

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE – UNICENTRO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO QUIMICAMENTE
A PARTIR DE SERRAGEM DA MADEIRA DE *PINUS ELLIOTTII* E APLICAÇÃO
NA ADSORÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO**

GUARAPUAVA

2015

JEFERSON MEIRA DOS SANTOS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO QUIMICAMENTE
A PARTIR DE SERRAGEM DA MADEIRA DE *PINUS ELLIOTTII* E APLICAÇÃO
NA ADSORÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO**

Dissertação de mestrado elaborada pelo discente do programa de mestrado em Química Aplicada Jeferson Meira dos Santos sob a orientação da prof^a Dr^a Karin Cristiane Justi e coorientação do prof^o Dr. Carlos Alberto Policiano Almeida.

GUARAPUAVA

2015

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre presente em minha vida.

À minha esposa Camila pela compreensão e resignação nos momentos que não pude estar presente. Pelo sustento emocional durante as dificuldades e incentivo nos momentos de fraqueza.

Aos meus pais Edson e Ivone, que representam para mim o maior exemplo de vida e que tanto se sacrificaram para que um dia eu alcançasse, aquilo que não tiveram a oportunidade de conseguir, tudo que conquistei também é fruto dos seus esforços. Aos meus irmão Erlandy e Elisângela, pela confiança depositada, e por estarem sempre presentes.

À Professora Karin Cristiane Justi pela orientação, contribuição para meu aprendizado e formação profissional ao longo dessa jornada.

Ao Professor Carlos Alberto Policiano Almeida pela co-orientação, incentivo, conhecimento, pela amizade e realização deste projeto.

Aos professores do LabGati, em especial à Maria de Lurdes Felsner, Sueli Pércio Quináia e Edgard Moreira Ganzarolli que tantas vezes me atenderam gentilmente com atenção e paciência.

A todos os professores do Departamento de Química que contribuíram para a construção do meu conhecimento.

Aos colegas Liliane Lima, Miguel Kalwa e João Paulo Niemes pela ajuda com empréstimos de equipamentos que foram cruciais para andamento do projeto.

Aos professores e colegas que auxiliaram na realização das técnicas de caracterização, Ricardo Yoshimitsu Miyahara, Naiane Naydek, Felipe Quadros Mariani, Tais Felix (UFSC) e Pedro Renato Anizelli (UEL).

Aos colegas do laboratório Lapeci e LabGati em especial ao Matheus e a Joslaine por todas as conversas e favores prestados.

À Neucineia Vieira Chagas pelos conselhos, pela amizade adquirida desde os tempos de graduação, e pelo seu legado científico que auxiliou na elaboração e realização desse trabalho.

À UNICENTRO por conceder a oportunidade de realizar meus estudos de Pós-Graduação e o espaço físico para a execução deste trabalho.

À Coordenação e Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo custeio financeiro durante os últimos 2 anos.

**“Ninguém descobre o que é a vida, e isso não importa.
Explore o mundo. Quase tudo é realmente interessante
se você se aprofundar o suficiente”.**

Richard P. Feinman

RESUMO

O propósito desse trabalho foi produzir carvão ativado a partir da serragem da madeira de *Pinus Elliottii* (PS) (do inglês Pine Sawdust), um resíduo da indústria de madeira, por ativação química utilizando H_3PO_4 e $ZnCl_2$. Foi aplicado um planejamento fatorial fracionário para avaliar a influência das variáveis na preparação do carvão ativado: tipo de ativante H_3PO_4 e $ZnCl_2$, proporção de ativante (70 % e 150 %), temperatura de ativação e tempo de ativação, utilizando-se como resposta a adsorção do corante RAO (Remazol Amarelo Ouro). A caracterização das propriedades físicas e químicas foram determinadas através das análises de MEV (microscopia eletrônica de varredura) Potencial Zeta, pH do ponto de carga zero, titulações Boehm, Espectroscopia de Absorção no Infravermelho, DSC/TG e BET. As condições ótimas para preparação do carvão ativado, obtidas através do planejamento fatorial fracionário, foram: proporção de ativante de 150 %, temperatura de 600 °C, tempo de aquecimento de 2 h e $ZnCl_2$ como agente ativante. A amostra de carvão ativado preparada, que apresentou melhor potencial para adsorver o corante RAO foi aplicada em estudos de adsorção, utilizando a metodologia de superfície de resposta (RSM) (do inglês Response Surface Methodology) para analisar o efeito das variáveis pH, força iônica, velocidade de agitação e dosagem de adsorvente, assim como otimizar a metodologia para obter o máximo de adsorção do corante RAO. Também foi realizado um estudo de equilíbrio de adsorção do corante RAO nas temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K, no qual foram aplicados os modelos de isoterma não linear de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Temkin. As condições ótimas obtidas através da RSM para adsorção do corante RAO, pelo carvão ativado preparado neste estudo, foram: pH =10,0 , força iônica = 0,4 mol L⁻¹, velocidade de agitação = 200,0 rpm e dosagem de adsorvente = 0,025 g. A isoterma de Langmuir foi o modelo que melhor correlacionou os dados experimentais e a maior quantidade adsorvida (611,4 mg g⁻¹) ocorreu na temperatura de 328 K. Os valores de entalpia e entropia de adsorção obtidos foram: 16,967 kJ mol⁻¹ e 137,342 J K⁻¹ mol⁻¹ respectivamente. Com base nesse estudo verificou-se que o carvão ativado possui grande potencial de adsorção do corante RAO e pode ser utilizado no tratamento de efluentes têxteis.

Palavras Chave: Serragem de *pinus*, Ativação química, Adsorção, Carvão ativado, RSM.

ABSTRACT

The purpose of this work was to produce activated carbon from the sawdust of *Pinus Elliottii* (PS) (Pine Sawdust), a residue of the timber industry, by chemical activation using H_3PO_4 and ZnCl_2 . It was also applied a fractional factorial design to evaluate the influence of variables in the preparation of activated carbon: activating agent H_3PO_4 and ZnCl_2 , impregnation ratio (70% and 150%), activation temperature and activation time, using as response the adsorption of the dye RAO (Remazol Yellow Gold). The characterization of the samples was made by SEM analysis (scanning electron microscopy), Zeta potential, pH of zero charge point, Boehm titrations, Absorption Infrared Spectroscopy, DSC / TG and BET. A study of the adsorption of RAO dye was made using as adsorbent the prepared activated carbon sample, which showed better potential to adsorb this dye. It was applied the response surface methodology (RSM) to analyze the effect of the variables pH, Ionic Strength, agitation rate and adsorbent dosage, as well as to optimize the methodology for maximum adsorption of the dye RAO. It was performed an adsorption equilibrium study at temperatures of 298, 308, 318 and 328 K, in which were applied Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Temkin models. The optimum conditions for preparation of activated carbon, obtained by fractional factorial design were: impregnation ratio of 150%, temperature 600 ° C, heating time of 2 h and ZnCl_2 as activating agent. The optimum conditions for the RAO dye adsorption by the activated carbon obtained by RSM were: pH = 10.0, Ionic Strength = 0.4 mol L⁻¹, agitation rate = 200.0 rpm and adsorbent dosage= 0.025 g .The Langmuir isotherm model was the best correlated for the experimental data and the highest value of adsorption (611.4 mg g⁻¹) was found on temperature of 328 K; the values of adsorption's enthalpy and entropy were obtained: 16.967 kJ mol⁻¹ and 137.342 J K⁻¹ mol⁻¹, respectively. Through this study it was found that the activated carbon has great potential for dye adsorption and can be used in the treatment of textile effluents.

KEYWORDS: Pine sawdust, Chemical Activation, Adsorption, Activated carbon, RSM

Sumário

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	iv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. JUSTIFICATIVA	3
3. OBJETIVOS	4
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4.1. CARVÃO ATIVADO	5
4.1.1. Preparação do Carvão Ativado	6
4.1.2. Propriedades Físico-Químicas do Carvão Ativado	7
4.1.2.1. Porosidade	7
4.1.2.2. Área superficial	8
4.1.2.3. Características químicas da superfície do carvão ativado	9
4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	11
4.2.1. Espectrometria de Infravermelho	11
4.2.2. MEV/ EDS	11
4.2.3. Potencial Zeta	11
4.2.4. Determinação da área superficial	12
4.2.5. Análise térmica	12
4.3. MECANISMO DE ADSORÇÃO	13
4.4. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	14
4.4.1 Isoterma de Langmuir	15
4.4.2. Isoterma de Freundlich	16
4.4.3. Isoterma de Dubinin-Radushkevich	16
4.4.4. Isoterma de Temkin	17
4.4.5. Parâmetros termodinâmicos	17
4.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	18
4.5.1. Modelo de pseudo primeira-ordem	19
4.5.2. Modelo de pseudo segunda-ordem	19
4.6. FATORES QUE INFLUENCIAM NA ADSORÇÃO	20

4.6.1	Influência da temperatura	20
4.6.2	Influência do pH	20
4.6.3	Influência da força iônica	21
4.7.	PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS	21
4.8.	METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	21
4.9.	INDÚSTRIA TÊXTIL	23
4.9.1	Corantes	23
5.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	25
5.1.	MATERIAIS	25
5.2.	PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	26
5.2.1	Planejamento Fatorial Fracionário	26
5.3.	ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ZAC8 E PAC4 E DO PRECURSOR PS	27
5.3.1	Características Físicas e Químicas de Superfície	27
5.4.	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	29
5.4.1	Planejamento Fatorial para Otimização da Adsorção do Corante RAO por Superfície de Resposta	29
5.4.2	Estudo de Equilíbrio de Adsorção	30
5.4.3	Cinética de Adsorção	31
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
6.1.	RENDIMENTO DO CARVÃO ATIVADO	32
6.2.	PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	33
6.2.1	Planejamento Fatorial Fracionário	33
6.3.	ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ZAC8 E PAC4 E DO PRECURSOR PS	37
6.3.1	EDS, SEM e FTIR	37
6.3.2	Titulação Boehm	40
6.3.3	Potencial Zeta	41
6.3.4	Ponto de Carga Zero	42
6.3.5	Área Superficial	43
6.3.6	Análise Térmica	44
6.4.	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	47
6.4.1	Planejamento Fatorial para Otimização da Adsorção do Corante RAO por	

Superfície de Resposta	47
6.4.2. Efeito das variáveis significativas na adsorção do corante RAO	50
6.4.3. Otimização das condições experimentais	53
6.5. ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	54
6.6. ESTUDO TERMODINÂMICO	57
6.7. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	59
6.7.1 Efeito da Temperatura na Cinética de Adsorção	61
7. CONCLUSÃO	63
8. REFERÊNCIAS	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola	8
Figura 2- Representação esquemática de uma molécula de corante azo	24
Figura 3- Estrutura molecular do corante RAO	25
Figura 4- Curva analítica de calibração do corante RAO	25
Figura 5- Rendimento das amostras de carvão ativado preparadas a partir da ativação química da PS	32
Figura 6- Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados do planejamento fatorial, nível de confiança 95%	34
Figura 7- Gráfico dos efeitos principais obtido pelo planejamento fatorial fracionário 2^{4-1}	35
Figura 8- Efeitos de interação entre a) temperatura de ativação e proporção de ativante b) temperatura de ativação e tempo de ativação c) temperatura de ativação e tipo de ativante	36
Figura 9- MEV para a) precursor PS e amostras de carvão ativado b) ZAC8 e c) PAC4	38
Figura 10- Espectro de FTIR do precursor (PS) e das amostras (ZAC8 e PAC4)	39
Figura 11- Medidas de Potencial Zeta para o precursor (PS) e para as amostras (ZAC8, PAC4)	42
Figura 12- Estudo do ponto de carga zero para as amostras ZAC8, PAC4 e do precursor (PS)	43
Figura 13- Curvas DSC/TGA para o precursor a) PS e as amostras b) ZAC8 e c) PAC4	45
Figura 14- Relação entre os valores de quantidade adsorvida, obtida experimentalmente e os valores calculados pelo modelo empírico, desenvolvido para adsorção do corante RAO pela amostra ZAC8	50
Figura 15- Superfície de resposta para a adsorção do corante RAO pelo ZAC8, efeito da Dosagem de adsorvente e da Força iônica	51
Figura 16- Superfície de resposta para a adsorção do corante RAO pelo ZAC8, efeito da Velocidade de agitação e da Força iônica	52

Figura 17- Superfície de resposta para a adsorção do corante RAO pelo ZAC8, efeito da Velocidade de agitação e da Força iônica	53
Figura 18 – Isotermas de adsorção do corante RAO pelo ZAC8 nas temperaturas de 298 K, 308 K, 318 K e 328 K	54
Figura 19- Ajuste não linear das isotermas de adsorção do corante RAO pelo ZAC nas temperaturas de 298 K, 308 K, 318 K e 328 K	55
Figura 20- Gráfico obtido a partir da Equação proposta por Van't Hoff para calcular os parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante RAO pelo ZAC8	57
Figura 21- Representação da variação da quantidade adsorvida de corante RAO pelo ZAC8 em função do tempo, resultados obtidos nas temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K	59
Figura 22- Aplicação dos resultados cinéticos obtidos nas temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K nos modelos cinéticos de a) pseudo primeira ordem e b) pseudo segunda ordem	60
Figura 23- Gráfico obtido a partir da Equação proposta por Arrhenius para calcular a energia de ativação da adsorção do corante RAO pelo carvão ativado ZAC8	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação de poros segundo a IUPAC	8
Tabela 2- Os fatores e níveis das variáveis do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} na preparação do carvão ativado	26
Tabela 3- Valores das variáveis para cada ensaio do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para o estudo da influência das variáveis na ativação da PS na adsorção do corante RAO	27
Tabela 4- Valores codificados e valores reais das variáveis do CCRD	30
Tabela 5- Resultado do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para o estudo da influência das variáveis na ativação da PS na adsorção do corante RAO.....	33
Tabela 6- Valores dos efeitos e erros padrões calculados para o planejamento fatorial fracionário 2^{4-1}	34
Tabela 7- Composição química da PS e das amostras de carvão ativado, ZAC8 e PAC4, obtidas através da análise do EDS	38
Tabela 8- Resultado da titulação Boehm do precursor (PS) e das amostras ZAC8 e PAC4	41
Tabela 9- Resultado do CCRD para a adsorção do corante RAO pela amostra ZAC8 .	48
Tabela 10- Análise da variância do modelo quadrático desenvolvido para otimização da adsorção do corante RAO	49
Tabela 11 – Parâmetros das isotermas de adsorção calculados em quatro diferentes temperaturas	56
Tabela 12- Resultados dos parâmetros termodinâmicos para adsorção do corante RAO	57
Tabela 13- Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para a adsorção do corante RAO pelo carvão ativado ZAC8	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PS	Pine sawdust (Serragem de <i>pinus elliottii</i>)
RAO	Remazol Amarelo Ouro
BET	Brunauer, Emmet e Teller
RSM	Response Surface Methodology (metodologia de superfície de resposta)
CCRD	Central composite rotatable design (Planejamento fatorial com ponto central)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
S_{BET}	Área superficial
DTA	Differential thermal analysis (análise térmica diferencial)
DSC	Differential scanning calorimetry (calorimetria exploratória diferencial)
TGA	Thermal gravimetric analysis (análise termogravimétrica)
ΔH_{ads}	Entalpia de adsorção
ΔS_{ads}	Entropia de adsorção
ΔG_{ads}	Energia livre de adsorção
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
C_e	Concentração no equilíbrio
K	Constante de Equilíbrio
k	Constante de velocidade
t	Tempo de adsorção
T	temperatura de adsorção
E_a	Energia de ativação
X1	pH (variável decodificada)
X2	Força iônica (variável decodificada)
X3	Velocidade de agitação (variável decodificada)
X4	Dosagem de adsorvente (variável decodificada)
PAC	Carvão ativado com ácido fosfórico
ZAC	Carvão ativado com cloreto de zinco
ND(%)	Normalized deviation (desvio normalizado)
IEP	Isoelectric point (ponto isoelétrico)
PCZ	Ponto de carga zero
r^2	coeficiente de determinação
adj- r^2	coeficiente de determinação ajustado

1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é uma importante atividade industrial que possui grande destaque mundial. Esse setor é responsável pela geração de um grande volume de efluentes altamente coloridos. Os corantes têxteis representam a principal fonte de poluição por compostos coloridos, uma vez que aproximadamente 15% são perdidos nos efluentes durante o processo de tingimento (GUARATINI e ZANONI 2000). A contaminação por esses compostos provoca efeitos danosos à vida aquática, causando sérios problemas ambientais (KHALED *et al.*, 2009). Além disto, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azocorantes e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ *et al.*, 2002).

Os corantes reativos do tipo azo se caracterizam pela presença de um ou mais grupos -N=N- ligados a grupamentos aromáticos; são largamente utilizados, representando em torno de 30% do mercado de corantes. A linha remazol é composta por corantes reativos que contêm em sua estrutura um grupo sulfato-etilsulfônico ($\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OSO}_3\text{H}$), que forma uma ligação covalente forte com os grupos substituinte presentes na fibra têxtil (CATANHO *et al.*, 2006; PEARCE *et al.*, 2003; KIMURA *et al.*, 1999). Devido à solubilidade da maioria dos corantes em água, a estabilidade à foto-degradação, biodegradação e à ação de agentes oxidantes, há uma crescente investigação de métodos físicos ou químicos para a remoção de cor de efluentes coloridos (KHALED *et al.*, 2009).

A adsorção é um processo eficiente na remoção de espécies químicas presentes em efluentes contaminados por inúmeras classes de compostos, podendo ser eles de natureza orgânica ou inorgânica. A adsorção é um processo físico-químico que se baseia na transferência de massa de uma substância presente em solução aquosa para um substrato sólido denominado adsorvente. Essa técnica possui algumas vantagens frente a outros métodos de tratamento de efluentes, como: baixo custo, facilidade de operação e abrange uma gama enorme de contaminantes que podem ser adsorvidos (MOHANTY *et al.*, 2005).

O carvão ativado é o material mais utilizado como adsorvente na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos, tais como corantes, metais e gases. A alta capacidade de adsorção do carvão ativado é atribuída a uma estrutura porosa complexa e a existência de vários grupos funcionais em sua superfície, sendo que estas propriedades dependem da

natureza do material precursor e do método de ativação (física ou química) (MUÑOZ *et al.*, 2003).

Para produzir um material com características diferenciadas, com elevada área superficial e maior adsorção de corantes em solução aquosa, pode ser realizada a ativação química do carvão a partir de matéria-prima barata, como por exemplo, a serragem (POLITI e SIDIRAS, 2012).

Há uma grande gama de substâncias que podem ser empregadas para ativação química do carvão ativado, tais como ácido fosfórico, cloreto de zinco, hidróxido de potássio, peróxido de hidrogênio, ácido sulfúrico, dentre outros (TEMLEITNER *et al.*, 2012; NARSRIN *et al.*, 2000; OLIVARES-MARÍN *et al.*, 2012). Essas espécies irão atuar como agentes desidratantes, e adicionar espécies químicas na superfície do carvão ativado, fazendo com que haja um aumento da área superficial e assim tornando mais eficiente a interação da superfície do carvão ativado com as moléculas de corante. Como os corantes têxteis são moléculas orgânicas grandes, espera-se uma melhora na adsorção dessas espécies com o desenvolvimento de um carvão que possua elevada quantidade de mesoporos.

Para entendimento das características químicas e estruturais e variáveis envolvidas na preparação do carvão ativado quimicamente, faz-se necessário à realização de uma caracterização do material por meio de análises que fornecerão informações morfológicas do carvão ativado. Dentre as técnicas utilizadas para caracterização de materiais destacam-se: Isotermas de Adsorção de N₂ (BET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Também é importante realizar análises que permitam avaliar a natureza química do material como, por exemplo, Análise Termogravimétrica, Espectroscopia de Infravermelho, análise do potencial zeta e método de titulação Boehm (SILVA *et al.*, 2013).

Vários fatores podem afetar o processo de adsorção, tais como: tempo, temperatura, concentração inicial de corante, pH, força iônica, agitação e dosagem de adsorvente, dentre outros. Como a adsorção é um processo complexo, onde inúmeros fatores experimentais podem ser significativos e nem sempre atuam da mesma maneira, surge a necessidade de realizar um estudo da influência e otimização das variáveis na adsorção, sendo atualmente bastante utilizado para esse propósito a metodologia de superfície de resposta (RSM) (SHOJAEIMEHR *et al.*, 2014; JIN *et al.*, 2014; BASHIR *et al.*, 2010).

2. JUSTIFICATIVA

Devido ao acúmulo de substâncias coloridas em rios e lagos, fruto da crescente atividade industrial, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos para o tratamento de efluentes coloridos, descartados principalmente por indústrias têxteis, que são corantes altamente tóxicos aos seres vivos, devido ao caráter carcinogênico e mutagênico dessas substâncias. Dentre os métodos mais empregados na remoção de corantes destaca-se a adsorção por ser considerada uma técnica de baixo custo e eficiente. Desta forma, o desenvolvimento de materiais adsorventes utilizando matérias-primas alternativas e acessíveis tem se tornado objeto de numerosas pesquisas. Como na literatura encontram-se relatos sobre a grande eficiência de carvões ativados quimicamente na adsorção de corantes e devido à grande facilidade de acesso a serragem da madeira de *pinus*, surgiu à proposta de utilizar esse material como precursor na preparação de um carvão ativado quimicamente. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi obter um material com características estruturais diferenciadas que possibilitem a remoção de corantes em solução aquosa.

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

Preparação de carvão ativado quimicamente a partir da serragem da madeira de *pinus* utilizando ácido fosfórico e cloreto de zinco, e posterior aplicação na adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro.

3.2. Específicos

Avaliar a influência de variáveis, através de planejamentos experimentais, na preparação do carvão ativado quimicamente, como: tipo e proporção agente ativante, temperatura e tempo de ativação.

Caracterizar as amostras por meio das técnicas: Isotermas de Adsorção de N₂ (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica, Espectroscopia de Infravermelho, método de titulação Boehm, análise de Potencial Zeta.

Verificar a influência das variáveis pH, força iônica, velocidade de agitação e dosagem de adsorvente na adsorção do corante RAO, assim como otimizar a adsorção do corante pelo carvão ativado quimicamente, utilizando a RSM (Response Surface Methodology);

Estudar a cinética de adsorção em diferentes condições de temperatura, aplicando os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem aos resultados experimentais, e calcular os parâmetros equivalentes.

Realizar estudos de equilíbrio de adsorção em diferentes temperatura, e aplicar os modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Temkin, calculando parâmetros tais como entalpia, entropia e energia livre de adsorção.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. CARVÃO ATIVADO

Carvão ativado é o nome dado àqueles materiais formados basicamente por carbono, e que passaram por um processo de ativação; possui grande capacidade de adsorção conferida pelo elevado volume dos poros e ao grande número de grupos químicos reativos em sua superfície. Ele é comumente produzido pela decomposição térmica de materiais carbonáceos, seguido pela ativação física com vapor ou dióxido de carbono em temperaturas elevadas. O carvão ativado apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores, os quais são responsáveis por interações físicas e químicas específicas com um grande número de adsorvatos (SANTHY *et al.*, 2006; RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 1998).

A primeira aplicação do carvão ativado no setor industrial ocorreu na Inglaterra em 1794, como agente de descoloração na indústria de produção de açúcar. Este evento marcou o início dos estudos do carvão ativado em fases líquidas. A primeira aplicação em grande escala em fases gasosas ocorreu em meados do século XIX quando, em 1854, o prefeito de Londres ordenou a instalação de filtros de carvão vegetal em todos os sistemas de ventilação das redes de esgotos para eliminar os odores desagradáveis. Em 1872, máscaras gasosas com filtros de carvão foram usadas em indústrias químicas para impedir a inalação de vapores de mercúrio. A primeira Guerra Mundial estimulou tanto a produção quanto a aplicação do carvão ativado, para melhorar a qualidade de máscaras para proteção contra gases venenosos (BANDOSZ 2006).

