



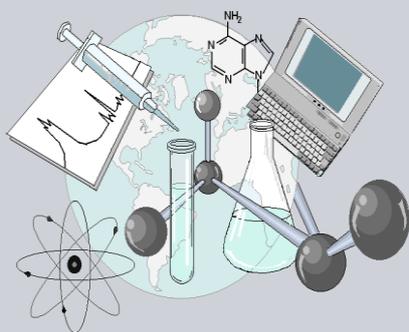
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Preparação de carvão ativado com $ZnCl_2$ assistido por micro-ondas a partir do endocarpo de noz de macadâmia (*Macadâmia integrifolia*): otimização das condições de preparo usando a metodologia de superfície de resposta (MSR) e sua aplicação na adsorção de corante



**Centro de
Ciências Exatas**

Dissertação apresentada por **Oswaldo Pezoti Junior** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química

MARINGÁ, 2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

OSVALDO PEZOTI JUNIOR

**PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COM $ZnCl_2$ ASSISTIDO POR
MICRO-ONDAS A PARTIR DO ENDOCARPO DE NOZ DE MACADÂMIA
(MACADAMIA INTEGRIFOLIA): OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE
PREPARO USANDO A METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA
(MSR) E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTE**

Maringá
2013

OSVALDO PEZOTI JUNIOR

PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COM $ZnCl_2$ ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS A PARTIR DO ENDOCARPO DE NOZ DE MACADÂMIA (MACADAMIA INTEGRIFOLIA): OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PREPARO USANDO A METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR) E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Vítor de Cinque Almeida (DQI-UEM).

Maringá
2013



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentada por **Oswaldo Pezoti Junior**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 22 de fevereiro de 2013.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Edvani Curti Muniz
Presidente - DQI/UEM

Prof. Dr. Marcos Hiroiuchi Kunita
Membro - DQI/UEM

Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley
Membro - UEL

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

P521p Pezoti Junior, Osvaldo
Preparação de carvão ativado com ZnCl₂ assistido por micro-ondas a partir do endocarpo de noz de macadâmia (*Macadâmia integrifolia*): otimização das condições de preparo usando a metodologia de superfície de resposta (MSR) e sua aplicação na adsorção de corante / Osvaldo Pezoti Junior. -- Maringá, 2013.
69 f. : il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

1. Carvão ativado - Casca - Macadâmia - Micro-ondas - Otimização. 2. Carvão ativado - Casca - Macadâmia - Adsorção - Azul de metileno. I. Almeida, Vitor de Cinque, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Química Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Dedico este trabalho à Maria Rosa minha mãe,
ao Osvaldo meu pai, à Andressa minha irmã
e à Patrícia minha namorada.

AGRADECIMENTOS

À DEUS pela minha existência e por tudo que sou.

Aos meus familiares e minha namorada pelo amor, carinho e incentivo dado aos meus ideais.

Ao professor Dr. Vitor de Cinque Almeida pela orientação, incentivo, apoio e a parceria realizada durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus amigos e companheiros do laboratório de pesquisa pela parceria e convivência.

À Universidade Estadual de Maringá, ao programa de pós-graduação em Química, aos professores e funcionários.

À CAPES pelo suporte financeiro.

**“A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original”**

-Albert Einstein-

RESUMO

A preparação de carvões ativados (CAs) a partir de fontes renováveis, como resíduos agroindustriais e novas metodologias de preparação têm atraído grande interesse da comunidade científica devido a sua viabilidade econômica. Neste trabalho foi proposto a utilização do endocarpo de noz de macadâmia (*Macadamia integrifolia*) como precursor para a produção de CA através da ativação química via radiação de micro-ondas. Os CAs foram preparados a partir de uma metodologia de duas etapas, carbonização seguida da ativação via micro-ondas, usando ZnCl_2 como agente ativante. A otimização dos fatores, razão de impregnação ZnCl_2 :carvão (m:m), tempo de ativação (min) e potência do micro-ondas (W) na preparação dos CAs foi realizada, aplicando-se a metodologia de superfície de resposta (MSR) com o auxílio do planejamento composto central rodável (CCR). Os resultados obtidos mostraram que as condições ótimas para a produção do CA foram: razão de impregnação 3:1 de ZnCl_2 :carvão (m:m), tempo de ativação de 20 minutos e potência de ativação de 720 W. O CA obtido nas condições ótimas (CA_{op}) foi caracterizado através das técnicas de FT-IR, MEV, RMN¹³C, método de Boehm, pH_{drift} e área superficial BET. A superfície do CA_{op} foi constituída principalmente por grupos carboxílicos ($0,657 \text{ mmol g}^{-1}$), apresentando pH_{drift} de 6,0 e área superficial de $598 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Foram realizados estudos de adsorção com o corante azul de metileno (AM), onde o modelo cinético de pseudo segunda ordem e o modelo de isoterma de Redlich-Peterson foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais. O CA_{op} apresentou capacidade máxima de adsorção em monocamada (Q_m) de $194,7 \text{ mg g}^{-1}$ para o corante AM.

Palavras chaves: Carvão ativado, Micro-ondas, Otimização, Macadâmia, Adsorção.

ABSTRACT

The preparation of activated carbons (ACs) from renewable sources such as agro-industrial wastes, and new methods of preparation have attracted great interest from the scientific community due to economic viability. In this work the use of macadamia nutshell (*Macadamia integrifolia*) as a precursor for the production of AC through chemical activation by microwave radiation was proposed. The ACs were prepared by a two-step methodology, carbonization followed by activation via microwave heating, using ZnCl_2 as activating agent. The optimization of factors, impregnation ratio of ZnCl_2 :char (w:w), activation time (min) and microwave power (W) in the preparation of ACs was performed by applying the response surface methodology (RSM) with the assistance of the central composite rotatable design (CCRD). The results showed that the optimal conditions for production of AC were: impregnation ratio of 3:1 of ZnCl_2 :char (w:w), activation time of 20 minutes and activation power of 720 W. The AC obtained in optimum conditions (AC_{op}) was characterized by the techniques of FT-IR, SEM, ^{13}C NMR, Boehm method, pH_{drift} and BET surface area. The surface of AC_{op} was consisted mainly of carboxylic groups ($0.657 \text{ mmol g}^{-1}$), presenting pH_{drift} of 6.0, and surface area of $598 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Adsorption studies with methylene blue dye (MB) were carried out. The kinetic model of pseudo second order and the isotherm model of Redlich-Peterson were best fitted to the experimental data. The AC_{op} showed maximum monolayer adsorption capacity (Q_m) of 194.7 mg g^{-1} for MB dye.

Keywords: Activated Carbon, Microwave, Optimization, Macadamia, Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.....	8
Figura 2. Classes de isothermas.	13
Figura 3. Foto ilustrativa da noz de macadâmia com casca.	18
Figura 4. Espectro eletromagnético.....	20
Figura 5. Princípio da ação das micro-ondas (rotação dipolo).....	21
Figura 6. Estrutura molecular do corante azul de metileno.....	24
Figura 7. Possíveis mecanismos presentes na adsorção de azul de metileno na superfície de um carvão ativado.....	25
Figura 8. Foto ilustrativa do reator horizontal de aço inoxidável.....	29
Figura 9. Sistema de ativação via micro-ondas.....	30
Figura 10. Gráfico dos resíduos vs ordem dos experimentos.....	41
Figura 11. Gráfico dos valores valores preditos vs valores experimentais	41
Figura 12. Representação tridimensional das superfícies de resposta em função da: razão de impregnação e tempo (a), impregnação e potência (b) e tempo e potência (c).42	
Figura 13. Análise FT-IR para o CA _{op} e o precursor <i>in natura</i>	44
Figura 14. Imagens MEV para o precursor (a), CB (b) e CA _{op} (c).	45
Figura 15. Análise RMN ¹³ C do precursor <i>in natura</i> (a) e do CA _{op} (b).....	46
Figura 16. Curvas de TG do endocarpo de noz de macadâmia <i>in natura</i> e do CA _{op} ... 48	
Figura 17. Isothermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K, obtidas para o CA _{op}	49
Figura 18. Distribuição de tamanho de poros do CA _{op}	50
Figura 19. Curva de pH _{drift} para o CA _{op}	52

Figura 20. Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Avrami, para as concentrações iniciais de AM de 300 mg L^{-1} (a), 400 mg L^{-1} (b) e 500 mg L^{-1} (c). 53

Figura 21. Ajustes não lineares das isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson (a) e fator de separação de Langmuir (b). 55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise centesimal do precursor	36
Tabela 2. Variáveis reais com seus respectivos valores codificados.....	37
Tabela 3. Matriz do planejamento fatorial com as variáveis reais e codificadas juntamente com as respostas experimentais obtidas.....	37
Tabela 4. Análise de variância (<i>ANOVA</i>) dos fatores x_1 , x_2 e x_3	39
Tabela 5. Análise de variância do modelo de regressão quadrática.	40
Tabela 6. Condições ótimas sugeridas pelo software Design Expert® e comparação entre os valores preditos pelo modelo e valor experimental.	43
Tabela 7. Características texturais do CA_{op}	49
Tabela 8. Valores obtidos a partir do método de Boehm ($mmol\ g^{-1}$) para o CA_{op}	51
Tabela 9. Parâmetros e coeficientes de correlação obtidos para os ajustes não lineares dos modelos cinéticos estudados.	54
Tabela 10. Parâmetros, coeficientes de correlação e coeficiente de variação para os três modelos ajustados.....	55
Tabela 11. Comparação da capacidade de adsorção do CA_{op} em relação à alguns CAs descritos na literatura.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

AM	Azul de metileno
ANOVA	Análise de variância
CA	Carvão ativado
CA _{op}	Carvão ativado obtido nas condições ótimas
CB	Precursor carbonizado
CCR	Composto central rodável
FT-IR	Infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Micro-ondas
MSR	Metodologia de superfície de reposta
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear do carbono 13
S _{BET}	Área superficial BET
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Carvão ativado.....	5
2.1.1. Propriedades físicas e químicas dos carvões ativados.....	7
2.2. Adsorção	9
2.3. Cinética de adsorção.....	10
2.3.1. Modelo cinético de pseudo primeira ordem	11
2.3.2. Modelo cinético de pseudo segunda ordem	11
2.3.3. Modelo cinético de Avrami.....	12
2.4. Isotermas de Adsorção	12
2.4.1. Isoterma de Langmuir	14
2.4.2. Isoterma de Freundlich.....	15
2.4.3. Isoterma de Redlich-Peterson.....	16
2.4.4. Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET)	16
2.5. Precursores de carvão ativado	17
2.5.1. Macadâmia	18
2.6. A radiação de micro-ondas (MO).....	19
2.7. Metodologia de superfície de resposta.....	22
2.8. Corante azul de metileno (AM).....	24
2.8.1. Mecanismos de adsorção de azul de metileno em carvões ativados	25
3. OBJETIVOS	27
3.1. Objetivo geral.....	27
3.2. Objetivos específicos.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1. Precursor e análise elementar	28
4.2. Processo de carbonização.....	29
4.3. Processo de ativação.....	30
4.4. Planejamento experimental para a metodologia de superfície de resposta	31
4.5. Caracterização do carvão ativado produzido nas condições ótimas (CA_{op}).....	32
4.5.1. Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	32
4.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	32

