsorção são avaliadas através de modelos cinéticos (Arasteh, *et al.*, 2010 [33]), onde através do emprego das mesmas é possível elucidar a forma os processos independentes que controlam a cinética da sorção sólido-líquido como fenômenos de transporte e reações químicas (Miretzsky, *et al.*, 2010 [27]).

As Figuras 23 e 24 apresentam os gráficos referentes aos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem obtidos na cinética de adsorção do corante amarelo tartrazina (AT) em CACOM, CA1:1 e CA1:3.

Figura 23: Modelo cinético pseudo primeira ordem, para a adsorção de AT 150 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:1 (a), comercial (b) e 1:3 (c) com dosagem de 0,01 g 10 mL⁻¹.

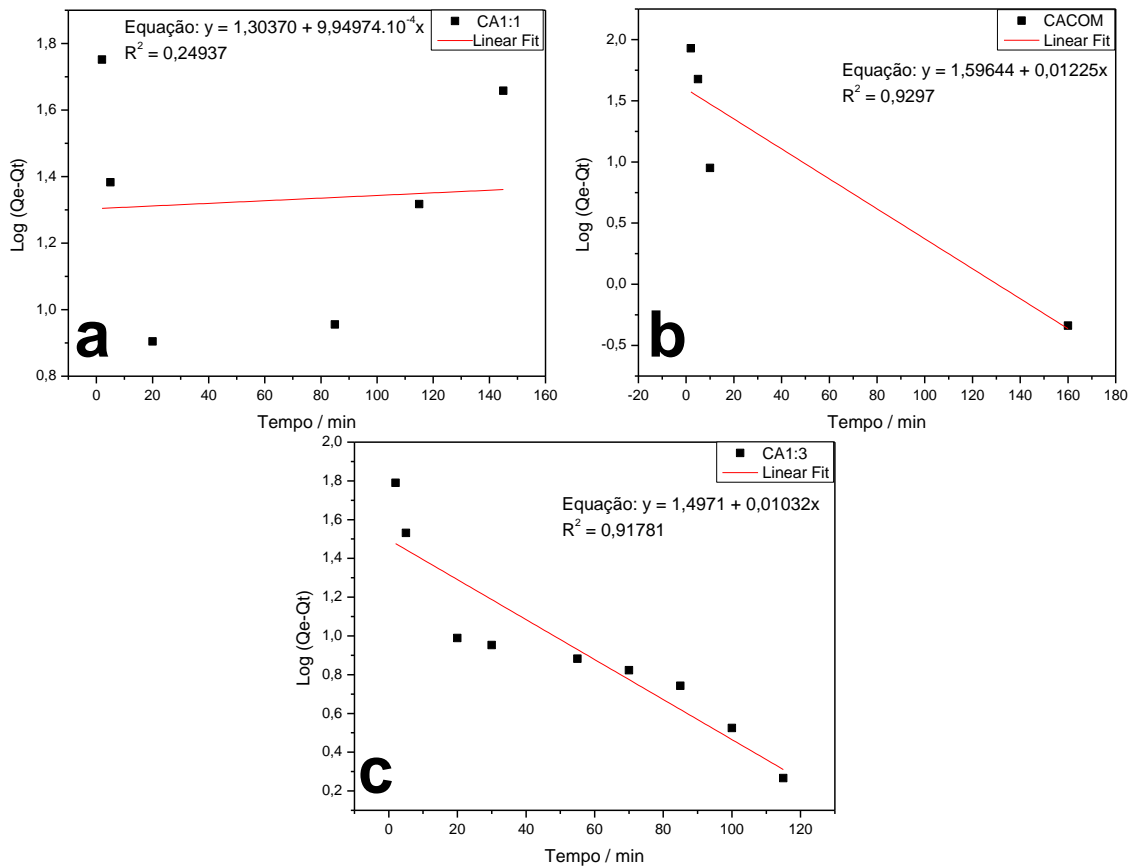
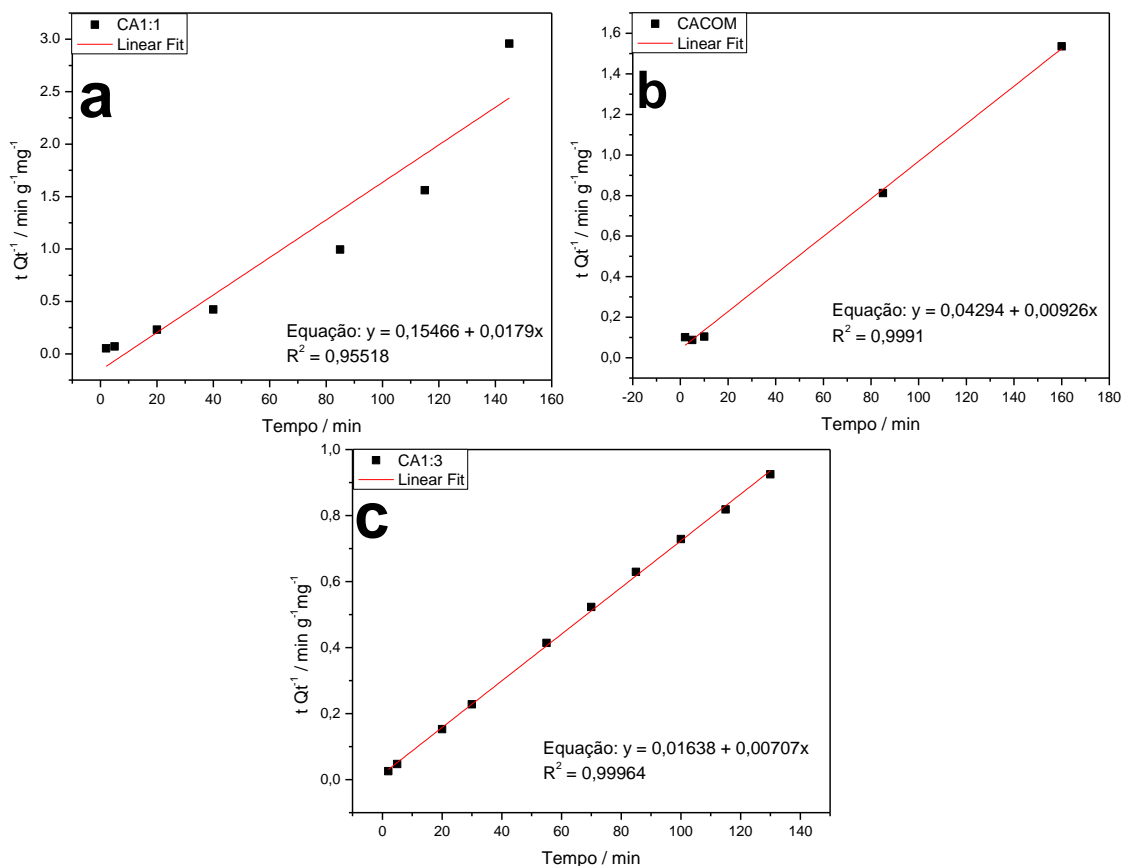


Figura 24: Modelo cinético pseudo segunda ordem, para a adsorção de AT 150 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:1 (a), comercial (b) e 1:3 (c) com dosagem de 0,01 g 10 mL⁻¹.



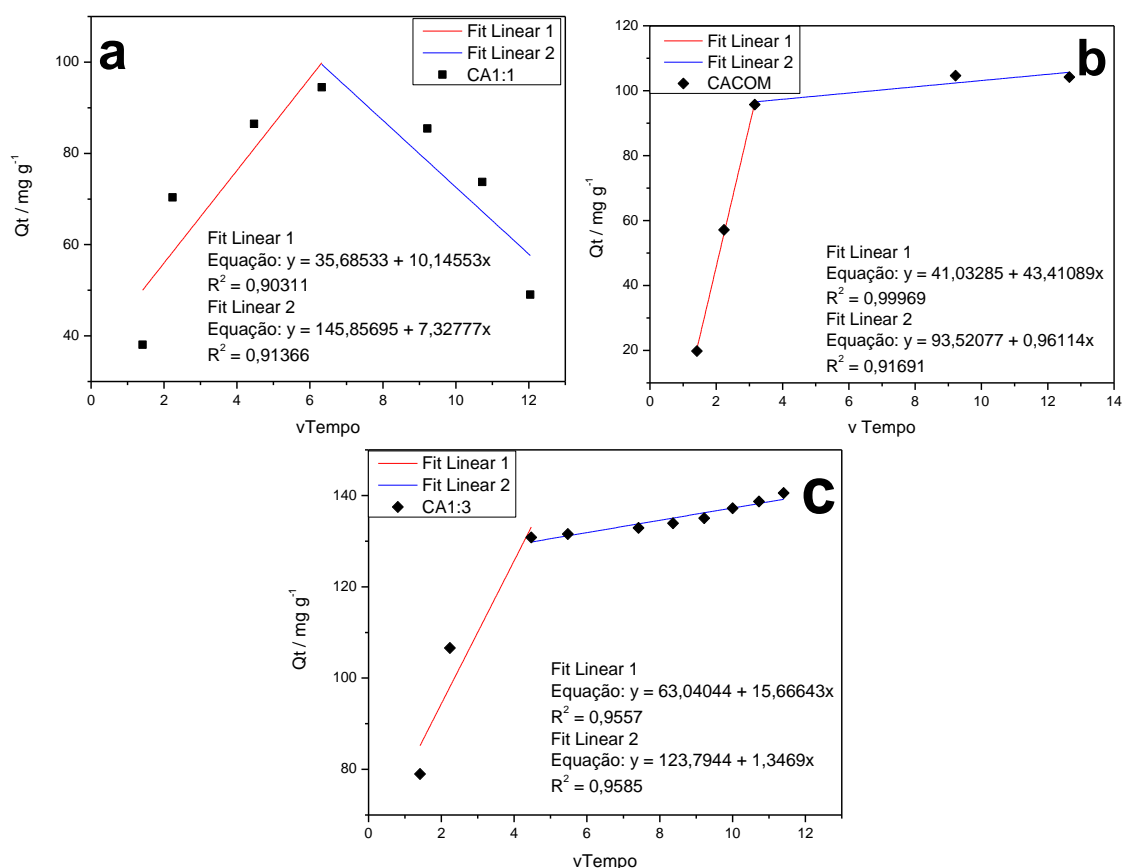
O modelo de pseudo primeira ordem se inicia tendo uma certo ajuste, porém, com o aumento do tempo a linearidade é perdida, o que indica que a aplicabilidade do modelo não é muito favorável em tempos maiores. Já o gráfico de pseudo segunda ordem foi exibido de forma mais linear. Os dados obtidos através das equações linearizadas de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem são apresentados na Tabela 6.

Através dos modelos cinéticos foi possível selecionar condições otimizadas, além de parâmetros cinéticos úteis, como por exemplo para taxa de adsorção. Com relação à velocidade de reação de adsorção o modelo que apresentou melhor encaixe é o pseudo segunda ordem pois o valor do coeficiente de correlação resultante (conforme Tabela 6) foi próximo à unidade, portanto, houve uma maior concordância deste modelo.

A capacidade de adsorção no equilíbrio é maior para o carvão CA 1:3, assim como a constante de velocidade de segunda ordem de adsorção, em comparação aos demais carvões. O mesmo ocorre para a taxa inicial de sorção onde a cada minuto 694,3575 mg de corante são sorvidos em 1 g de carvão, sendo um valor muito superior aos encontrados no caso do carvão comercial CACOM e CA1:1. Essa elevada taxa de sorção inicial da adsorção de AT em CA1:3 sugere que é um processo que se inicia rapidamente, corroborando com o gráfico de cinética de reação apresentado na Figura 21, no qual, os pontos iniciais

apresentam elevados valores de capacidade máxima de adsorção e que aumenta ainda mais em poucos minutos até apresentar uma estabilidade.