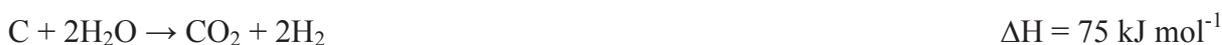
Os usos mais comuns para o carvão ativado são na adsorção de gases (na forma de filtros) e no tratamento de águas. O carvão se destaca por reter em seus poros impurezas e inúmeros poluentes, tais como íons metálicos e corantes (FERNANDES 2005). Essas aplicações fazem do carvão ativado um produto de grande interesse para muitos setores econômicos em diversas áreas, tais como alimentícia, farmacêutica, química, petrolífera, nuclear, automobilística, mineração, no tratamento de água potável, água industrial e do ar atmosférico (MUSSATTO e ROBERTO, 2004).

4.1.1. Preparação do Carvão Ativado

O carvão ativado é obtido através de duas etapas básicas: carbonização pela pirólise do precursor, seguida da ativação propriamente dita (ou oxidação). A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 a 800 °C, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas entre 800 e 900 °C (ativação física), ou a impregnação do carvão ativado com agentes oxidantes e desidratantes (ativação química) (DI BERNARDO 2005). Entretanto nem sempre a presença dessas etapas está evidente nos estudos sobre preparação de carvão ativado, em muitos casos principalmente na ativação química o processo de carbonização e ativação não é separado.

As matérias-primas mais comuns na produção do carvão ativado são aquelas que possuem alto teor de carbono, tais como carvão de origem mineral, animal, madeiras ou cascas de frutos de diversos vegetais, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de azeitona, grão de café, entre outros materiais carbonáceos. Os precursores do carvão ativado são materiais que se enriquecem durante o tratamento térmico sem que haja fusão ou abrandamento que impeça a formação de microporos (CLAUDINO 2003).

A ativação física consiste na reação de carvão com uma mistura de gases contendo oxigênio e H₂O ou CO₂, ou a mistura de ambos. Os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura entre 800 e 1000 °C. Experimentos com grafite mostram que a velocidade de reação do vapor de água é 8 vezes maior que a do CO₂. Há diversas reações endotérmicas que se processam simultaneamente na ativação física:



Devido à natureza endotérmica das reações de ativação, as partículas de carvão devem ser mantidas em contato íntimo com os gases oxidantes e o sistema deve ser aquecido além da temperatura de reação desejada. Abaixo de 800 °C a velocidade de reação é drasticamente reduzida e o processo de ativação cessa para fins práticos (LOZANO-CASTELLÓ *et al.*, 2001; GUNDOGDU *et al.*, 2013).

O processo de ativação química consiste na carbonização do material precursor após a adição dos chamados “agentes ativantes”, sendo os mais utilizados KOH (FOO e HAMEED 2013; LIU *et al.*, 2013), H₃PO₄ (HJAILA *et al.*, 2013; KAOUAH *et al.*, 2013) e ZnCl₂ (HESAS *et al.*, 2013; GUNDOGDU *et al.*, 2013). Durante o tratamento térmico esses agentes

ativantes acabam provocando a desidratação, despolimerização e redistribuição de biopolímeros do material lignocelulósico (MOLINA-SÁBIO *et al.*, 1995; BENADDI *et al.*, 1998). Normalmente a temperatura de carbonização utilizada na ativação química está entre 400 e 700°C. Após a ativação o reagente químico é removido por extração, como por exemplo: reação com ácidos no caso do $ZnCl_2$, e neutralização com H_2O no caso do H_3PO_4 . A ativação química pode alterar significativamente as características do carvão produzido, resultando em uma mudança na formação dos mesoporos e macroporos. (NASRIN *et al.*, 2000; GÜRSES *et al.*, 2005). Esse tipo de ativação apresenta algumas vantagens quando comparada à ativação física. Entre elas estão: menor temperatura de pirólise, processamento em apenas uma etapa, alto rendimento, maior área superficial, a microporosidade mais desenvolvida e controlada, se desejável (LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2003).

4.1.2. Propriedades Físico-Químicas do Carvão Ativado

As propriedades do carvão ativado estão diretamente relacionadas às estruturas porosas e aos grupos químicos de sua superfície. As propriedades físicas da superfície são função da área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (MORENO-CASTILLA 2004).

4.1.2.1. Porosidade

A porosidade do carvão é resultado dos diferentes tamanhos e formas dos poros, assim como da profundidade dos mesmos, podendo ser um dos aspectos mais importantes para a avaliação do desempenho de carvões ativados. A distribuição de tamanho dos poros depende do tipo do material e da maneira de ativação do carvão (LEGROURI *et al.*, 2005). Devido à importância da distribuição de poros, a estrutura do carvão ativado pode ser caracterizada por várias técnicas, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais utilizadas (DIAZ *et al.*, 1999).

Baseado nas propriedades de adsorção, a “International Union of Pure and Applied Chemistry” (IUPAC, 1982) estabelece uma classificação de acordo com sua forma e dimensão. Quanto à forma, os poros podem ser classificados como abertos ou fechados. O poro aberto corresponde a buracos que se comunicam com a superfície externa. Se o mesmo

permite o fluxo de um fluido, o poro é classificado como poro de transporte, podendo apresentar braços (tipo gaiola) que não contribuem para o fenômeno de transporte. O poro fechado corresponde a um buraco isolado (Figura 1).

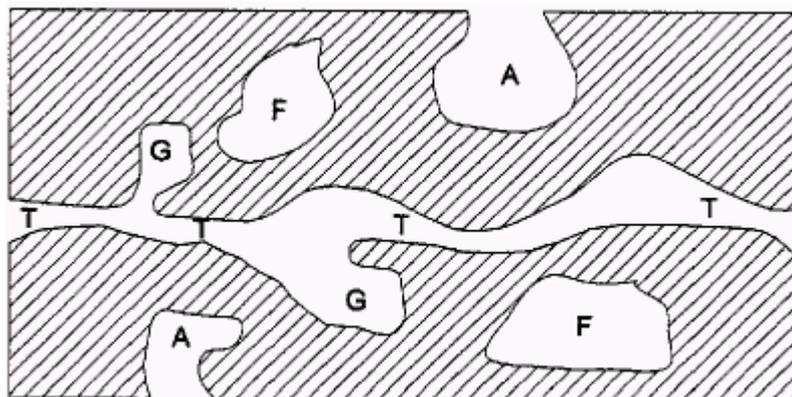


Figura 1- Diferentes tipos de poros em um sólido: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola Fonte: GREGG et al., 1982

Os poros, segundo a IUPAC (1982), podem ser classificados como micro, meso e macroporos, dependendo do tamanho do diâmetro (Tabela 1).

Tabela 1- Classificação de poros segundo a IUPAC

Tipo de poro	Diâmetro médio	Função Principal
Microporos	$\theta_m < 2 \text{ nm}$	Corresponde a maior parte da área superficial, responsável pela alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
Mesoporos	$2 \text{ nm} < \theta_m < 50 \text{ nm}$	São importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes, e corresponde a maior parte da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macroporos	$\theta_m > 50 \text{ nm}$	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Fonte: GREGG et al., 1982

4.1.2.2. Área superficial

A área superficial interna de adsorventes microporosos é, frequentemente utilizada como medida para descrever o desenvolvimento dos poros (SUZUKI, 1990). Um dos meios

mais comuns na determinação da área específica de um sólido baseia-se na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente usados para esse fim são gases. Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor, em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim, um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvido pode ser calculada pela diminuição da pressão do gás. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto, dependente da natureza dessas espécies. A adsorção é um fenômeno que depende da área superficial e do volume dos poros. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas e a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvido (COUTINHO *et al.*, 2001).

4.1.2.3. Características químicas da superfície do carvão ativado

A estrutura física foi o principal enfoque da caracterização de carvões ativados por décadas, desde a sua introdução em escala industrial, no início dos anos 90 (POLLARD, *et al.*, 1992). Entretanto, atualmente é amplamente reconhecido e aceito que uma completa caracterização dos adsorventes consiste também na investigação da sua estrutura química (RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 1998). A este propósito, a ênfase deve ser colocada na determinação dos tipos de grupos funcionais oxigenados, que influenciam no comportamento de um carvão ativado.

A química superficial de materiais carbonosos depende, essencialmente, do conteúdo de heteroátomos, principalmente daqueles complexos superficiais de oxigênio. Estes determinam a carga da superfície, sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas grafênicas (MORENO-CASTILLA 2004).

Os átomos de carbono dos extremos de uma lâmina aromática são muito propensos à formação de ligações C-O, C-S, C-Cl etc. A quantidade de heteroátomos que podem ser incorporados ao carvão é elevada devido à sua estrutura desordenada, e pequenos tamanhos das lâminas aromáticas, a ponto de modificar suas propriedades adsorventes (RODRIGUES-REINOSO *et al.*, 2004). Assim, quando um sólido, tal como um material carbonoso é submerso em água, desenvolve-se sobre sua superfície uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais superficiais. Esta carga superficial depende do pH do meio e das

características da superfície do carvão. A carga superficial negativa provém da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos. A origem da carga superficial positiva (em carvões sem grupos nitrogenados) é mais incerta, já que o material é proveniente de grupos que possuem oxigênio de caráter básico, como as pironas ou cromenos, ou da existência de regiões ricas em elétrons, nas camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis (MORENO-CASTILLA, 2004; BARTON *et al.*, 1997). Muitas propriedades dos materiais carbonosos, em particular sua umidade e comportamento de adsorção, são decisivamente influenciadas pelo oxigênio quimissorvido (BOEHM, 2002).

O carvão ativado está, invariavelmente, associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura, e componentes inorgânicos (cinzas). A matéria mineral (cinzas) do adsorvente tem, por regra geral, um efeito deletério sobre o processo de adsorção, já que pode preferencialmente adsorver água devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a adsorção do adsorvato (MORENO-CASTILLA, 2004). Dentre os heteroátomos presentes na superfície dos carvões, o mais importante desses elementos é o oxigênio, na forma de vários grupos funcionais (BOEHM, 2002).

Os grupos funcionais, tais como carboxila, lactona, fenol, carbonila, éter, pirona e cromeno podem afetar a capacidade de adsorção e podem ser modificados por tratamento térmico e químico (JUNG *et al.*, 2001). As características químicas superficiais dos materiais carbonosos, determinadas pela acidez ou basicidade, podem ser alteradas por agentes oxidantes tais como ozônio, óxido nitroso, óxido nítrico, dióxido de carbono, etc., e com soluções oxidantes como ácido nítrico, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, permitindo assim, a modificação da natureza e a quantidade de oxigênio na superfície complexa do carbono (RODRIGUES-REINOSO *et al.*, 1998; FIGUEIREDO *et al.*, 1999).

A ativação na fase gasosa aumenta consideravelmente a concentração de grupos hidroxílicos e grupos carbonílicos na superfície do carvão, enquanto que a oxidação na fase líquida eleva a quantidade de grupos carboxílicos (FIGUEIREDO *et al.*, 1999).

A caracterização química de grupos oxigenados na superfície do carbono não pode ser feita por uma única técnica analítica. No entanto, ela pode ser feita por métodos qualitativos, tais como espectroscopia de infravermelho (como estimativa), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de dessorção térmica, medidas eletrocinéticas e técnicas titulométricas (BOEHM, 2002).

4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.2.1. Espectroscopia de Infravermelho

Essa técnica está baseada na vibração das ligações químicas dos materiais. Basicamente a técnica consiste no aquecimento de um filamento pela passagem de corrente elétrica até um determinado comprimento de onda e um feixe de radiação é emitido em determinada direção. O feixe é dividido: um passa pela amostra e o outro pelo branco. A intensidade entre os dois feixes é analisada no detector, e a sua redução é monitorada. O resultado é um espectro no qual ocorrem vales naqueles comprimentos de onda onde a radiação é absorvida pela amostra. Este espectro pode ser usado para auxiliar na identificação de um composto ou investigar a composição de uma amostra. Podem ser analisadas amostras sólidas e líquidas (ATKINS e JONES, 1999; SKOOG *et al.*, 2006)

4.2.2. MEV/ EDS

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para elucidar a morfologia de um material e fornecer informações detalhadas de sua superfície. A imagem formada pelo MEV é gerada a partir da incidência de um feixe de elétrons no material sob alto vácuo. O sistema de energia dispersiva de raio X (EDS) é, normalmente, acoplado ao MEV, e fornece informações qualitativas sobre a composição química do material analisado (ATKINS e JONES, 1999; SKOOG *et al.*, 2006).

4.2.3. Potencial Zeta

O potencial zeta é o nome dado à diferença de potencial entre uma partícula e a solução que a contém. A medida do potencial zeta é utilizada para determinar a carga elétrica superficial de um material. O ponto isoelétrico IEP, é o valor de pH onde a superfície está neutra, apresentando potencial igual a zero.

A determinação da carga superficial do adsorvente em diferentes valores de pH é importante para avaliação da adsorção de cátions ou ânions em determinado valor de pH (ALKAN e DEMIRBAS 2004; COTTET, 2009).

4.2.4. Determinação da área superficial

A área superficial de um material é obtida a partir da adsorção de um gás (normalmente N₂) empregando o método da determinação da área superficial (BET). Criado em 1938, por Brunauer, Emmett e Teller, o método é baseado na determinação do volume de nitrogênio gasoso adsorvido a diversas pressões. A equação de BET (Equação 1) foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção de N₂ com a área específica de um sólido. Nota-se que a Equação possui um formato linear, todavia a linearidade é obedecida, para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorbato, na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05-0,35. O volume da monocamada (V_m), é determinado através do plot de $(p/W (p_0 - p))$ versus p/p_0 .

$$\frac{p}{W (p_0 - p)} = \frac{1}{c V_m} + \frac{c-1}{c V_m} \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

onde p_0 é a pressão de N₂ inicial; p é a pressão de N₂ medida no equilíbrio; W é o volume total de gás adsorvido; V_m é o volume da monocamada e c é a constante de BET. A área superficial (S_{BET}) é determinada através da Equação 2

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A a_m}{v m_s} \quad (2)$$

onde N_A é o Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); a_m é a área da seção transversal da molécula de N₂ ($1,62 \text{ \AA}^2 \text{ mol}^{-1}$); v é o volume molar de N₂ ($22,4 \text{ L mol}^{-1}$) e m_s é a massa de adsorvente (COUTINHO *et al.*, 2001; NADERI, 2015).

4.2.5. Análise Térmica

A análise térmica corresponde a um conjunto de técnicas em que uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação, é medida em função da temperatura ou do tempo, quando a substância é submetida a um aumento controlado de temperatura. Em análise térmica, as variações de massa são medidas através da termogravimetria (TG), enquanto as medidas de variações de energia formam as bases da análise térmica diferencial (DTA (do inglês differential thermal analysis)) e da calorimetria exploratória diferencial (DSC do inglês (differential scanning calorimetry)). Espectros de TG mostram as perdas de massa da amostra durante o processo de aquecimento, e os espectros de DTA e DSC informam se a reação é exotérmica (liberação de calor) ou endotérmica (absorção de calor).

Espectros de DSC são capazes de fornecer a quantidade de calor envolvido (IONASHIRO e GIOLITO, 1980).

O DSC é baseado na determinação da entalpia promovida por mudanças físicas e químicas que ocorrem quando uma substância é submetida ao aquecimento. No DSC a variação do fluxo de calor em função do tempo é detectada medindo-se a variação da entalpia entre a amostra e um material inerte utilizado como referência (CANEVAROLO, 2003).

4.3. MECANISMO DE ADSORÇÃO

Adsorção é um processo físico-químico no qual certos componentes da fase fluida (gás ou líquido) são transferidos (adsorvidos) para a superfície de um sólido (adsorvente). O conceito de adsorvente aplica-se, usualmente, a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas, e a substância adsorvida é denominada adsorvato.

A retenção de adsorvato pode ocorrer por dois tipos de mecanismos: fisissorção e/ou quimissorção. A adsorção física (fisissorção) ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas da fase fluida e a superfície sólida são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. O calor de adsorção é pequeno, na ordem de 20 kJ mol⁻¹. A adsorção física é, completamente, reversível, podendo o adsorvente ser usado outras vezes (regenerado). Pode acontecer em camadas múltiplas, sendo sempre exotérmica. Na adsorção, há uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, ou seja, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG_{ads}) é menor do que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, a variação de entropia (ΔS_{ads}) é menor do que zero (KARGER *et al.*, 1989; ATKINS 1999).

Já na adsorção química (quimissorção) são formadas ligações químicas entre as moléculas de adsorvente e adsorvato, envolvendo a transferência de elétrons entre estes. A adsorção química somente acontece em uma única camada (monocamada) e é, geralmente, precedida de adsorção física. A adsorção química é praticamente irreversível, sendo o calor de adsorção da mesma ordem de 200 kJ mol⁻¹ (YOUSSEF *et al.*, 2004). Uma vez que a liberdade do adsorvato (desordem do sistema) é reduzida na adsorção, a variação de entropia (ΔS_{ads}) é negativa. Para que $\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$ seja negativa, é necessário que ΔH_{ads} seja negativa. Podem ocorrer exceções, quando o adsorvato tem elevada mobilidade (maior grau de

desordem do sistema), ou seja, ΔS_{ads} é suficientemente positiva para superar a pequena variação de entalpia. Portanto, a entalpia depende do grau de cobertura da superfície do adsorvente e, é um indicativo do tipo de interação entre adsorvato e adsorvente (ATKINS 1999).

A quantidade adsorvida (q) normalmente é a medida da eficiência de um adsorvente em adsorver determinado adsorvato, definida pela Equação 3

$$q = \frac{(C_0 - C_F) \times V}{m} \quad (3)$$

onde q é a quantidade adsorvida em mg g^{-1} ; C_0 a concentração inicial do adsorvato em solução (mg L^{-1}); C_F é a concentração final do adsorvato em solução após a adsorção (mg L^{-1}); m a massa de adsorvente e V o volume da solução de adsorvato.

Os parâmetros mais importantes para o desenvolvimento de um estudo de adsorção são a capacidade ou afinidade do adsorvente pelo soluto, que é avaliada através de estudos de equilíbrio, o tempo de contato e a velocidade de adsorção, promovida por estudos cinéticos. Juntamente com esses fatores outras variáveis como pH, temperatura, força iônica, velocidade de agitação são importantes na realização de um estudo de adsorção.

4.4. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Equilíbrio de adsorção é a relação entre a quantidade máxima de soluto adsorvido e sua concentração remanescente na solução. A eficiência do adsorvente é avaliada a partir dos parâmetros de equilíbrio, obtidos a partir de isoterms de adsorção que mostram a capacidade de adsorção de um adsorvente. Desta forma, o processo de adsorção pode ser avaliado, quantitativamente, por meio das isoterms. Além disso, para um bom desempenho de um sistema de adsorção de corantes é importante descrever os dados de equilíbrio por meio de um modelo matemático e avaliar os fatores que influenciam nessa adsorção (AHMAD *et al.*, 2007). Vários modelos são descritos na literatura, tais como Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, entre outros, que serão detalhados a seguir.

4.4.1 Isoterma de Langmuir

Langmuir (1916) propôs uma teoria para descrever a adsorção de moléculas de gás sobre a superfície de um metal. Desde então, a isoterma de Langmuir vem sendo aplicada a muitos outros processos de adsorção, principalmente na adsorção de corantes sobre superfícies sólidas (CHOY *et al.*, 1999). A proposta de Langmuir foi derivada a partir da hipótese de adsorção gás-sólido. Entretanto, a utilidade desta equação para interfaces sólido-líquidas pode ser validada através de comparação direta dos dados experimentais (BODMANN *et al.*, 2004).

A equação de Langmuir é baseada em um modelo teórico e assume que a máxima adsorção ocorre em uma monocamada saturada com moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente, que é energeticamente homogênea (NAMANE, 2005). A formação da monocamada depende da suposição de que as forças intermoleculares diminuem com a distância e com isso só deve ocorrer uma única camada de soluto adsorvido (ÖZCAN, 2004).

A Equação 4 descreve a isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e \cdot q_m}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (4)$$

onde q_e (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida no equilíbrio; K_L (L mg^{-1}) é a constante de Langmuir; q_m (mg g^{-1}) a quantidade máxima adsorvida em uma monocamada e C_e (mg L^{-1}) a concentração de corante no equilíbrio.

Uma característica importante da isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação (R_L) (Equação 5)

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

Valores de $R_L > 1$ indicam que o processo é desfavorável, $R_L = 1$ indica uma isoterma linear; $0 < R_L < 1$ indica que o processo é favorável e $R_L = 0$ indica que o processo é irreversível (WANGA *et al.*, 2014).

AL-DEGS *et al.*, (2008); NOORIMOTLAGH *et al.*, (2014), aplicaram o modelo de Langmuir na adsorção de corantes utilizando carvão ativado como adsorvente.

4.4.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e não assume capacidade de adsorção em monocamada. A equação de Freundlich prediz que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumentará tanto quanto aumentar a concentração do adsorvato na solução. A Equação 6 mostra a equação de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{b_F} \quad (6)$$

onde K_F e b_F são as constantes de Freundlich; K_F ($L \text{ mg}^{-1}$) representa a capacidade do adsorvente e b_F (adimensional) é o fator que indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Os valores de b_F variam entre 0 e 1; quanto mais heterogênea é a superfície, mais próximo de zero é o valor de b_F (McKAY, 1996).

GHAEDI *et al.*, (2012); TSENG e WU, (2008), aplicaram o modelo de Freundlich na adsorção de corantes utilizando carvão ativado como adsorvente.

4.4.3. Isoterma de Dubinin-Radushkevich

A isoterma de Dubinin-Radushkevich é um modelo mais abrangente que aquele proposto por Langmuir, pois o modelo não assume uma superfície homogênea. A equação de Dubinin-Radushkevich é baseada no conceito de Polanyi. A teoria de Polanyi assume que há uma variação no potencial de adsorção com o recobrimento dos poros do adsorvente, refletindo na energia livre de adsorção (DEMIRAL *et al.*, 2008). A Equação 7 representa a isoterma de Dubinin-Radushkevich. A Equação 8 representa a relação da energia livre média de adsorção com a constante B .

$$q_e = q_s e^{-B \left(R T \ln 1 + \frac{1}{C_e} \right)^2} \quad (7)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (8)$$

onde, q_s é a constante de Dubinin-Radushkevich (mg g^{-1}), que representa a quantidade máxima de adsorvato adsorvido; a constante B ($\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$) está relacionada com a energia de adsorção; E (kJ mol^{-1}) é função da energia livre média de adsorção por molécula de adsorbato, quando este é transferido da fase líquida para a superfície do sólido; R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura (K).

KENNEDY *et al.*, (2007); DOTTO *et al.*, (2011) aplicaram o modelo de Dubinin-Radushkevich na adsorção de corantes utilizando carvão ativado como adsorvente.

4.4.4. Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin apresenta um fator relacionado à interação entre adsorvato-adsorvente e assume que o calor de adsorção diminui linearmente em função do grau de recobrimento do adsorvente. Neste modelo a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação, dependendo da intensidade da interação entre o adsorvato e adsorvente, (MANE *et al.*, 2007). A Equação 9 representa a isoterma de Temkin.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T C_e \quad (9)$$

onde K_T é a constante de equilíbrio de Temkin ($L \text{ mg}^{-1}$) e b ($\text{mg mol g}^{-1} \text{ J}^{-1}$) o calor de adsorção (TAN *et al.*, 2007).

LUNA *et al.*, (2013); SALIMA *et al.*, (2013) aplicaram o modelo de Temkin na adsorção de corantes utilizando carvão ativado como adsorvente.