4.5.3.	RMN ¹³ C.....	32
4.5.4.	TGA.....	33
4.5.5.	Área superficial	33
4.5.6.	Características químicas do CA _{op}	33
4.5.7.	pH _{drift}	34
4.6.	Estudos de adsorção	34
4.6.1.	Cinética de adsorção.....	34
4.6.2.	Isotermas de adsorção	35
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1.	Análise centesimal do precursor.....	36
5.2.	Experimentos da metodologia de superfície de resposta (MSR).....	36
5.2.1.	Avaliação do modelo.....	38
5.2.2.	Análise de variância do modelo	40
5.2.3.	Análise da influência dos fatores sobre a resposta	41
5.2.4.	Otimização das condições de preparação de CA.....	43
5.3.	Caracterização do carvão ativado produzido nas condições ótimas (CA _{op}).....	44
5.3.1.	Análise FT-IR.....	44
5.3.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
5.3.3.	Ressonância magnética nuclear ¹³ C (RMN ¹³ C) do precursor e do CA _{op}	46
5.3.4.	Análise termogravimétrica do precursor (TGA)	47
5.3.5.	Área superficial	48
5.3.6.	Método de Boehm e pH _{drift}	51
5.4.	Estudos de adsorção	52
5.4.1.	Cinética de adsorção.....	52
5.4.2.	Isotermas de adsorção	55
6.	CONCLUSÃO	58
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

1. INTRODUÇÃO

O carvão ativado (CA) tem sua aplicação datada de 2000 a.C., quando os egípcios já o utilizavam na purificação de água. Posteriormente, a maior utilidade do CA foi na I Guerra Mundial, onde era produzido na forma granular para ser usado em máscaras de gás. Após a década de cinquenta foi desenvolvida a manufatura de carvão ativado em pó e suas principais aplicações eram na purificação de água e no controle da emissão de poluentes (Schettino, 2004).

O CA corresponde a um material carbonoso que passou por um processo térmico para aumentar sua porosidade interna. A importância dos CAs é devida as suas propriedades adsorptivas, sendo que sua característica física mais significativa corresponde a área superficial, que é desenvolvida principalmente durante o processo de ativação. Basicamente, quase todos os materiais que possuem uma alta quantidade de carbono podem ser ativados (Claudino e Minozzo, 2000).

Dentre as tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes, a adsorção utilizando CAs tem mostrado ser um dos métodos mais eficaz e viável economicamente. Entretanto, os CAs comercialmente disponíveis são considerados relativamente caros, o que tem motivado inúmeras pesquisas com o propósito de se obter novos CAs a partir de precursores de fontes renováveis, provenientes principalmente de resíduos agrícolas (Berrios et al., 2012). Neste sentido vários pesquisadores propuseram a produção de CAs a partir de diversos precursores, tais como: cascas de mamona (Xin-hui et al., 2011a), cascas de coco (Cazetta et al., 2011), vagens de flamboyant (Vargas et al., 2010), bagaço de laranja (Foo e Hameed., 2011), talos de algodão (Ozdemir et al., 2011), cascas de amendoin (Zhong et al., 2012), casca de mangostão (Chen et al., 2011), caroço de azeitona (Berrios et al., 2012), dentre outros.

A macadâmnia é uma árvore de origem australiana que encontrou na América do Sul boas condições de aclimatação na vasta área que vai desde o sul da Bahia, no Brasil, até o Uruguai. A partir dos anos 80, o cultivo da macadâmnia tomou grande impulso, devido a sua valorização no mercado internacional. Os negócios que giram em torno da produção e da comercialização da noz de macadâmnia movimentam milhões de dólares ao ano, tratando-se atualmente de uma das culturas mais rentáveis existentes. Apesar da maior parte da produção brasileira ainda ser destinada ao mercado interno, o Brasil pode estar caminhando para tornar-se o maior produtor e exportador de macadâmnia do mundo. Atualmente há grandes plantações de macadâmnia instaladas nos estados de São Paulo, Minas Gerais, Espírito Santo e Bahia (www.portalsaofrancisco.com). As indústrias que comercializam este tipo de castanha geram uma grande quantidade de resíduos provenientes principalmente do endocarpo da noz. De acordo com a literatura pertinente, poucos trabalhos têm relatado o uso deste resíduo como precursor de CAs, (Ahmadpour e Do, 1997; Conesa et al., 2000; Whang et al., 2002). Estes trabalhos, por sua vez, descrevem a preparação de CAs através da ativação química com KOH e ZnCl₂, ativação via gaseificação com oxigênio em água quente e ativação física com CO₂, respectivamente.

A preparação de CAs pode ser realizada em duas etapas; carbonização e ativação. Na etapa de carbonização o precursor é pirolisado sob atmosfera inerte a uma temperatura moderada para que ocorra a liberação dos materiais voláteis e gases leves presentes no precursor (Foo e Hameed., 2011). Deste modo, o material resultante é composto principalmente de carbono, a qual favorece a etapa subsequente de ativação (Silva e Brito, 1990). Na etapa de ativação, o material previamente carbonizado (CB) é submetido a reações secundárias para que se obtenha um aumento na área superficial do mesmo. Neste processo deseja-se controlar algumas características do material como:

distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície e resistência mecânica. A configuração destas características pode ser escolhida de acordo com a aplicação desejada. O processo de ativação pode ser realizado a partir de ativação física ou ativação química (Soares, 2001). Em comparação com a ativação física, a ativação química apresenta duas vantagens importantes: menor temperatura de ativação e maior rendimento (Sahu et al., 2010).

Com o desenvolvimento de novas tecnologias, a ativação de carvão via micro-ondas tem chamado recentemente a atenção da comunidade científica. Atualmente vários trabalhos têm relatado o uso da ativação via micro-ondas como uma alternativa para a ativação convencional, a qual usa o aquecimento em forno mufla (Yang et al., 2010; Wang et al., 2011; Huang et al., 2011; Foo e Hameed, 2012; Chen e Hashisho, 2012; Zhong et al., 2012). A ativação via micro-ondas possui algumas vantagens em comparação ao método convencional, tais como: menor tempo de ativação, aquecimento interior uniforme, alta taxa de aquecimento, aquecimento seletivo, maior controle do processo de aquecimento, nenhum contato direto entre a fonte de aquecimento e materiais aquecidos, redução do tamanho do equipamento e dos resíduos (Xin-hui et al., 2011).

Além dos estudos de novos precursores e métodos de ativação para obtenção de CAs, há um interesse crescente de se estudar a otimização das condições de preparação dos mesmos. Em estudos envolvendo ativação via micro-ondas os parâmetros mais estudados na preparação de CAs são: tempo de ativação, razão de impregnação (agente químico: carvão) e potência de radiação. Neste sentido, técnicas de análises estatísticas multivariadas surgem como uma importante ferramenta na otimização destes parâmetros. Uma das técnicas multivariadas mais utilizadas em análises de otimização é a metodologia de superfície de resposta (MSR). Este método consiste de diversas

técnicas matemáticas e estatísticas baseado no ajuste de uma equação polinomial e modelos simétricos aos dados experimentais, para descrever o comportamento das variáveis independentes (Vargas et al., 2010). Deste modo, é possível definir quais são os parâmetros mais importantes na produção de um determinado CA.

Devido a sua alta capacidade de adsorção os CAs têm sido utilizados em uma ampla gama de processos, onde basicamente deseja-se remover determinadas substâncias, como corantes de fluídos, através do fenômeno da adsorção (Loureiro, 2012). O azul de metileno (AM) é um dos corantes mais comumente utilizados para a coloração de lã, seda e algodão, podendo apresentar efeitos nocivos à saúde humana. Adicionalmente, este corante tem sido constantemente estudado por causa da sua forte adsorção sobre sólidos porosos, sendo deste modo, um composto modelo para a remoção de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas (Yang e Qiu, 2010).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é definido como sendo um material carbono poroso que apresenta uma forma micro cristalina que sofreu um processo para aumentar a sua área superficial interna. Após ser ativado, o CA apresenta uma porosidade interna que é comparável a uma rede de túneis que se dividem em canais menores e assim sucessivamente (Claudino e Minozzo, 2000).

Os CAs podem ser produzidos a partir de duas etapas: carbonização e ativação. A etapa de carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em uma atmosfera inerte a uma temperatura superior a 200°C. Nesta etapa ocorre a remoção de componentes voláteis presentes no precursor, assim como gases considerados leves, tais como: CO, CO₂, H₂ e CH₄. Deste modo, é possível produzir um material composto basicamente do elemento químico carbono, que possui uma estrutura porosa primária a qual favorece a etapa de ativação (Silva e Brito, 1990). Alguns parâmetros envolvidos no procedimento de preparação são importantes na determinação do rendimento e qualidade do material carbonizado, tais como: taxa de aquecimento, temperatura final, fluxo de gás de arraste e natureza da matéria prima (Claudino, 2003).

A etapa de ativação consiste em submeter o material previamente carbonizado a reações secundárias, promovendo assim um aumento da sua área superficial específica. Neste processo, alguns parâmetros do material podem ser controlados, como; a distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície e a resistência mecânica, sendo que, tais propriedades devem ser escolhidas de acordo com a aplicação desejada (Soares, 2001). Por sua vez, tal escolha pode ser realizada mediante o tipo de processo de ativação utilizado: ativação física ou química.

A ativação física é um processo que consiste na reação do material previamente carbonizado com gases contendo oxigênio combinado, geralmente são utilizados o vapor d'água (H_2O) ou gás carbônico (CO_2), ou ainda uma mistura de ambos. Estes gases se comportam como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 800 a $1000^{\circ}C$. A ativação física está relacionada com a remoção de átomos de carbonos, melhorando a razão entre espaços e a matriz sólida. Conseqüentemente ocorre um decréscimo da massa do material precursor, tal perda de massa está diretamente relacionada à temperatura e ao tempo de ativação usado no procedimento (Lozano-Castelló et al., 2001).