Figura 25: Modelo cinético difusão intrapartícula, para a adsorção de AT 150 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:1, comercial e 1:3 com dosagem de 0,01 g 10 mL⁻¹.

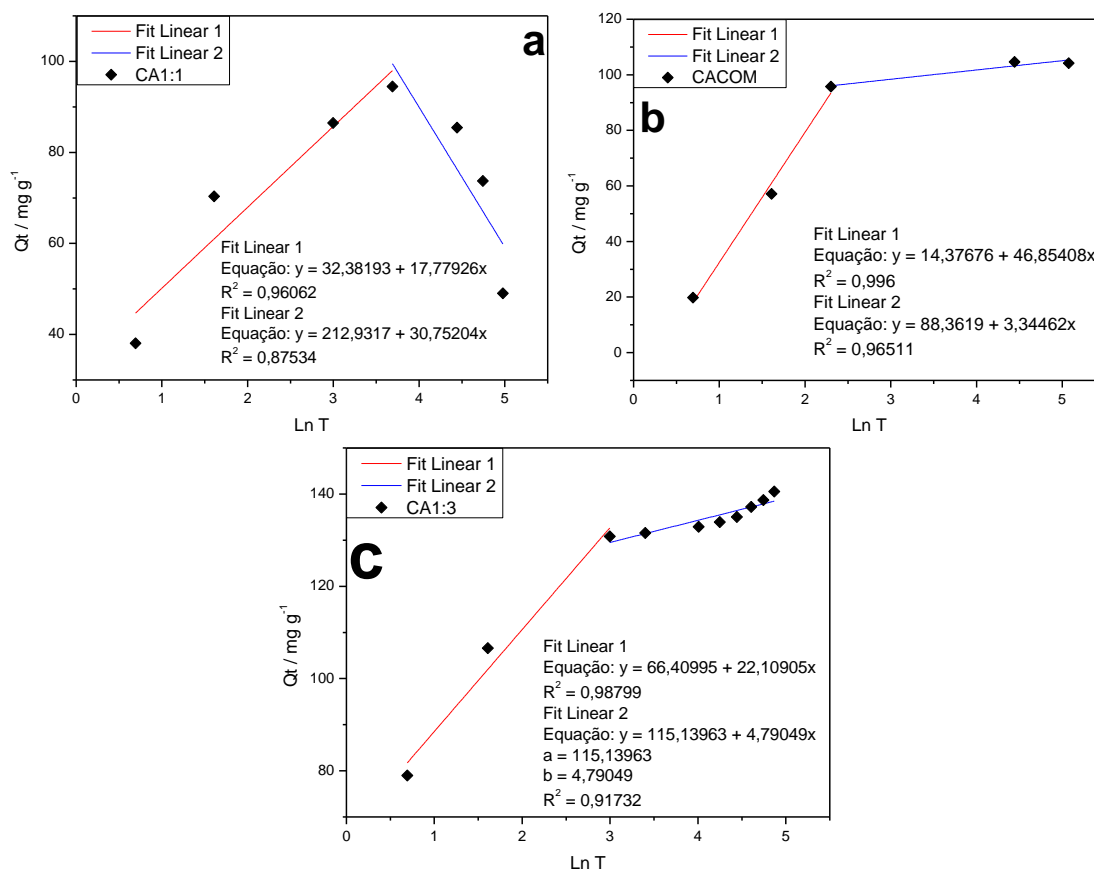


Segundo Arasteh, *et al.*, 2010 [33], se o gráfico de modelo de difusão intrapartícula apresenta uma única linha reta então este processo controla a velocidade de adsorção, porém, se apresentar mais de um intervalo de linearidade então, mais de uma etapa de transporte de partículas rege o processo de adsorção. A Figura 25 apresenta o gráfico referente ao modelo cinético intrapartícula obtidos na cinética de adsorção do corante amarelo tartrazina (AT) em CACOM, CA1:1 e CA1:3, aonde é perceptível a existência de dois intervalos de linearidade. Sendo assim, duas etapas de transporte são responsáveis por conduzir a velocidade da reação. A primeira etapa foi relativa à sorção rápida de corante na superfície externa do carvão, e a segunda etapa foi imposta à difusão lenta de corante em poros mais internos do carvão (Arasteh, *et al.*, 2010 [33]).

A Figura 26 apresenta o gráfico referente ao modelo Elovich obtidos na cinética de adsorção do corante amarelo tartrazina (AT) em CACOM, CA1:1 e CA1:3. Segundo este modelo, o processo ocorre em sítios de adsorção de diferentes energias, a aplicação deste

modelo apresenta dois segmentos de linearidade no gráfico. O primeiro referente à rápida reação de corante para sítios ativos externos do carvão (Cáceres, *et al.*, 2010 [32]), sendo caracterizado por quimissorção. As duas etapas podem ser visualizadas facilmente na Figura 26, a reação rápida de corante com os sítios externos do carvão aparecem sendo mais intensas, já que há uma intensa inclinação em pouca variação de tempo no intervalo de linearidade da primeira etapa, apresentando elevada quimissorção.

Figura 26: Modelo cinético de Elovich, para a adsorção de AT 150 mg L⁻¹ em carvão ativo CA1:1 (a), CACOM(b) e CA 1:3(c) com dosagem de 0,01 g 10 mL⁻¹.



No modelo de difusão intrapartícula aplicado, os três carvões apresentaram elevados de constante pertinente à resistência à difusão (C) e baixos coeficientes de difusão intrapartícula (K_d) de forma geral (Tabela 6). Porém, fazendo uma comparação entre o equilíbrio 1 e 2 (referente à primeira etapa e à segunda etapa) é perceptível que a primeira etapa apresenta constante referente à resistência à difusão menor que a segunda e, os coeficientes difusionais são mais elevados na primeira etapa que na segunda, dessa forma, a sorção na superfície externa é mais favorável do que a difusão e interação das moléculas de corante nos poros internos do carvão, além disso, o coeficiente de correlação do modelo de difusão intrapartícula também se mostra elevado.

O modelo de Elovich apresentou elevados valores de taxa de sorção inicial (α) o que está em acordo com os dados experimentais (Tabela 6), apresentado em forma de gráfico na figura 21, em que elevadas quantidades de corantes foram adsorvidas nos tempos iniciais, e baixas energias de ativação para a quimissorção (β), incluindo o fato de que o coeficiente de correlação também se apresenta elevado, foi possível supor que a quimissorção é favorecida no processo.

Tabela 6: Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos aplicados à cinética de adsorção de corante AT em carvão ativo comercial, CA1:3 e CA1:1.

Adsorvente	Pseudo primeira			Pseudo segunda				Elovich			Difusão Intrapartícula		
	K_1 (L min ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)	R^2	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	β (g mg ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	K_d (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	C (mg g ⁻¹)	R^2
CA1:3	0,0238	31,4123	0,9178	0,1863	141,4427	694,3575	0,9996	0,0452	445,7383	0,9880	15,6664	63,0404	0,9557
CACOM	0,0282	39,4857	0,9297	0,0465	107,9914	25,2165	0,9991	0,2087	1,3142E11	0,9173	1,3469	123,7944	0,9585
CA1:1	0,0023	20,1233	0,2494	0,0134	55,8659	0,0138	0,9552	0,0213	63,6806	0,9960	43,4109	41,0328	0,9997
								0,2990	9,9546E11	0,9651	0,9611	93,5208	0,9169
								0,0562	109,8773	0,9606	10,1455	35,6853	0,9031
								0,0325	3,1260E4	0,8753	7,3278	145,8570	0,9137

Parâmetros

Q_e : Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹); Q_t : Quantidade adsorvida no tempo t (mg g⁻¹); k_1 : Constante de adsorção de pseudo-primeira ordem (L min⁻¹); k_2 : Constante de adsorção de pseudo-segunda ordem (g mg⁻¹min⁻¹); β : Constante de dessorção relacionada à cobertura da superfície e a energia de ativação para a quimissorção (mg g⁻¹); α : Taxa de adsorção inicial (mg g⁻¹min⁻¹); k_d : Coeficiente de difusão intrapartícula (mg g⁻¹min^{-1/2}); C : Constante pertinente à resistência à difusão (mg g⁻¹).

As Figuras 27 e 29 apresentam os gráficos referentes aos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem obtidos na cinética de adsorção do corante alaranjado de metila (AM) em CACOM, CA1:1 e CA1:3.

Figura 27: Modelo cinético pseudo-primeira ordem, para a adsorção de AM 150 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:1 (a), comercial (b) e 1:3 (c) com dosagem de 0,01 g 10 mL⁻¹.

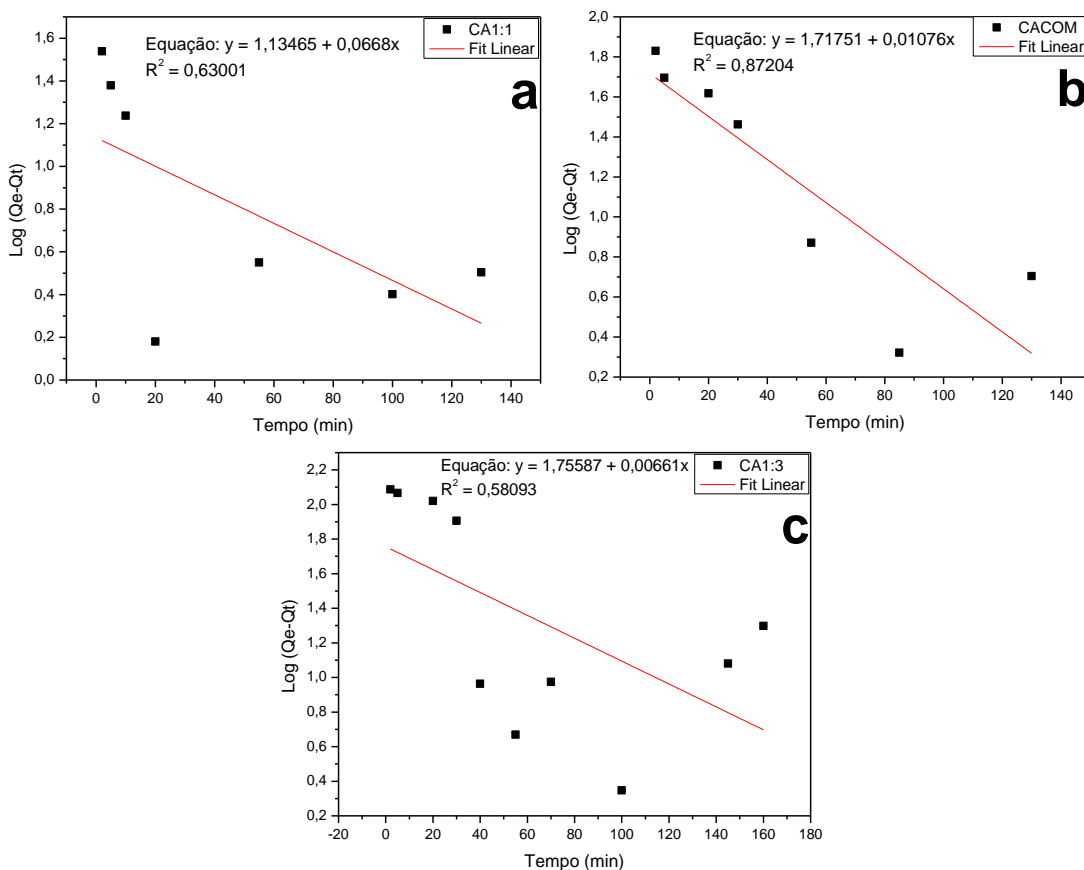
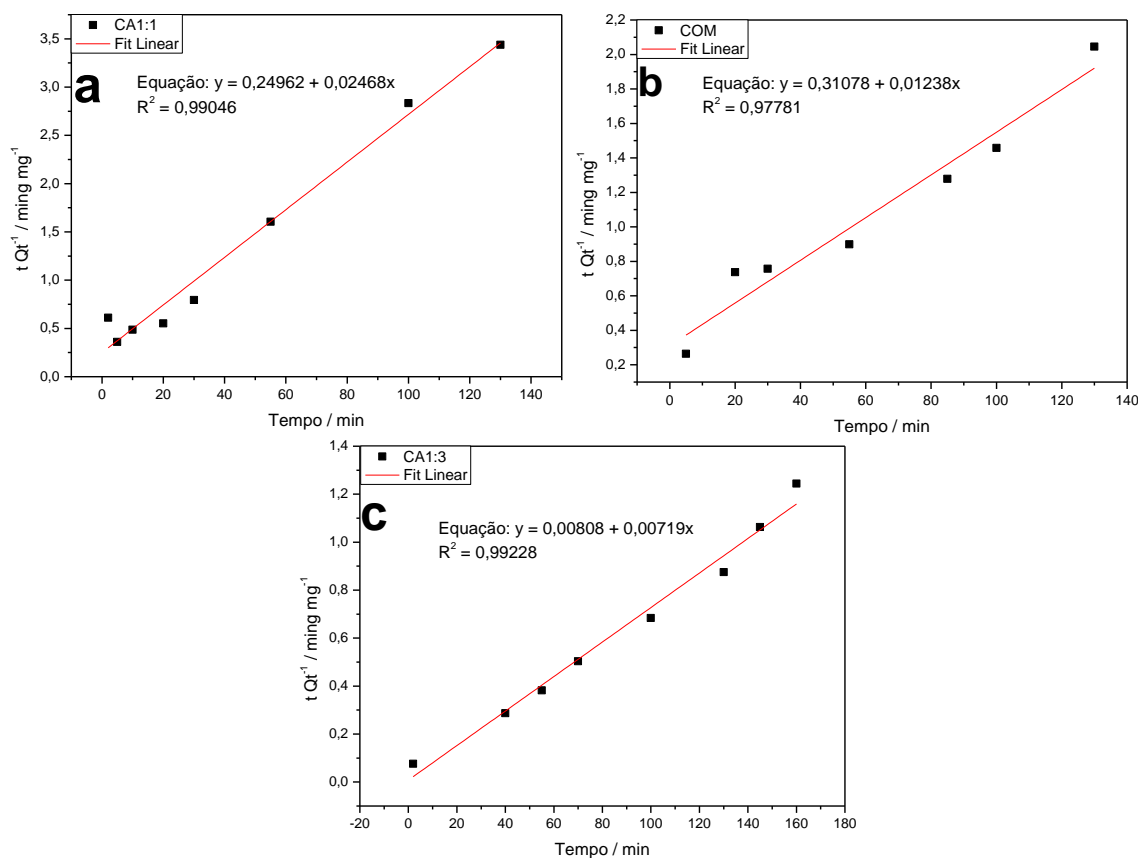