4.4.5. Parâmetros termodinâmicos

A determinação variação da entalpia de adsorção (ΔH°_{ads}), variação da energia livre de Gibbs de adsorção (ΔG°_{ads}) e variação da entropia de adsorção (ΔS°_{ads}), são importantes parâmetros termodinâmicos, pois denotam características sobre o estado final do sistema. Além disso, os cálculos destes parâmetros permitem saber se o processo é ou não favorável, sobre a espontaneidade do sistema por um ponto de vista termodinâmico, e se a adsorção ocorre com absorção ou liberação de energia. Os parâmetros termodinâmicos ΔH°_{ads} e ΔS°_{ads} podem ser calculados pela equação linearizada de Van't Hoff, Equação 10.

$$\ln K = - \frac{\Delta H^\circ_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{ads}}{R} \quad (10)$$

onde, K é a constante de equilíbrio, proveniente da isoterma de adsorção de Langmuir; R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) e T a temperatura em Kelvin. Um gráfico de $(\ln K)$ versus $(1/T)$, se apresenta uma relação linear, o coeficiente angular é igual a $-\Delta H^\circ_{ads}/R$, e o

coeficiente linear é igual a $\Delta S^{\circ}_{ads}/R$. Um aumento no valor de K , com o aumento da temperatura, caracteriza um processo de natureza endotérmica (SEKAR *et al.*, 2004).

A partir da Equação 11 calcula-se a energia livre de adsorção (ΔG°_{ads})

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -R.T \ln K \quad (11)$$

Valores negativos para ΔH°_{ads} indicam processo. Valores positivos para ΔH°_{ads} denotam um processo endotérmico (DAI, 1998).

Valores negativos para ΔG°_{ads} indicam um processo espontâneo, favorável, com alta afinidade entre adsorvato e adsorvente. Valores negativos para ΔG°_{ads} implicam maior força motriz no processo de adsorção, resultando em altas capacidades de adsorção (ÖZCAN, 2004; CHAO, 2005).

Valores negativos para ΔS°_{ads} sugerem a diminuição da aleatoriedade no sistema devido à diminuição de liberdade das moléculas de adsorvato ao abandonarem a solução e serem adsorvidas pelo adsorvente.

4.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção descreve a velocidade com que as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, massa molar, solubilidade, etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). O conhecimento da cinética de adsorção é de fundamental importância para projetar sistemas de tratamento de efluentes, pois permite determinar a velocidade com que o equilíbrio é atingido.

Para calcular a constante de velocidade e investigar o mecanismo que controla o processo de adsorção, transferência de massa e as reações adsorvato /adsorvente, modelos matemáticos são empregados. Entre aqueles de fácil aplicação e que possuem equações mais simplificadas, estão o modelo de pseudo-primeira ordem, proposto por Lagergren (LAGERGREN, 1898), e o modelo de pseudo-segunda ordem, proposto por Ho e McKay (HO e MCKAY, 1998), descritos a seguir.

4.5.1. Modelo de pseudo primeira-ordem

A equação diferencial para a cinética de pseudo-primeira ordem está representada pela Equação 12:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \quad (12)$$

onde k_1 é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem; q_t é a quantidade adsorvida no tempo t , e q_e denota a quantidade adsorvida no equilíbrio.

Após a integração e aplicação das condições de contorno $q_t = 0$ para $q_t = q_t$, $t = 0$ para $t = t$, obtém-se a Equação 13.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303} \times t \right) \quad (13)$$

A validade do modelo pode ser verificada através do gráfico $\ln (q_e - q_t)$ versus t . A constante de velocidade de pseudo-primeira-ordem (k_1) é determinada pela inclinação da reta.

4.5.2. Modelo de pseudo segunda-ordem

A equação diferencial para a cinética de pseudo-segunda ordem está representada pela Equação 14:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

Após a integração e aplicação das condições $q_t = 0$ para $q_t = q_t$, $t = 0$ para $t = t$, obtém-se a Equação 15:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times (q_e)^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (15)$$

onde k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem.

4.6. ALGUNS FATORES QUE INFLUENCIAM NA ADSORÇÃO

4.6.1 Influência da temperatura

A mudança da temperatura pode provocar a alteração da velocidade de vários processos físicos e químicos. Verifica-se uma dependência entre a temperatura e a constante de velocidade de adsorção. Sabendo-se das constantes de velocidade a temperaturas distintas pode-se construir um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ de acordo com a Equação 16, proposta por Arrhenius.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (16)$$

onde k é a constante de velocidade de adsorção; A o fator de frequência de Arrhenius; E_a é a energia de ativação; R a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T a temperatura em Kelvin.

Se a constante de velocidade aumenta com a temperatura o processo de adsorção é endotérmico, e o aumento da temperatura favorece a adsorção. Valores de energia de ativação inferiores a 40 kJ mol^{-1} o mecanismo predominante é a fisissorção, já valores superiores a 40 kJ mol^{-1} o mecanismo predominante é a quimissorção (OLGUN e ATAR, 2009; ERDEM *et al.*, 2009).

4.6.2. Influência do pH

O pH da solução afeta a carga superficial do adsorvente e o grau de ionização de adsorvatos. Os íons hidrogênio e hidroxila são adsorvidos fortemente e a adsorção de outros íons é afetada pelo pH da solução. Mudanças no pH afetam o processo de adsorção por meio da dissociação de grupos funcionais de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente. Para pH ácido há uma grande concentração de cargas positivas na solução e, conseqüentemente, uma melhor interação com adsorventes que possuam cargas negativas em sua superfície. Para pH básico a presença de cargas negativas favorecem a interação com adsorventes que possuam grupos ácidos em sua superfície (MALL *et al.*, 2006).

4.6.3. Influência da força iônica

A força iônica é controlada através da adição de um sal à solução de corante. A existência de forte interação eletrostática entre os íons e o corante, um aumento da força iônica resultará em uma diminuição da adsorção. Porém, se há fraca interação entre os íons e o adsorvente, um aumento da força iônica aumentará a capacidade de adsorção, nesse caso a presença do sal na solução diminui o grau de dissociação das moléculas de corante, aumentando a tendência das moléculas de corante a migrarem da solução para a superfície do adsorvente e, conseqüentemente, um aumento na adsorção (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

4.7. PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS

O planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). O tipo de planejamento fatorial mais comum é aquele realizado em dois níveis, denominados planejamentos 2^k , onde k é o número de fatores. O procedimento experimental dessa técnica consiste em realizar ensaios com cada uma das combinações da matriz experimental para, em seguida, determinar e interpretar os efeitos principais e de interação dos fatores investigados, e assim poder identificar as melhores condições experimentais (CALADO e MONTGOMERY, 2003; GALDAMEZ, 2002).

O planejamento fatorial fracionário possui a forma 2^{k-p} , é um tipo de planejamento de experimentos, que é aplicado quando se deseja reduzir os custos dos experimentos e o tempo de duração dos ensaios, pois se realiza apenas metade do número de ensaios (no caso de p igual a 1), ou um quarto do número de ensaios (no caso de p igual a 2). Essa redução do número de experimentos não compromete, significativamente, a precisão das conclusões decorrentes da análise de resultados (MONTGOMERY, 2001).

4.8. METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Devido às diversas variáveis que influenciam a adsorção tais como pH, força iônica, velocidade de agitação e dosagem de adsorvente faz-se necessário a otimização dessas variáveis. O planejamento fatorial geralmente utilizado na otimização de uma metodologia/processo por superfície de resposta é o planejamento fatorial com ponto central comumente chamado de CCRD (do inglês (central composite rotatable design)) (BASHIR *et*

al., 2010). A metodologia de superfície de resposta (RSM do inglês Response Surface Methodology) é um conjunto de técnicas de planejamento e análise de experimentos utilizados na modelagem matemática de resposta, tal metodologia aplica-se quando uma resposta de interesse é influenciada por diversos fatores, e, o principal objetivo é otimizar essa resposta.

Basicamente, as razões para utilizar a superfície de resposta segundo (MYERS e MONTGOMERY, 1995) são:

- determinar quais são as condições dos fatores (x_1, x_2, x_3, \dots) que determinam o melhor valor para a resposta;
- necessidade de se conhecer as características da função resposta que mais se aproxima das condições reais de operação dos sistemas;
- interesse em identificar o relacionamento que existe entre as variáveis e as respostas.

Na maioria dos problemas em que se aplica a RSM é desconhecida a função matemática que define relacionamento entre a resposta e os fatores. Entretanto, alguns polinômios algébricos são suficientemente válidos para determinar a variação das respostas em função da variação dos fatores investigados. Geralmente a primeira função que é utilizada para se aproximar ao conjunto de resultados é o polinômio de primeira ordem, representado pela Equação 17.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (17)$$

onde y é a resposta obtida nos experimentos; $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ e β_k representam os coeficientes a serem determinados; x_1, x_2 e x_k são as variáveis experimentais e ε é o erro experimental.

O polinômio de primeira ordem não é capaz de correlacionar resultados onde há certa curvatura na superfície de resposta, sendo então necessário utilizar um polinômio de maior ordem para aproximar o modelo matemático que melhor correlaciona os resultados experimentais. A Equação 18 representa um polinômio de segunda ordem.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (18)$$

onde β_0 , β_i , β_{ii} e β_{ij} representam os coeficientes do polinômio; x_i , x_j são os fatores experimentais e ε é o erro experimental.

4.9. INDÚSTRIA TÊXTIL

As indústrias têxteis consomem grandes quantidades de água e produtos químicos, em especial nos processos de tingimento e acabamento. Os reagentes químicos usados pelas indústrias têxteis são muito diversos em composição química, desde compostos inorgânicos até os poliméricos. O Colour Index listou mais de 8000 produtos químicos que são usados somente no processo de tingimento de tecidos, entre eles, várias classes de corantes, surfactantes, detergentes, ácidos, álcalis, sais, solventes e outros auxiliares (MISHRA *et al.*, 1993).

A tecnologia moderna, no tingimento, consiste em etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas, etc.

A fixação do corante à fibra ocorre por meio de reações químicas em diferentes etapas, durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tingimento envolve, como operação final, uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original, ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes, gerando assim um grande volume de água contendo, além de corantes, outras substâncias químicas de composição variável (corante, umectante, antiespumante, eletrólitos, dispersantes, etc). Nesse contexto destaca-se os corantes, pois são substâncias que podem causar efeitos danosos aos seres vivos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

4.9.1. Corantes

Os corantes apresentam estruturas moleculares que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias. A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo (que dá cor ao composto pela absorção de uma parte da energia radiante) e a estrutura responsável pela fixação à fibra (KIMURA *et al.*, 1999).

O grupo cromóforo mais utilizado pertence à família dos “azos” corantes (representado por uma ligação dupla entre dois nitrogênios), ligados a sistemas aromáticos, conforme pode ser observado na Figura 2. A outra parte da molécula do corante é constituída pelo grupo auxocromo, responsável pela fixação do corante à fibra têxtil e intensificação da sua cor. Os grupos auxocromos mais comuns são: etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo. Normalmente, a fixação do corante à fibra é feita por meio de reações químicas ou pela adsorção do corante ou de derivados gerados por reações químicas, durante o processo de tingimento. (KIMURA *et al.*, 1999; ZANONI *et al.*, 2001).

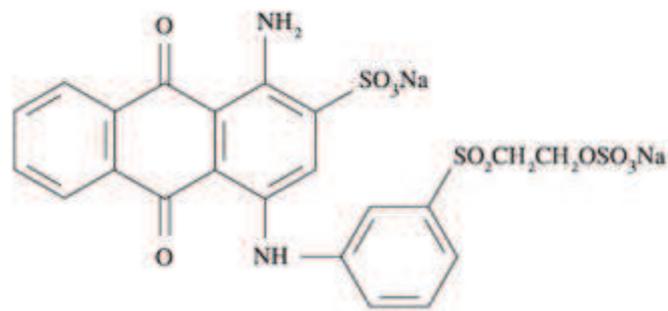


Figura 2- Representação esquemática de uma molécula de corante azo (SOUZA et al., 2010)

Os azos corantes correspondem a aproximadamente 60 a 70% de todos os corantes têxteis utilizados. A contaminação por esses compostos provoca efeitos danosos à vida aquática, causando sérios problemas ambientais. Além disto, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azocorantes, e seus subprodutos, podem sofrer biotransformação dando origem à formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica (GUARATINI; ZANONI, 2000).

5. METOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1. MATERIAIS

Todos os reagentes utilizados nesse estudo são de pureza analítica, e a serragem de *Pinus Elliotti*, PS (pine sawdust), foi coletada em uma indústria de madeira na cidade de Turvo (Paraná, Brazil). Para o preparo das soluções utilizou-se água destilada. O corante Remazol Amarelo Ouro (RAO) foi cedido pela Dystar, Ltda. (Figura 4), Formula molecular: $C_{16}H_{16}N_4Na_2O_{10}S_3$ e massa molecular: $566,49 \text{ g mol}^{-1}$.

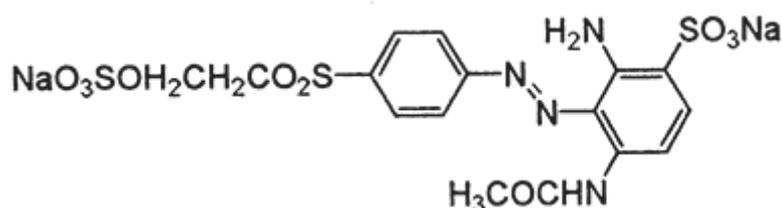


Figura 3- Estrutura molecular do corante RAO (CATANHO et al., 2006)

Foi construída uma curva analítica de calibração para determinar a concentração remanescente de corante após a adsorção. Foram preparadas seis soluções do corante RAO nas concentrações de 2,5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L foi observada a absorvância em cada valor de concentração no UV-VIS espectrofotômetro modelo SP2000 UV da Spectrum (LabGati, Unicentro, Brasil) no comprimento de máxima absorção (412 nm), em seguida foi construído um gráfico da absorvância *versus* concentração de corante RAO (Figura 4), a partir dos coeficientes da regressão linear é possível calcular a concentração de corante RAO em qualquer valor de absorvância num intervalo de 0,05 até 0,950.

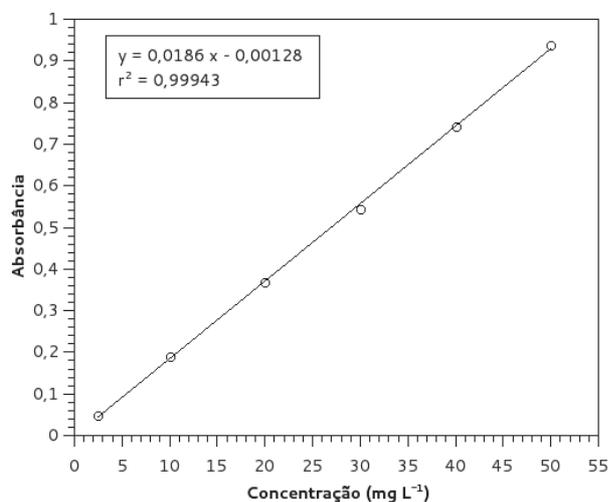


Figura 4- Curva analítica de calibração do corante RAO

5.2. PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

5.2.1. Planejamento Fatorial Fracionário

O efeito das variáveis na produção do carvão ativado a partir do precursor PS foi determinado utilizando um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} em duplicata. Foi utilizada a adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro como resposta para otimizar as quatro variáveis estudadas: temperatura de ativação (A), proporção de ativante (B), tempo de ativação (C) e agente ativante (D), em dois níveis, como mostrado na Tabela 2. Os níveis escolhidos foram baseados em ensaios preliminares e pesquisa na literatura.

Tabela 2- Os fatores e níveis das variáveis do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} na preparação do carvão ativado

Fatores	Níveis	
	-1	+1
(A) Temperatura de Ativação (°C)	500	600
(B) Proporção de ativante (%)	70	150
(C) Tempo de ativação (h)	1	2
(D) Agente Ativante	H ₃ PO ₄	ZnCl ₂

Os efeitos dos fatores do planejamento fatorial foram calculados pela Equação 19:

$$E_f = (\bar{R}_+) - (\bar{R}_-) \quad (19)$$

onde \bar{R}_+ e \bar{R}_- são as diferenças das médias dos níveis (+) e (-), respectivamente, dos fatores envolvidos.

Os efeitos das variáveis na adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro, utilizando as amostras de carvão ativado preparados a partir da PS, foram avaliados para a significância estatística no nível de 95% de confiança pelo gráfico de Pareto. A análise estatística dos dados foi realizada empregando-se o software estatístico Minitab for Windows versão 16.2.2. (Minitab Inc., USA, 2010).

Inicialmente, a PS foi seca em estufa a 110 °C por 24 h. Em seguida pesou-se 50 g desse material seco e adicionou-se 500,0 mL de solução contendo os agente ativantes H₃PO₄ e ZnCl₂, na proporção em massa investigada. Esse sistema foi mantido por 24 h em uma manta

de aquecimento na temperatura de 90 °C. O material foi levado a um forno mufla nas condições de tempo e temperatura determinados pelo planejamento fatorial descrito na Tabela 3. Após a queima das amostras, estas foram lavadas, primeiramente, com solução de HCl 1 mol L⁻¹, no caso daquelas ativadas com ZnCl₂, para retirada do excesso de Zinco, e água destilada. As amostras ativadas com H₃PO₄ foram lavadas apenas com água para neutralização do pH. Logo após os carvões foram secos em estufa, por 24 h a 110 °C, e peneirados numa peneira de 150 mesh. Todas as amostras preparadas foram acondicionadas em frascos fechados e intituladas por PACn (Phosforic Activated Carbon) - preparadas com H₃PO₄, e ZACn (do inglês (Zinc Activated Carbon) – preparadas com ZnCl₂. O fator n se refere ao número do ensaio do planejamento fatorial fracionário, conforme indicado na Tabela 3.

Tabela 3- Valores das variáveis para cada ensaio do planejamento fatorial fracionário 2⁴⁻¹ para o estudo da influência das variáveis na ativação da PS na adsorção do corante RAO.

Amostra	Temperatura de ativação (°C)	Proporção de ativante (%)	Tempo de ativação (h)	Agente ativante
1 (PAC1)	500	70	1	H ₃ PO ₄
2 (ZAC2)	600	70	1	ZnCl ₂
3 (ZAC3)	500	150	1	ZnCl ₂
4 (PAC4)	600	150	1	H ₃ PO ₄
5 (ZAC5)	500	70	2	ZnCl ₂
6 (PAC6)	600	70	2	H ₃ PO ₄
7 (PAC7)	500	150	2	H ₃ PO ₄
8 (ZAC8)	600	150	2	ZnCl ₂

5.3. ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ZAC8 E PAC4 E DO PRECURSOR PS

5.3.1. Características físicas e químicas de superfície

Espectros de FTIR foram obtidos em um aparelho Bruker Vertex 70, com reflectância total atenuada (ATR), e operando em modo transmissão. As amostras foram analisadas no intervalo de 4500 a 450 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 16 scans. As análises foram realizadas na Universidade Estadual de Londrina (UEL).

A morfologia da superfície foi visualizada via scanning electron microscopy (SEM), equipado com detector EDS (Electron Dispersive Spectrometer). O equipamento utilizado foi o microscópio Hitachi modelo TM 3000 tabletop (CIMPE, Laboratório Multiusuário Campus CEDETEG UNICENTRO, Brasil).

A titulação Boehm foi utilizada na determinação da natureza e da quantidade de grupos químicos oxigenados presentes na superfície dos materiais (Boehm, 1994). Foram utilizadas as seguintes soluções: HCl 0,05 mol L⁻¹, NaOH 0,05 mol L⁻¹ padrão, Na₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹ e NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹. O volume de 25 mL de cada solução foi adicionado em 0,200 g das amostras de carvão ativado e, em seguida, os frascos foram fechados e levados à agitação de 150 rpm a temperatura de 25 °C, por 24 h. As soluções das amostras contendo NaOH, Na₂CO₃ e NaHCO₃ foram filtradas e tituladas com HCl, enquanto as soluções das amostras contendo HCl foram filtradas com papel filtro quantitativo e tituladas com NaOH. As titulações das soluções contendo Na₂CO₃ e NaHCO₃ foram realizadas até o pH 8,2 e 4,5 respectivamente, com auxílio de um pHmetro previamente calibrado.

O pH do ponto de carga zero foi obtido adicionando 25 mL de solução de KCl 0,1 mol L⁻¹, na faixa de pH de 0,5 a 10 (corrigindo o pH com soluções de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e HCl 0,1 mol L⁻¹) em 0,100 g das amostras de carvão ativado. Os frascos foram fechados e levados à agitação de 150 rpm, a 25 °C por 24 h. As amostras foram filtradas e a leitura do pH final das soluções foi realizada.

O Potencial Zeta foi obtido utilizando o equipamento Zeta sizer nano ZS, da marca Malvern Instruments, equipado com titulador automático AutotitrationReport V2.0 (CIMPE, laboratório multiusuário, campus CEDETEG UNICENTRO, Brasil). As amostras foram preparadas a partir da suspensão de 0,05 g do material seco em 100 mL de KCl 0,1 mol L⁻¹. O pH das soluções foi controlado pelo titulador e ajustado com a adição de HCl 0,05 mol L⁻¹ e KOH 0,1 mol L⁻¹. Em toda a faixa de pH analisada o potencial zeta foi determinado em triplicata.

A área superficial específica das amostras foi obtida pela adsorção de nitrogênio, conforme método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). As características dos poros das amostras foram obtidas usando um equipamento de adsorção física Autosorb – Quantachrome (Laboratório de Engenharia Química da UFSC) pela adsorção de nitrogênio à temperatura de 77 K. As amostras foram secas por 1 hora a 300 °C, antes das análises. Os

dados de volume adsorvido de N₂ em várias pressões relativas foram utilizados para gerar informações sobre a área superficial por BET.

A análise térmica foi realizada num equipamento da marca TA Instruments modelo SDT Q600 de análise simultânea TGA/DSC (Laboratório de Física dos Materiais, CEDETEG, UNICENTRO Brasil). Foram utilizados 10,0 mg de amostras (PS, ZAC8 e PAC4), e um fluxo de N₂ de 20 mL min⁻¹, com temperaturas inicial e final de 20 °C e 1000 °C, respectivamente, e taxa de aquecimento de 10° C min⁻¹.

5.4. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

5.4.1. Planejamento Fatorial para Otimização da Adsorção do Corante RAO por Superfície de Resposta

Inicialmente, foi preparada uma solução estoque de corante na concentração 1000 mg L⁻¹ com pH natural de 5,5. Neste estudo foi utilizado um volume de 50,0 mL, da solução de corante e 0,200 g da amostra de carvão ativado, ZAC8, que foi aquela que apresentou melhor resposta da quantidade adsorvida em ensaios preliminares. Em seguida, os frascos foram levados a um *shaker* modelo TECNAL TE 420 para controle de temperatura (25 °C) e agitação (150 rpm) por um período de 24 h. Logo após as amostras foram centrifugadas e foram realizadas as leituras das absorbâncias do sobrenadante no UV-VIS espectrofotômetro modelo SP2000 UV da Spectrum (LabGati, Unicentro, Brasil), no comprimento de onda de máxima adsorção do corante (412 nm). Então, foi calculada a quantidade de corante adsorvida a partir da Equação 1.

A RSM combinada com o CCRD foi aplicada para estudar a influência das variáveis: pH (X1); Força iônica (X2); Velocidade de Agitação (X3); Dosagem de adsorvente(X4), na adsorção do corante RAO pela amostra de carvão ativado. A RSM foi utilizada também para determinar o valor de cada variável em que há um valor máximo de q O CCRD para quatro variáveis independentes é composto de 16 pontos fatoriais, 8 pontos axiais e 7 pontos centrais conforme é representado pela Equação 20.

$$N = 2^n + 2n + n_c = (2^4) + (2 \times 4) + 7 = 31 \quad (20)$$

Onde N é o número total de experimentos n é o número de variáveis e n_c o número de pontos centrais. A matriz do CCRD está representada na Tabela 4. A significância estatística

foi avaliada através da análise da variância (ANOVA) e também pelo coeficiente de determinação (R^2). A análise estatística dos dados foi realizada empregando-se os softwares estatísticos Minitab for Windows versão 16.2.2. (Minitab Inc., USA, 2010) e Design Expert Statistical Software package 9.0.3.1 (Stat Ease Inc., Minneapolis, USA)(Trial Version).