A ativação química consiste na impregnação do material previamente carbonizado com um agente químico. Os agentes ativantes mais comumente utilizados são; ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de potássio (KOH), cloreto de zinco ($ZnCl_2$), hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Esses agentes têm uma característica em comum que é a capacidade desidratante, a qual influencia na decomposição pirolítica, inibindo a formação de piche na entrada dos poros deixando os poros livres (Ahmadpour e Do, 1955; Rouquerol et al., 1999). A ativação química possui vantagens e desvantagens quando comparada com a ativação física. As vantagens apresentadas são; menores temperaturas de ativação, maior rendimento, maior área superficial e possibilita o controle e manutenção de uma melhor distribuição das dimensões dos poros (Sahu et al., 2010). As desvantagens são; o envolvimento de produtos altamente corrosivos e a necessidade de um passo extra, correspondente a lavagem do material (Lillo-Ródenas et al., 2003).

2.1.1. Propriedades físicas e químicas dos carvões ativados

As diferenças nas características de adsorção de um determinado CA estão relacionadas com a sua estrutura porosa, a IUPAC estabelece a seguinte classificação de poros: (i) microporos, possuem diâmetro médio (θ_m) < 2 nm, contribuem para a maioria da área superficial do CA e proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, como gases e solventes comuns; (ii) mesoporos possuem diâmetro médio entre $2 \text{ nm} < (\theta_m) < 50 \text{ nm}$, são importantes para a adsorção de moléculas maiores como corantes; (iii) macroporos possuem diâmetros (θ_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 (Claudino, 2003).

A maioria das aplicações de adsorventes requer um grande volume de poros de pequeno diâmetro. Os CAs são basicamente compostos por microporos, mas devem conter também macro e mesoporos que são importantes na acessibilidade das moléculas de adsorbato para o interior dos poros, especialmente nas aplicações em fase líquida. Devido a esta importância é necessário caracterizar a distribuição da estrutura porosa dos CAs. Existem várias técnicas para realizar esta caracterização, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais utilizadas (Díaz et al., 1999). As forças presentes na adsorção são as mesmas responsáveis pela tensão superficial e condensação de líquidos, como não existem métodos para se medir a tensão superficial de um sólido diretamente, esta pode ser determinada indiretamente pela área superficial. Portanto, uma grande área superficial é uma das principais considerações em procedimentos de adsorção (Campos, 1996). A medição da área superficial de CAs pode ser determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (método BET) (Do e Do, 2005).

O ambiente químico da superfície de um CA está associado com a quantidade de heteroátomos presentes em sua estrutura. O oxigênio e o hidrogênio são os elementos

predominantes, sendo o oxigênio o mais importante pois ele determina a hidrofobicidade, densidade eletrônica e também a carga da superfície dos CAs (Castilla, 2004). Os átomos de carbono dos extremos de uma lamina aromática são propensos a formar ligações C-O, C-S, C-Cl, etc. Deste modo, a quantidade de heteroátomos que podem ser incorporados ao carvão é elevada, a ponto de modificar suas propriedades adsorptivas (Reinoso e Sabio-Molina, 1998). Na superfície de um CA existem características químicas ácidas e básicas. As ácidas estão associadas a grupos funcionais como; carboxílicos, fenólicos, lactônicos e anidridos. Enquanto as características básicas estão associadas a grupos funcionais piranos, éter, hidroxilas e carbonilas (Ramón et al., 1999). A Figura 1 ilustra os grupos funcionais geralmente encontrados na superfície de CAs.

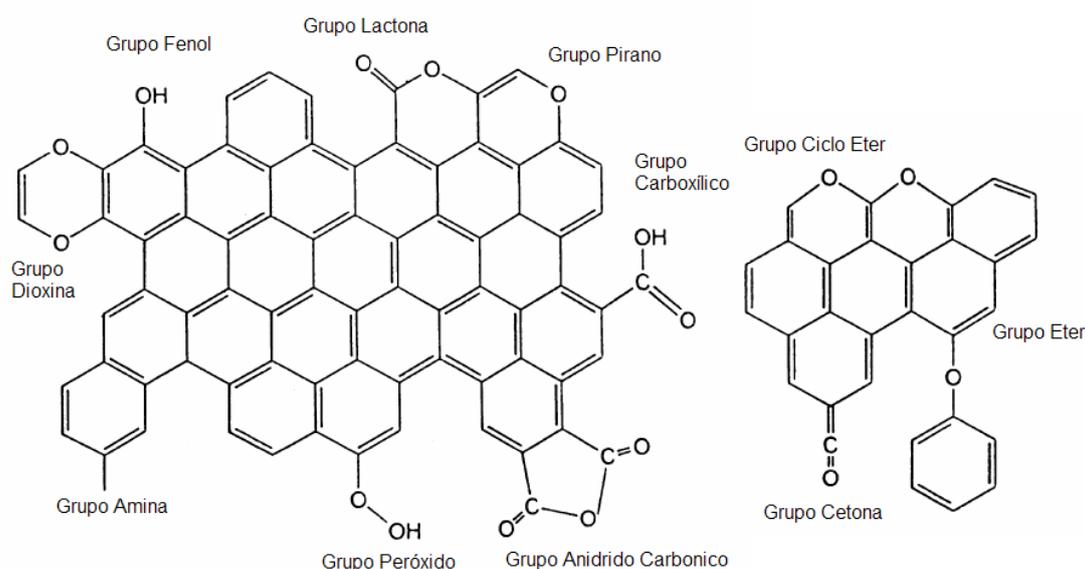


Figura 1. Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões. Fonte: Brennan (2001).

A caracterização dos grupos funcionais presentes na superfície de um CA não pode ser realizada por uma única técnica analítica de precisão, contudo, esta caracterização pode ser feita de forma razoável por métodos como; espectroscopia na

região do infravermelho e técnicas titulométricas (Boehm, 2002). O método de identificação destes grupos por análise titulométrica foi desenvolvido por Boehm (1994). De acordo com Boehm (1994), o CA reage com um ácido e uma série de bases e a quantidade de ácido e das bases que não reagiram são medidas e determinadas através de titulação. Outra característica importante de um CA é o seu valor de pH_{drift} ou ponto de carga zero, que é o pH no qual a superfície do CA é considerada neutra (Guilarduci et al., 2006).

2.2. Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico que consiste na acumulação ou concentração de um ou mais constituintes contidos num gás ou líquido sobre superfícies sólidas causado por interações nessas superfícies (Porpino, 2009). O material sobre o qual ocorre a adsorção é chamado de adsorvente e a substância adsorvida é denominada adsorbato. Este processo é um dos mais utilizados para estudar sólidos porosos, além da natureza do adsorbato e adsorvente outros fatores influenciam na adsorção, tais como: temperatura, pH, agitação, relação adsorbato/adsorvente e o tempo de adsorção (Schettino Jr., 2004). A adsorção de moléculas pode ser representada como uma reação química:



Onde; A é o adsorbato, B é o adsorvente e AB é o composto adsorvido. Deste modo os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversas forças intermoleculares como; forças de Van Der Waals, ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo (Letterman, 1999). Existem basicamente dois tipos de adsorção: física e química.

A adsorção física ou fisissorção ocorre por diferenças de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van Der Waals, que tornam as moléculas de adsorbato fisicamente presas ao adsorvente. Estas forças são de intensidade fraca ou moderada, este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível, já que a energia requerida para a dessorção é pequena. Na adsorção física podem se formar camadas moleculares sobrepostas, por isso admite-se que a adsorção ocorre em multicamadas (Almeida, 2003).

A adsorção química ou quimissorção envolve interações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, onde ocorre a transferência ou compartilhamento de elétrons, que é equivalente à formação de ligações químicas. Neste tipo de adsorção estão envolvidas forças de caráter mais forte do que as presentes na adsorção física. Tal processo é portanto irreversível e assume-se que adsorção ocorre em monocamadas; uma molécula de adsorbato ocupa o sítio adsorvente por vez (Mezzari, 2002).

2.3. Cinética de adsorção

O estudo de cinética de adsorção permite determinar a quantidade de adsorbato que é removido de uma solução em relação ao tempo. A cinética depende da velocidade relativa entre as seguintes quatro etapas sucessivas (Baup et al., 2000);

- Transporte do adsorbato no seio da solução para a camada limite de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente;
- Transporte do adsorbato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa);
- Transporte do adsorbato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna);

- Adsorção do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, como; adsorção física ou química, troca iônica, precipitação ou complexação. A dessorção acontece no sentido inverso destas quatro etapas.

Quando a velocidade de adsorção das moléculas sobre a superfície do adsorvente é igual a velocidade de dessorção o estado de equilíbrio é estabelecido (Florido, 2011). Na literatura há vários tipos de modelos cinéticos de adsorção nos quais os dados experimentais podem ser ajustados, dentre estes, os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem são os mais utilizados, e mais recentemente o modelo cinético de Avrami.

2.3.1. Modelo cinético de pseudo primeira ordem

A equação de velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem foi proposta por Lagergren em 1898, este modelo foi desenvolvido para a adsorção em sistemas líquidos-sólidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido (Ho, 2004). Esta equação é representada na sua forma não linear como;

$$q_t = q_e \{ - \exp(-k_1 t) \} \quad (2)$$

Onde; q_t e q_e são as quantidade adsorvidas no tempo t e no equilíbrio respectivamente (mg g^{-1}), k_1 é a constante da velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo de adsorção (min^{-1}).

2.3.2. Modelo cinético de pseudo segunda ordem

O modelo cinético de pseudo segunda ordem pode ser expresso como;

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

Onde; k_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

A constante k_2 é utilizada para se calcular a velocidade de adsorção inicial h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) quando t se aproxima de 0, conforme a Equação (4);

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (4)$$

Este modelo é coerente com um mecanismo onde a adsorção química é a etapa determinante da velocidade de adsorção (Vijayaraghavan et al., 2004).

2.3.3. Modelo cinético de Avrami

O modelo de Avrami é um modelo cinético de ordem fracionária o qual foi adaptado à função exponencial de Avrami, utilizada inicialmente para estudar a cinética de decomposição térmica (Lopes et al., 2003), sua equação é expressa por;

$$q_t = q_e \{1 - \exp[-(k_{AV} t)]^{n_{AV}}\} \quad (5)$$

Onde; k_{AV} é a constante cinética de Avrami (min^{-1}) e n_{AV} é a ordem fracionária de reação relacionada ao mecanismo de adsorção.