Figura 28: Modelo cinético pseudo-segunda ordem, para a adsorção de AM 150 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:1 (a), comercial (b) e 1:3 (c) com dosagem de 0,01 g 10 mL⁻¹.



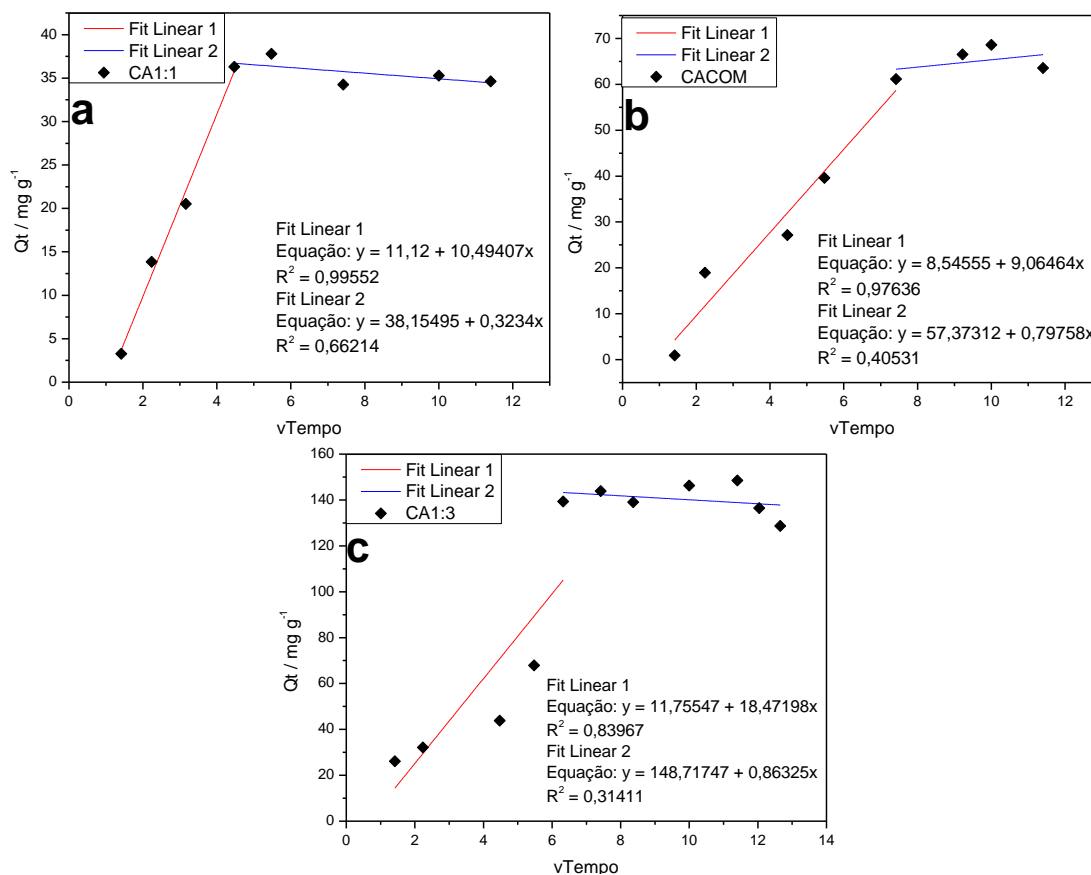
Observando os coeficientes de correlação R^2 apresentados na Tabela 7, o modelo que mais se adequa à esta cinética de adsorção é o de pseudo-segunda ordem. Isto é perceptível ao visualizar o gráfico de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem apresentados nas figuras 27 e 28, respectivamente. A figura 28, que representa o modelo de pseudo segunda ordem delinea uma melhor linearidade o que não ocorre na figura 27, referente ao modelo de pseudo primeira ordem.

A maior capacidade de adsorção no equilíbrio (Tabela 7), dentre os três carvões ativos, é de 139 mg de contaminante adsorvidos por grama de material adsorvente, correspondente ao carvão 1:3, enquanto o carvão 1:1 apresentou a menor capacidade de adsorção no equilíbrio. Neste caso, a taxa de sorção inicial de corante AM em CA1:3 foi elevada, dando respaldo novamente o gráfico de cinética, apresentado na figura 22, onde elevadas quantidades de corante são adsorvidas no minutos iniciais e se elevam ainda mais, até chegarem ao patamar de equilíbrio.

Similar aos resultados apresentados na Figura 25, o gráfico que é referente ao modelo de difusão intrapartícula da adsorção de AM nos diferentes carvões ativos que é apresentado na figura 29 também apresenta dois intervalos de linearidade. Portanto, segundo Arasteh, et

al.,2010 [33], a difusão intrapartícula, neste caso, também não é o único processo que rege a velocidade da reação.

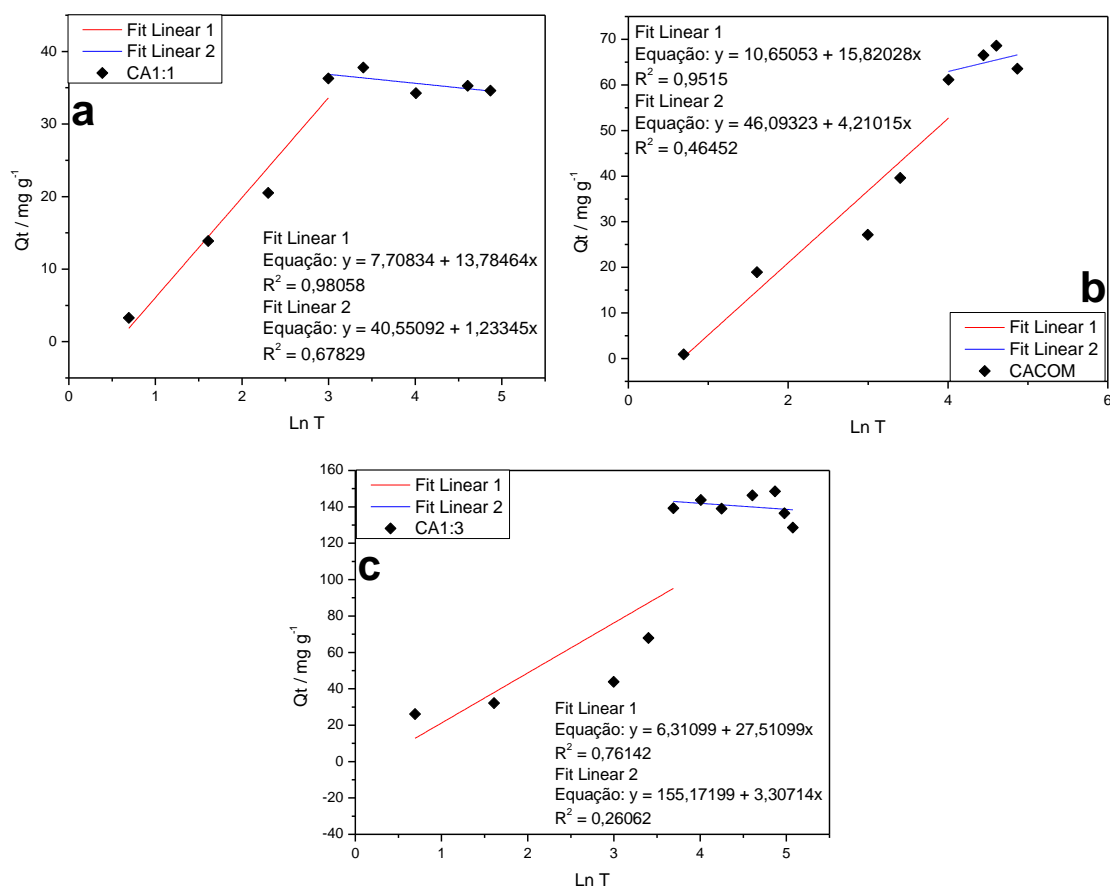
Figura 29: Modelo cinético difusão intrapartícula, para a adsorção de AM 150 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:1 (a), comercial (b) e 1:3 (c) com dosagem de 0,01 g 10 mL⁻¹.



Do mesmo modo que no modelo que, a difusão intrapartícula na adsorção de AT nos mesmos carvões, aqui, a primeira etapa também é responsável pela sorção rápida e externa de contaminante e a segunda se refere à difusão lenta e interna de contaminante aos poros do carvão. Assim, a partir do que observa-se no gráfico da Figura 29, nota-se que a sorção nos poros externos se dá de forma mais intensa que nos poros internos, já que a primeira etapa possui uma reta mais inclinada que a segunda etapa.