Tabela 4- Valores codificados e valores reais das variáveis do CCRD.

Fator	Valores codificados					
	-2	-1	0	1	2	
	Valores das variáveis					
pH	X ₁	2	4	6	8	10
Força Iônica (mol L ⁻¹)	X ₂	0	0,1	0,2	0,3	0,4
Agitação (rpm)	X ₃	0	50	100	150	200
Dosagem de Adsorvente (g)	X ₄	0,025	0,05	0,075	0,100	0,125

5.4.2. Estudo de Equilíbrio de Adsorção

Para os estudos de equilíbrio foram utilizados 50,0 mL de soluções de RAO na faixa de concentração de 200 a 1300 mg L⁻¹ e 0,05 g de carvão ativado ZAC8, nas condições ótimas obtidas a partir do estudo de RSM: força iônica em 0,4 mol L⁻¹, pH em 10 e agitação de 200 rpm. O estudo foi realizado nas temperaturas constantes de 298, 308, 318 e 328 K. As soluções foram centrifugadas e a leitura da absorbância realizada no espectrofotômetro UV-vis (412 nm).

As equações das isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Temkin foram aplicadas no ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção. Na realização das regressões não lineares de q_e versus C_e foi utilizado o software QtiPlot 0.9.8.8. para Linux desenvolvido por Ian Vasilief. A base de dados utilizada foi a Python 2.7 e o método para estimar os coeficientes de cada equação foi o proposto por Levenberg–Marquardt. Para avaliar o modelo que apresentou melhor correlação com os resultados experimentais foi analisado o coeficiente de determinação (r^2) e o Desvio Normalizado, ND (Normalized Deviation), que é uma medida frequentemente utilizada para determinar as diferenças entre os valores preditos ou estimados por um modelo e os valores obtidos experimentalmente. O ND(%) é definido pela Equação 21

$$ND(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_e^{exp} - q_e^{cal}}{q_e^{exp}} \right| \quad (21)$$

onde q_e^{exp} e q_e^{cal} são as quantidades adsorvidas experimentais e calculadas através da isoterma, respectivamente e n é o número de experimentos.

5.4.3. Cinética de Adsorção

Uma massa de 0,200 g de adsorvente foi colocada em contato com uma solução de 200,0 mL do corante RAO na concentração de 1200 mg L⁻¹. A força iônica foi fixada em 0,4 mol L⁻¹ e agitação de 200 rpm (essas são as condições ótimas obtidas a partir do estudo de RSM). O estudo cinético foi realizado a temperatura constante de 298, 308, 318 e 328 K. Alíquotas foram retiradas, centrifugadas, em diferentes intervalos de tempo até ser atingido o equilíbrio de adsorção. As soluções foram centrifugadas e a leitura da absorbância realizada no espectrofotômetro UV-vis (412 nm).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. RENDIMENTO DO CARVÃO ATIVADO

O rendimento da ativação é uma medida importante para demonstrar a viabilidade da preparação do carvão ativado. Na Figura 5 são mostrados os valores de rendimento das oito amostras de carvão ativado preparado a partir da PS. De forma geral observou-se que as amostras de carvão ativado que foram obtidas a partir da ativação com H_3PO_4 apresentaram valores de rendimento maiores que aquelas ativadas com $ZnCl_2$. Esse mesmo resultado também foi observado por TIMUR *et al.*, (2010) na preparação de carvão ativado utilizando $ZnCl_2$ e H_3PO_4 . O rendimento da ativação de materiais celulósicos segundo ANGIN (2014) depende principalmente da eliminação da umidade, e das substâncias mais voláteis do material precursor impregnado com o agente ativante. Esse comportamento foi verificado nesse estudo em que a ativação da PS aumentou com o: 1) aumento da quantidade de ativante 2) decréscimo da temperatura e tempo de ativação, pois a quantidade de substâncias voláteis eliminadas foi menor para temperatura de 500 °C e no tempo de 1 h. Resultado similar foi observado também por SUN, *et al.*, (2013), na preparação de carvão ativado a partir de resíduo de cana utilizando $H_4P_2O_7$ como ativante.

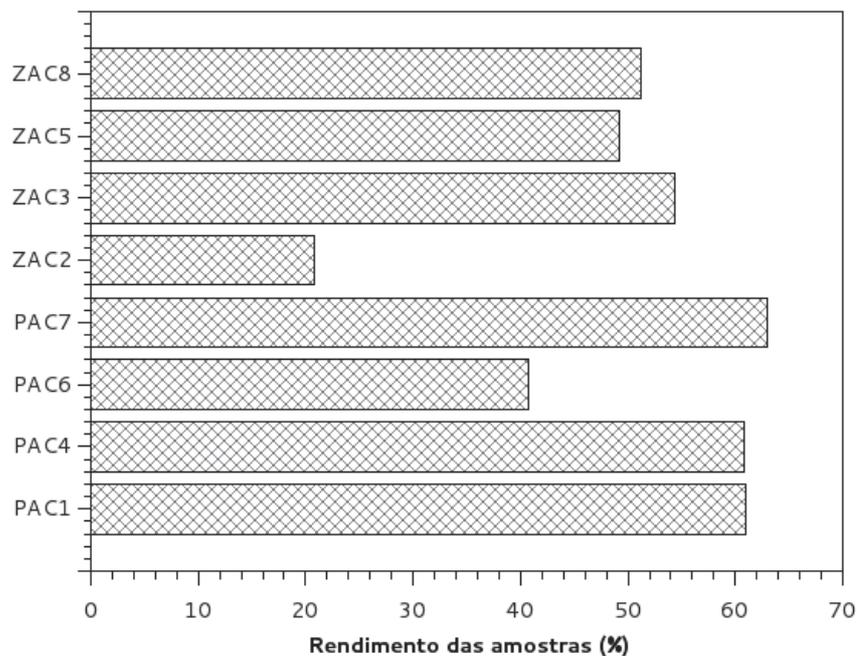


Figura 5- Rendimento das amostras de carvão ativado preparadas a partir da ativação química da PS

6.2. PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

6.2.1. Planejamento Fatorial Fracionário

Os resultados obtidos na adsorção do corante reativo Amarelo Ouro através do planejamento fatorial fracionário para o estudo da influência das variáveis na ativação da PS são apresentados na Tabela 5. A partir desse resultado foi escolhido o melhor adsorvente para adsorver o corante RAO

Tabela 5- Resultado do planejamento fatorial fracionário 2^{4+1} para o estudo da influência das variáveis na ativação da PS na adsorção do corante RAO.

Amostra	Temperatura de ativação (°C)	Proporção de ativante (%)	Tempo de ativação (h)	Tipo de ativante	q (mg g⁻¹) ± Desvio Padrão
(PAC1)	500	70	1	H ₃ PO ₄	51,3±0,5
(ZAC2)	600	70	1	ZnCl ₂	148,6±1,0
(ZAC3)	500	150	1	ZnCl ₂	110,2±0,2
(PAC4)	600	150	1	H ₃ PO ₄	116,2±5,8
(ZAC5)	500	70	2	ZnCl ₂	107,9±2,5
(PAC6)	600	70	2	H ₃ PO ₄	34,6±2,1
(PAC7)	500	150	2	H ₃ PO ₄	120,7±0,5
(ZAC8)	600	150	2	ZnCl ₂	221,3±2,9

Observa-se na Tabela 5 que a amostra que apresentou maior valor de quantidade adsorvida foi a ZAC8, por isso essa amostra foi aplicada como adsorvente nos estudos de adsorção posteriores. Foram realizadas as caracterizações baseado também no resultado da Tabela 5, melhor amostra preparada a partir de ZnCl₂ (ZAC8) e a melhor amostra preparada a partir de H₃PO₄ (PAC4) e o precursor PS.

A partir da análise do gráfico de Pareto (Figura 6) e da Tabela 6 pode-se observar que todas as variáveis estudadas foram consideradas significativas em um nível de 95% de confiança. Além disto, foram observados efeitos de interações entre as variáveis: temperatura de ativação e proporção de ativante; temperatura de ativação e tempo de ativação; temperatura de ativação e agente ativante. Estes resultados indicam que essas variáveis não devem ser estudadas separadamente, pois uma variável tem influência sobre a outra. A variável que

exerceu maior influência no preparo do carvão ativado, de acordo com a resposta obtida na adsorção do corante RAO foi o agente ativante, seguida da proporção de ativante.

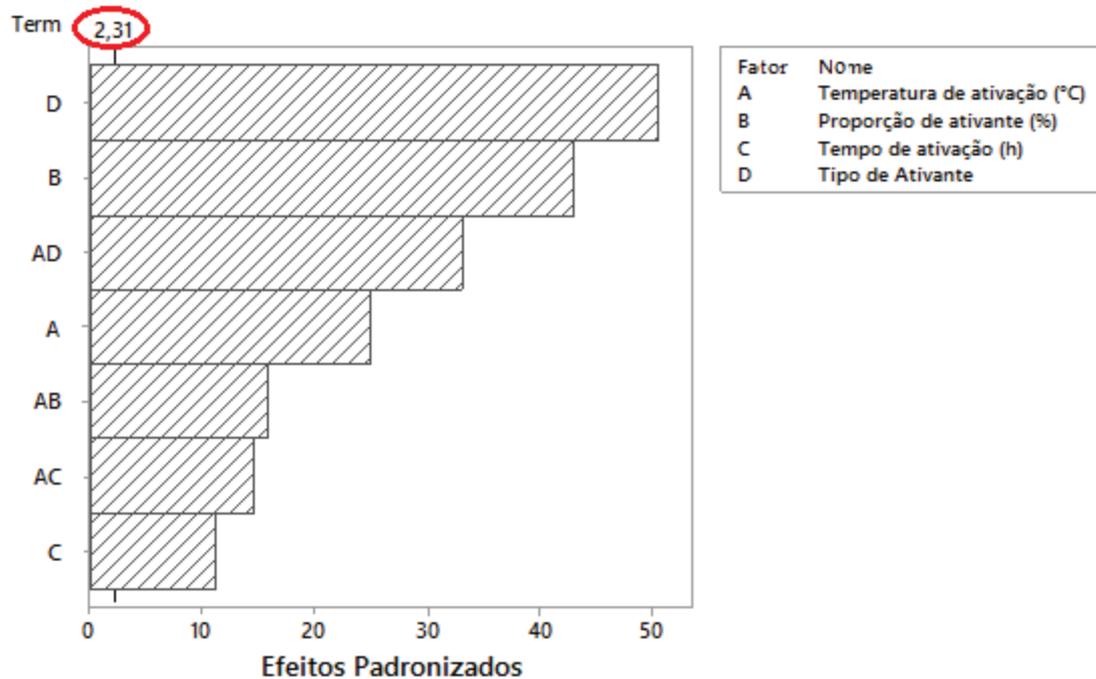


Figura 6- Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados do planejamento fatorial, nível de confiança 95%

Tabela 6- Valores dos efeitos e erros padrões calculados para o planejamento fatorial fracionário 2^{4-1}

Efeito	Estimativa \pm Erro padrão
Média	113,856 \pm 0,6
Efeitos principais	
Temperatura de ativação (A)	32,650 \pm 1,3
Proporção de ativante (B)	56,480 \pm 1,3
Tempo de ativação (C)	14,557 \pm 1,3
Tipo de Ativante (D)	66,277 \pm 1,3
Efeitos de interação de segunda ordem	
(A) x (B)	20,632 \pm 1,3
(A) x (C)	-19,035 \pm 1,3
(A) x (D)	43,275 \pm 1,3

Todo efeito maior que (2,31x1,3) é significativo a 95% de confiança.

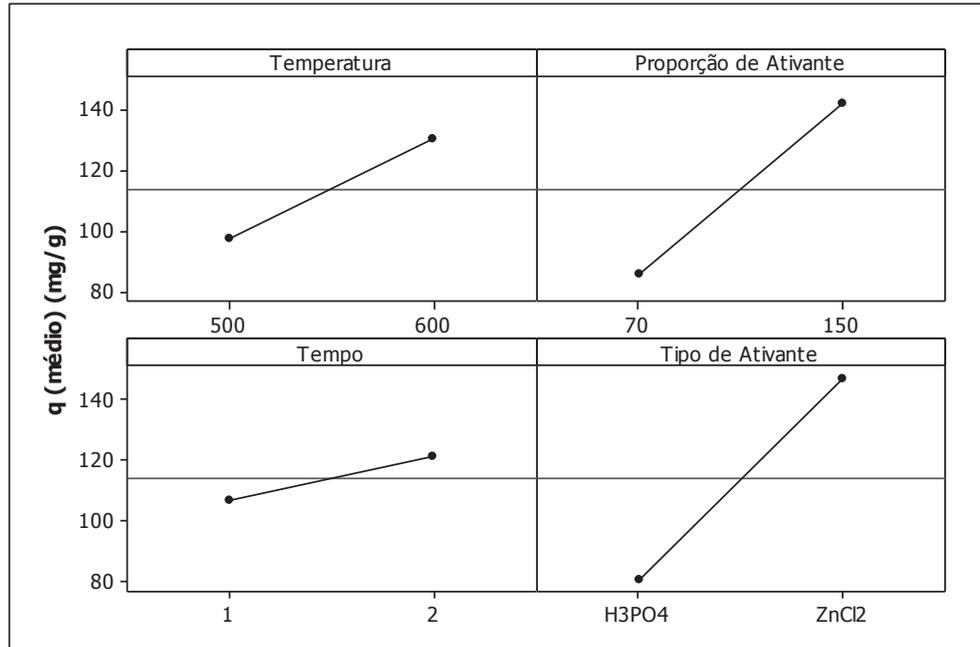


Figura 7- Gráfico dos efeitos principais obtido pelo planejamento fatorial fracionário 2^{4-1}

A temperatura de ativação é um fator importante durante o preparo do carvão ativado, já que é a responsável pela remoção dos componentes voláteis e desenvolvimento de poros no carvão ativado. Neste estudo foi verificado que houve um aumento de $32,65 \text{ mg g}^{-1}$ no valor da quantidade adsorvida (q) de corante quando a temperatura aumentou de 500 para 600 °C. Este resultado sugere que o aumento da temperatura favoreceu a formação de um carvão ativado com maior potencial para adsorver corantes. TAN *et al.*, (2008) também observaram um aumento na adsorção de azul de metileno com o aumento da temperatura de ativação da casca de coco utilizando KOH como ativante. O tempo de ativação no preparo do carvão ativado foi a variável que apresentou menor influência na adsorção do corante RAO, onde o aumento do tempo de 1 h para 2 h resultou em um aumento de $14,56 \text{ mg g}^{-1}$. Por outro lado, o tipo de agente ativante foi a variável mais significativa no estudo, possivelmente devido ao fato deste promover a oxidação e desidratação do material precursor do carvão ativado, além de também modificar a composição química superficial do material adsorvente (BENADDI *et al.*, 1998; JIMENEZ-CORDERO *et al.*, 2014). Pode-se verificar que o aumento na proporção de agente ativante de 70% para 150% resultou em aumento na quantidade de corante adsorvida em $56,49 \text{ mg g}^{-1}$. AHMED e THEYDAN, (2012) no preparo de carvão ativado a partir de rochas utilizando ZnCl_2 e FeCl_3 como ativantes verificaram que a capacidade de adsorção de fenol aumentou com o aumento da temperatura de ativação.

Também pode ser observado na Figura 7 que as amostras ativadas com ZnCl_2 apresentaram um aumento de $66,28 \text{ mg g}^{-1}$ na adsorção do corante em relação às ativadas com

H_3PO_4 . Como o pH da solução do corante Remazol Amarelo Ouro é 5,5 e o corante possui grupos sulfonatos presentes em sua estrutura (MALIK *et al.*, 2002), verifica-se que o carvão ativado com ZnCl_2 apresentou um maior valor de quantidade adsorvida para corantes aniônicos do que aquele carvão ativado com H_3PO_4 . Os efeitos de interação entre as variáveis investigadas estão apresentados na Figura 8.

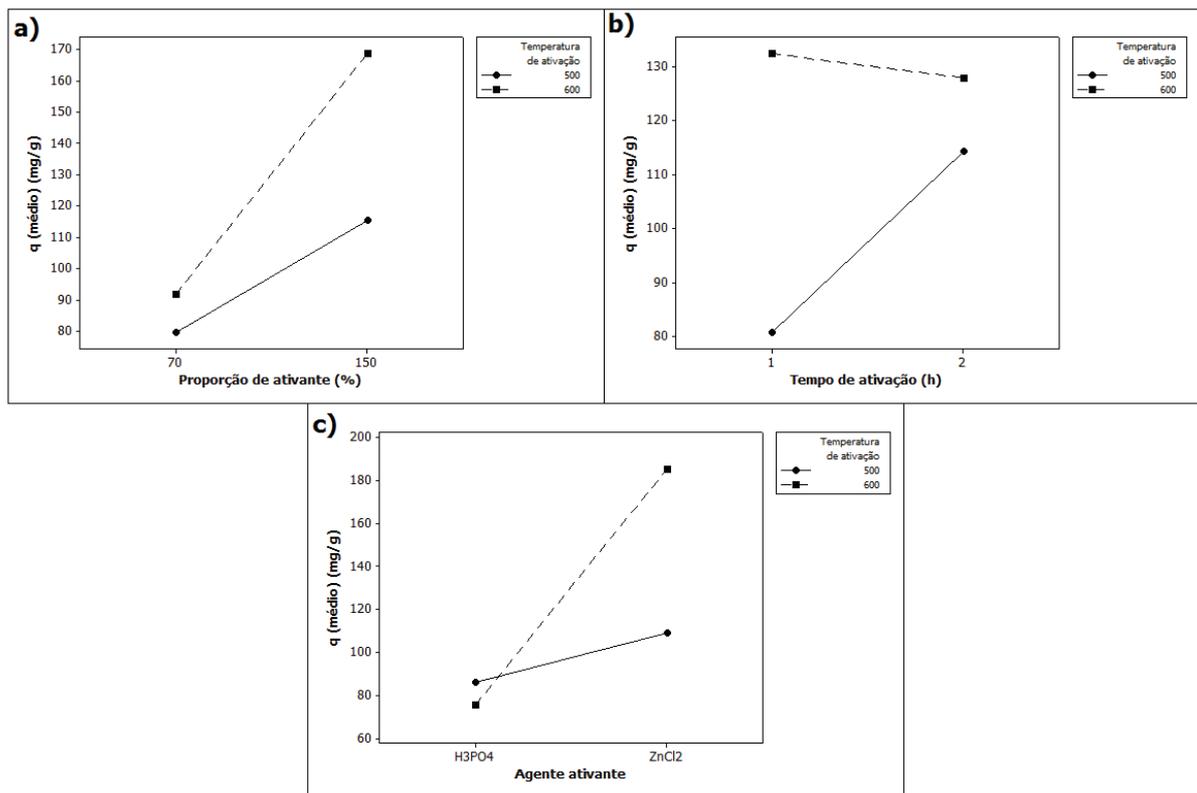


Figura 8- Efeitos de interação entre a) temperatura de ativação e proporção de ativante b) temperatura de ativação e tempo de ativação c) temperatura de ativação e tipo de ativante.

Na Figura 8a pode ser observado que o aumento na quantidade de corante adsorvida é mais pronunciado a 600 °C, com o aumento na proporção de ativante. Na temperatura de 500 °C há um aumento de $35,85 \text{ mg.g}^{-1}$ da quantidade adsorvida quando a percentagem de agente ativante é aumentada de 70 % para 150 %, enquanto que na temperatura de 600 °C esse aumento é de $77,11 \text{ mg g}^{-1}$. LOREDO-CANCINO *et al.*, (2013) também verificaram a interação entre temperatura de ativação e proporção de ativante na ativação de resíduo agrícola com ZnCl_2 .

Observa-se na Figura 8b que o efeito do tempo de ativação é mais significativo na temperatura de 500 °C, onde há um aumento de $33,59 \text{ mg g}^{-1}$ na quantidade de corante

adsorvida quando o tempo de ativação é aumentado de 1 h para 2 h. Por outro lado, na temperatura de 600 °C ocorreu uma pequena diminuição na capacidade de adsorção do carvão ativado, na ordem de 4,47 mg g⁻¹ com o aumento do tempo de ativação. Assim, se for utilizada a temperatura de 500 °C na preparação do carvão ativado é necessário maior tempo de ativação. Segundo ABER *et al.*, (2009) o tempo de ativação é importante pois o desenvolvimento de mesoporos e macroporos se dá de maneira gradativa e de maneira distinta em temperaturas diferentes. AHMAD e ALROZI, (2010) também verificaram interação entre o tempo de ativação e a temperatura de ativação.

O efeito de interação entre temperatura de ativação e agente ativante pode ser verificado na Figura 8c. Quando foi utilizado o H₃PO₄, o aumento da temperatura de 500 °C para 600 °C diminuiu a quantidade de corante adsorvida em 10,62 mg g⁻¹, enquanto que com o uso do ZnCl₂ o aumento de temperatura resultou em um aumento de 75,92 mg g⁻¹. Esse comportamento pode ser atribuído à temperatura de ebulição do H₃PO₄ ocorrer em torno de 160 °C, então a ativação em temperaturas maiores provoca uma saída mais rápida do H₃PO₄ impregnado na PS, já no caso do ZnCl₂ como a temperatura de ebulição é na faixa de 760 °C o efeito é o contrário.

Diante dos resultados de adsorção do corante RAO, as amostras ZAC8, PAC4 e o precursor PS foram escolhidos para realizar os estudos de caracterização.

6.3. ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ZAC8 E PAC4 E DO PRECURSOR PS

6.3.1. EDS, MEV e FTIR

O resultado obtido pela análise de EDS está contido na Tabela 7. A composição química da PS é basicamente Carbono e Oxigênio, enquanto que as amostras ZAC8 e PAC4 apresentaram também percentagem de Zinco, Cloro e Fósforo, elementos originários dos agentes ativantes (ZnCl₂ e H₃PO₄) utilizados na preparação do carvão ativado.

Tabela 7- Composição química da PS e das amostras de carvão ativado, ZAC8 e PAC4, obtidas através da análise do EDS

Elemento	Composição %		
	ZAC8	PAC4	PS
C	75,84	68,61	53,16
O	12,45	24,36	46,84
Zn	5,83	ND	ND
Cl	5,88	ND	ND
P	ND	7,03	ND

ND = Não detectado

A morfologia da superfície do precursor e das amostras de carvão ativado preparadas está ilustrada na Figura 9. Podem-se observar diferenças morfológicas: na PS (a), encontra-se uma estrutura irregular em formato de lâminas, já em ZAC8 (b) e PAC4 (c) é possível observar a presença de poros. A presença de poros das amostras ZAC8 e PAC4 em relação ao precursor é devido a eliminação dos componentes voláteis como CO, H₂, CO₂ e CH₄ e da reação com os agentes ativantes ZnCl₂ e H₃PO₄ a altas temperaturas, que em geral possuem o papel de oxidar parte do material celulósico e assim contribuir para o aumento da área superficial (SAHIN e SAKA, 2013; KONG *et al.*, 2013).