2.4. Isotermas de Adsorção

Uma isoterma de adsorção representa o equilíbrio sólido-líquido de um soluto adsorvido em uma determinada massa de fase estacionária e o remanescente na fase líquida (Pereira, 2012). As isotermas podem ser desenvolvidas para avaliar a capacidade de adsorção de um CA para uma determinada molécula. Na literatura há vários registros de isotermas para diversos tipos de adsorventes e gases, todavia estas isotermas podem ser agrupadas em 5 classes como é apresentada na Figura 2.

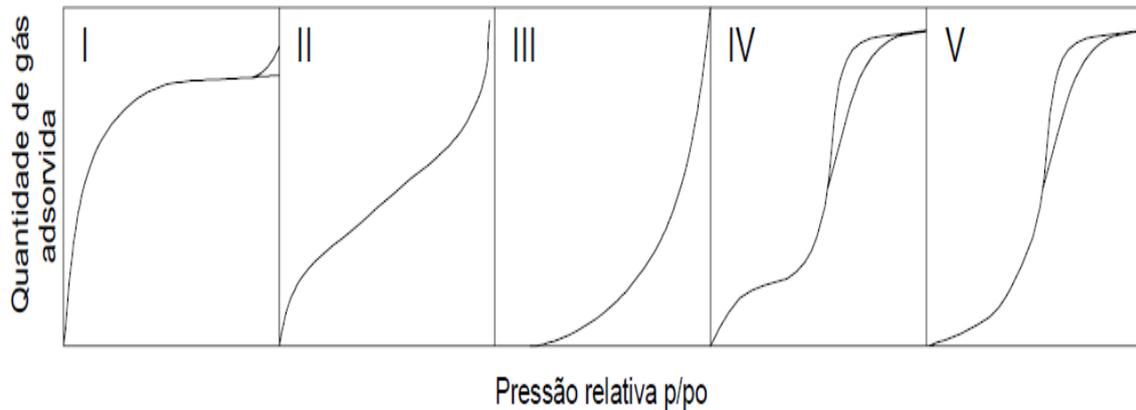


Figura 2. Classes de isoterma. Fonte: Soares (2001)

A isoterma do tipo I está relacionada com a adsorção em microporos, a isoterma do tipo II indica que o processo de adsorção ocorre em multicamadas, o que sugere a presença de superfícies não porosas ou macroporosas. O ponto de inflexão da isoterma corresponde a formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. As isotermas dos tipos III e V estão relacionadas a interações muito fracas entre o adsorvente e adsorbato em um sistema contendo meso e macroporos. Desta forma, as moléculas de gás adsorvido têm maior afinidade uma com as outras do que com a superfície do sólido, o que dificulta a análise de área superficial e de distribuição de poros. Finalmente a isoterma do tipo IV indica a presença de microporos associados a mesoporos (Crispim, 2009). Muitas equações teóricas foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas e embora o modelo de isoterma mais empregado para representar o equilíbrio sólido-líquido seja o de Langmuir, outros modelos podem ser eficazes e até melhores para descrever esses dados (Pereira, 2012). Além do modelo de Langmuir, outros modelos têm sido abordados, tais como; os modelos de Freundlich, Redlich-Peterson e de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

2.4.1. Isoterma de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir em 1916 admite que as forças que atuam na adsorção são de natureza semelhante as forças que envolvem uma ligação química, este modelo é válido para a adsorção em monocamada numa superfície contendo um número finito de sítios, e segue as seguintes hipóteses (Guiochon et al., 1994);

- Moléculas da fase fluida são adsorvidas em sítios de adsorção que são capazes de acomodar apenas uma única molécula;
- A energia de cada sítio de adsorção é igual e não depende da população de espécies adsorvidas, deste modo todos os sítios têm a mesma entalpia de adsorção e independem do grau de cobertura da superfície;
- A quantidade máxima da espécie adsorvida é correspondente a formação da monocamada;
- A adsorção ocorre pela colisão das moléculas da fase fluida com sítios vagos da superfície;
- A velocidade de dessorção é dependente apenas da quantidade de adsorbato adsorvida na superfície.

A equação não linear do modelo de isoterma proposto por Langmuir é apresentada a seguir;

$$q_e = \frac{Q_m k_a C_e}{1 + k_a C_e} \quad (6)$$

Onde; q_e é a quantidade do adsorbato sobre o adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_m é a quantidade de adsorbato adsorvido quando a superfície está coberta por uma camada molecular (mg g^{-1}), C_e corresponde a concentração de adsorbato remanescente no equilíbrio (mg L^{-1}) e k_a é a constante de adsorção de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1}).

Apesar das limitações do modelo proposto por Langmuir por não levar em conta a heterogeneidade da superfície, esta equação se ajusta de forma razoável aos dados experimentais de muitos sistemas e suas características essenciais podem ser explicadas através de um parâmetro adimensional denominado de fator de separação (R_L) (Namasavayan e Sangeetha, 2008). A equação referente ao fator de separação é demonstrada na Equação (7).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_a C_0} \quad (7)$$

Quando o fator $R_L > 1$ a adsorção é desfavorável, quando $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável, quando $R_L = 1$ a adsorção é linear e quando $R_L = 0$ a adsorção é irreversível (Vargas et al., 2011).

2.4.2. Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich admite uma distribuição logarítmica dos sítios ativos e é utilizado para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, este modelo assume que a adsorção acontece em multicamadas (Mezzari, 2002). Na Equação (8) é apresentada a forma não linear do modelo de Freundlich.

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (8)$$

Onde; k_F é a constante de adsorção de Freundlich ($L \text{ mg}^{-1}$) e n_F é uma constante adimensional de Freundlich.

A constante n_F é utilizada para indicar quando a adsorção é linear $n_F = 1$, quando é um processo químico $n_F < 1$ ou quando o processo físico é favorável $n_F > 1$ (Vargas et al., 2012).

2.4.3. Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson foi proposto para se obter um melhor ajuste do que os que seriam obtidos pelos modelos de Langmuir e de Freundlich, e incorpora parâmetros do dois modelos. Este modelo é dado pela equação:

$$q_e = \frac{A_{RP} C_e}{1 + B_{RP} C_e^g} \quad (9)$$

Onde; A_{RP} e B_{RP} são as constantes de Redlich-Peterson ($L g^{-1}$) e ($L mg^{-1}$) respectivamente e g é o expoente do modelo de Redlich-Peterson.

Quando o parâmetro g se aproxima de 0 a isoterma de Redlich-Peterson se assemelha ao modelo de Freundlich e quando g se aproxima de 1 o modelo se comporta como o de Langmuir (Gasola, 2004).

2.4.4. Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET)

O modelo de isoterma de Brunauer, Emmet e Teller foi proposto assumindo o mesmo mecanismo de Langmuir e introduzindo algumas hipóteses simplificadas que admitem a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de produzir sítios de adsorção, gerando a deposição de uma camada sobre a outra, as seguintes simplificações são consideradas (Fernandes, 2008);

- A adsorção ocorre em multicamadas independentes e imóveis;
- O equilíbrio é alcançado para cada camada;
- Após a primeira camada a adsorção é aproximadamente igual a condensação.

A equação do modelo de BET (Equação 10), foi desenvolvida com o intuito de relacionar os valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para isso obtém-se o volume da monocamada (V_m) levando em consideração

o volume de gás adsorvido (V) a uma determinada pressão, desde modo a área superficial (S_{BET}) pode ser calculada pela Equação 11 (Claudino, 2003).

$$\frac{1}{V\left[\left(\frac{P^0}{P}\right)-1\right]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P^0} \quad (10)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m N}{22,414} \quad (11)$$

Onde; V é o volume de gás adsorvido a pressão P (cm^3), P/P^0 pressão relativa do adsorbato, V_m é o volume de gás necessário para formar a monocamada (cm^3), C é a constante de adsorção, N é o numero de Avogadro e S_{BET} é area superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

2.5. Precursores de carvão ativado

Basicamente qualquer material de baixo custo contendo um alto teor de carbono fixo pode ser utilizado como precursor de CAs, obtendo-se áreas superficiais elevadas. Para a escolha de um precursor devem ser observados alguns parâmetros como; alta densidade de massa e suficiente emissão de materiais voláteis. A alta densidade permite uma maior resistência contra o rompimento da estrutura do carvão durante sua utilização e a evolução de materias voláteis durante o tratamento térmico serve para favorecer o surgimento de novos poros e unificar a distribuição de suas dimensões (Schetino Jr., 2004). Por serem ricos em materiais carbonáceos e lignocelulósicos diversos resíduos agrícolas têm sido estudados como precursores de CAs, tais como; cascas de mamona (Xin-hui et al., 2011), cascas de coco (Cazetta et al., 2011), vagens de flamboyant (Vargas, et al., 2010), bagaço de cana (Carrier et al., 2012), bagaço de laranja (Foo e Hameed., 2011), talos de algodão (Ozdemir et al., 2011), cascas de arroz

(El-halwany, 2010), cascas de amendoim (Zhong et al., 2012), cascas de magostão (Chen et al., 2011), caroços de azeitona (Bérrios et al., 2012), dentre vários outros.

2.5.1. Macadâmia

A macadâmia pertence a família da Proteaceae, sendo que as únicas espécies comestíveis são a *Macadâmia integrifolia*, *Macadâmia tetrapyla* e a *Macadâmia ternifolia*. Esta árvore é originária das florestas tropicais da Austrália e chegou ao Brasil em 1935, trazida pelo engenheiro agrônomo João Dierberger, sendo inicialmente cultivada no interior de São Paulo. Por preferir clima ameno e úmido, esta árvore encontrou boas condições de aclimação na América do Sul. A partir da década de 80 o cultivo de macadâmia foi impulsionado no território nacional. Os negócios que giram entorno da comercialização desta noz é estimado em alguns milhões de dólares anuais, sendo uma das culturas mais rentáveis existentes. Atualmente, o Brasil é o terceiro país no mundo com o maior número de árvores plantadas de macadâmia (www.portalsaofrancisco.com). Por sua vez, uma grande quantidade de resíduos têm sido gerada pelas indústrias que processam este tipo de noz, provenientes principalmente do endocarpo da noz (Figura 3).



Figura 3. Foto ilustrativa da noz de macadâmia com casca.