O modelo cinético de Elovich (Figura 30) para a adsorção de AM em diferentes carvões ativos, apresenta semelhança aos resultados apresentados para a adsorção do AT (Figura 26), pois também é possível notar com clareza a presença dos dois intervalos de linearidade, apresentando sítios de adsorção de diferentes energias com presença de quimissorção na primeira etapa de interação.

Figura 30: Modelo cinético de Elovich, para a adsorção de AM 150 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:1, comercial e 1:3 com dosagem de 0,01 g 10 mL⁻¹.



Com a aplicação do modelo de difusão intrapartícula, tem-se que a sorção nos poros externos é superior que nos poros internos, uma vez que, o coeficiente difusional é mais elevado na etapa um do que na etapa dois, além disso, a constante referente à resistência à difusão é mais elevada na segunda etapa do que na primeira, conforme apontado na Tabela 7.

As variáveis relativas ao modelo de Elovich demonstraram altos valores de taxa de sorção inicial (α) (Tabela 7), o que concilia à figura 22, onde elevadas quantidades de contaminantes são adsorvidas nos tempo iniciais. Além disso, também foram apresentadas baixas energias de ativação de quimissorção (β) (Tabela 7), o que torna o processo propício, esses fatores atrelados aos altos coeficientes de correlação supõe que o processo esteja ocorrendo por quimissorção.

Tabela 7: Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos aplicados à cinética de adsorção de corante AM em carvão ativo comercial, CA1:3 e CA1:1.

Adsorvente	Pseudo primeira			Pseudo segunda				Elovich			Difusão Intrapartícula		
	K_1 (L min ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)	R^2	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	β (g mg ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	K_d (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	C (mg g ⁻¹)	R^2
CA1:3	0,0152	56,9993	0,5809	0,7918	139,0820	1,2128E4	0,9923	0,0363	34,6045	0,7614	18,4720	11,7555	0,8397
CACOM	0,0248	52,1807	0,8720	0,0016	80,7754	0,0164	0,9778	0,063	31,0179	0,9515	9,0646	8,5456	0,9764
CA1:1	0,1538	13,6348	0,6300	0,0098	40,5186	0,1569	0,9905	0,0725	24,1196	0,9806	10,4941	11,1200	0,9955

Parâmetros

Q_e : Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹); Q_t : Quantidade adsorvida no tempo t (mg g⁻¹); k_1 : Constante de adsorção de pseudo-primeira ordem (L min⁻¹); k_2 : Constante de adsorção de pseudo-segunda ordem (g mg⁻¹min⁻¹); β : Constante de dessorção relacionada à cobertura da superfície e a energia de ativação para a quimissorção (mg g⁻¹); α : Taxa de adsorção inicial (mg g⁻¹min⁻¹); k_d : Coeficiente de difusão intrapartícula (mg g⁻¹min^{-1/2}); C : Constante pertinente à resistência à difusão (mg g⁻¹).

Dessa forma, tanto para a adsorção de AT, quanto para a adsorção de AM o modelo de pseudo segunda ordem apresentou melhor ajuste ao processo. Portanto, perante ao que o modelo preconiza pode-se dizer que a energia de adsorção e a superfície de contato não são dependentes. Sendo assim, a saturação de adsorvato no adsorvente se dá com uma monocamada de contaminante na superfície dos carvões ativos, a reação ocorre em dois sítios adsorptivos e é uma reação de segunda ordem. Ademais, o modelo também sugere que a taxa de adsorção é proporcional aos sítios desocupados (Miretzsky, *et al.*, 2010 [27]) e pode ser remetida à quimissorção (Corazza, *et al.*, 2014 [74]) o que pode ser confirmado pela boa aplicação do modelo de Elovich.

3.2.4. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção mostram a relação entre a substância adsorvida por unidade de massa do adsorvente e a concentração do adsorvato no equilíbrio. Além disso, isotermas indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá as substâncias presentes e se o processo requerido pode ser obtido. Os modelos de isoterma podem prever a capacidade de um material adsorvente de remover um certo contaminante para tratamento de resíduos (Demirbas, 2008 [35]). Pela forma das isotermas de adsorção utilizando os carvões CA1:1, CA1:3 e CACOM nos corantes AT e AM, Figura 31 e 32, respectivamente, pode-se dizer que são do tipo extremamente favorável.

Figura 31: Isoterma de adsorção do corante AT na faixa de concentração de 30 a 200 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial (0,01 g 10 mL⁻¹).

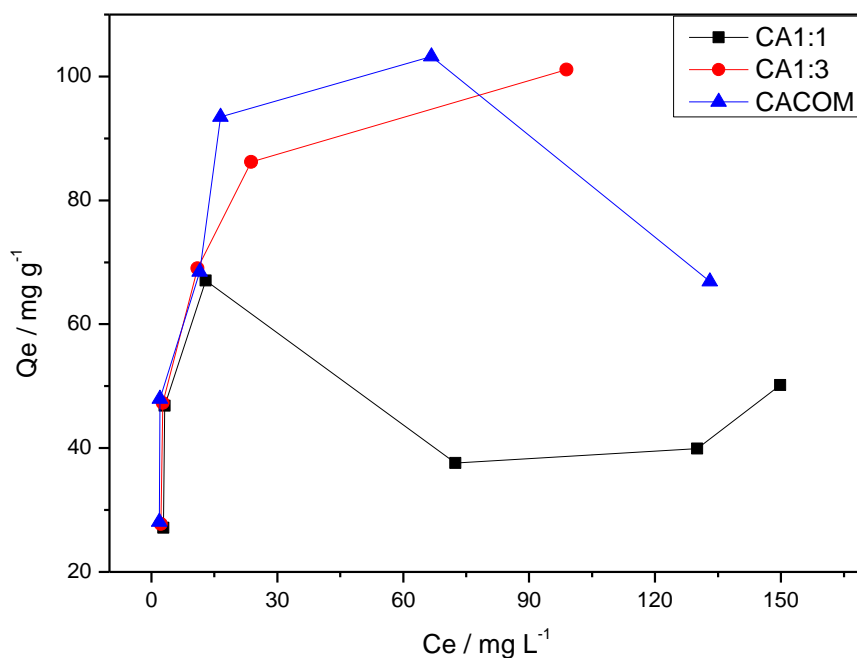


Figura 32: Isoterma de adsorção do corante AM na faixa de concentração de 30 a 200 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:3, 1:1 e comercial (0,01 g 10 mL⁻¹).

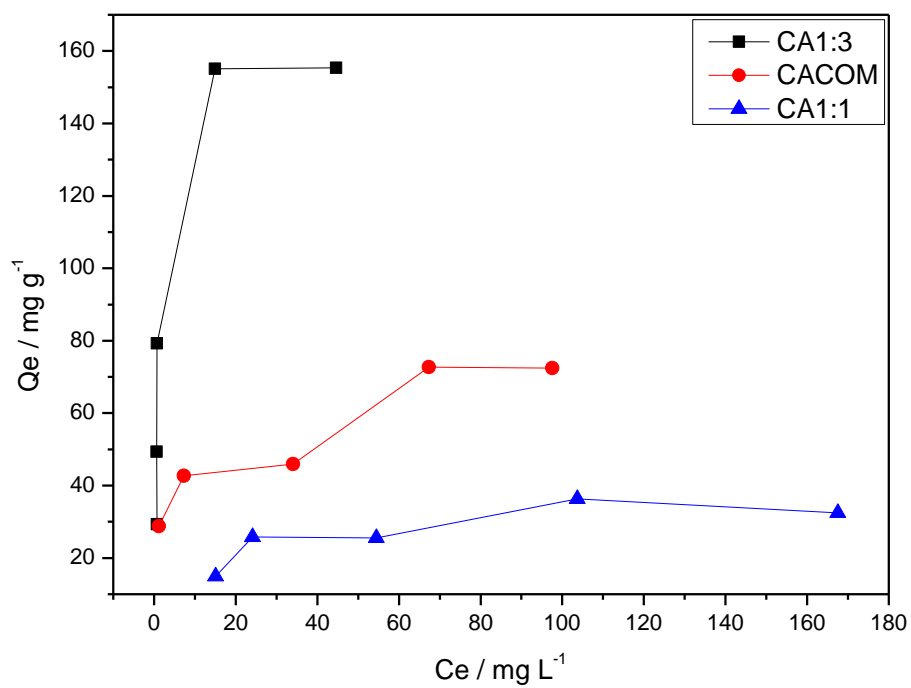


Figura 33: Modelo de adsorção de Langmuir, para a adsorção de AT na faixa de concentração de 30 a 200 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:1 (a), comercial (b) e 1:3 (c) com dosagem de 0,01 g 10 mL⁻¹.

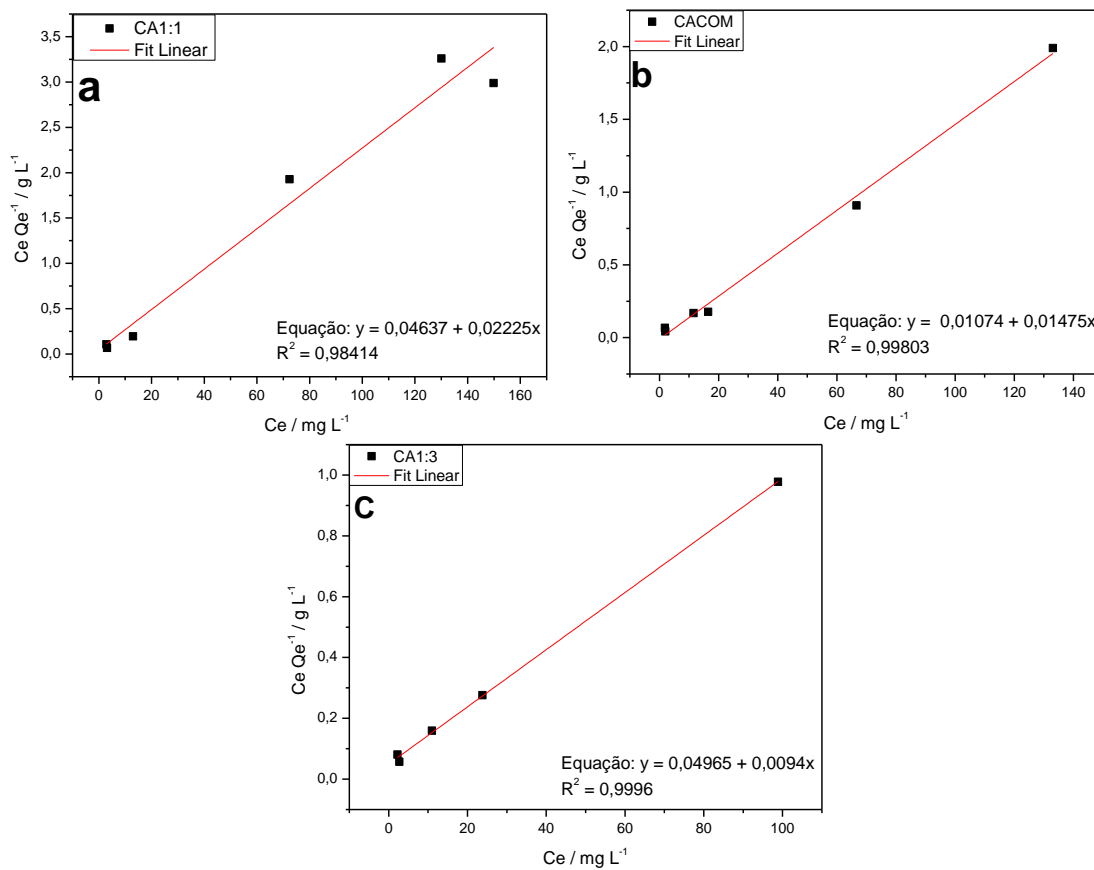


Figura 34: Modelo de adsorção de Freundlich, para a adsorção de AT na faixa de concentração de 30 a 200 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:1 (a), comercial (b) e 1:3 (c) com dosagem de 0,01 g 10 mL⁻¹.