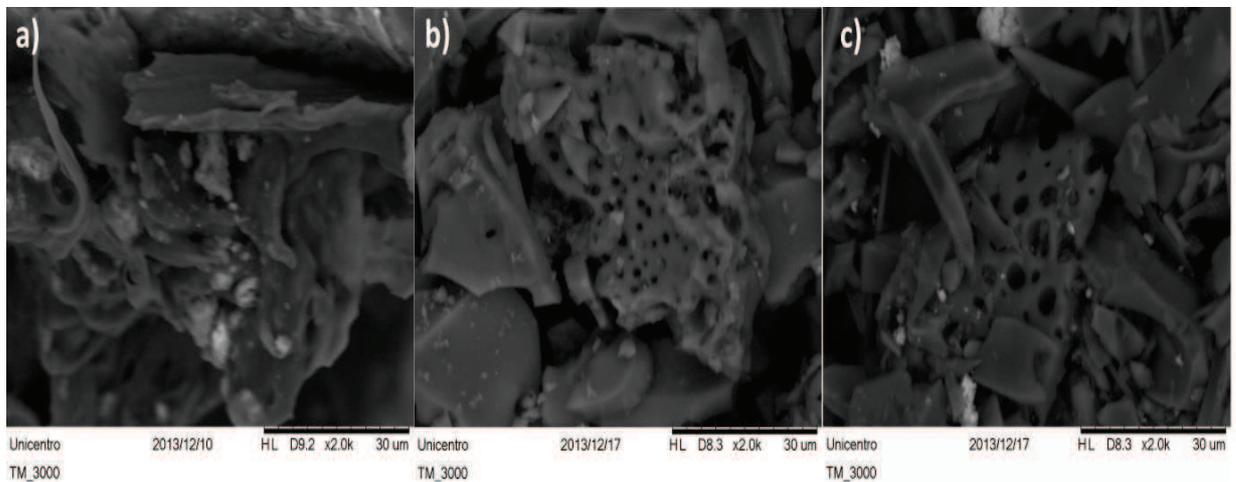


Figura 9- MEV para a) precursor PS e amostras de carvão ativado b) ZAC8 e c) PAC4.

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica que fornece informações qualitativas dos grupos que estão incorporados em um material e por isso é capaz de diferenciar um material bruto como a PS de um que passou por processo químico e aquecimento (ZAC8, PAC4). A Figura 10 mostra os espectros de FTIR do precursor (PS) e das amostras (ZAC8 e PAC4).

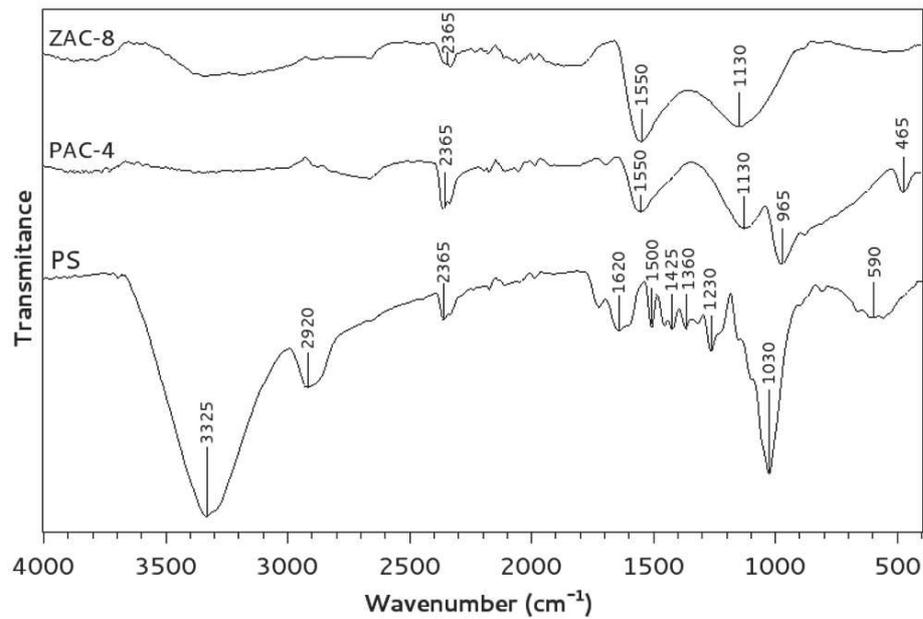


Figura 10- Espectro de FTIR do precursor (PS) e das amostras (ZAC8 e PAC4).

A ativação da PS modificou a intensidade da absorção da radiação no infravermelho pela amostra, pois, houve uma diferença nas bandas presentes no espectro. Isso ocorre devido à degradação térmica de alguns grupos funcionais durante a ativação, e com isso há a destruição de algumas ligações intermoleculares (SONG *et al.*, 2010; SALMAN, 2014). No espectro do precursor (PS) pode-se observar uma banda na região de 3325 cm^{-1} que é referentes às vibrações da ligação O-H, contidas nos grupos hidroxilas presente no material, e da água quimissorvida (NUITHITIKUL *et al.*, 2010; SALMAN, 2014). A banda observada no espectro do precursor (PS) em 2920 cm^{-1} é característica em compostos celulósicos e trata-se da vibração da ligação C-H dos grupos metil (CH_3) e metilênicos (CH_2); percebe-se que, essa banda está ausente no espectro das amostras (ZAC8 e PAC8), indicando que o processo de ativação causou a degradação dos grupos responsáveis por essa vibração (SILVA *et al.*, 2013; KUSHWAHA *et al.*, 2013). A banda em 2365 cm^{-1} presente nos espectros dos três materiais pode ser atribuída à presença de CO_2 adsorvido na amostra conforme verificado por (GAO *et al.*, 2013). A banda no espectro do precursor (PS) em 1620 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} nas amostras (ZAC8 e PAC4) podem ser atribuídas ao estiramento de C=O presentes nos grupos como ácidos carboxílicos, acetona e aldeído (SIDIRAS *et al.*, 2011; SONG *et al.*, 2010) As diversas bandas presentes no espectro do precursor (PS) na região de $1500\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ estão ausentes nos espectros de ZAC8 e PAC4; nessa região ocorre a vibração C-H de grupos do tipo C=C-H e a ausência das bandas indica que houve uma quebra das ligações insaturadas durante o processo de ativação (SONG *et al.*, 2010). As bandas presentes em $1130\text{ a }965\text{ cm}^{-1}$, nos

espectros dos três materiais podem ser atribuídas aos estiramentos de C-O-C e C-O-H presentes nos grupos do tipo éter e fenol, A intensidade dessas bandas na PS é maior, pois há uma maior concentração de celulose e hemicelulose que são compostas basicamente por grupos de éteres e fenóis (SIDIRAS *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2013). As bandas observadas na região entre 590-465 cm^{-1} no precursor e na amostra PAC4 são devido à vibração C-H de anéis aromáticos (TIMUR *et al.*, 2010). De forma geral, a maioria das bandas (O-H , C-H e C=O) do espectro das amostras ZAC8 e PAC4 estão menos definidas e com menor intensidade, isso mostra que o processo de ativação, tanto com ZnCl_2 quanto com H_3PO_4 provoca desidratação e oxidação da PS (OLIVARES-MARÍN *et al.*, 2012), isso está de acordo com o resultado observado no EDS, já que ocorreu uma diminuição no percentual de oxigênio em relação à PS .

6.3.2. Titulação Boehm

A caracterização da superfície de um material adsorvente como o carvão ativado é de grande importância, pois os grupos químicos presentes na superfície afetam diretamente na adsorção (BOEHM *et al.*, 2002). Os grupos superficiais foram calculados com base nas seguintes considerações:

- NaOH neutraliza grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos;
- Na_2CO_3 neutraliza grupos carboxílicos e lactônicos;
- NaHCO_3 neutraliza apenas grupos carboxílicos;
- HCl neutraliza todos os grupos básicos.

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos na titulação Boehm, onde se pode verificar que o processo de ativação aumentou a concentração de grupos carboxílicos e fenólicos, entretanto diminuiu a quantidade de grupos lactônicos. De um modo geral, o processo de ativação do precursor (PS) aumentou a quantidade de grupos ácidos e diminuiu a quantidade de grupos básicos, como também foi observado em outros estudos, como na ativação química de casca de amêndoa com ácido fosfórico (YUSO *et al.*, 2014), ativação física da madeira de bambu utilizando CO_2 com posterior oxidação com HNO_3 (WANG *et al.*, 2013) oxidação de amostras de um carvão ativado comercial utilizando HNO_3 (KYZAS *et al.*, 2013). A diferença observada na acidez para as amostras ZAC8 e PAC4 é devido ao tipo de ativante: o H_3PO_4 é um ácido enquanto que o ZnCl_2 é um sal levemente ácido. TIMUR *et al.*, (2010) na caracterização do carvão ativado quimicamente com ZnCl_2 e H_3PO_4 observou uma maior quantidade de grupos superficiais ácidos nas amostras ativadas com o H_3PO_4 do que aquelas ativadas com ZnCl_2 .

Tabela 8- Resultado da titulação Boehm do precursor (PS) e das amostras ZAC8 e PAC4

Amostra	Grupos carboxílicos (mmol g ⁻¹)	Grupos lactônicos (mmol g ⁻¹)	Grupos fenólicos (mmol g ⁻¹)	Acidez total (mmol g ⁻¹)	Basicidade total (mmol g ⁻¹)	Grupos oxigenados totais (mmol g ⁻¹)
PS	3,17	0,78	0,26	4,21	3,49	7,70
ZAC8	4,10	0,40	0,79	5,29	2,55	7,84
PAC4	4,20	0,26	1,61	6,07	1,53	7,60

6.3.3. Potencial Zeta

Dois parâmetros muito importantes na determinação do aspecto elétrico da superfície de um carvão ativado são o IEP (do inglês isoelectric point) e o PCZ (ponto de carga zero). O IEP é definido como o ponto em que o potencial eletrocinético é igual a zero, e o PCZ é definido como o ponto em que a carga superficial é igual a zero (KOSMULSKI, 2001). Apesar dos parâmetros IEP e PCZ terem definições equivalentes, nem sempre esses valores coincidem, enquanto o IEP é uma medida da carga superficial da parte externa da partícula o PCZ representa a carga superficial total (interna e externa) (BANDOSZ, 2006; CORAPCIOGLU e HUANG, 1987; NEWCOMBE *et al.*, 1993).

A Figura 11 mostra o comportamento do potencial zeta em diferentes valores de pH. A amostra de carvão ativado ZAC8 apresentou um ponto isoelétrico (IEP) em 9,05, portanto nesse valor de pH a carga superficial do carvão é igual a 0. Para pH < IEP a superfície do carvão está carregada positivamente e pode-se dizer que os grupos presentes na superfície estão protonados, sendo essa situação favorável para adsorção de substâncias que possuam um caráter aniônico. Para valores de pH > IEP a superfície está carregada por cargas negativas, sendo favorecida a adsorção de espécies catiônicas (LI *et al.*, 2010a). O precursor (PS) e a amostra PAC4 não apresentaram IEP em toda a faixa de pH estudada, portanto suas cargas superficiais são sempre negativas.

Os resultados obtidos através do Potencial Zeta é concordante com aqueles obtidos na análise do planejamento fatorial (seção 6.2.1.) A amostra que apresentou potencial positivo no valor de pH natural do corante pH 5,5 foi a ZAC8. Como o corante possui grupos sulfonatos presentes em sua estrutura (MALIK *et al.*, 2002), a amostra ZAC8 apresentou melhor capacidade de adsorção devido às interações eletrostáticas entre o carvão ativado e o corante (ATIA *et al.*, 2009; TCHOMGUI-KAMGA *et al.*, 2010) TIMUR *et al.*, (2010).

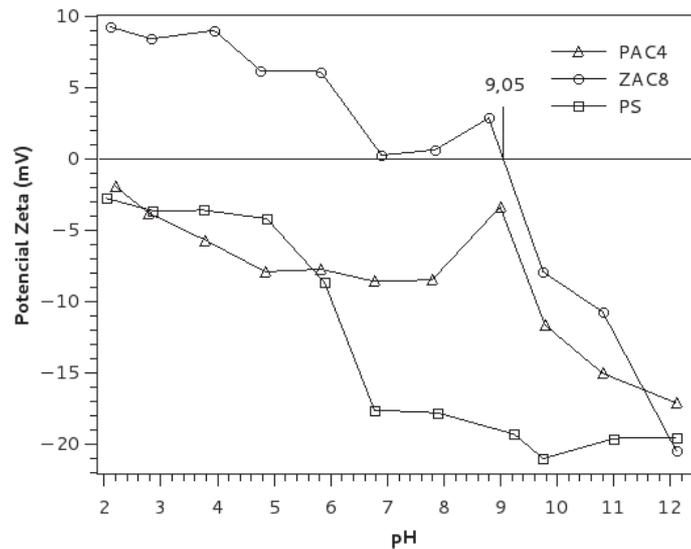


Figura 11- Medidas de Potencial Zeta para o precursor (PS) e para as amostras (ZAC8, PAC4).

6.3.4. Ponto de carga zero

Na Figura 12 observam-se os resultados do estudo do ponto de carga zero, onde as amostras ZAC8 e PAC4 e o precursor PS apresentaram valores de PCZ igual a 4,7, 1,4 e 4,5, respectivamente. Valores de $\text{pH} < \text{PCZ}$ indicam que a superfície está carregada positivamente e o material adsorve preferencialmente espécies aniônicas. Para valores de $\text{pH} > \text{PCZ}$ a superfície do carvão está carregada negativamente e adsorve preferencialmente espécies catiônicas. A amostra PCA4 apresentou o menor valor de PCZ (1,4) e isso mostra que em quase toda a faixa de pH estudada, a superfície do material está carregada negativamente, como já tinha sido verificado na análise do Potencial Zeta. Os valores de IEP e PCZ para a amostra ZAC8 são diferentes, indicando que a distribuição de cargas superficiais internas e externas são diferentes, sendo que valores de $\text{IEP} > \text{PCZ}$ sugerem que a parte interna da superfície é sempre mais ácida que a parte externa (PUENTE *et al.*, 1998). SONG *et al.*, (2010) no estudo da oxidação de um carvão ativado comercial utilizando HNO_3 e H_2O_2 , também verificaram valores de PCZ menores que IEP.

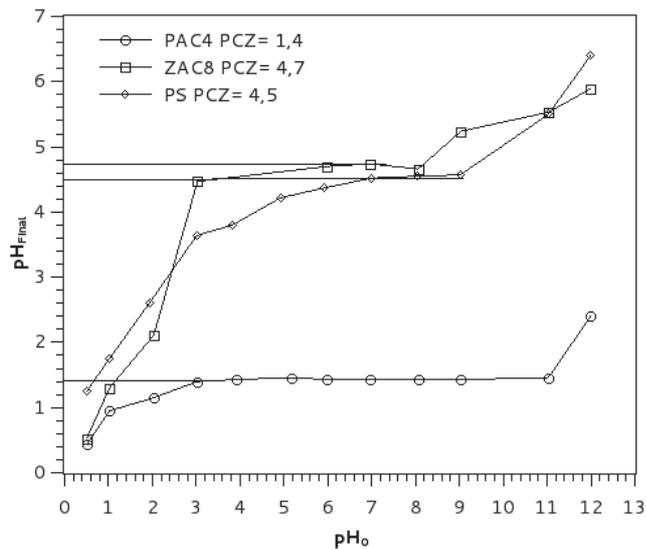


Figura 12- Estudo do ponto de carga zero para as amostras ZAC8, PAC4 e do precursor (PS)

Com base no estudo do PCZ pode-se verificar que o carvão ativado pode ser considerado um material de natureza anfótera, pois sua superfície na maioria das vezes apresenta uma grande quantidade de grupos químicos distintos como pode ser observado na Tabela 8. Esses grupos químicos presentes na superfície do carvão ativado são devido à facilidade de formação de ligação entre o material carbonáceo e heteroátomos como O, P, Cl, etc. (RODRIGUES-REINOSO e SABIO-MOLINA, 1998; JUNG *et al.*, 2001; MORENO-CASTILLA, 2004). Também é possível observar na Figura 12 que as amostras PAC4, ZAC8 e o precursor PS apresentaram um patamar no qual o pH final permaneceu constante com o aumento do pH inicial. Isso ocorre porque na solução aquosa, em valores de pH ácidos, os grupos básicos presentes na superfície do carvão neutralizam o excesso de H^+ da solução, já em pH básico os grupos superficiais ácidos neutralizam o excesso de OH^- da solução. Esse efeito pode ser melhor observado no caso da amostra PAC4. Como esta possui uma maior quantidade de grupos superficiais ácidos (Tabela 8) o pH final permaneceu constante até valores de pH alcalinos, tais como pH 11.

6.3.5. Área Superficial

A área superficial pode ser considerada um indicativo da eficiência de um carvão ativado e o processo de ativação é responsável proporcionar um aumento significativo na área superficial do material. No caso de ativação química, logo após a ativação, os poros do carvão estão obstruídos pelos agentes ativantes e a saída desses reagentes após a lavagem é que

provoca a desobstrução dos poros e assim o aumento da área superficial (TENG *et al.*, 1998). A área superficial obtida através do método BET para o precursor PS e para as amostras ZAC8 e PAC4 foram: 4,899 m² g⁻¹, 772,8 m² g⁻¹ e 299,5 m² g⁻¹, respectivamente.

Observa-se um aumento significativo da área superficial das amostras com relação ao precursor PS, mostrando que o processo de ativação foi eficiente na preparação de carvão ativado a partir da serragem. A amostra ZAC8 apresentou maior valor de área superficial (772,8 m² g⁻¹) e por isso pode-se afirmar que o ZnCl₂ foi um agente ativante melhor que o H₃PO₄ (PAC4). Segundo a literatura (TIMUR *et al.*, 2010), o H₃PO₄ por possuir um tamanho maior que o ZnCl₂ gera poros maiores, tais como macroporos e mesoporos, enquanto que o ZnCl₂ dá origem a uma quantidade maior de microporos, esse resultado está de acordo com o observado nas imagens obtidas da microscopia eletrônica de varredura. Como o diâmetro dos poros interfere no valor da área superficial, é comum carvões ativados com grande quantidade de microporos possuírem maior área superficial que aqueles com maior quantidade de mesoporos e macroporos (DEMIRBAS *et al.*, 2008). Observou-se na Tabela 5 que a adsorção do corante RAO foi maior para amostra que apresentou maior valor de área superficial (ZAC8).

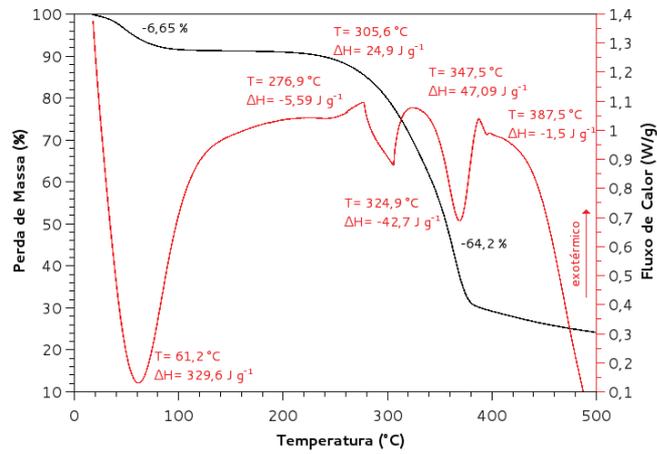
MOLINA-SÁBIO *et al.*, (1995) na ativação química de caroço de pêssgo observaram que o ZnCl₂ dá origem carvões com maior área superficial do que os carvões ativados proveniente da ativação com H₃PO₄. GUO e LUA, (2000) prepararam carvão ativado quimicamente com ZnCl₂, H₃PO₄ e KOH e observaram que a microporosidade foi maior nas amostras ativadas com ZnCl₂.

6.3.6. Análise Térmica

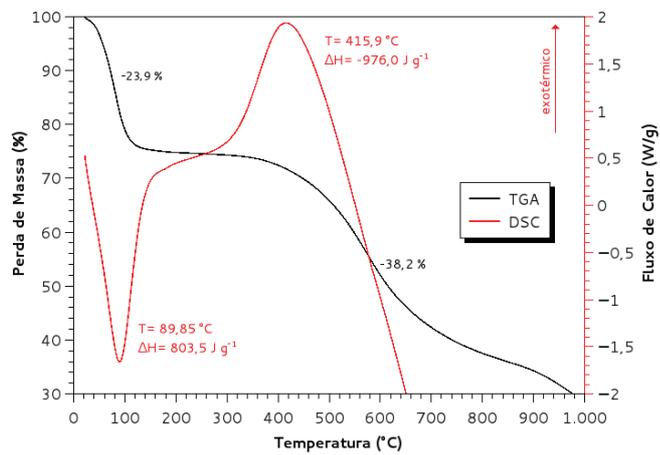
As curvas TGA/DSC, representadas na Figura 13, mostram a perda de massa e energia envolvida em cada estágio da análise térmica do precursor PS e das amostras ZAC8 e PAC4.

Observa-se no termograma da Figura 13a referente ao precursor PS, que a primeira perda de massa ocorre na faixa de 30 a 130 °C e esse evento ocorre devido à liberação de água presente no material. O segundo evento de perda de massa (250 °C) pode ser atribuído à degradação e fusão da hemicelulose, celulose e lignina presente no precursor PS.

a)



b)



c)

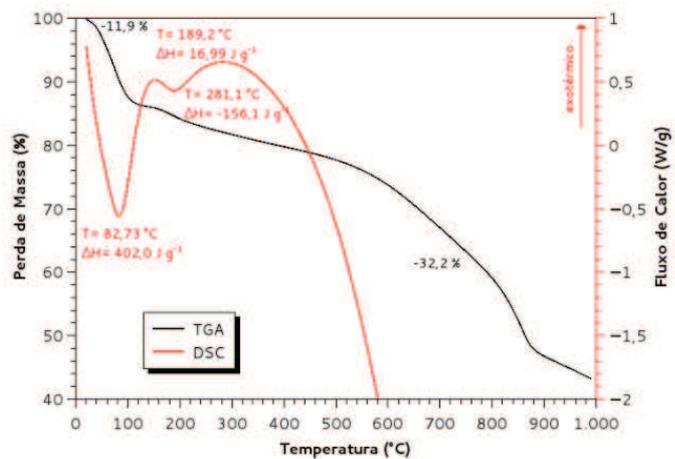


Figura 13- Curvas DSC/TGA para o precursor a) PS e as amostras b) ZAC8 e c) PAC4

Vários autores observaram que a curva TGA de compostos lignocelulósicos apresenta um único estágio de decomposição que ocorre na faixa de 200 a 450 °C (TIRYAKI *et al.*, 2014; KIM *et al.*, 2002; WIELAGE *et al.*, 1999). O termograma das amostras ZAC8 (Figura 13b) e PAC8 (Figura 13c) apresentam também a presença de dois eventos de perda de massa, sendo o primeiro da liberação de água e o segundo de decomposição. Observa-se uma maior estabilidade térmica por parte destas amostras, pois ZAC8 e PAC4 apresentaram perdas de massa menores (38 % e 32 % respectivamente), por fusão e em temperatura mais elevadas. O aumento da estabilidade térmica se dá porque as amostras já passaram por um processo de aquecimento durante a ativação, e, portanto, já foi eliminada a maior parte das substâncias tais como celulose, lignina e outras substâncias voláteis.

Na curva DSC do precursor PS (Figura 13a) pode-se observar a presença de um pico endotérmico com $\Delta H = 329,6 \text{ J g}^{-1}$ na temperatura de 60 °C. Essa endoterma pode ser atribuída à evaporação da água, pois se faz necessária a absorção de energia para eliminação da umidade presente no material (CHEN *et al.*, 2011). Observam-se duas endotermas nas temperaturas de 305 e 369 °C com uma pequena absorção de energia, $24,95 \text{ J g}^{-1}$ e $478,11 \text{ J g}^{-1}$ respectivamente. Nas temperaturas de 276,9 °C, 324,9 °C e 387,5 °C estão presentes picos exotérmicos com liberação de energia $-5,593 \text{ J g}^{-1}$, $-42,7 \text{ J g}^{-1}$ e $-1,5 \text{ J g}^{-1}$, respectivamente. Diversos autores atribuem os picos endotérmicos e exotérmicos na faixa de temperatura de 200 a 500 °C, como a pirólise dos componentes da madeira como, por exemplo, celulose, hemicelulose e lignina (CHEN *et al.*, 2011). Baseado nos valores de entalpia da liberação da água dos materiais PS, ZAC8 e PAC4 ($329,6 \text{ J g}^{-1}$, $803,5 \text{ J g}^{-1}$ e $402,0 \text{ J g}^{-1}$, respectivamente) possivelmente a água está mais firmemente ligada à amostra ZAC8.