Além de ser abundante no Brasil, outra justificativa para a utilização deste resíduo como precursor de CAs é que há poucos trabalhos relatando o seu uso na literatura. Ahmadpour e Do, (1997) produziram CAs a partir da casca de macadâmia através de ativação química com KOH e ZnCl₂ e caracterizaram os carvões através das isotermas de adsorção de N₂ e de benzeno, Conesa et al.(2000), utilizou a gaseificação com oxigênio em água quente como etapa de ativação e obteve áreas superficiais da ordem de 620 m² g⁻¹ com bons rendimentos e Whang et al. (2002), utilizou a ativação física com CO₂ à altas temperaturas para a produção de CAs a partir das cascas de macadâmia.

2.6. A radiação de micro-ondas (MO)

O primeiro a demonstrar experimentalmente a existência de ondas eletromagnéticas foi Heintich Hertz em 1888, que construiu um dispositivo capaz de produzir ondas de rádio. Posteriormente o desenvolvimento da tecnologia de micro-ondas ocorreu durante a II Guerra Mundial, sendo que os fornos de MO começaram a ser utilizados para aquecimento de alimentos na década de 50 (Kingston, 1988). Este processo de aquecimento foi um grande avanço tecnológico no setor alimentício e atualmente desperta o interesse da comunidade científica como uma alternativa ao método de aquecimento convencional.

A radiação de MO é uma forma de energia eletromagnética que é caracterizada pelo intervalo de frequência entre 300 MHz e 300 GHz dentro do espectro eletromagnético (Figura 4).

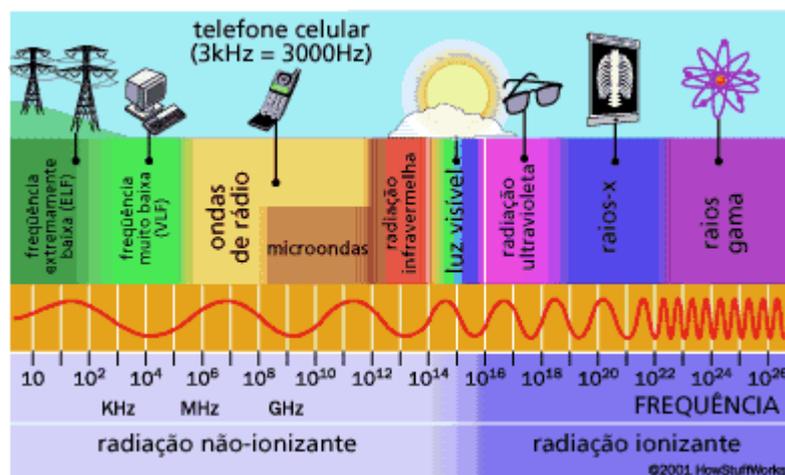


Figura 4. Espectro eletromagnético. Fonte: Almeida (2010)

A radiação de MO movendo-se através de objetos pode sofrer fenômenos de reflexão e absorção. Superfícies metálicas refletem a radiação de MO enquanto materiais dielétricos podem absorver esta radiação em forma de calor (Engelder e Buffler, 1991). Os fornos de MO convencionais fabricados para usos domésticos ou laboratoriais empregam micro-ondas de 2.450 MHz, gerando um potência na faixa de 600 à 1200 W.

No processo de aquecimento convencional a transferência de calor ocorre por meio da condução de energia da superfície do material para o seu interior, já o aquecimento via MO é volumétrico, deste modo, não há necessidade de meios intermediários para que a transferência de calor ocorra (Nunes, 2009). A radiação de MO é do tipo não ionizante, portanto, sua energia não é suficiente para remover elétrons dos átomos, mas provoca movimento das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo (Figura 5). Deste modo, o aquecimento pode ocorrer devido a fricção intermolecular causada por rotação dipolar de moléculas polares, ou por fricção causada por condução iônica, gerando calor internamente ao material (Parolin, 2011).

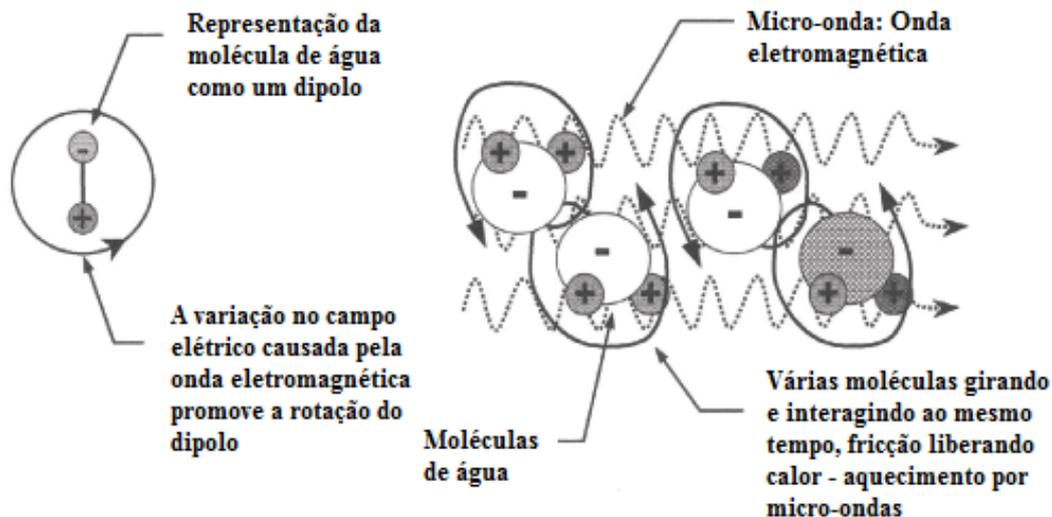


Figura 5. Princípio da ação das micro-ondas (rotação dipolo). Fonte: Nunes (2009)

Atualmente o aquecimento por MO vem sendo empregado na preparação de CAs como um método alternativo ao aquecimento convencional usando fornos mufla. Neste sentido há vários trabalhos relatando seu uso como método de ativação, a partir de vários precursores e diferentes agentes ativantes (Ji et al., 2007; Zhang et al., 2009; Yang et al., 2010; Xin-hui et al., 2011a; Wang et al., 2011; Huang et al., 2011; Hejazifar et al., 2011; Foo e Hameed, 2011; Foo e Hameed, 2012; Hesas et al., 2013).

Em comparação com o método convencional o ativação via MO apresenta algumas vantagens (Xin-Hui et al., 2011) como;

- Aquecimento do material na ausência de contato, ocasionando uma transferência de energia rápida e uniforme;
- Aquecimento volumétrico, iniciando-se no interior do material;
- O sistema por aquecimento via MO adiciona ainda agilidade no início do processo de aquecimento e proporciona a redução do tamanho dos equipamentos.

2.7. Metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta (MSR) pode ser entendida como uma combinação de técnicas de planejamento de experimentos, análise de regressão e métodos de otimização. A MSR tem sido considerada uma técnica estatística muito útil para a modelagem e análise de problemas nos quais a variável resposta é influenciada por vários fatores, possuindo uma larga aplicação em pesquisas industriais (Barbetta, 2001). Esta técnica relaciona uma ou mais respostas com variáveis de entrada visando responder questões do tipo (Box et al., 1978):

- a) Como uma resposta particular é afetada por um conjunto de variáveis de entrada sobre uma região de interesse?
- b) Quais conjuntos de entradas geram um produto satisfazendo simultaneamente várias especificações desejadas?
- c) Quais os valores de entradas que produzem o valor máximo para uma resposta específica e como se comporta a resposta em torno deste máximo?

Uma das vantagens da utilização da MSR é economia de tempo e de recursos financeiros, proporcionada pelo delineamento gerando “iso-respostas”, possibilitando a obtenção do mesmo resultado com diferentes proporções entre as variáveis, sem necessidade de se repetir exaustivamente os ensaios experimentais (Afonso, 2006).

O modelo mais simples que pode ser usado na MSR é modelo de primeira ordem, representado na seguinte equação;

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (12)$$

Onde; y é a resposta experimental, β_0 é o valor médio de todas as observações, k é o número de variáveis, β_i representa os coeficientes dos parâmetros lineares, x_i representa as variáveis e ε é o resíduo associado aos experimentos.

A MSR obtida para este modelo não deve apresentar qualquer curvatura. Para a curvatura deve ser utilizado um modelo que contenha termos adicionais que descrevam a interação entre as diferentes variáveis experimentais (Equação 13).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (13)$$

Onde; β_{ij} representa os coeficientes de interação entre os fatores lineares.

Para poder se determinar os pontos de máximos ou de mínimos de uma superfície resposta torna-se necessário o uso de uma função polinomial contendo os termos quadráticos, sendo este, um modelo de segunda ordem;

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j>i}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (14)$$

Onde; β_{ii} representa os coeficientes quadráticos (Martins, 2012).

Os modelos simétricos de segunda ordem mais conhecidos são; planejamento fatorial em três níveis, planejamento Box-Behnken, planejamento composto central rodável e planejamento de Doehlert, estes planejamentos diferem uns dos outros na seleção dos pontos experimentais, número de níveis das variáveis e número de experimentos (Myers e Montgomery, 1995).

O planejamento composto central rodável (CCR) consiste em um modelo simétrico de segunda ordem, subdividido em três partes, fatorial, axial e central, deste modo é possível avaliar cada variável de entrada em cinco níveis (Mateus et al., 2001). Os níveis do CCR podem ser proporcionalmente decodificados em $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$ e $+\alpha$, onde; $-1,0$ e $+1$ correspondem aos níveis inferiores, centrais e superiores,

respectivamente, $-\alpha$ e $+\alpha$ são referêntes a rotabilidade do planejamento e são dependentes do número de fatores analisados, no presente trabalho foram analisados 3 fatores, portanto o valor de α foi de 1,68. Esta codificação dos níveis é válida para transformar cada valor real em coordenadas dentro de uma escala com valores dimensionais de modo que estes sejam proporcionais a sua localização no espaço experimental ou distância do centro (Bezerra et al., 2008). A técnica multivariada de MSR tem sido muito utilizada para a otimização de parâmetros envolvendo a produção de CAs (Karacan et al., 2007; Tan et al., 2008; Vargas et al., 2010; Sahu et al., 2010; Foo e Hameed, 2011; Xin-hui et al., 2011b; Arami-niya et al., 2012).

2.8. Corante azul de metileno (AM)

O azul de metileno (Fig. 6) é um corante orgânico, aromático e heterocíclico do tipo básico e pertence a classe das fenotiazidas. Ao serem dissolvidos em água os corantes básicos produzem íons coloridos em solução, por isso, também são denominados corantes catiónicos (Guratini e Zanoni, 2000). O AM é amplamente empregado na indústria de papeis e também na indústria têxtil que é uma das maiores consumidoras de água e produtora de águas residuais. Estes efluentes quando não tratados devidamente podem prejudicar a biota aquática, causando a diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido e modificando as propriedades e características dos cursos d'água (Oliveira, 2006), além de efeitos adversos na saúde do homem (Chan et al., 2011).