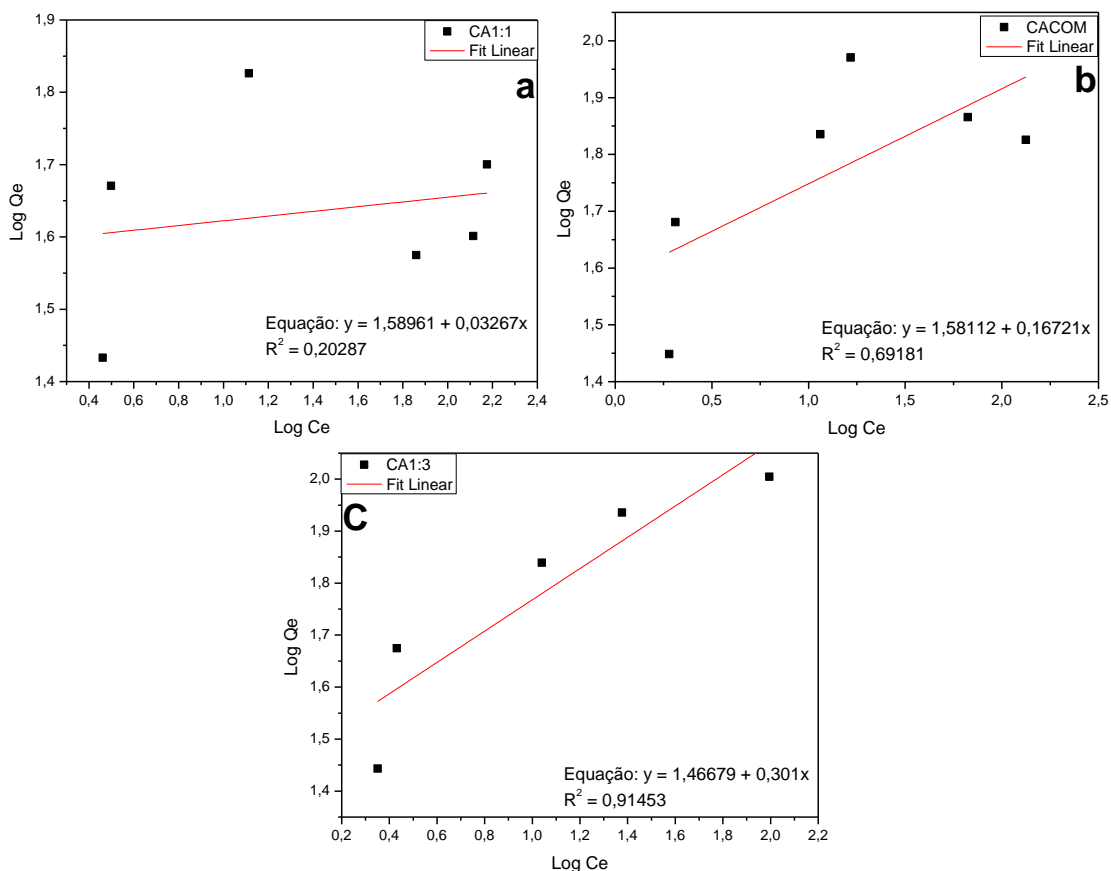


Tabela 8: Comparação dos parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de AT nos diferentes carvões ativados.

Adsorvente	Langmuir				Freundlich		
	K_L (L mg ⁻¹)	Q_m (mg g ⁻¹)	R^2	R_L	1/N	K_F (mg g ⁻¹)	R^2
CA1:3	0,1893	106,3830	0,9996	0,1497	0,3010	29,2948	0,9145
CACOM	1,3734	67,7966	0,9980	0,0237	0,1672	38,1171	0,6918
CA1:1	0,4798	44,9438	0,9814	0,0650	0,0327	38,8696	0,2029

Parâmetros

K_L : Constante de Langmuir (L mg⁻¹); Q_m : Capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); R_L : Fator de separação adimensional; 1/N: Intensidade de adsorção; K_F : Constante do sistema ou constante de dessorção (mg g⁻¹).

Empregando-se o modelo de Freundlich (Figuras 34, Tabela 8), as intensidades de adsorção ($1/N$) para os três carvões ativos utilizados ficaram entre 0 e 1, como é possível ser visto na Tabela 8, o que indica que se tratam de reações favoráveis (Subbaiah e Kim, 2016 [75]). Ainda, K_F é alto, mostrando-se mais elevado para a adsorção de AT em CA1:1. Contudo, o gráfico referente a aplicação do modelo de Freundlich (Figura 34) não apresentou boa linearidade, o que é confirmado com o coeficiente de correlação apontado na Tabela 8.

A utilização do modelo de Langmuir indicou elevado valor de capacidade máxima de adsorção (Q_m) para a adsorção do corante AT em CA1:3, seguido de CACOM e CA1:1, fato que pode ser relacionado com o valor de área superficial obtida pela adsorção e dessorção de N_2 (Tabela 5). A maior área superficial é pertencente ao CA1:3, seguida de CACOM e CA1:1, assim é possível propor que com um aumento de área superficial uma maior quantidade de moléculas de contaminantes podem ser adsorvidas na superfície do carvão.

Além disso, o fator de separação adimensional R_L é menor do que a unidade para os carvões preparados em laboratório a partir de resíduo de caldeira, o que mostra um processo de adsorção favorável. Para o carvão ativo comercial, R_L é maior que 1, propondo que o processo é desfavorável (Gautam, *et al.*, 2015 [42]). O fator de correlação exibido na Tabela 8 referente ao modelo de Langmuir é próximo à 1 para a adsorção de corante AT em todos os três carvões ativos, isto mostra a aplicabilidade do modelo à dada reação. O que também pode ser confirmado pela conformidade com o gráfico do modelo, Figura 33, que se mostra a linear.

Figura 35: Modelo de adsorção de Langmuir para a adsorção de AM na faixa de concentração de 30 a 200 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:1, comercial e 1:3 com dosagem de 0,01 g 10 mL⁻¹.

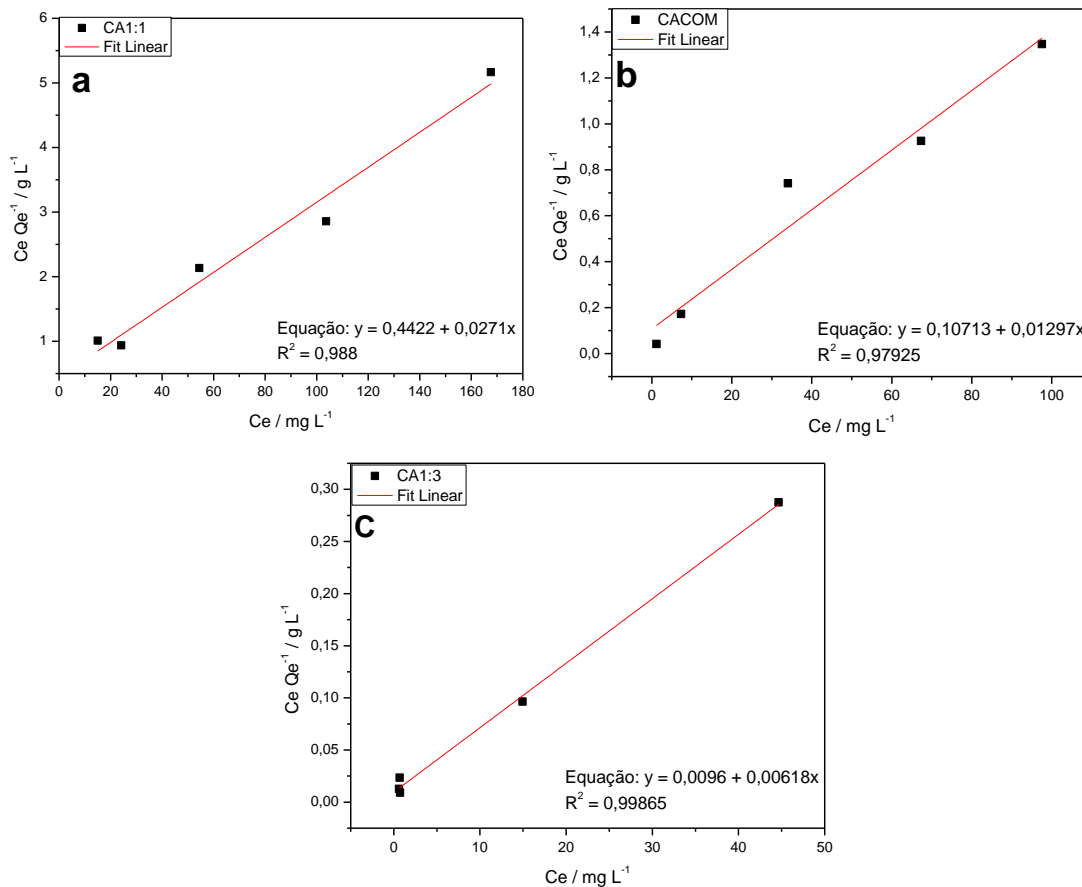


Figura 36: Modelo de adsorção de Freundlich, para a adsorção de AM na faixa de concentração de 30 a 200 mg L⁻¹ em carvão ativo 1:1, comercial e 1:3 com dosagem de 0,01 g 10 mL⁻¹.

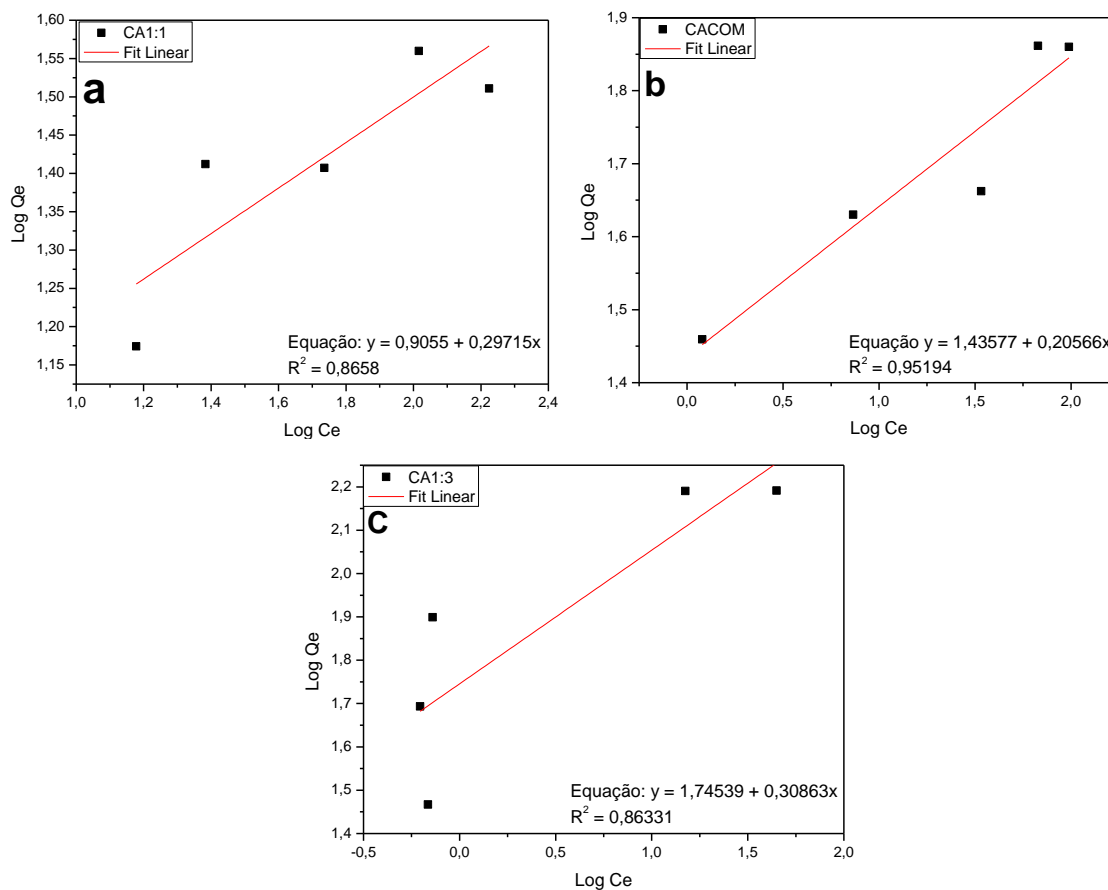


Tabela 9: Comparação dos parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de AM nos diferentes carvões ativados.