Um comportamento diferente das curvas DSC pode ser observado para as amostras ZAC8 e PAC4 em relação ao precursor PS, que pode ser atribuído a; presença dos agentes ativantes ZnCl_2 e H_3PO_4 residuais, provenientes do processo de ativação (conforme foi verificado na análise do EDS (seção 6.3.1.)) e a menor concentração de material volátil e compostos lignocelulósicos (JAGTOYEN *et al.*, 1994).

6.4. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

6.4.1. Planejamento Fatorial para Otimização da Adsorção do Corante RAO por Superfície de Resposta

A Tabela 9 apresenta o resultado do CCRD, onde estão contidos os valores das variáveis para cada um dos 31 ensaios realizados, o resultado da quantidade adsorvida do corante RAO pelo ZAC8 e os valores de quantidade adsorvida calculada a partir do modelo empírico baseado na equação quadrática (Equação 18). Observa-se que o ensaio que apresentou maior valor de quantidade adsorvida foi o 23 (348,508 mg g⁻¹), onde utilizou-se pH (X1) de 6,0, força iônica (X2) de 0,2 mol L⁻¹, velocidade de agitação (X3) de 100 rpm e dosagem de adsorvente (X4) de 0,025 g. Também observa-se que os valores de q obtidos experimentalmente para cada ensaio é semelhante aquele calculado a partir do modelo empírico. A Equação 22 mostra a equação do modelo empírico desenvolvido para esse estudo, sendo que foram excluídos os termos considerados insignificantes mediante o teste F a 95 % de confiança.

$$Y = 270,522 + 7,540X_2 + 4,991X_3 - 41,827X_4 + 5,638X_1^2 - 2,086X_2^2 - 3,454X_2X_4 - 3,308X_3X_4 \quad (22)$$

onde, Y é a resposta do planejamento (q), os termos X_1 , X_2 , X_3 e X_4 referem-se aos valores das variáveis codificadas.

A significância estatística do modelo quadrático desenvolvido foi avaliada baseada no valor do coeficiente de determinação r^2 e $\text{adj-}r^2$ (coeficiente de determinação ajustado), e na análise da variância ANOVA utilizando o teste F (Tabela 10). O alto valor de F para a regressão (159,63) e o baixo valor de P (<0,0001) demonstram uma alta significância para o modelo de regressão, sendo os resultados que apresentaram valores de P inferiores a 0,05 são ditos estatisticamente significativos pelo teste F a 95 % de confiança (OLIVEIRA *et al.*, 2012; BRAGA e GOMES, 2012)

O coeficiente de determinação (r^2) e o $\text{adj-}r^2$ calculado para o modelo empírico desenvolvido nesse trabalho foi de 99,29 % e 98,67 %, respectivamente. Estes valores são relativamente altos, indicando uma boa correlação entre os valores da quantidade adsorvida obtida experimentalmente e aquela obtida através do modelo matemático. A Figura 14 ilustra a relação entre q experimental e calculado a partir do modelo, a proximidade dos pontos com a reta indica que o modelo empírico ajustado é satisfatório para explicar a adsorção do corante RAO pela amostra ZAC8 (DIWANYIAN *et al.*, 2012; KOOCHKEKI *et al.*, 2009).

Tabela 9- Resultado do CCRD para a adsorção do corante RAO pela amostra ZAC8

Ensaio	Valores das variáveis (Valores codificados)				Resposta (q (mg g^{-1}))	
	pH	Força iônica	Velocidade agitação	Dosagem adsorvente	Valores observados	Valores calculados
1	4(-1)	0,1(-1)	50(-1)	0,05 (-1)	302,689	297,114
2	8(1)	0,1(-1)	50(-1)	0,05 (-1)	295,543	297,584
3	4(-1)	0,3(1)	50(-1)	0,05 (-1)	309,135	313,219
4	8(1)	0,3(1)	50(-1)	0,05 (-1)	315,395	316,063
5	4(-1)	0,1(-1)	150(1)	0,05 (-1)	305,241	304,490
6	8(1)	0,1(-1)	150(1)	0,05 (-1)	319,002	314,009
7	4(-1)	0,3(1)	150(1)	0,05 (-1)	333,233	329,990
8	8(1)	0,3(1)	150(1)	0,05 (-1)	344,013	341,883
9	4(-1)	0,1(-1)	50(-1)	0,1(1)	227,028	231,063
10	8(1)	0,1(-1)	50(-1)	0,1(1)	222,878	223,379
11	4(-1)	0,3(1)	50(-1)	0,1(1)	231,100	233,350
12	8(1)	0,3(1)	50(-1)	0,1(1)	225,384	228,040
13	4(-1)	0,1(-1)	150(1)	0,1(1)	228,617	225,206
14	8(1)	0,1(-1)	150(1)	0,1(1)	228,750	226,571
15	4(-1)	0,3(1)	150(1)	0,1(1)	237,023	236,888
16	8(1)	0,3(1)	150(1)	0,1(1)	237,795	240,628
17	2(-2)	0,2(0)	100(0)	0,075 (0)	290,015	290,968
18	10(2)	0,2(0)	100(0)	0,075 (0)	295,294	295,177
19	6(0)	0(-2)	100(0)	0,075 (0)	242,350	247,098
20	6(0)	0,4(2)	100(0)	0,075 (0)	281,170	277,259
21	6(0)	0,2(0)	0(-2)	0,075 (0)	261,000	255,252
22	6(0)	0,2(0)	200(2)	0,075 (0)	268,630	275,215
23	6(0)	0,2(0)	100(0)	0,025(-2)	348,508	353,038
24	6(0)	0,2(0)	100(0)	0,125(2)	189,426	185,732
25	6(0)	0,2(0)	100(0)	0,075 (0)	272,714	270,522
26	6(0)	0,2(0)	100(0)	0,075 (0)	266,128	270,522
27	6(0)	0,2(0)	100(0)	0,075 (0)	271,461	270,522
28	6(0)	0,2(0)	100(0)	0,075 (0)	272,337	270,522
29	6(0)	0,2(0)	100(0)	0,075 (0)	270,586	270,522
30	6(0)	0,2(0)	100(0)	0,075 (0)	271,633	270,522
31	6(0)	0,2(0)	100(0)	0,075 (0)	268,793	270,522

Tabela 10- Análise da variância do modelo quadrático desenvolvido para otimização da adsorção do corante RAO

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	P
Regressão	45789,7	14	3270,7	159,63	<0,0001
Linear	43976,3	4	10994,1	536,57	<0,0001
X ₁	26,6	1	26,6	1,30	0,2720
X ₂	1364,6	1	1364,6	66,60	<0,0001
X ₃	597,8	1	597,8	29,18	<0,0001
X ₄	41987,4	1	41987,4	2049,21	<0,0001
Quadrático	1205,1	4	301,3	14,70	<0,0001
X ₁ ²	1045,6	1	908,9	44,36	<0,0001
X ₂ ²	108,9	1	124,4	6,07	0,0250
X ₃ ²	48,3	1	50,0	2,44	0,1380
X ₄ ²	2,3	1	2,3	0,11	0,7410
Interação	608,3	6	101,4	4,95	0,0050
X ₁ X ₂	5,6	1	5,6	0,28	0,6070
X ₁ X ₃	81,9	1	81,9	4,00	0,0630
X ₁ X ₄	66,5	1	66,5	3,24	0,0910
X ₂ X ₃	88,3	1	88,3	4,31	0,0540
X ₂ X ₄	190,9	1	190,9	9,32	0,0080
X ₃ X ₄	175,1	1	175,1	8,55	0,0100
Erro	327,8	16	20,5		

R² = 99,29 %, adj R² = 98,67 %, R²-predito = 96,22 % (colocar o q éh X1)

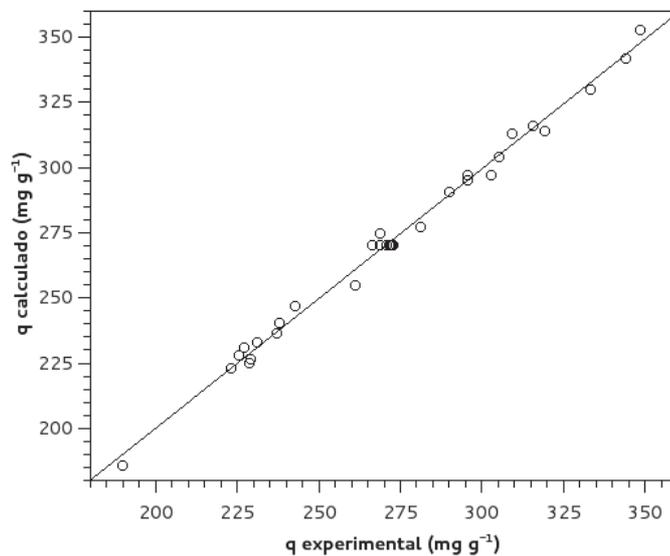


Figura 14- Relação entre os valores de quantidade adsorvida, obtida experimentalmente e os valores calculados pelo modelo empírico, desenvolvido para adsorção do corante RAO pela amostra ZAC8

6.4.2. Efeito das variáveis significativas na adsorção do corante RAO

A Figura 15 representa o efeito combinado da Força iônica e da Dosagem de adsorvente na adsorção do corante RAO, considerando constante o pH (6,0) e Velocidade de agitação (100 rpm). Com o aumento da Dosagem de adsorvente de 0,025 g para 0,125 g, verifica-se que houve uma diminuição da quantidade adsorvida com o aumento da quantidade de carvão ativado, mostrando que se pode aproveitar melhor o potencial do adsorvente utilizando uma massa menor. SHOJAEIMEHR *et al.*, 2014 também observaram que menores dosagens de adsorvente resultaram em uma maior quantidade adsorvida de Cu^{2+} . ARULKUMAR *et al.*, 2006 verificaram que menores quantidades de carvão ativado resultaram em uma maior quantidade adsorvida do corante Orange G. Também observa-se na Figura 15 um efeito de interação entre a força iônica e a dosagem de adsorvente, pois no valor de 0,125 g de adsorvente, a força iônica não apresentou influência na resposta, enquanto que em 0,025 g de adsorvente, a mudança da Força iônica de 0 para $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ gerou um aumento na resposta. Esse efeito de interação entre as variáveis X_2 e X_4 também pode ser observado na tabela ANOVA como sendo significativo ($p < 0,05$).

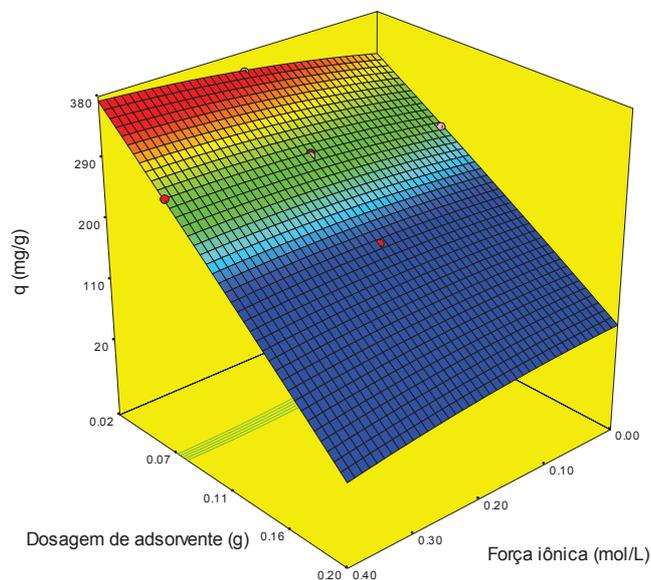


Figura 15- Superfície de resposta para a adsorção do corante RAO pelo ZAC8, efeito da Dosagem de adsorvente e da Força iônica

A Figura 16 representa o efeito combinado da força iônica e da Velocidade de agitação na adsorção do corante RAO, considerando constantes os valores de pH (6,0) e dosagem de

adsorvente (0,075 g). Observa-se que, o aumento da força iônica de 0 para 0,4 mol L⁻¹, resultou em um aumento na quantidade adsorvida. Quando as forças eletrostáticas entre a superfície do adsorvente e os íons do sal forem relativamente fortes, um aumento da força iônica diminuiria a quantidade adsorvida. Por outro lado, se a interação eletrostática for repulsiva, um aumento na força iônica iria aumentar a quantidade adsorvida, isso foi observado também por ALMEIDA *et al.* 2009 e MAK e CHEN, 2004. Esse comportamento ocorre porque, se houver interação eletrostática atrativa entre o sal e o adsorvente, os íons do sal irão competir com as moléculas de corante RAO pelos sítios ativos presentes no ZAC8.

Quando a interação entre o sal e o adsorvente for repulsiva, os íons do sal permanecerão apenas na solução. A presença de sal na solução faz com que haja uma diminuição na solvatação das moléculas de corante, mesmo não havendo precipitação há a diminuição da solubilidade do corante com a adição de um sal, isso faz com que a transferência de massa de corante da solução para a superfície do adsorvente seja facilitada. GHASEMI e ASADPOUR, 2007 na adsorção de azul de metileno com carvão ativado e BINGOL *et al.*, 2010 na adsorção do corante Amarelo brilhante com argila, também observaram esse mesmo comportamento.

O aumento da agitação de 0 para 200 rpm resultou num aumento da quantidade adsorvida. Esse efeito ocorre devido à uma diminuição da resistência à transferência de massa de corante RAO, da solução aquosa para a superfície do ZAC8. BASHIR *et al.*, 2010 observou que o aumento da velocidade agitação, resultou numa maior adsorção de NH₃-N utilizando resina de troca iônica.

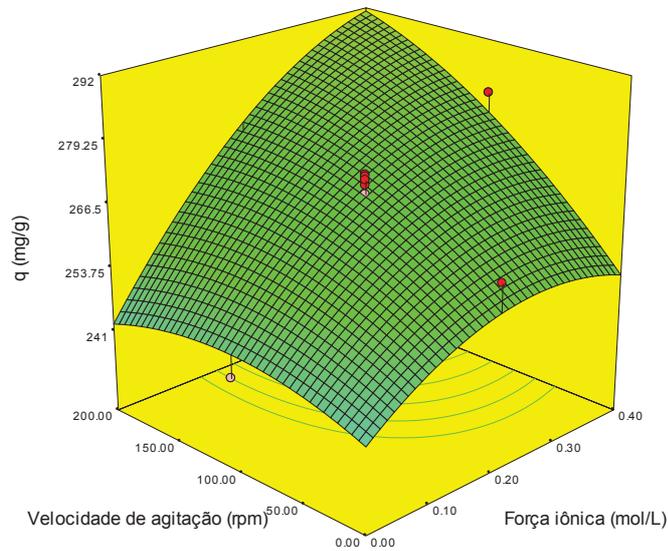


Figura 16- Superfície de resposta para a adsorção do corante RAO pelo ZAC8, efeito da Velocidade de agitação e da Força iônica

A Tabela 10 mostra que a variável pH apresentou um termo quadrático (X_1^2), esse resultado pode ser observado através da curvatura da superfície de resposta representada pela Figura 17. Observa-se que tanto o pH básico (pH 10) e ácido (pH 2) apresentaram uma melhor adsorção que os valores de pH intermediários (pH 4, pH 6 e pH 8).

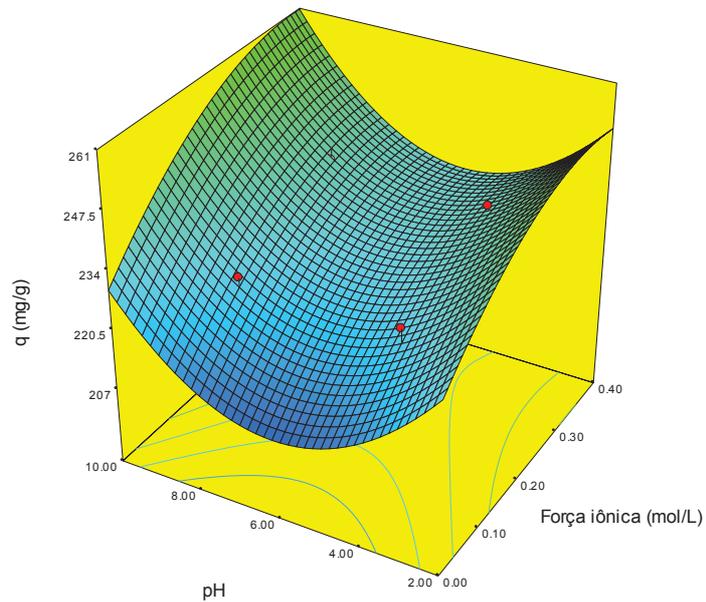


Figura 17- Superfície de resposta para a adsorção do corante RAO pelo ZAC8, efeito da Velocidade de agitação e da Força iônica

6.4.3. Otimização das condições experimentais

Neste estudo foi determinado qual o valor de cada variável onde a quantidade de corante adsorvida foi máxima. O valor teórico máximo de $q = 445,149 \text{ mg g}^{-1}$ foi observado para os valores de pH 10, força iônica = $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de agitação = 200 rpm e dosagem de adsorvente = 0,025 g. Para confirmação da otimização, as condições ótimas também foram verificadas experimentalmente, através de um ensaio em triplicata. O valor da quantidade adsorvida experimental encontrado foi $447,22 \text{ mg g}^{-1}$.

A partir do resultado da quantidade adsorvida teórica e experimental, verifica-se que o modelo empírico proposto foi eficaz para determinar as melhores condições para adsorção do corante RAO pelo carvão ativado ZAC8.

6.5. ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O estudo de equilíbrio evidenciou o aumento da quantidade adsorvida do corante na superfície do adsorvente, com o aumento da concentração de corante na fase aquosa, até que houve a saturação do adsorvente, ou seja, a capacidade máxima de adsorção do corante foi atingida. O aumento da temperatura também resultou em um aumento da quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e). O gráfico de q_e versus C_e para os quatro valores de temperatura é mostrado na Figura 18.

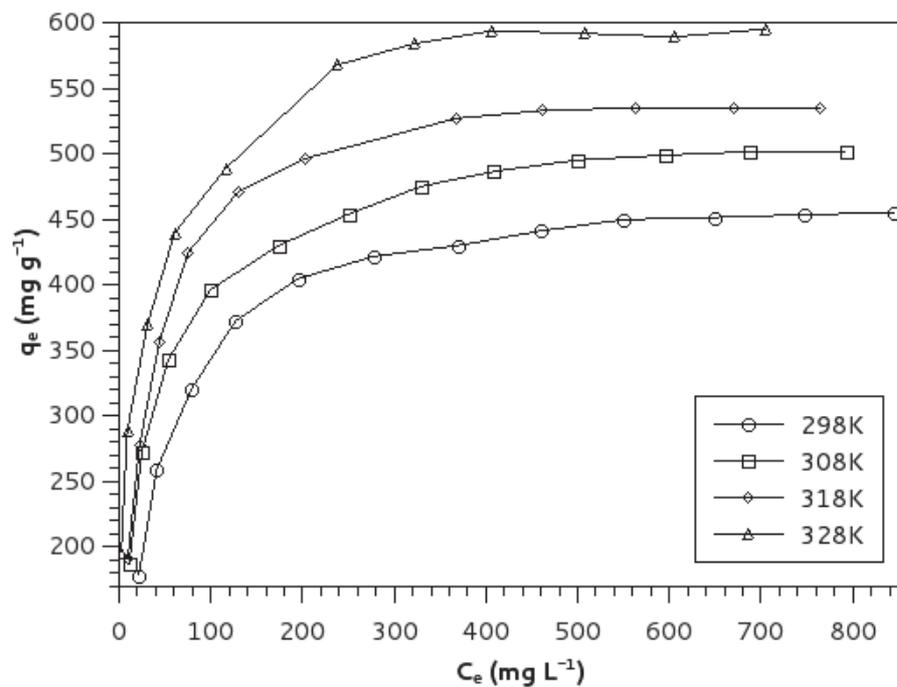


Figura 18 – Isotermas de adsorção do corante RAO pelo ZAC8 nas temperaturas de 298 K, 308 K, 318 K e 328 K.

Para interpretação dos dados de adsorção foram aplicados os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Temkin, em seus formatos não lineares. Os ajustes das isotermas em quatro valores de temperatura diferentes estão representados na Figura 19.

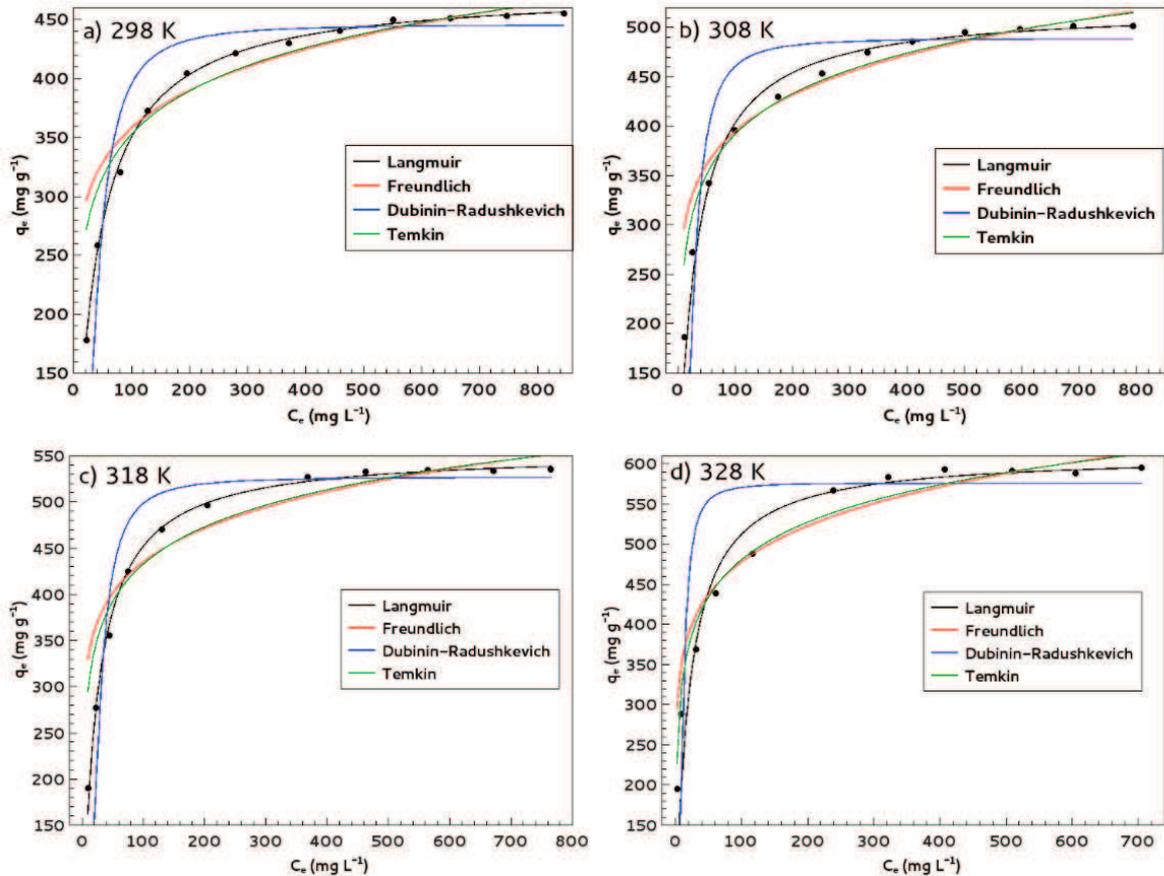


Figura 19- Ajuste não linear das isotermas de adsorção do corante RAO pelo ZAC nas temperaturas de 298 K, 308 K, 318 K e 328 K por diferentes modelos de isoterma

Na Tabela 11 observam-se os parâmetros propostos por cada isoterma, o coeficiente de determinação e o erro médio quadrático. O modelo proposto por Langmuir foi o que apresentou melhores valores de coeficiente de determinação (valores mais próximos de 1) e o menor valor de ND%, portanto esse modelo é o que explica melhor a adsorção do corante RAO pelo ZAC8. Esse modelo considera que as moléculas são adsorvidas em sítios ativos bem definidos e localizados. Cada sítio ativo pode acomodar somente uma molécula adsorvida e a energia da molécula adsorvida é a mesma para todos os sítios ativos; elas aderem à superfície, independentemente se os outros estão ocupados ou não (KUNDU e GUPTA, 2006).