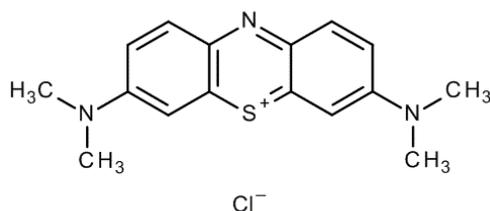


Figura 6. Estrutura molecular do corante azul de metileno.

Por ser catiônico o AM tem alta reatividade e capacidade de reagir com quase qualquer substrato, por isto torna-se um resíduo de difícil tratamento (Poggere, 2011) . Neste contexto tratamentos envolvendo adsorção em carvões ativados podem ser uma técnica eficiente para a remoção deste corante em águas residuais.

2.8.1. Mecanismos de adsorção de azul de metileno em carvões ativados

De acordo com Vargas et al (2011) há quatro possíveis mecanismos que podem ocorrer simultaneamente durante a adsorção de AM na superfície de um CA, estes mecanismos estão demonstrados na Figura 7.

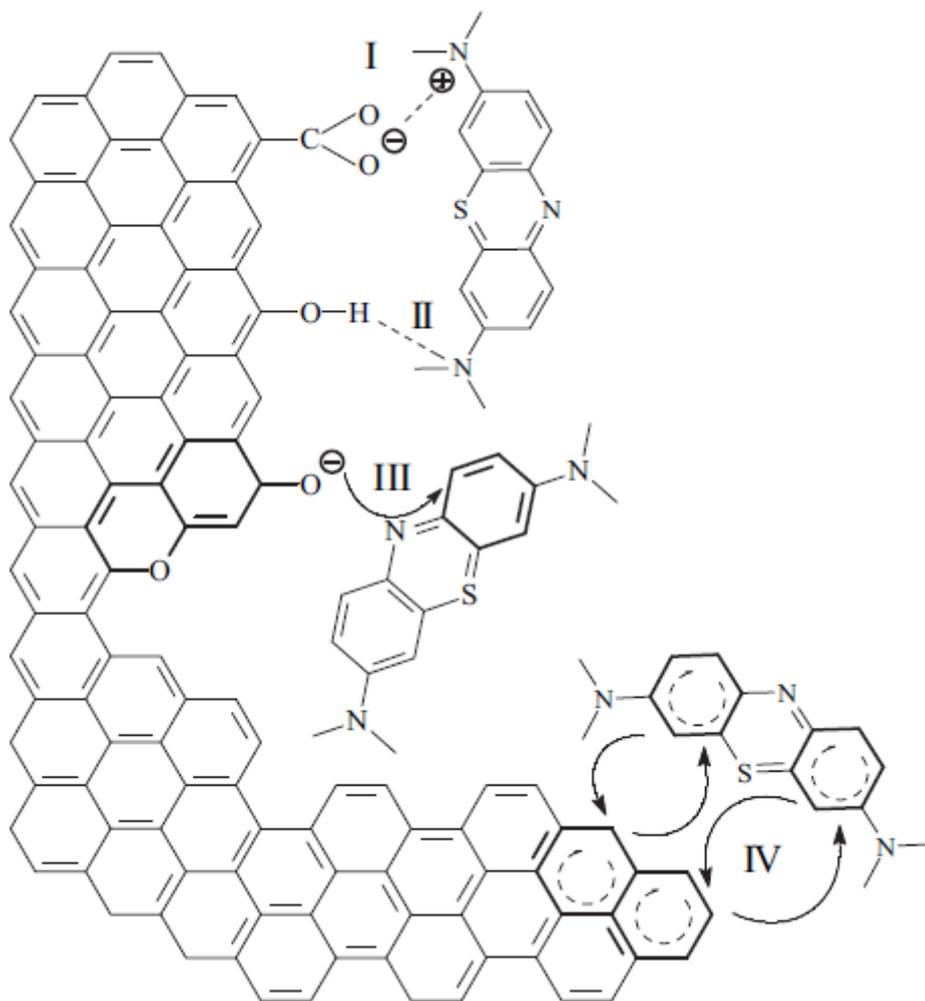


Figura 7. Possíveis mecanismos presentes na adsorção de azul de metileno na superfície de um carvão ativado. Fonte: Vargas et al., (2011)

De acordo com o mecanismo I o ânion carboxilato pode interagir eletrostaticamente com a carga positiva presente no AM, o mecanismo II mostra que podem acontecer ligações de hidrogênio entre o AM e os grupos funcionais presentes no CA, estas ligações estão presentes na maioria dos processos de adsorção, o mecanismo III demonstra que grupos funcionais pirona presentes na superfície de um CA podem agir como doadores de elétrons e o anel aromático de AM agir como receptor de elétrons já o mecanismo IV demonstra a interação de dispersão de elétrons entre a estrutura aromática das camadas de grafeno e os anéis aromáticos presentes no AM.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar o carvão ativado quimicamente com cloreto de zinco ($ZnCl_2$) via micro-ondas a partir do endocarpo de noz de macadâmia (*Macadâmia intergrifolia*); otimizando as condições de produção através da metodologia de superfície de resposta (MSR) e sua aplicação na adsorção do corante azul de metileno.

3.2. Objetivos específicos

- Otimizar as variáveis; tempo de ativação, razão de impregnação (agente ativante: carvão) e potência de radiação para a produção de carvão ativado a partir do endocarpo de noz de macadâmia, com o auxílio de ferramentas quimiométricas.
- Caracterizar o material obtido utilizando as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN ^{13}C), termogravimetria (TGA), método de Boehm, pH_{drift} e análise de área superficial pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).
- Realizar estudos de adsorção do azul de metileno no material obtido, afim de se discutir as cinéticas de adsorção, isothermas de adsorção e quantidade de corante adsorvido no carvão ativado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Precursor e análise elementar

O endocarpo de noz de macadâmia foi fornecido pela empresa QueenNut® Macadâmia, localizada no município de Dois Córregos – SP. Inicialmente o material foi lavado várias vezes com água destilada, afim de se remover as impurezas, resíduos do fruto e sujeiras presentes. Após a lavagem, o material foi colocado em estufa por 24 horas a uma temperatura de 110°C. Em seguida, foi realizada a moagem e a separação granulométrica do material precursor. As partículas com diâmetros entre 250 µm e 425 µm foram selecionadas e armazenadas para as análises subsequentes. A análise centesimal do precursor foi realizada de acordo com a ASTM-D1762-84 (1984), com a finalidade de se obter informações sobre os teores de umidade, cinza, material volátil e carbono fixo. Todas estas análises foram realizadas em triplicata.

Para o teor de umidade foram pesados $3,0000 \pm 0,0001$ g do precursor, os quais foram transferidos para um cadinho de porcelana previamente tarado. O cadinho contendo a amostra foi levado para a estufa por 4 horas a uma temperatura de 105°C. Após este tempo, o cadinho foi retirado da estufa, resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado. A massa da amostra antes e depois de seca foi utilizada para o cálculo do teor de umidade.

O teor de cinzas foi determinado a partir das amostras secas utilizadas na determinação de umidade. As amostras foram levadas à mufla (EDG Equipamentos® EDG3PS-S 700) e foram submetidas a três rampas de aquecimento, 200°C por 1 hora, 400°C por 1 hora e finalmente 600°C por 6 horas com uma taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹. As massas das amostras antes e após o aquecimento foram usadas para o cálculo do teor de cinzas.

Para a determinação do teor de material volátil foram pesados $6,0000 \pm 0,0001$ g da amostra previamente seca, os quais foram transferidos para um cadinho de porcelana. O cadinho contendo a amostra foi levado a mufla e submetido a um aquecimento de 550°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O cálculo para o teor de material volátil foi então realizado de modo análogo aos já descritos.

O conteúdo referente ao carbono fixo no precursor foi finalmente determinado por diferença da umidade, cinza e materiais voláteis.

4.2. Processo de carbonização

Uma quantidade de $7,0000 \pm 0,0001$ g do material previamente limpo, seco e separado granulometricamente, foi transferido para um reator horizontal de aço inoxidável (Figura 8), com tampas rosqueáveis, nas extremidade, com orifícios que permitem a entrada e saída do gás inerte (N_2) durante o processo de carbonização. O reator foi posicionado dentro da mufla e conectado ao tubo de condução de gás, que foi introduzido na mufla pela válvula de escape de vapor existente na sua parte superior. O reator contendo o material a ser carbonizado foi submetido a um aquecimento de 500°C por um período de 2 horas sob um fluxo constante de N_2 de 100 mL min^{-1} e uma taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Figura 8. Foto ilustrativa do reator horizontal de aço inoxidável

4.3. Processo de ativação

Para a ativação dos carvões foi utilizado um forno de micro-ondas convencional da marca Electrolux® modelo MEF33, no qual foi feito um orifício de 6 mm na sua parte superior para acoplar um tubo de vidro conectado a um cilindro de gás para passagem de N_2 (Figura 9). Um cadinho de porcelana com tampa foi utilizado como reator. Para o procedimento de ativação foi utilizado $0,5000 \pm 0,0001$ g do precursor carbonizado (CB), o qual foi misturado com quantidades definidas de $ZnCl_2$, sob agitação magnética, na razão $m:m$, e 10,0 mL de água deionizada. O tempo de impregnação com $ZnCl_2$ para todos os experimentos foi de 14 hs, em seguida as amostras foram levadas à estufa por 5 hs a uma temperatura de $130^\circ C$. O cadinho contendo a amostra foi posicionado dentro do micro-ondas e as ativações foram realizadas sob fluxo constante de N_2 de 200 mL min^{-1} . Após cada ativação, o CA obtido foi retirado do reator de porcelana, lavado com HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e água destilada quente até que o pH alcançasse o valor $\sim 7,0$. O CA obtido foi separado através de filtração com membranas de celulose de $0,450 \mu m$. Após a separação as amostras foram levadas à estufa a $110^\circ C$ por 24 hs e em seguida, foram devidamente armazenadas em flaconetes hermeticamente fechados para análises posteriores.