Adsorvente	Langmuir			Freundlich			
	K_L (L mg ⁻¹)	Q_m (mg g ⁻¹)	R^2	R_L	$1/N$	K_F (mg g ⁻¹)	R^2
CA1:3	0,6438	161,8123	0,9986	0,0492	0,3086	55,6404	0,8633
CACOM	0,1211	77,1010	0,9792	0,2159	0,2057	27,2753	0,9519
CA1:1	0,0613	39,9004	0,9880	0,3523	0,2972	8,0445	0,8658

Parâmetros

K_L : Constante de Langmuir (L mg⁻¹); Q_m : Capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); R_L : Fator de separação adimensional; $1/N$: Intensidade de adsorção; K_F : Constante do sistema ou constante de dessorção (mg g⁻¹).

As intensidades de adsorção ($1/N$) do modelo de Freundlich para a adsorção de AM nos três carvões ativos diferentes, dados apresentados na Tabela 9, estão entre zero e um, o que também indica um processo favorável. Ademais, o coeficiente de adsorção (K_F) é elevado para os três carvões estudados, sendo mais alto para o CA1:3, porém os coeficientes de correlação apontados se mostram em todos os casos inferior aos coeficientes correlação exibidos através do modelo de Langmuir (Tabela 8). O que também pode ser percebido a partir dos gráficos das Figuras 35 e 36 referentes aos modelos de Langmuir e Freundlich respectivamente, na adsorção de AM em CA1:3, CACOM e CA1:1, onde o gráfico da Figura 35 apresenta maior linearidade em comparação com o gráfico apresentado na Figura 36. Isto indica que a adsorção possivelmente esteja ocorrendo na forma de monocamda em sítios ativos idênticos.

As capacidades máximas de adsorção (Q_m) são elevadas, onde pode-se observar um destaque na adsorção de AM em CA1:3. Aqui, mais uma vez, pode-se reconhecer a relação entre Q_m e área superficial, já que, neste caso Q_m também aumentou com o aumento da área superficial (Tabela 5). O fator de separação adimensional (R_L) propõem que a adsorção de AM em todos os materiais seja favorável, pois, os três valores de R_L se encontram abaixo de 1.

Portanto, tanto para a adsorção de AT quanto para AM nos três carvões ativado o modelo de Langmuir é o melhor aplicável, supondo-se que o recobrimento em monocamada das moléculas de adsorvato ocorreram em sítios ativos idênticos e energeticamente equivalentes localizados na superfície do carvão (Walker e Weatherley, 2001 [76]).

A tabela 10 a seguir mostra valores de capacidade máxima de adsorção de diversos adsorventes para amarelo tartrazina e alaranjado de metila.

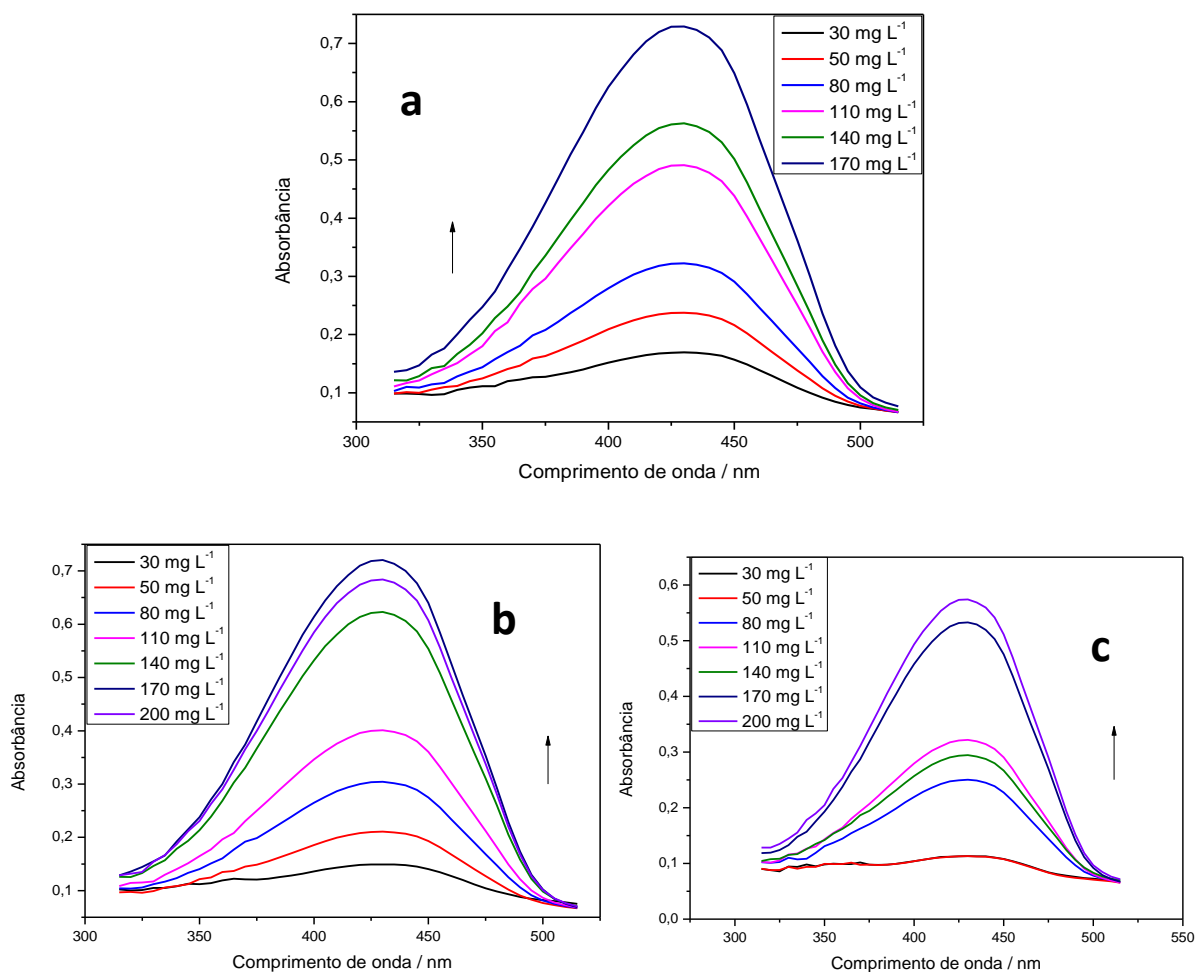
Tabela 10: Comparação das capacidades de adsorção de CA1:3 e CA1:1 com outros materiais adsorventes.

Amarelo Tartrazina		
Adsorvente	Q_e (mg g⁻¹)	Referência
CA1:1	44,9	Este estudo
CA1:3	106,4	Este estudo
Carvão ativo comercial	67,8	Este estudo
Nanotubo de carbono de paredes multiplas	52,2	Goscianska e Pietrzak, 2015[67]
Serragem	3,4	Banerjee e Chattopadhyaya, n.d. [77]
Erva daninha	77,1	Gautam <i>et al.</i> , 2015 [42]
Cinza inferior	10,1	Mittal <i>et al.</i> , 2006 [78]
Soja desidratada	21,3	Mittal <i>et al.</i> , 2006 [78]
Penas de galinha	64,1	Mittal <i>et al.</i> , 2007 [79]
Alaranjado de Metila		
Adsorvente	Q_e (mg g⁻¹)	Referência
CA1:1	39,9	Este estudo
CA1:3	161,8	Este estudo
Carvão ativo comercial	77,1	Este estudo
Nanocompósito de metal de transição	145,4	Arshadi <i>et al.</i> , 2016 [80]
Composito de quitosana/Rectorite/Nanotubos de carbono	50,8	Chen <i>et al.</i> , 2017 [65]
Cinzas volantes modificadas por Ca(OH) ₂ /Na ₂ FeO ₄	67,9	Gao <i>et al.</i> , 2015 [81]
Óxido misto Mg-Al biomórficos	182,8	Gao <i>et al.</i> , 2016 [82]
Semente de abóbora aminada	143,7	Subbaiah e Kim, 2016 [75]

Dos variados materiais adsorvente alternativos que foram usados para adsorver AT ou AM listado na Tabela 10 apenas óxidos mistos Mg-Al biomórficos (Gao, *et al.*, 2015 [81]) apresentaram valor de capacidade máxima de adsorção superior ao do CA1:3. Perante esses resultados é possível notar a alta capacidade adsorviva do carvão ativado na proporção 1:3.

A fim de confirmar a eficácia da remoção de corante utilizando os carvões ativados em laboratório a análise de espectroscopia de UV-Vis foi realizada. Os gráficos de absorvância são apresentados nas Figuras 37 e 38. A massa de carvão ativo usada foi 0,01 g em cada 10 mL de solução e a faixa de concentração de contaminante foi variada de 30 a 200 mg L⁻¹.

Figura 37: Espectros de absorção UV do corante AT em solução após adsorção em carvão ativo 0,01g 10 mL⁻¹ (CA1:1 (a), CACOM(b) e CA1:3(c)), com concentrações iniciais variando de 30 à 200 mg L⁻¹.



Os espectros de UV-Vis acima demonstram um aumento de absorvância com o aumento de concentração, porém ainda assim, um aumento não proporcional à sua concentração inicial, como pode ser comparado através da curva de calibração, o que indicia que as moléculas de corante estão sendo adsorvidas nos carvões.

Tabela 11: Valores dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, para a adsorção de AT em concentrações iniciais variadas de 30 a 200 mg L⁻¹ em 0,01 g 10 mL⁻¹ de carvão ativo 1:1, 1:3 e comercial.