O parâmetro q_m fornece a quantidade máxima de corante que pode ser retida no adsorvente, ou seja, a quantidade necessária para a saturação do material adsorvente e, portanto, para a formação da monocamada de adsorção. K_L é a constante de equilíbrio do processo de adsorção e está relacionada à intensidade da interação das moléculas do corante com os sítios ativos do carvão ativado (HAMEED *et al.*, 2007).

Os valores de q_m observados na Tabela 11 estão de acordo com os patamares observados nas isotermas (Figura 18), pois, com o aumento da temperatura a quantidade de corante necessária para saturar o adsorvente foi maior.

Tabela 11 – Parâmetros das isotermas de adsorção calculados em quatro diferentes temperaturas

Isoterma	Parâmetros	Temperatura			
		298 K	308 K	318 K	328 K
Langmuir	K_L (L mg ⁻¹)	0,028	0,034	0,044	0,052
	q_m (mg g ⁻¹)	475,6	520,1	554,4	611,4
	R_L (faixa)	0,03-0,15	0,02-0,13	0,02-0,10	0,01-0,09
	r^2	0,99889	0,99138	0,99784	0,97108
	ND (%)	0,03	2,8	1,3	8,0
Freundlich	K_F ((mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{b_F})	202,8	217,7	254,2	264,3
	b_F	0,123	0,129	0,117	0,129
	r^2	0,94892	0,96457	0,93973	0,95651
	ND (%)	7,0	6,3	9,5	7,0
Dubinin-Radushkevich	q_s (mg g ⁻¹)	445,9	489,1	526,9	576,2
	B (mol ² kJ ⁻²)	2,0e-04	9,2e-05	8,0e-05	1,3e-05
	E (kJ mol ⁻¹)	50,0	73,7	79,0	196,1
	r^2	0,91858	0,87713	0,91372	0,82304
	ND (%)	24,6	26,9	31,8	35,2
Temkin	K_T (L mg ⁻¹)	7,89	7,25	16,91	12,49
	b (mg mol g ⁻¹ J ⁻¹)	46,85	43,05	45,42	40,46
	r^2	0,96281	0,97866	0,95601	0,97278
	ND (%)	5,4	4,0	6,7	2,6

Os valores da constante K_L observados na Tabela 11 também aumentaram com o aumento da temperatura, mostrando que a interação entre o corante e carvão ativado cresce com a elevação da temperatura. GAO *et al.*, (2013) no estudo da adsorção de polifenóis e YANG *et al.*, (2014) na adsorção de Cr (VI), ambos utilizando resina de troca iônica como adsorvente, também observaram o aumento da constante de Langmuir (K_L) com o aumento da temperatura de adsorção.

6.6. ESTUDO TERMODINÂMICO

O equilíbrio termodinâmico para o processo de adsorção do corante RAO em carvão ativado foi descrito através da isoterma de Langmuir. A constante de equilíbrio K_L obtida nas quatro temperaturas estudadas permite o cálculo dos parâmetros termodinâmicos: $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$, $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ e $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$. A Figura 20 mostra o gráfico $\ln K_L$ vs $1/T$ de acordo com a equação de Van't Hoff (Equação 8), onde pode-se observar uma boa correlação linear dos resultados experimentais. A partir da inclinação da reta obtêm-se o valor de $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ e a partir do intercepto da reta obtêm-se o valor de $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$. A energia livre de Gibbs de adsorção ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) foi determinada a partir da Equação 11 para cada valor de temperatura. A Tabela 12 apresenta o valor dos parâmetros termodinâmicos.

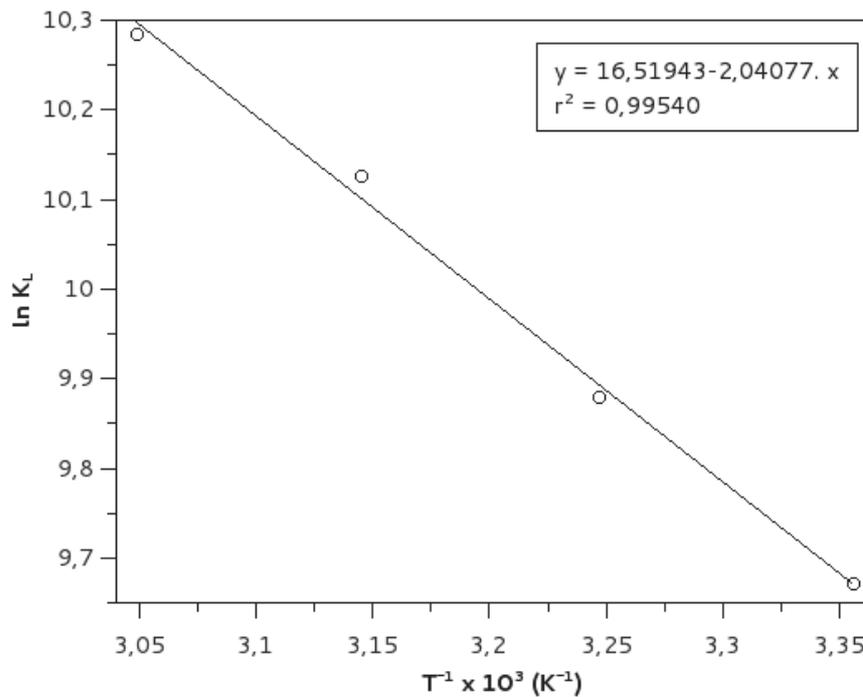


Figura 20- Gráfico obtido a partir da Equação proposta por Van't Hoff para calcular os parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante RAO pelo ZAC8

Tabela 12- Resultados dos parâmetros termodinâmicos para adsorção do corante RAO

T(K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
298			-23,9634
308	16,9669	137,3425	-25,2993
318			-26,7756
328			-28,0468

O valor positivo da entalpia de adsorção mostra que o processo de adsorção do corante RAO pelo ZAC8 é de natureza endotérmica, ou seja, calor é extraído da vizinhança para que as moléculas do corante possam ser adsorvidas pelo adsorvente, por isso o aumento da temperatura maximizou a adsorção do corante (KONICKI *et al.*, 2012)

A entalpia de adsorção pode possibilitar a predição da predominância da quimissorção ou fisissorção no processo de adsorção estudado. Valores de entalpia na ordem 200 kJ mol^{-1} sugerem a quimissorção, onde o adsorvato se liga ao adsorvente através de ligações químicas covalentes. Valores na ordem de 20 kJ mol^{-1} sugerem que a interação entre adsorvato e adsorvente ocorre por forças fracas como interação dipolo-dipolo e forças de van der Waals; onde a pequena variação da entalpia é insuficiente para romper as ligações químicas e, portanto, a molécula de corante fisicamente adsorvido retém a sua identidade (ATKINS, 1999). Como nesse estudo o valor encontrado para a entalpia foi de $16,97 \text{ kJ mol}^{-1}$, é possível inferir que o tipo de interação predominante entre adsorvente-adsorvato é de natureza física. KONICKI *et al.*, (2012) na adsorção do corante direto Vermelho 23 por nanotubo de carbono e YOUSEF *et al.*, (2011) na adsorção de fenol por zeólita encontraram valores próximos de entalpia de adsorção do valor encontrado nesse estudo $12,6$ e $10,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente.

O valor positivo de $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ ($137,342 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) indica que ocorreu um aumento da desordem na interface sólido/solução durante o processo de adsorção do corante RAO pelo ZAC8 (DAI, 1998). GHAEDI, *et al.*, (2012) na adsorção do corante direto Amarelo 12 por carvão ativado e Li, *et al.*, (2010b) na adsorção do corante ácido Scarlet GR por argila modificada, encontraram um valor de $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ igual a $146,92$ e $140,17 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectivamente.

Os valores negativos da energia livre de Gibbs para adsorção do corante RAO pelo Carvão Ativado ZAC8 mostram que a adsorção é um processo espontâneo. Comportamento similar foi observado por YANG *et al.*, (2014) na adsorção de Cr (VI) por resina catiônica e Li *et al.* (2010a) na adsorção de corantes ácidos por resina catiônica.

6.7. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A dependência do tempo de contato na adsorção do corante foi avaliada coletando-se alíquotas em diferentes intervalos de tempo (5-1500 min), da solução contendo o adsorvente e o corante. A quantidade adsorvida em função do tempo de contato pode ser observada na Figura 21, para quatro valores de temperatura.

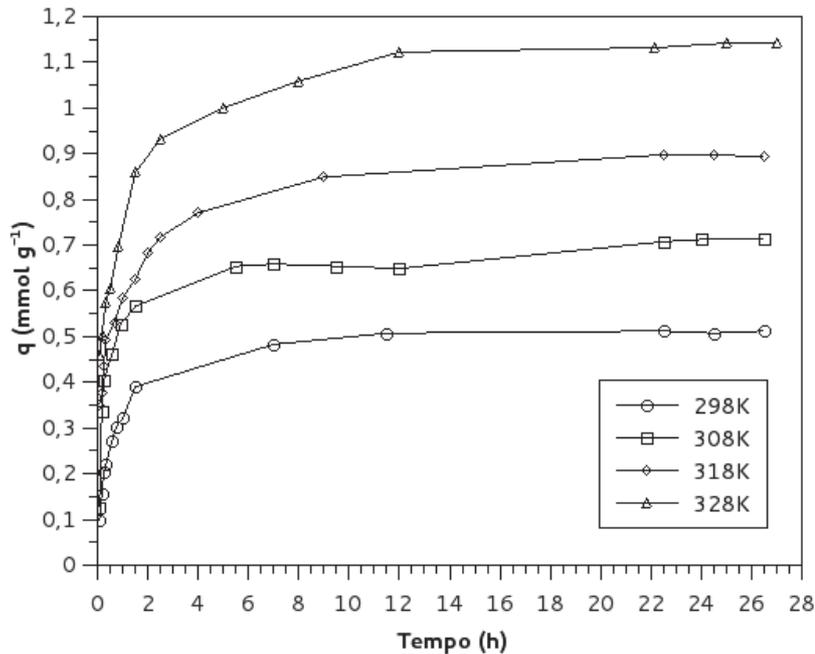


Figura 21- Representação da variação da quantidade adsorvida de corante RAO pelo ZAC8 em função do tempo, resultados obtidos nas temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K .

De acordo com a Figura 21 quantidades maiores de corante RAO foram adsorvidas na temperatura de 328 K. O equilíbrio de adsorção foi atingido em torno de 12 h de contato para os quatro valores de temperatura.

A adsorção do corante foi mais rápida nas duas primeiras horas do processo, ao passo que foi mais lenta próxima ao equilíbrio. Este comportamento é devido ao fato de que, no início há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção, com o decorrer do tempo essa quantidade acaba diminuindo e começa a ocorrer a presença de forças repulsivas das moléculas de corantes já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes.

Foram empregados dois modelos matemáticos para a interpretação dos resultados experimentais, os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.

Na Figura 22 estão representados as aplicações dos resultados cinéticos nos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para os quatro valores de temperatura.

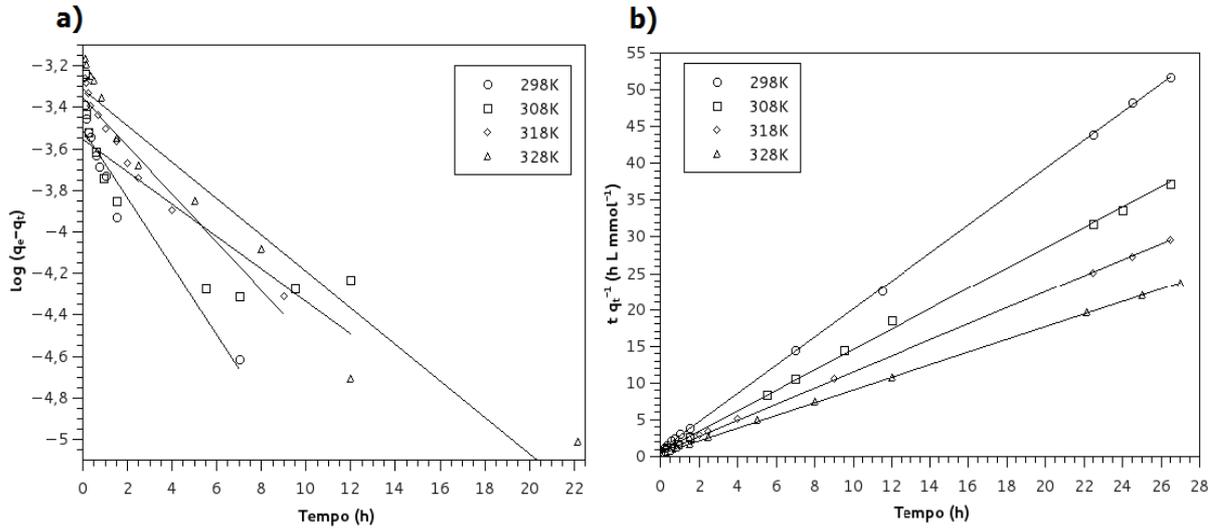


Figura 22- Aplicação dos resultados cinéticos obtidos nas temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K nos modelos cinéticos de a) pseudo primeira ordem e b) pseudo segunda ordem

As constantes de velocidade de primeira e segunda ordens k_1 e k_2 e as quantidades adsorvidas no equilíbrio $q_{e\text{ calc}}$ foram calculadas a partir dos coeficientes lineares e angulares das regressões lineares representadas na Figura 22. Os modelos foram avaliados com base no coeficiente de determinação r^2 . A Tabela 13 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos obtidos.

Tabela 13- Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para a adsorção do corante RAO pelo carvão ativado ZAC8

Modelo Cinético	Parâmetros	Temperatura			
		298 K	308 K	318 K	328 K
Pseudo primeira ordem	k_1 (h^{-1})	0,975	0,861	0,267	0,202
	$q_{e \text{ calc}}$ (mmol g^{-1})	0,413	0,450	0,442	0,490
	r^2	0,96238	0,85430	0,94522	0,92823
Pseudo segunda ordem	k_2 ($\text{g mmol}^{-1} \text{h}^{-1}$)	0,243	0,330	0,431	0,535
	$q_{e \text{ calc}}$ (mmol g^{-1})	0,521	0,720	0,911	1,158
	r^2	0,99936	0,99959	0,99960	0,99950
	$q_{e \text{ exp}}$ (mmol g^{-1})	0,510	0,711	0,896	1,134

Observa-se que para o modelo de pseudo segunda ordem nos quatro valores de temperatura o valor de r^2 foi superior a 0,999, mostrando assim que este modelo correlacionou melhor os resultados experimentais que o modelo de pseudo primeira ordem. O $q_{e \text{ exp}}$ é o valor da quantidade adsorvida obtida experimentalmente, através dos patamares formados pelas curvas em cada valor de temperatura (Figura 21). O modelo de pseudo segunda ordem apresentou valores de $q_{e \text{ calc}}$ bastante próximo dos valores de $q_{e \text{ exp}}$ mostrando que esse modelo é eficiente para explicar os resultados cinéticos de adsorção. KONICKI *et al.*, (2012) e YANG *et al.*, (2014) também observaram que o modelo de pseudo segunda ordem apresentou melhor correlação para os resultados cinéticos na adsorção de corante por nanotubo de carbono e adsorção de Cr por resina de troca iônica, respectivamente.

6.7.1 Efeito da Temperatura na Cinética de Adsorção

Na Tabela 13 é possível observar que a constante de velocidade k_2 aumentou com a temperatura, mostrando que a velocidade de adsorção é maior em temperaturas mais elevadas, já que a quantidade adsorvida $q_{e \text{ calc}}$ também aumentou. Este resultado indica a natureza endotérmica do processo, já verificada no estudo de equilíbrio de adsorção. A Figura 23

representa a relação proposta por Arrhenius (Equação 14) e a partir da inclinação da reta $\ln k_2$ vs T^{-1} obteve-se o valor da energia de ativação (E_a). Valores de E_a menores que 40 kJ mol^{-1} sugerem que o processo de adsorção é de natureza física enquanto valores maiores que 40 kJ mol^{-1} indicam que a adsorção é de natureza química (ERDEM *et al.*, 2009).

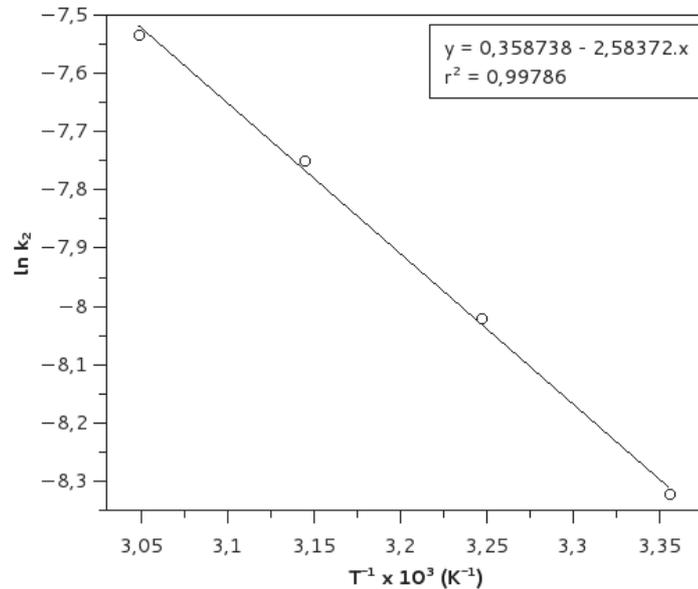


Figura 23- Gráfico obtido a partir da Equação proposta por Arrhenius para calcular a energia de ativação da adsorção do corante RAO pelo carvão ativado ZAC8

O valor obtido para a energia de ativação foi de $21,48 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando a existência de uma barreira de potencial entre as moléculas de corante em solução e as moléculas já adsorvidas, e que a natureza do processo é física (OLGUN e ATAR, 2009). A relação entre $\ln k_2$ vs T^{-1} apresentou uma boa correlação linear. YANG *et al.*, (2014) na adsorção de Cr (VI) por resina de troca iônica e MA *et al.*, (2010) na adsorção de Azul de Metileno por compósito encontraram um valor para a E_a de $30,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $20,71 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente.

7. CONCLUSÃO

A análise do planejamento fatorial fracionário 2^{4+1} na obtenção de carvão ativado através da ativação química da serragem de *Pinus Elliottii* mostrou que todas as variáveis estudadas (temperatura de ativação, proporção de ativante, tempo de ativação e tipo de ativante) foram significativas. Como resposta do planejamento fatorial fracionário utilizou-se a quantidade adsorvida q do corante RAO, onde a melhor condição de preparo do carvão foi obtida na temperatura de 600 °C, com 150 % de $ZnCl_2$ e 2 h de ativação.

A caracterização das amostras ZAC8, PAC4 e do precursor PS indicou que o processo de ativação modificou significativamente as propriedades encontradas na serragem, tais como, morfologia de poros e aspecto químico da superfície.

Nesse estudo também foi realizado a otimização da adsorção do corante RAO pelo carvão ativado ZAC8 e verificado a influência das variáveis: pH, força iônica, velocidade de agitação e dosagem de adsorvente, assim como suas respectivas interações, utilizando o CCRD combinado com a RSM. O modelo quadrático que foi ajustado apresentou boa correlação com os resultados experimentais ($r^2 = 0,9929$) e a equação polinomial de segunda ordem descreveu a relação entre a resposta e as variáveis. A quantidade máxima adsorvida obtida a partir do modelo ajustado foi de 445,15 mg g⁻¹ e o valor das variáveis onde a quantidade adsorvida foi máxima foram: pH= 10, Força iônica = 0,4 mol L⁻¹, Velocidade de agitação = 200 rpm e Dosagem de adsorvente = 0,025 g.

O estudo de equilíbrio mostrou que a quantidade adsorvida aumenta com a concentração de corante até ocorrer a saturação do adsorvente, onde os ensaios realizados em diferentes temperaturas mostraram que a adsorção é dependente da mesma. Os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Temkin foram utilizados para descrever o estudo de equilíbrio de adsorção, sendo que o modelo que apresentou a melhor correlação foi o de Langmuir, mostrando que a quantidade máxima adsorvida no equilíbrio foi de 611,4 mg g⁻¹, para a temperatura de 328 K, na qual foi observada a maior adsorção.

No estudo termodinâmico o valor positivo da entalpia de adsorção demonstra que a adsorção do corante RAO pelo ZAC8 é endotérmica e o tipo predominante de interação entre adsorvato e adsorvente é de natureza física. O valor positivo da entropia indica que há um aumento da desordem do sistema durante o processo de adsorção e o valor negativo para a energia livre indica que a adsorção é um processo espontâneo.

O estudo cinético mostrou que o tempo de equilíbrio de adsorção do corante RAO pelo carvão ativado ZAC8, para os quatro valores de temperatura estudados, é de aproximadamente 12 h; todavia, após 2 h de contato já se observava que boa parte da adsorção tinha ocorrido. A aplicação dos dados cinéticos nos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, mostrou que o modelo que melhor correlacionou os dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem. O valor da energia de ativação encontrado foi de $21,48 \text{ kJ mol}^{-1}$ e, portanto, o mecanismo predominante da adsorção do corante RAO pelo ZAC8 é a fisissorção.

Esses resultados revelaram que a ativação química da PS realizada nesse estudo, tem grande potencial na preparação de carvão ativado e a amostra ZAC8 apresentou grande capacidade de remoção do corante RAO em solução aquosa. Sendo assim, o carvão ativado preparado neste estudo pode ser uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes coloridos.

8. REFERÊNCIAS

- ABER, S.; KHATAEE, A.; SHEYDAEI, M. Optimization of activated carbon fiber preparation from kenaf using K_2HPO_4 as chemical activator for adsorption of phenolic compounds. **Bioresource Technology** 100 (2009) 6586–6591.
- AHMAD, M. A.; ALROZI, R. Optimization of preparation conditions for mangosteen peel-based activated carbons for the removal of Remazol Brilliant Blue R using response surface methodology. **Chemical Engineering Journal** 165 (2010) 883–890.
- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H.; AZIZ, N. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. **Journal of Hazardous Materials**, 141 (2007) 70-76.
- AHMED, M. J.; THEYDAN, S. K. Corrigendum to “Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons”. **Fluid Phase Equilibria** 318 (2012) 115.
- AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHI, M. I.; EL-SHEIKH, A.H.; WALKER G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments** 77 (2008) 16–23.
- ALKAN, M.; DEMIRBAS, O.; Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite. **Journal of Hazardous Materials** 116 (2004) 135-145.
- ALMEIDA, C. A. P.; DEBACHER, N. A.; DOWNS, A. J.; COTTET, L.; MELLO, C. A. D.; Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite Clay, **Journal and Colloid and Interfaces Science** 332 (2009) 46-53.
- ANGIN, D. Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride. **Fuel** 115 (2014) 804–811.
- ARULKUMAR, M.; SATHISHKUMAR, P.; PALVANNAN, T. Optimization of Orange G dye adsorption by activated carbon of *Thespesia populnea* pods using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials** 186 (2011) 827–834.
- ATIA, A. A.; DONIA M. A.; AL-AMRANI, W. A. Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups. **Chemical Engineering Journal** 150 (2009) 55–62.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. L. Físico-química. Porto Alegre, Editora Bookman, v. 3, p. 1-159, 1999.
- BANDOSZ, T. J. Activated carbon surfaces in environmental remediation. New York: Elsevier, v. 7, p. 571. 2006.
- BARTON, S. S.; EVANS, B. J. M.; HALLIOP, E.; MACDONALD, F. A. J. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. **Carbon** 35 (1997) 1361-1366.
- BASHIR, M. J. K.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S.; ADLAN M. N. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of ammoniacal nitrogen removal from semi-aerobic landfill leachate using ion exchange resin. **Desalination** 254 (2010) 154–161.