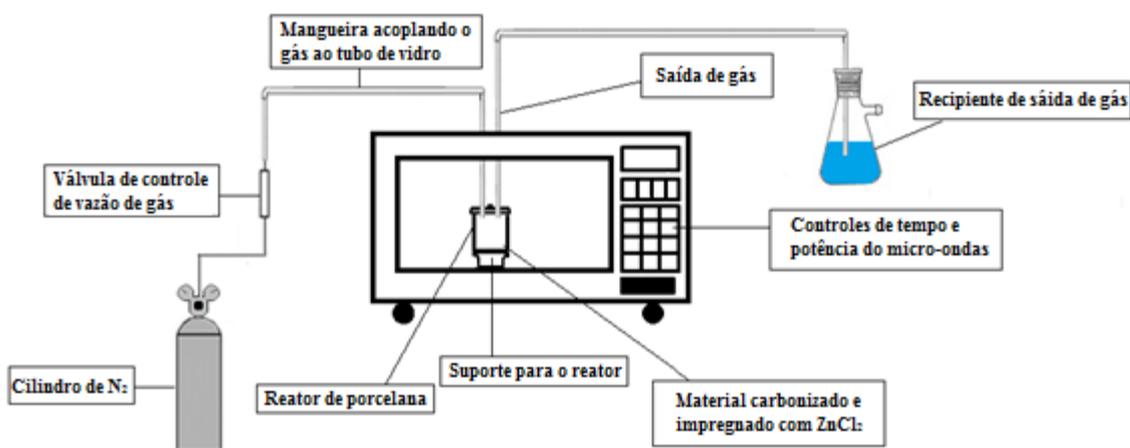


Figura 9. Sistema de ativação via micro-ondas.

4.4. Planejamento experimental para a metodologia de superfície de resposta

A MSR e o planejamento composto central rodável (CCR) foram aplicados para determinar quais as melhores condições e interação entre alguns parâmetros na preparação do CA. Os parâmetros estudados foram: razão de impregnação ZnCl₂:CB (m/m), tempo de ativação (min) e potência de ativação (W). A resposta utilizada no planejamento experimental foi a quantidade máxima adsorvida (Q_m) do corante azul de metileno. O estudo de adsorção foi realizado a partir de 0,0250 g de cada CA obtido, os quais foram adicionados a tubos de polietileno contendo 25,0 mL da solução de azul de metileno com concentração de 500 mg L⁻¹, no pH natural de solução. Em seguida, os tubos devidamente vedados foram colocados sob agitação mecânica por 4 hs. Após esse tempo, as soluções foram filtradas em membranas de celulose 0,450 µm e as soluções resultantes foram armazenadas em balões volumétricos. A concentração final das soluções foram determinadas através de um espectrofotômetro UV-Vis (Varian Cary® 50 UV/Vis) no comprimento de onda (λ) de 664 nm. A quantidade de corante adsorvida em mg por g de CA foi determinada a partir da Equação (15). Os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata e os valores médios das respostas utilizados na aplicação do planejamento experimental.

$$Q_m = (C_0 - C_e).V/m \quad (15)$$

Onde;

Q_m = quantidade de corante adsorvida no carvão ativado no equilíbrio (mg g⁻¹)

C_0 = concentração inicial de corante (mg L⁻¹)

C_e = concentração de corante remanescente no equilíbrio (mg L⁻¹)

V = volume total da solução (L)

m = massa de carvão ativado utilizada (g)

Um modelo de regressão para as respostas experimentais foi obtido e a significância do modelo e dos termos da regressão foi avaliada através da análise de variância (*ANOVA*). Todos os dados foram processados usando o programa Design Expert® 7.1.3, desde a elaboração da matriz de planejamento, do modelo de regressão, análise de variância e os parâmetros de otimização.

4.5. Caracterização do carvão ativado produzido nas condições ótimas (CA_{op})

4.5.1. Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os grupos funcionais presentes na superfície do CA_{op} foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier com espectros registrados com resolução de 4 cm^{-1} e taxa de 20 scans min^{-1} entre números de onda de 4000 e 400 cm^{-1} , usando pastilhas de KBr e um espectrometro Bomem® MB-100. A identificação das bandas foi realizada de acordo com os dados relatados na literatura.

4.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de MEV foi realizada em um microscópio Shimadzu® modelo SS 550 e foi utilizado para obter informações sobre a morfologia da superfície do CA_{op} .

4.5.3. RMN ^{13}C

O espectro de ressonância magnética nuclear foi obtido a partir de um espectrometro Varian® Mercury Plus 300 operando a uma frequência de ressonância de carbono de 75.5 MHz e a 20°C . As técnicas de $\text{RMN}^{13}\text{C-CP/MAS}$ e $\text{RMN}^{13}\text{C-MAS}$ foram utilizadas para caracterizar o precursor *in natura* e o CA_{op} , respectivamente. Os picos foram identificados com base na literatura pertinente.

4.5.4. TGA

O comportamento térmico do precursor *in natura* foi avaliado usando um analisador termogravimétrico Netzsch® Germany e STA 409 PG/2/G Luxx, sob fluxo de N₂ de 30 mL min⁻¹ e a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

4.5.5. Área superficial

Para a determinação da área superficial do CA_{op} foi utilizada a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET). As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas usando um adsortômetro modelo Nova 1200 da marca QuantaChrome® e foram realizadas a 77K a partir de uma massa de amostra de ~ 0,04 g. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂, área superficial, volume total de poros, volume de microporos, volume de mesoporos, diâmetro de poro e distribuição de poros foram calculados utilizando o software Quantachrome™ NovaWin.

4.5.6. Características químicas do CA_{op}

A determinação de grupos químicos ácidos e básicos presentes na superfície do CA_{op} foi realizada pelo método de Boehm (Boehm, 1994). Inicialmente foram preparadas soluções de HCl 0,0250 mol L⁻¹, NaOH 0,0250 mol L⁻¹, Na₂CO₃ 0,0125 mol L⁻¹ e NaHCO₃ 0,0250 mol L⁻¹. Em seguida 0,25 g de CA_{op} foram transferidos para tubos de polietileno contendo 25,0 mL das soluções. Os tubos foram devidamente vedados e colocados sob agitação mecânica por 24 hs. Posteriormente, o CA_{op} foi separado por filtração em membrana de celulose e as soluções resultantes foram tituladas potenciométricamente com HCl (para as soluções de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃) e com NaOH (para a solução de HCl).

4.5.7. pH_{drift}

A análise de pH_{drift} foi realizada de acordo com Prahaz et al, 2008. 25,0 mL de soluções de NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com pH ajustado de 3,0 a 11,0 foram adicionados a tubos de polietileno. O ajuste do pH das soluções foi realizado com soluções de HCl e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida foram pesadas quantidades de 0,1 g de CA_{op} , as quais foram transferidas para os tubos contendo as soluções. Os tubos devidamente vedados foram colocados sob agitação mecânica por 48 hs. Após o tempo decorrido, o pH das soluções foi medido e o valor de pH atribuído como pH final. Assim o pH_{drift} ou ponto de carga zero pôde ser determinado no ponto em que a variação entre o pH inicial e pH final da solução foi mínima.

4.6. Estudos de adsorção

4.6.1. Cinética de adsorção

Estudos cinéticos de adsorção foram realizados com o corante azul de metileno (AM) com o intuito de se entender as interações que ocorrem entre adsorbato e adsorvente. Os estudos cinéticos foram realizados em triplicata. Os tempos estudados variaram de 2,5 a 240 min e as concentrações iniciais de AM foram 300, 400 e 500 mg L^{-1} . As adsorções foram realizadas com quantidades de 0,0250 g do CA_{op} e 25,0 mL da solução de AM, sob agitação mecânica por tempos de: 2,5, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180 e 240 min. Após a agitação, as soluções foram filtradas com membranas de celulose. A concentração remanescente de AM foi determinada usando um espectrofotômetro UV-Vis (Varian Cary® 50 UV/Vis) no comprimento de onda (λ) de 664 nm. A quantidade de AM adsorvida foi determinada aplicando a Equação 15 para

cada tempo. Os dados experimentais foram ajustados usando três modelos cinéticos: pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Avrami.

4.6.2. Isotermas de adsorção

O comportamento gráfico das isotermas fornece informações importantes sobre o modelo matemático que a representa, os modelos mais comumente utilizados na literatura são os de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir assume que todas as forças que atuam na adsorção são similares àquelas que envolvem uma reação química e que adsorção se dá em monocamadas, já o modelo de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas (Tagliaferro et al., 2011). As adsorções foram realizadas a partir de 25,0 mL de soluções de AM no intervalo de concentrações de 50-500 mg L⁻¹ e 0,025 g do CA_{op}, submetidos a agitação mecânica por 3 hs. Após o tempo de agitação, as soluções foram filtradas com membranas de celulose (0,450 µm) e as concentrações de AM nas soluções resultantes foram determinadas usando um espectrofotômetro UV-Vis (Varian Cary® 50 UV/Vis) no comprimento de onda (λ) de 664 nm. A quantidade adsorvida (mg g⁻¹) foi determinada de modo análogo ao descrito para os estudos cinéticos. O estudo de equilíbrio de adsorção foi realizado em triplicata, e os dados obtidos foram ajustados aos modelos de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise centesimal do precursor

Por meio da análise centesimal do precursor, foi obtido informações relevantes sobre as suas características; os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Análise centesimal do precursor

	Teor (%)	Desvio padrão
Umidade	5,77	± 0,16
Cinzas	1,10	± 0,05
Material volátil*	81,57	± 0,05
Carbono fixo	17,33	± 0,12

*O teor de material volátil inclui o valor de umidade.

De acordo com os resultados da análise centesimal, pode ser observado que o endocarpo de noz de macadâmia possui características que o credenciam como um bom precursor para a produção de CAs, pois apresentou um baixo teor de cinzas 1,10% e um teor de carbono fixo de 17,33%.

5.2. Experimentos da metodologia de superfície de resposta (MSR)

A MSR usando o planejamento composto central rodável (CCR) consistiu de um planejamento fatorial completo, pontos axiais e replicatas no ponto central. Os valores reais e codificados dos fatores estudados são apresentados na Tabela 2.

A matriz planejamento juntamente com os valores experimentais obtidos para a quantidade máxima adsorvida de azul de metileno (Q_m) para cada ensaio é apresentada na Tabela 3.

Tabela 2. Variáveis reais com seus respectivos valores codificados.

Fatores	Variáveis codificadas				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
	Variáveis reais				
Razão de impregnação (m/m) (x_1)	0,32	1	2	3	3,68
Tempo de ativação (min) (x_2)	6,59	10	15	20	23,41
Potência de ativação (W) (x_3)	480	560	640	720	800

Tabela 3. Matriz do planejamento fatorial com as variáveis reais e codificadas juntamente com as respostas experimentais obtidas.