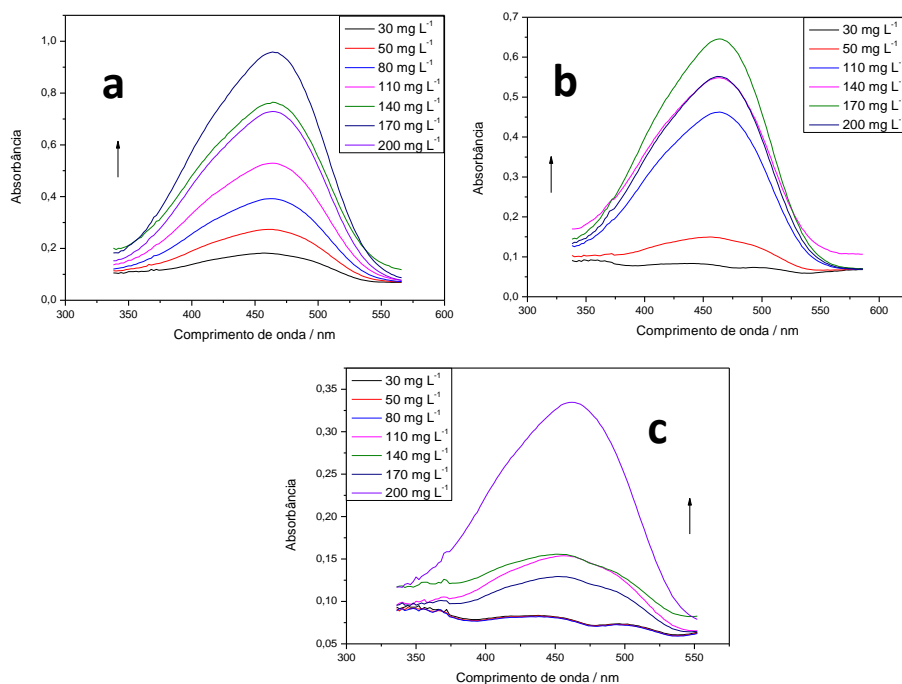
Modelo de isoterma	CA1:1	CACOM	CA1:3
Langmuir			
Q _m (mg g ⁻¹)	15,2882	63,3714	65,0195
K _L (L mg ⁻¹)	0,1603	0,0288	0,0038
R ²	0,6435	0,8606	0,8062
R _L	0,1721	0,5365	0,8977
Freundlich			
1/N	0,51496	0,5992	0,3344
K _F (mg g ⁻¹)	1,1261	1,7699	16,7795
R ²	0,35528	0,9886	0,3646

Parâmetros

K_L: Constante de Langmuir (L mg⁻¹); Q_m: Capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); R_L: Fator de separação adimensional; 1/N: Intensidade de adsorção; K_F: Constante do sistema ou constante de dessorção (mg g⁻¹).

Esta mesma análise foi realizada para o corante alaranjado de metila, nas mesmas condições. Assim como para o amarelo tartrazina, a adsorção do alaranjado de metila ocorreu conforme esperado e próximo ao visto pelo procedimento via eletroquímica, conforme os parâmetros apontados nas Tabelas 8 e 9.

Figura 38: Espectros de absorção UV do corante AM em solução após adsorção em carvão ativo 0,01 g 10 mL⁻¹ (CA1:1 (a), CACOM(b) e CA1:3(c)), com concentrações iniciais variando de 30 à 200 mg L⁻¹.



Os parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich também foram obtidos a partir do cálculo das concentrações no equilíbrio das soluções de alaranjado de metila após alcançado o tempo de equilíbrio de adsorção, com as concentrações iniciais de corante variadas de 30 à 200 mg L⁻¹, de acordo com a Tabela 12. Também, através deste método de quantificação CA1:3 obteve maior Q_m e comparação à CACOM e CA1:1.

Tabela 12: Valores dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, para a adsorção de alaranjado de metila (30-200 mg L⁻¹) em 0,1g 10 mL⁻¹ de carvão ativo 1:1, 1:3 e comercial.

Modelo de isoterma	CA1:1	CACOM	CA1:3
Langmuir			
Q _m (mg g ⁻¹)	21,97	78,12	170,07
K _L (L mg ⁻¹)	0,0060	0,0036	0,0001
R ²	0,8925	0,7769	0,9440
R _L	0,8474	0,9025	0,9970
Freundlich			
1/N	0,2232	0,2291	0,0651
K _F (mg g ⁻¹)	8,9224	21,5625	113,03
R ²	0,9505	0,55107	0,4283

Parâmetros

K_L: Constante de Langmuir (L mg⁻¹); Q_m: Capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); R_L: Fator de separação adimensional; 1/N: Intensidade de adsorção; K_F: Constante do sistema ou constante de dessorção (mg g⁻¹).

Assim como nos valores dos parâmetros de isoterma obtidos através das análise eletroquímica, na análise através de espectrofotometria de UV-vis o modelo de isoterma de adsorção obteve melhor aplicação ao sistema foi o modelo de Langmuir, sendo que, o carvão ativado 1:3 obteve maior capacidade da adsorção, quando comparado aos carvões ativados 1:1 e comercial.

4. Conclusão

Os carvões ativos produzidos nas proporções 1:1 e 1:3 a partir de resíduo de caldeira apresentam boa estabilidade térmica, e a ativação química também proporcionou um aumento significativo da área superficial. Através das análises de FTIR, foi possível perceber que houve a inserção de hidroxila (OH) na superfície dos resíduos da caldeira após a ativação química.

Os carvões ativados obtidos através da ativação química apresentaram áreas superficiais elevadas (de 355,06 à 1072,505 m² g⁻¹) e estrutura mesoporosa, características que tornam favoráveis a adsorção de moléculas orgânicas de tamanho mediano. Foi possível notar que a proporção de agente ativante utilizado na ativação influenciou diretamente na área superficial dos carvões.

Em eletrólito com pH 5,00 os contaminantes apresentaram as correntes de oxidação mais elevadas. O modelo cinético que apresentou melhor encaixe foi o de pseudo-segunda ordem, manifestando um processo de adsorção em monocamada. Enquanto que o modelo de isoterma melhor adaptado foi o de Langmuir, mais uma vez expondo uma adsorção ocorrendo em monocamada com elevados valores de capacidade máxima de adsorção, chegando a 161,8123 mg g⁻¹ para a adsorção de AM em CA1:3

As capacidades máximas de adsorção dos carvões ativados estudados puderam ser correlacionadas com a área superficial obtida e conseqüente, com a proporção de agente ativante empregado na ativação.

O método eletroquímico utilizado demonstra ser mais oportuno para quantificação quando comparado ao método de absorção de UV-Vis, já que foi capaz de detectar faixa de concentração mais ampla, o que pôde ser notado através das curvas analíticas.

Conforme comparativo com o desempenho do carvão ativo comercial e com outros carvões ativados buscados na literatura, os resultados apresentados neste trabalho indicam que CA1:3 pode ser usado para a remoção dos contaminantes estudados em meio aquoso de forma satisfatória.

5. Bibliografia

- [1]. WERLANG, E. B.; SCHNEIDER, R. C. S.; RODRIGUEZ, A. L.; NIEDERSBERG, C. Produção de Carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Jovens Pesquisadores**, v.3, p.156-167, 2013.
- [2]. XU, L.; LI, X.; MA, J. WEN, Y.; LIU, W.; Nano-MnOx on activated carbon prepared by hydrothermal process for fast and highly efficient degradation of azo dyes. **Applied Catalysis A: General**, v.485, p.91–98, 2014.
- [3]. DE SOUSA, J.C.; PARRA, J.B.; PAJARES, J.A.; PIS, J.J. Activated carbons from semianthracite by steam activation. Effect of coal preoxidation and burn-off. **J. Rouquerol**, p. 603–612, 1994.
- [4]. GONÇALVES, G, C.; MENDES, E. S.; PEREIRA, N. C.; de SOUZA, J. C. Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melaço de cana-de-açúcar. **Acta Scientiarum**, v. 28, p. 21-27, 2006.
- [5]. TSAI, Y.-C.; DOONG, R. Activation of hierarchically ordered mesoporous carbons for enhanced capacitive deionization application. **Synth. Met.** v.205, p.48–57, 2015.
- [6]. JR, S. A, M.; FREITAS, J.C.C.; CUNHA, A.G.; EMMERICH, F.G.; SOARES, A.B.; SILVA, P.R.N.. Preparation and characterization of chemically activated carbon from rice hulls. **Quím. Nova**, v.30, p.1663–1668, 2007.
- [7]. HAN, M.; QU, J.; GUO, Q. Corn stalk active carbon based Co Catalyst Prepared by One-step method fo Hydrogen Generation. **Procedia Engineering**, v. 102, p. 450-457, 2015.
- [8]. PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L.C.A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparation of activated carbon at low carbonization temperatures: utilization of FeCl₃ as an alternative activating agent. **Quím. Nova**, v.31, p.1296–1300, 2008.
- [9]. KOŁODYŃKA, D.; KRUKOWSKA, J.; THOMAS, P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. **Chem. Eng. J**, v.307, p.353–363, 2017.
- [10]. LO, S.; WANG, S.; TSAI, M.; LIN, L. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metals ions by Moso and Ma bamboo activated carbons. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 1397-1406, 2012.
- [11]. ZHOU, X.; BUEKENS, A.; LI, X.; NI, M.; CEN, K. Adsorption of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans on activated carbon from hexane. **Chemosphere**, v. 144, p. 1264-1269, 2016.
- [12]. WU, Z.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. ESI FT-ICR mass spectral analysis of coal liquefaction products. **Fuel**, v. 84, p. 1790-1797, 2005.

- [13]. INAGAKI, M. Pores in carbon materials-importance of their control. **New carbon materials**, v. 24(3), p.193-232, 2009.
- [14]. TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.
- [15]. BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60 (2), p. 309-319, 1938.
- [16]. YANG, F.; NING, Z.; LIU, H. Fractal characteristics of shales from a shale gas reservoir in the Sichuan Basin, China. **Fuel**, v. 115, p. 378-384, 2014.
- [17]. ROUT, P. R.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. Nutrient removal from binary aqueous phase by dolochar: Highlighting optimization, single and binary adsorption isotherms and nutrient release. **Process Safety and Environment Protection**, 2016.
- [18]. de BOER, J. H. **The Structure and Texture of a Physical Adsorbent**. Colloques Internationaux, 1972.
- [19]. JAKUBOV, T. S. **The Reasons Behind Adsorption Hysteresis**. In: **Adsorption by Carbons**. Elsevier, 2008, cap. 6, p. 133-145.
- [20]. DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. Adsorption Hysteresis in Porous Solids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 205, p. 121-130, 1998.
- [21]. LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova** 27, v.4, p. 670-673, 2004.
- [22]. SHARIFPOUR, E.; HADDADI, H.; GHAEDI, M. Optimization of simultaneous ultrasound assisted toxic dyes adsorption conditions from single and multi-components using central composite design: Application of derivative spectrophotometry and evaluation of the kinetics and isotherms. **Ultrasonic Sonochemistry**, v. 36, p. 236-245, 2017.
- [23]. ROMERO-GONZÁLEZ, J.; PERALTA-VIDEA, J. R.; RODRÍGUEZ, E.; RAMIREZ, S. L.; TORRESDEY-GARDEA, J. L. Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 37, p. 343-347, 2005.
- [24]. CAN, N.; ÖMÜR, C. B.; ALTINDAL, A. Modeling of heavy metal ion adsorption isotherms onto metallophthalocyanine film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 237, p. 953-961, 2016.
- [25]. ALVES, M. D.; ARACRI, F. M.; CREN, É. C.; MENDES, A. A. Isotherm, Kinetic, mechanism and thermodynamic studies of adsorption of a microbial lipase on a mesoporous and hydrophobic resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 311, p. 1-12, 2017.