- BENADDI, H.; LEGRAS, D.; ROUZAUD, J.N.; BEGUIN, F. Influence of atmosphere in the chemical activation of Wood by phosphoric acid. **Carbon** 36 (1998) 306-309.
- BINGOL, D.; TEKIN, N.; ALKAN, M. Brilliant Yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design. **Applied Clay Science** 50 (2010) 315–321.
- BODMANN, B. E. J.; DICK, D. P.; DICK, Y. P. An Adsorption Isotherm from a Micro-state Model. **Adsorption** 10 (2004) 277-286.
- BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon** 40 (2002) 145-149.
- BRAGA, A. R. C.; GOMES, PA-KALIL S. J. Formulation of culture medium with agroindustrial waste for β -galactosidase production from *Kluyveromyces marxianus* ATCC 16045. **Food and Bioprocess Technology** 5(5) (2012) 1653-1663.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de Experimentos usando o *Statistica*. Editora E-papers, p.43, Rio de Janeiro 2003.
- CANEVAROLO, S. V. J. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artiliber Editora, 2003.
- CARDOSO, A. L. Pirólise lenta de serragem de eucalipto para obtenção de bioóleo e carvão. Santa Maria, 2004. 131 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria.
- CATANHO, M.; MALPASS, P. G. R.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova** 29 (2006) 983-989.
- CHAO, L. Adsorption of Reactive Dyes Onto Polymeric Adsorbents: Effect of Pore Structure and Surface Chemistry Group of Adsorbent on Adsorptive Properties. **Separation and Purification Technology** 44 (2005) 91-96.
- CHEN, Y.; HUANG, B.; HUANG, M.; CAI, B. On the preparation and characterization of activated carbon from mangosteen shell. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers** 42 (2011) 837–842.
- CHOY, K. K. H.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Sorption of Acid Dyes from Effluents Using Activated Carbon. **Resources, Conservation and Recycling** 27 (1999) 57-71.
- CLAUDINO, A. Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes, Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- CORAPCIOGLU, M.O.; HUANG, C.P. The surface acidity and characterization of some commercial activated carbons. **Carbon** 25 (1987) 569.
- COTTET, L. Modificação da argila montmorilonita e do carvão de côco de babaçu ativado com Óxido de Ferro: Caracterização aplicação na adsorção do Azul de Metileno, Dissertação de Mestrado- Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2009.
- COUTINHO, B. M. F.; GOMES, S. A; TEIXEIRA, G. V. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno, **Química Nova** 24 (2001)

808-818.

DAI, M. Mechanism of Adsorption for Dyes on Activated Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science** 198 (1998) 6-10.

DEMIRAL, H.; DEMIRAL, E.; TUMSEK, F.; KARABACAKOGLU, B. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. **Chemical Engineering Journal** 144 (2008) 188–196.

DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; SULAK, M.T. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. **Bioresource Technology** 99 (2008) 5368-5373.

DÍAZ, L.; HUESCA, R. H.; ARMENTA, A. G. Characterization of the Microporous Structure of Activated Carbons through Different Approaches. **Industrial & Engineering Chemistry** 38 (1999) 1396.

DI BERNARDO, L. Métodos e técnicas de tratamento de água - 2 V. ABES, 1566 p. 2 Ed, 2005.

DIWANIYAN, S.; SHARMA, K. K.; KUHAD, R. C. Laccase from an alkalitolerant basidiomycetes *Crinipellis* sp. RCK-1: Production optimization by response surface methodology. **Journal of Basic Microbiology** 52(4) (2012) 397-407.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L.G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L.A.A. Remoção dos corantes Azul Brillhante, Amarelo Crepúsculo e Amarelo Tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: Estudos de equilíbrio e termodinâmico. **Química Nova** 34 (2011) 1193-1199.

ERDEM, M; YUKSEL, E; TAY, T; ÇIMEN, Y; TURK, H.; Synthesis of novel methacrylate based adsorbents and their sorptive properties towards *p*-nitrophenol from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science** 333 (2009) 40-48.

FERNANDES, R. Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. Dissertação de Mestrado.

FIGUEIREDO, L. M. J.; PEREIRA, R. F. M.; FREITAS, M. M.; ÒRFÃO, M. J. J. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon** 37 (1999) 1379-1389.

FOO, K.Y.; HAMEED B.H. Utilization of oil palm biodiesel solid residue as renewable sources for preparation of granular activated carbon by microwave induced KOH activation **Bioresource Technology** 130 (2013) 696–702.

GALDAMEZ, E. V. C. Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de São Paulo, p.23, São Carlos, 2002.

GAO, N.; LI, A.; QUANA, C.; DUB, L.; DUAN, Y. TG–FTIR and Py–GC/MS analysis on pyrolysis and combustion of pine sawdust. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 100 (2013) 26–32.

GAO, Z. P.; YU, Z. F.; YUE, T. L.; QUEK, S. Y. Adsorption isotherm, thermodynamics and kinetics studies of polyphenols separation from kiwifruit juice using adsorbent resin. **Journal of Food Engineering** 116 (2013) 195–201.

GHAEDI, M.; SADEGHIAN, B.; PEBDANI, A. A.; SAHRAEI, R.; DANESHFAR, A.; DURAN, C. Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon. **Chemical Engineering Journal** 187 (2012) 133– 141.

GHASEMI, J.; ASADPOUR, S. Thermodynamics' study of the adsorption process of methylene blue on activated carbon at different ionic strengths. **The Journal of Chemical Thermodynamics** 39 (2007) 967–971.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. London: Academic, 1982.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corante Têxteis. **Química Nova** (2000) 23(1).

GUNDOGDU, A.; DURAN, C.; SENTURK, H. B.; SOYLAK, M.; IMAMOGLU, M.; ONAL, Y. Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 104 (2013) 249–259.

GUO, J.; LUA, A.C. "Experimental and kinetic studies on pore development during CO₂ activation of oil-palm-shell char". **Journal of Porous Materials** 8(2) (2001) 149-157.

GÜRSES, A.; DOCGAR, C.; KARACA, S.; AÇIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R. Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. seeds and its adsorption characteristics for dye. **Journal of Hazardous Materials** 131 (2005) 254-259.

HAMEED BH, DIN ATM, AHMAD AL. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**. 2007;141:819–825.

HESAS, R.H.; ARAMI-NIYA, A.; WAN DAUD, W.M.A.; SAHU J.N. Preparation of granular activated carbon from oil palm shell by microwave-induced chemical activation: Optimisation using surface response methodology. **Chemical Engineering Research and Design** 91 (2013) 2447–2456.

HJAILA, K.; BACCAR, R.; SARRÀ, M.; GASOL, C.M.; BLÁNQUEZ, P. Environmental impact associated with activated carbon preparation from olive-waste cake via life cycle assessment. **Journal of Environmental Management** 130 (2013) 242-247.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal** 70 (1998) 115-124.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *Cerâmica*, São Paulo, v. 26, n. 121, p. 17-24, jan. 1980.

IUPAC (INTERNATIONAL UNION PURE APPLIED CHEMISTRY). Handbook of chemistry and physics. Oxford: Pergamum, v. 54, p. 2201. 1982.

JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F.; BRUBAKER, N.; FEL, Y. Q.; KIMBER, G.; MATHENY, M.; BURCHELL, T. Carbon Fiber Composite Molecular Sieves for Gas Separation. **MRS Proceedings**, 344 (1994) 77.

JIMENEZ-CORDERO, D.; HERAS, F.; ALONSO-MORALES, N.; GILARRANZ, M. A.; RODRÍGUEZ J. J. Preparation of granular activated carbons from grape seeds by cycles of liquid phase oxidation and thermal desorption. **Fuel Processing Technology** 118 (2014) 148–155.

JIN, Y.; WU, Y.; CAO, J.; WU, Y. Optimizing decolorization of Methylene Blue and Methyl Orange dye by pulsed discharged plasma in water using response surface methodology. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers** 45 (2014) 589-595.

JUNG, W. M.; AHN, H.K.; LEE, Y.; KIM, P.K.; RHEE, S.J.; PARK, T. J.; PAENG, J. K. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC), **Microchemical Journal** 70 (2001) 123-131.

KAOUAH, F.; BOUMAZA, S.; BERRAMA T.; TRARI M.; BENDJAMA Z. Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H₃PO₄ for the removal of Basic Red 46. **Journal of Cleaner Production** 54 (2013) 296-306.

KHALED, A.; EL NEMR, A.; EL-SIKAILY, A.; ABDELWAHAB, O. Removal of direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, 165 (2009) 100-110.

KARGER, J.; RUTHVEN, D. M. On the comparison between macroscopic and n.m.r. measurements of intracrystalline diffusion in zeolites **Butterworth Publishers ZEOLITES** Vol 9, July, 1989.

KENNEDY, L. J.; VIJAYA, J.J.; SEKARAN, G.; KAYALVIZHI, K. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of *m*-cresol onto micro- and mesoporous carbon. **Journal of Hazardous Materials** 149 (2007) 134–143.

KIM, S.H.; CHO, S.Y.; KIM, T.Y. Adsorption and mass transfer characteristics of metsulfuron-methyl on activated carbon. **Korean Journal of Chemical Engineering** 19 (2002) 61.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JUNIOR, A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** 3 (1999) 51-57.

KONG, J.; YUE, Q.; HUANG, L.; GAO, Y.; SUN, Y.; GAO, B.; LI, Q.; WANG, Y. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation. **Chemical Engineering Journal** 221 (2013) 62–71.

KONICKI, W.; PELECH, I.; MIJOWSKA, E.; JASINSKA, I. Adsorption of anionic dye Direct Red 23 onto magnetic multi-walled carbon nanotubes-Fe₃C nanocomposite: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal** 210 (2012) 87–95.

KOOCHEKI, A.; TAHERIAN, A.R.; RAZAVI, S.B.A. Response surface methodology for optimization of extraction yield, viscosity, hue and emulsion stability of mucilage extracted from *Lepidium perfoliatum* seeds. **Food Hydrocolloids** 23(8) (2009) 2369-79.

KOSMULSKI, M. Chemical Properties of Material Surfaces New York, United States , Marcel Dekker, 2001.

KUNDU, S.; GUPTA, A.K. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. **Chemical Engineering Journal** 122 (2006) 93–106.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova** 25 (2002) 78-82.

KUSHWAHA, S.; SREELATHA, G.; PADMAJA, P. Physical and chemical modified forms of palm shell: preparation, characterization and preliminary assessment as adsorbents. **Journal of Porous Materials** 20 (2013) 21–36.

KYZAS G. Z.; LAZARIDIS, N. K.; DELIYANNI, E. A. Oxidation time effect of activated carbons for drug adsorption. **Chemical Engineering Journal** 234 (2013) 491–499.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar, Vetensk. Handl.** 24 (4) (1898) 1–39.

LEGROURI, K.; KHOUYA, E.; EZZINE, M.; HANNACHE, H.; DENOYEL, R.; PALLIER, R.; NASLAIN, R. Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid. **Journal of Hazardous Materials** 118 (2005) 259-263.

LI, Q.; YUE, Q. Y.; SU, Y.; GAO, B. Y.; SUN, H. J. Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite. **Chemical Engineering Journal** 158 (2010a) 489–497.

LI, Y.; DU, Q.; WANG, X.; ZHANG, P.; WANG, D.; WANG, Z.; XIA, Y. Removal of lead from aqueous solution by activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* by zinc chloride activation. **Journal of Hazardous Materials** 183 (2010b) 583–589.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH na insight into the chemical activation mechanism. **Carbon** 41 (2003) 267-275.

LIU, S.; HUANG, Z.; WANG, R. A carbon foam with a bimodal micro–mesoporous structure prepared from larch sawdust for the gas-phase toluene adsorption. **Materials Research Bulletin** 48 (2013) 2437–2441.

LIU, W.; YIN, P.; LIU, X.; DONG, X.; ZHANG, J.; XU, Q. Thermodynamics, kinetics, and isotherms studies for gold(III) adsorption using silica functionalized by diethylenetriaminemethylenephosphonic acid. **Chemical Engineering Research and Design** 91 (2013) 2748–2758.

LOREDO-CANCINO, M.; SOTO-REGALADO, E.; CERINO-CÓRDOVA, F. J.; GARCÍA-REYES, R. B.; GARCÍA-LEÓN, A. M.; GARZA-GONZÁLEZ, M. T. Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization. **Journal of Environmental Management** 125 (2013) 117-125.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH. **Carbon** 39 (2001) 741-749.

LUNA, M.D.G.; FLORES, E.D.; GENUINO, D.A.D.; FUTALAN, C.M.; WAN, M.W. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls—Optimization, isotherm and kinetic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers** 44 (2013) 646–653.

MA, J.; ZHANG, J.; LI, D. Removal of methylene blue by lava adsorption and catalysis oxidation. **Environmental Technology** 31 (2010) 267.

MAK, S. Y.; CHEN, D. H. Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles. **Dyes and pigments** 61 (2004) 93-98.

MALIK, D. J.; STRELKO J. R. V.; STREAT, M.; PUZIY, A. M. Characterization of novel modified active carbons and marine algal biomass for the selective adsorption of lead. **Water Research**. 36 (2002) 1527–1538.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses **Dyes and Pigments** 69 (2006) 210-223..

MANE, V.S.; MALL, I.D.; SRIVASTAVA, V.C. Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution. **Dyes and Pigments** 73 (2007) 269–278.

McKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater. **Florida: CRC Press**, 1996.

MISHRA, G.; TRIPATHY, M.A.; Critical review of the treatments for decolourization of textile effluent, **Colourage** (1993) 35-38.

MOHANTY, K.; DAS, D.; BISWAS, M.N. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation. **Chemical Engineering Journal** 115 (2005) 121–131.

MOLINA-SÁBIO, M.; RODRIGUES-REINOSO, F.; CATURLA, F.; SELLÉS, M.J. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. **Carbon** 33 (1995) 1105-1113.

MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of experiments. **John Wiley and Sons, Inc.** 5th ed. New York (2001).

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon** 42 (2004) 83-94.

MUÑOZ, Y.; ARRIAGADA, R.; SOTO-GARRIDO, G.; GARCÍA, R. Phosphoric and boric

acid activation of pine sawdust. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology** 78 (2003) 1252-1258.

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Avaliação de diferentes tipos de carvão ativo na desintoxificação de hidrolisado de palha de arroz para produção de xilitol. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos** 24 (2004) 94-100.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. Response surface methodology process and product optimization using design experiments. John Wiley and Sons, Inc. Canada (1995).

NADERI, M. Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET). **Progress in Filtration and Separation** Academic Press (2015), Pages 585–608.

NAMANE, A. Determination of the Adsorption Capacity of Activated Carbon made from Coffee Grounds by Chemical Activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . **Journal of Hazardous Materials** 119 (2005) 189-194.

NASRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAZ, J. Production of Micro and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge. **Carbon** 38 (2000) 1905-1915.

NEWCOMBE, G.; HAYES, R.; DRIKAS, M. Granular activated carbon: Importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics. **Colloids and Surfaces** 78 (1993) 65.

NOORIMOTLAGH, Z.; SOLTANI, R.D.C.; KHATAEE, A.R.; SHAHRIYAR, S.; NOURMORADI H. Adsorption of a textile dye in aqueous phase using mesoporous activated carbon prepared from Iranian milk vetch. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers** (Article in press).

OLGUN, A.; ATAR, N.; Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste. **Journal of Hazardous Materials**, 161, (2009), 148-156.

OLIVARES-MARÍN, M.; FERNANDEZ-GONZÁLES, C.; MACÍAS-GARCÍA, A.; GÓMEZ-SERRANO, V. Preparation of activated carbon from cherry Stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonization with H_2SO_4 . **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 94 (2012) 131-137.

OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E.; GUIMARAES, I. R.; VALLONE, A.; PEREIRA, M.; MESQUITA, J. P.; SAPAG, K.; Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing $FeCl_3$ and $ZnCl_2$ as activating agents. **Journal of Hazardous Materials** 165 (2009) 87-94.

OLIVEIRA, R.; OLIVEIRA, V.; ARACAVAL, K.K.; RODRIGUES, C.E.C. Effects of the extraction conditions on the yield and composition of rice bran oil extracted with ethanol—A response surface approach. **Food and Bioproducts Processing** 90(1) (2012) 22-31.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions Onto Acid-Activated Bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science** 276 (2004) 39-46.

PEARCE, C. I.; LLOYD, J. R.; GUTHRIE, J. T. The removal of colour from textile

wastewater using whole bacterial cells: a review. **Dyes and Pigments** 58 (2003) 179-183.

POLLARD, S. J. T.; FOWLER, G. D.; SOLLARS, C. J.; PERRY, R. Low-cost Adsorbents for Waste and Wastewater Treatment: a review. **Science Total Environmental** 116 (1992) 31-52.

POLITI, D.; SIDIRAS, D. Wastewater treatment for dyes and heavy metals using modified pine sawdust as adsorbent. **Procedia Engineering** 42 (2012) 1969 – 1982.

PUENTE, G.; MENÉNDEZ, J. A. On the distribution of oxygen-containing surface groups in carbons and their influence on the preparation of carbon-supported molybdenum catalysts. **Solid State Ionics** 112 (1998) 103–111.

RODRIGUES-REINOSO, F.; SÀBIO-MOLINA, M. Textural and chemical characterization of carbons microporous. **Advances in colloid and interface Science** 76-77 (1998) 271-294.

SAHIN, O.; SAKA, C. Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H₂O–CO₂ in two-step pretreatment. **Bioresource Technology** 136 (2013) 163–168.

SALIMA, A.; BENAOUA, B.; NOUREDDINE, B.; DUCLAUX L. Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents. **Water Research** 47 (2013) 3375–3388.

SALMAN, J.M. Optimization of preparation conditions for activated carbon from palm oil fronds using response surface methodology on removal of pesticides from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry** 7 (2014) 101-108.

SANTHY, K. SELVAPATHY, P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. **Bioresource Technology** 97 (2006) 1329–1336.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and Equilibrium Adsorption Study of Lead (II) Onto Activated Carbon Prepared from Coconut Shell. **Colloid and Interface Science** 279 (2004) 307-313.

SERPA, P. N.; VITAL, B. R. Propriedades da madeira de *Pinus elliottii*. **Revista da Madeira**, Caxias do Sul, n.86, 2004.

SHOJAEIMEHR, T.; RAHIMPOUR, F.; ALI KHADIVI, M.; SADEGHI, M. A modeling study by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) on Cu²⁺ adsorption optimization using light expanded clay aggregate (LECA). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 20 (2014) 870–880.

SIDIRAS, D.; BATZIAS, F.; SCHROEDER, E.; RANJAN, R.; TSAPATSI, M. Dye adsorption on autohydrolyzed pine sawdust in batch and fixed-bed systems. **Chemical Engineering Journal** 171 (2011) 883– 896.

SILVA, L. S.; LIMA, C. B. L.; SILVA, F. C.; MATOS, J. M. E.; SANTOS, M. R. M. C.; SANTOS JUNIOR, L. S. S.; SOUSA, K. S.; SILVA FILHO, E. C. Dye anionic sorption in aqueous solution onto a cellulose surface chemically modified with aminoethanethiol. **Chemical Engineering Journal** 218 (2013) 89-98.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH (Fundamentos de Química Analítica), Ed. Thomson, Rio de Janeiro, 2006.

SONG, X.; LIU, H.; CHENG, L.; QU, Y. Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption. **Desalination** 255 (2010) 78-83.

SOUZA, K. V.; ZAMORA, P.G.P.; ZAWADZKI, S. F. Esferas de quitosana/Fe na degradação do corante Azul QR-19 por processos foto-Fenton utilizando luz artificial ou solar. **Polímeros** 20 (2010) 210-214.

SUN, Y.; YUE, Q.; GAO, B.; WANG, Y.; GAO, Y.; LI, Q. Preparation of highly developed mesoporous activated carbon by $H_4P_2O_7$ activation and its adsorption behavior for oxytetracycline. **Powder Technology** 249 (2013) 54–62.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering **Elsevier Applied Science** 278 1990.

TAN, I.A.W.; HAMEED, B.H.; AHMAD, A.L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal** 127 (2007) 111–119.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology. **Chemical Engineering Journal** 137 (2008) 462–470.

TCHOMGUI-KAMGA, E.; ALONZO, V.; NANSEU-NJIKI, C. P.; AUDEBRAND, N.; NGAMENI, E.; DARCHEN, A. Preparation and characterization of charcoals that contain dispersed aluminum oxide as adsorbents for removal of fluoride from drinking water. **Carbon** 48, (2010), 333-343.

TEMLEITNER, L.; PUSZTAI, L.; RUBIO-ARROYO, M. F.; AGUILAR-LÓPEZ, S.; KLIMOVA, T.; PIZIO, O. Microscopic and mesoscopic structural features of an activated carbon sample, prepared from sorghum via activation by phosphoric acid. **Materials Research Bulletin** 47 (2012) 4409-4413.

TENG, H.; YEH, T.S.; HSU, L.H. Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. **Carbon** 36 (1998) 1387-1395.

TIMUR, S.; KANTARLI, I. C.; ONENC, S.; YANIK, J. Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 89 (2010) 129-136.

TIRYAKI, B.; YAGMUR, E.; BANFORD, A.; AKTAS, Z. Comparison of activated carbon produced from natural biomass and equivalent chemical compositions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 105 (2014) 276–283.

TSENG, R. L.; WU, F. C. Inferring the favorable adsorption level and the concurrent multi-stage process with the Freundlich constant. **Journal of Hazardous Materials** 155 (2008) 277–287.

WANDER, P. R. Utilização de resíduo de madeira e lenha como alternativas de energia renováveis para o desenvolvimento sustentável da região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul. 2001.140p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

WANGA, X.; SUN, R.; WANG, C. pH dependence and thermodynamics of Hg(II) adsorption onto chitosan-poly (vinyl alcohol) hydrogel adsorbent. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects** 441 (2014) 51–58.

WANG, R.; AMANO, Y.; MACHIDA, M. Surface properties and water vapor adsorption–desorption characteristics of bamboo-based activated carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 104 (2013) 667–674.

WIELAGE, B.; LAMPKE, T.; MARX, G.; NESTLER, K.; STARKE, D. Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene. **Thermochimica Acta** 337 (1999) 169-177.

YANG, J.; YU, M.; QIU, T. Adsorption thermodynamics and kinetics of Cr(VI) on KIP210 resin. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 20 (2014) 480–486.

YOUSEF, I. R.; EL-ESWED, B.; AL-MUHTASEB, H. A. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Journal** 171 (2011) 1143–1149.

YOUSSEF, A. M.; EL-NABARAWY T.H.; SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium (II) ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects** 235 (2004) 153.

YUSO, A. M.; RUBIO, B.; IZQUIERDO, M. T. Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons. **Fuel Processing Technology** 119 (2014) 74–80.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte de corantes. **Ciência Hoje** 9, 174, pp. 61-64. 2001.