- [26]. ZOLGHARNEIN, J.; SHAHMORADI, A.; Adsorption of Cr(VI) onto Elaeagnus Tree Leaves: Statistical Optimization, Equilibrium Modeling, and Kinetic Studies. **Journal of Chemical & Engineering**, v. 55, p. 3428–3437, 2010.
- [27]. MIRETZKY, P.; MUÑOZ, C.; CARRILLO-CHAVEZ, A.; Cd (II) removal from aqueous solution by *Eleocharis acicularis* biomass, equilibrium and kinetic studies. Cd II Remov. Aqueous Solut. **Eleocharis Acicularis Biomass Equilib. Kinet. Stud**, v. 101, p. 2637–2642, 2010.
- [28]. RUSSO, V.; TESSER, R.; TRIFUOGGI, M.; GIUGNI, M.; DI SERIO, M. A dynamic intraparticle model for fluid-solid adsorption kinetics. **Computers and Chemical Engineering**, v. 74, p. 66-74, 2015.
- [29]. LARGITTE, L.; PASQUIER, R.; A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chem. Eng. Res. Des**, v.109, p.495–504, 2016.
- [30]. MALASH, G. F.; EL-KHAIARY, M. I. Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticla-diffusion models. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, p. 256-263, 2010.
- [31]. WEBER, W. J.; MORRIS, J. C.; Kinetics of adsorption on carbon from solution. **J. Sanitary Eng. Div. Pro. Am. Soc. Civil Eng.**, v. 89, p. 31-59, 1963.
- [32]. CÁCERES, L.; ESCUDEY, M.; FUENTES, E.; BÁEZ, M.E. Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: Kinetics parameters and solute transport mechanisms. **J. Hazard. Mater.** v.179, p.795–803, 2010.
- [33]. ARASTEH, R.; MASOUMI, M.; RASHIDI, A.M.; MORADI, L.; SAMIMI, V.; MOSTAFAVI, S.T. Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions. **Appl. Surf. Sci.** v.256, p.4447–4455, 2010.
- [34]. INYANG, H. I.; ONWAWOMA, A.; BAE, S. The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. **Soil & Tillage Research**, v. 155, p. 124-132, 2016.
- [35]. DEMIRBAS, A.; Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **J. Hazard. Mater**, v.157, p.220–229,2008.
- [36]. do NASCIMENTO, R. F.; de LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2014.
- [37]. CUSSLER, E. L. **Diffusion: mass transfer in fluid systems**. 2^a ed. Cambridge; New York: Cambrigde University, 1997, 580 p.

- [38]. LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the American Chemistry**, p. 2221-2295,1916.
- [39]. FREUNDLICH, H. Concerning adsorption in Solutions. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie-Stoichiometrie and Verwandtschaftslehre**, p. 385-470,1990.
- [40]. EPSTEIN, J.; MICHAEL, J.; MANDONA, C.; MARQUES, F.; DIAS-CABRAL, A. C.; THRASH, M. Modeling Langmuir isotherms with the Gillespie stochastic algorithm. **Journal of Chromatography A**, v. 1380, p. 81-87, 2015.
- [41]. TRIKI, M.; TANAZEFTI, H.; KOCHKAR, H. Design of β -cyclodextrin modified TiO₂ nanotubes for the adsorption of Cu(II): Isotherms and kinetics study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 493, p. 77-84, 2017.
- [42]. GAUTAM, P. K.; GAUTAM, R. K.; BANERJEE, S.; GIUSY, L.; SANROMAN, M. A.; CHATTOPADHYAYA, M. C.; PANDEY, J. D. Preparation of activated carbon from Alligator Weed (*Alternanthera philoxeroides*) and application for tartrazine removal: Isotherms, kinetics and spectroscopic analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 2560-2568, 2015.
- [43]. SANTHI, T.; MANONMANI, S.; SMITHA, T. Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the epicarp of *Ricinus communis* by adsorption. **J. Hazard. Mater.**, v.179, p.178–186, 2010.
- [44]. NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences**, v. XX, p. XXX, 2017.
- [45]. JAYSANTHA KUMARI, H.; KRISHNAMOORTHY, P.; ARUMUGAM, T. K.; RADHAKRISHNAN, S.; VASUDEVAN, D. An efficient removal of crystal violet dye from waste by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: A novel low cost adsorbent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 96, p. 324-333, 2017.
- [46]. MOHAMMED, F.M.; ROBERTS, E.P.L.; HILL, A.; CAMPEN, A.K.; BROWN, N.W.; Continuous water treatment by adsorption and electrochemical regeneration. **Water Res**, v.45, p.3065–3074, 2011.
- [47]. SZYGUŁA, A.; GUIBAL, E.; RUIZ, M.; SASTRE, A.M.; The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan. **Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp**, v. 330, p. 219–226, 2008.
- [48]. GRELUK, M.; HUBICKI, Z.; Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958. **Desalination**, v.278, p.219–226, 2011.
- [49]. DASTKHOON, M.; GHAEDI, M.; ASFARAM, A.; GOUDARZI, A.; MOHAMMADI, S. M.; WANG, S. Improved adsorption performance of nanostructure composite by ultrasonic wave:

Optimization through response surface methodology, isotherm and kinetic studies. **Ultrasonic Sonochemistry**, v. 37, p. 94-105, 2017.

[50]. CALIMAN, F. A.; APOSTOL, L. C.; BULGARIU, D.; BULGARIU, L. Sorption of Acid Yellow 23 from aqueous solutions onto soil. **Afinidad**, v. LXVI, p. 544.

[51]. Informes técnicos, ANVISA. **Considerações sobre o corante amarelo tartrazina**, v. 30, 2007. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/30_240707.htm.

[52]. CHEAH, W.; HOSSEINI, S.; KHAN, M.A.; CHUAH, T.G.; CHOONG, T.S.Y.. Acid modified carbon coated monolith for methyl orange adsorption. **Chem. Eng. J.**, v.215–216, p.747–754, 2013.

[53]. EMAMI, Z.; AZIZIAN, S. Preparation of activated carbon from date sphate using microwave irradiation and investigation of its capability for removal of dye pollutant from aqueous media. ,v. 108, p. 176-184, 2014.

[54]. LABSYNTH. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos – alaranjado de metila**, 2009. Disponível em: <https://www.fca.unicamp.br/portal/images/Documentos/FISPQs/FISPQ-%20Aalaranjado%20de%20Metila.pdf>.

[55]. BHATNAGAR, A.; JAIN, A.K.. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. **J. Colloid Interface Sci.** v, 281, p.49–55, 2005.

[56]. LING, S. K.; TIAN, H. Y.; WANG, S.; RUFFORD, T.; BUCKLEY, C. E. KOH catalysed preparation of activated carbon aerogels for dye adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.357, p.157-162, 2011.

[57]. WANG, S. B.; BOYJOO, Y.; CHOUËIB, A., ZHU, Z. H. Removal of dyes from an aqueous solution using fly ash and red mud. **Water Research**, v.39, p. 129-138, 2005.

[58]. MCKAY, G.; OTTERBURN, M.S.; AGA, J.A.. Fuller's earth and fired clay as adsorbents for dyestuffs. **Water. Air. Soil Pollut**, v.24, p.307–322, 1985.

[59]. TAN, X.; LIU, S.; LIU, Y.; GU, Y.; ZENG, G.; HU, X.; WANG, X.; LIU, S.; JIANG, L. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. **Bioresource Technology**, v. 227, p. 359-372, 2017.

[60]. YANG, Y.; BAI, W.; WANG, Y.; ZHANG, Y.; LI, H.; WANG, H. Coupled simulation of the combustion and fluid heating of a 300MW supercritical CO₂ boiler. **Applied Thermal Engineering**, v. 113, p. 259-267, 2017.

[61]. SANSANIWAL, S. K.; PAL, K.; ROSEN, M. A.; TYAGI, S. K. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 363-384, 2017.

- [62]. EICHNER, T.; PETHIG, R. Trade in fuel deposits for preservation and strategic action. **Journal of Public Economics**, v. 147, p. 50-61, 2017.
- [63]. VASSILEV, S.V.; VASSILEVA, C.G.; VASSILEV, V.S.; Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. **Fuel**, v.158, p. 330–350, 2015.
- [64]. DIMITRIADIS, A.; BEZERGIANNI, S. Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 113-125, 2017.
- [65]. CHEN, J.; LI, C.; RISTOVKI, Z.; MILIC, A.; GU, Y.; ISLAM, M. S.; WANG, S.; HAO, J.; ZHANG, H.; HE, C.; GUO, H.; FU, H.; MILJEVIC, B.; MORAWSKA, L.; THAI, P.; LAM, Y. F.; PEREIRA, G.; DING, A.; HUANG, X.; DUMKA, U. C. A review of biomass burning: Emissions and impacts on air quality, health and climate in China. **Science of Total Environment**, 2016.
- [66]. SERAFIN, J.; NARKIEWICZ, U.; MORAWSKI, A. W.; WRÓBEL, R. J.; MICHALKIEWICZ, B. Highly microporous activated carbons from biomass for CO₂ capture and effective micropores at different conditions. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 18, p. 73-79, 2017.
- [67]. GOSCIANSKA, J.; PIETRZAK, R. Removal of tartrazine from aqueous solution by carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 249, p. 259-264, 2015.
- [68]. BARTON, I.; MATEJEC, V.; MATOUSEK, J. Photocatalytic activity of nanostructured TiO₂ coating on glass slides and optical fibers for methylene blue or methyl Orange decomposition under different light excitation, v. 317, p. 72-80, 2016.
- [69]. RAVULAPALLI, S.; KUNTA, R. Defluoridation studies using active carbon derived from the barks of *Ficus racemosa* plant. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 193, p. 58-66, 2017.
- [70]. GHOUA, I.; JEGUIRIM, M.; DORGE, S.; LIMOUSY, L.; GHIMBEU, C. M.; OUEDERNI, A. Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO₂ at ambient temperature. **Comptes Rendus Chimie**, 2014.
- [71]. EL-SHAFFEY, E. I.; ALI, S. N. F.; AL-BUSAFI, S.; AL-LAWATI, A. J. Preparation and characterization of surface functionalized active carbons from date palm leaflets and application for methylene blue removal. **Journal of Environmental Engineering**, v. 4, p. 2713-2724, 2016.
- [72]. SONG, H.; LIU, G.; ZHANG, J.; WU, J. Pyrolysis characteristics and kinetics of low rank coals by TG-FTIR method. **Fuel Processing Technology**, 2015.

- [73]. SUJKA, M.; SOKOLOWSKA, Z.; HAJNOS, M.; WLODARCZYK-STASIAK, M.. Characterization of pore structure of rice grits extrudates using mercury intrusion porosimetry, nitrogen adsorption and water vapour desorption methods. **J. Food Eng.**,v.190, p.147–153, 2016.
- [74]. CORAZZA, M. Z.; RIBEIRO, E. S.; SEGATELLI, M. G; TARLEY, C. R. T. Study of cross-linked poly(methacrylic acid) and polyvinylimidazoles as selective adsorbents for on-line preconcentration and redox speciation of chromium with flame atomic adsorption spectrometry determination. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 18-25, 2014.
- [75]. SUBBAIAH, M.V.; KIM, D.-S. Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v.128, p.109–117, 2016.
- [76]. WALKER, G.M.; WEATHERLEY, L.R. Adsorption of dyes from aqueous solution — the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. **Chem. Eng. J.**, v.83, p.201–206, 2001.
- [77]. BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M.C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. **Arab. J. Chem.**, n.d.
- [78]. MITTAL, A.; MITTAL, J.; KURUP, L. Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, Tartrazine from aqueous solutions using waste materials—Bottom Ash and De-Oiled Soya, as adsorbents. **J. Hazard. Mater**, v.136, p.567–578, 2006.
- [79]. MITTAL, A.; KURUP, L.; MITTAL, J. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers. **J. Hazard. Mater.**, v.146, p.243–248, 2007.
- [80]. ARSHADI, M.; MOUSAVINIA, F.; AMIRI, M.J.; FARAJI, A.R.. Adsorption of methyl orange and salicylic acid on a nano-transition metal composite: Kinetics, thermodynamic and electrochemical studies. **J. Colloid Interface Sci.**,v.483, p.118–131, 2016.
- [81]. GAO, M.; MA, Q.; LIN, Q.; CHANG, J.; BAO, W.; MA, H. Combined modification of fly ash with Ca(OH)₂/Na₂FeO₄ and its adsorption of Methyl orange. **Appl. Surf. Sci.**, v.359, p.323–330, 2015.
- [82]. GAO, L.; LI, Q.; HU, X.; WANG, X.; SONG, H.; YAN, L.; XIAO, H. One-pot synthesis of biomorphic Mg-Al mixed metal oxides with enhanced methyl orange adsorption properties. **Appl. Clay Sci.**,v.126, p.299–305, 2016.