Ordem de corrida	(x_1)	(x_2)	(x_3)	Q_m (mg g ⁻¹)
1	3:1(+1)	10(-1)	720(+1)	171,58
2	2:1(0)	15(0)	640(0)	142,55
3	3:1(+1)	20(+1)	560(-1)	189,66
4	2:1(0)	15(0)	480(-1,68)	91,58
5	1:1(-1)	20(+1)	720(+1)	137,91
6	1:1(-1)	20(+1)	560(-1)	103,20
7	3:1(+1)	10(-1)	560(-1)	98,02
8	2:1(0)	15(0)	640(0)	134,89
9	2:1(0)	15(0)	640(0)	139,67
10	3:1(+1)	20(+1)	720(+1)	202,90
11	1:1(-1)	10(-1)	560(-1)	75,09
12	3,68:1(+1,68)	15(0)	640(0)	130,09
13	2:1(0)	15(0)	640(0)	140,67
14	2:1(0)	23,41(+1,68)	640(0)	188,47
15	2:1(0)	6,59(-1,68)	640(0)	100,40
16	0,32:1(-1,68)	15(0)	640(0)	87,77
17	2:1(0)	15(0)	800(+1,68)	157,91
18	2:1(0)	15(0)	640(0)	141,56
19	1:1(-1)	10(-1)	720(+1)	109,12
20	2:1(0)	15(0)	640(0)	138,45

Foram realizados ao todo 20 experimentos, sendo 8 correspondentes a um fatorial 2³ completo, 6 aos pontos axiais e 6 replicatas no ponto central.

As respostas experimentais foram analisadas com auxílio do programa Design Expert® 7.1.3, afim de se avaliar a influência de cada fator na resposta experimental, ajustar um modelo aos dados experimentais e definir as condições ótimas de produção do carvão ativado. A significância estatística da regressão foi avaliada através do teste F de hipóteses, que comparou a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática residual (F_{cal}), em seus respectivos graus de liberdade, com o valor tabelado da distribuição F no nível de confiança de 95%. A falta de ajuste foi avaliada de forma similar comparando a razão entre a média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro (F_{cal}), com o F tabelado no nível de 95% de confiança nos seus respectivos graus de liberdade (Myers & Montgomery, 2002).

5.2.1. Avaliação do modelo

O modelo quadrático possui dez termos; o coeficiente linear (β_0), os três fatores principais (x_1 , x_2 e x_3), três termos de interações (x_1x_2 , x_1x_3 e x_2x_3) e os três termos quadráticos (x_1^2 , x_2^2 e x_3^2), a significância de cada um destes termos foi avaliada através da tabela de análise de variancia (ANOVA) que está representada na Tabela 4. Valores de Prob>F menores que 0,0500 indicam quais os termos do modelo são significativos, e valores maiores que 0,1000 indicam os termos insignificantes, neste caso os termos significativos foram x_1 , x_2 , x_3 e x_1^2 . Após avaliação dos termos significantes, o modelo de regressão quadrática para a resposta Q_m foi obtido excluindo os fatores não significativos, e os valores codificados para a equação quadrática são representados a partir da Equação 16.

Tabela 4. Análise de variância (ANOVA) dos fatores x_1 , x_2 e x_3 .

Termos	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Razão F	Valor – p Prob>F
x_1 - Impregnação	6946,86	1	6946,86	37,75	0,0001
x_2 - Tempo	7876,48	1	7876,48	42,80	<0,0001
x_3 – Potência	5191,20	1	5191,20	28,21	0,0003
x_1x_2	545,49	1	545,49	2,96	0,1158
x_1x_3	40,77	1	40,77	0,22	0,6479
x_2x_3	444,62	1	444,62	2,42	0,1511
x_1^2	1122,35	1	122,35	6,10	0,0331
x_2^2	189,22	1	189,22	1,03	0,3345
x_3^2	197,56	1	197,56	1,07	0,3245
Residual	1840,10	10	184,01		

$$Q_m = 140,00 + 22,55x_1 + 24,02x_2 + 18,01x_3 - 8,68x_1^2 \quad (16)$$

Os valores elevados dos termos x_1 , x_2 e x_3 mostram que eles possuem grande importância ou influência na resposta Q_m . Valores positivos indicam os termos que ocasionam um aumento na resposta e valores negativos os termos que causam diminuição da resposta. Os efeitos lineares razão de impregnação (x_1), tempo de ativação (x_2) e potência de ativação (x_3) apresentaram valores altos e positivos, o que significa que ao se aumentar os níveis destes fatores um aumento na resposta é esperado. Entretanto, o termo quadrático da razão de impregnação (x_1^2) foi significativo e apresentou sinal negativo, mostrando que um aumento na razão de impregnação além dos níveis estudados pode ocasionar uma diminuição da resposta Q_m (Vargas et al., 2010). Os termos de interações não foram significativos.

5.2.2. Análise de variância do modelo

A Tabela 5 mostra a ANOVA do modelo de regressão quadrática ajustado para a resposta Q_m . A razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática residual F_{cal} foi de 23,77, maior que o valor tabelado $F_{4,15} = 3,06$ no nível de 95% de confiança, indicando que o modelo foi significativo. A razão entre a média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro F_{cal} foi de 44,30, este valor é maior que o valor tabelado de $F_{10,5} = 4,74$ para um nível de 95% de confiança, indicando que o modelo apresenta certa falta de ajuste.

Tabela 5. Análise de variância do modelo de regressão quadrática.

Termos	Soma quadrática	Graus de liberdade	Media quadrática	Razão F	Valor P Prob> F
Modelo	21119,81	4	5279,95	23,77	<0,0001
Resíduos	3332,55	15	222,17		
Falta de ajuste	3295,35	10	329,54	44,30	0,0003
Erro puro	37,19	5	7,44		
Total	24452,36	19			

% de variância explicada ; 86,37%

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo foi de 0,8637, o que indica que o modelo explica 86,37% da variação em torno da média, deixando 13,63% de resíduos. Para um ajuste adequado, os resíduos devem apresentar comportamento aleatório, sendo qualquer tipo de comportamento sistemático um indicativo de erro ou lacuna no modelo proposto. Como pode ser observado na Figura 10, os resíduos apresentam-se de forma aleatória, o que confirma a significância do modelo ajustado.

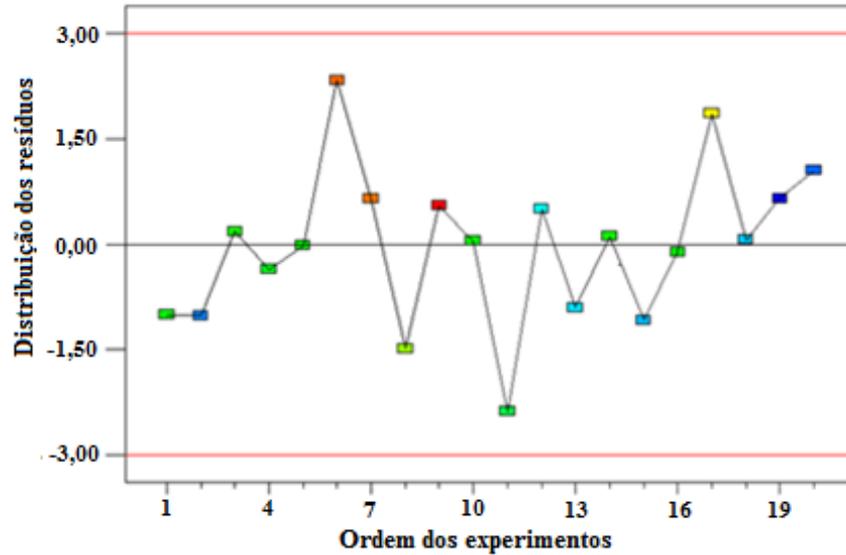


Figura 10. Gráfico dos resíduos vs ordem dos experimentos.

A Figura 11 apresenta o gráfico dos valores preditos pelo modelo versus os valores experimentais, através deste gráfico foi possível observar que os valores experimentais obtidos estão em boa concordância com os valores preditos pelo modelo de regressão quadrática.

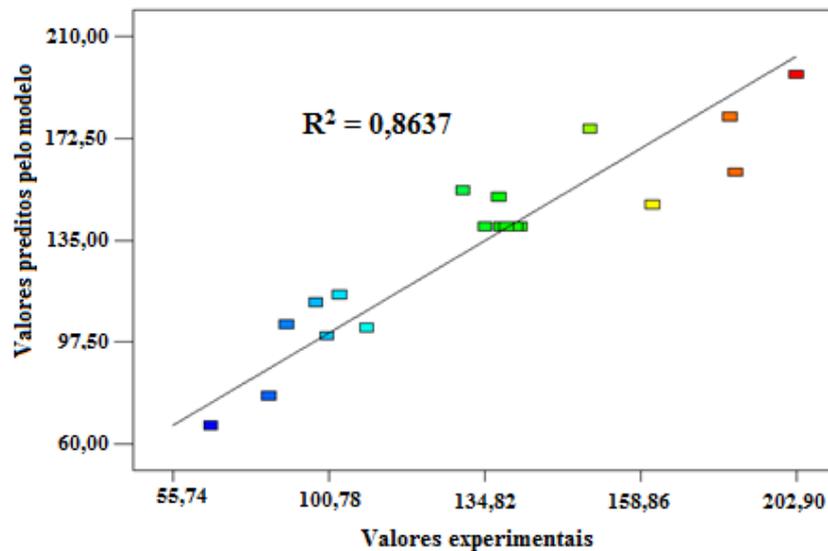


Figura 11. Gráfico dos valores preditos vs valores experimentais.

5.2.3. Análise da influência dos fatores sobre a resposta

As Figuras 12 (a-c) mostram os gráficos tridimensionais de superfície de resposta como função de dois fatores, mantendo o terceiro fator fixo no seu nível

superior. Um comportamento semelhante foi observado para os três fatores estudados. De acordo com a Figura 12a, quando a razão de impregnação aumenta em função do tempo, ocorre um aumento na resposta experimental. Este mesmo comportamento é observado quando há um aumento da razão de impregnação em função da potência de ativação (Figura 12b) e quando há um aumento do tempo de ativação em função da potência de ativação (Figura 12c). As superfícies demonstradas nas Figuras 12a e 12b apresentaram característica côncava devido ao fato do fator quadrático referente a razão de impregnação (x_1^2) ter se apresentado significativo e com valor negativo. As melhores respostas obtidas corresponderam aos experimentos onde os fatores estavam no seu nível superior.

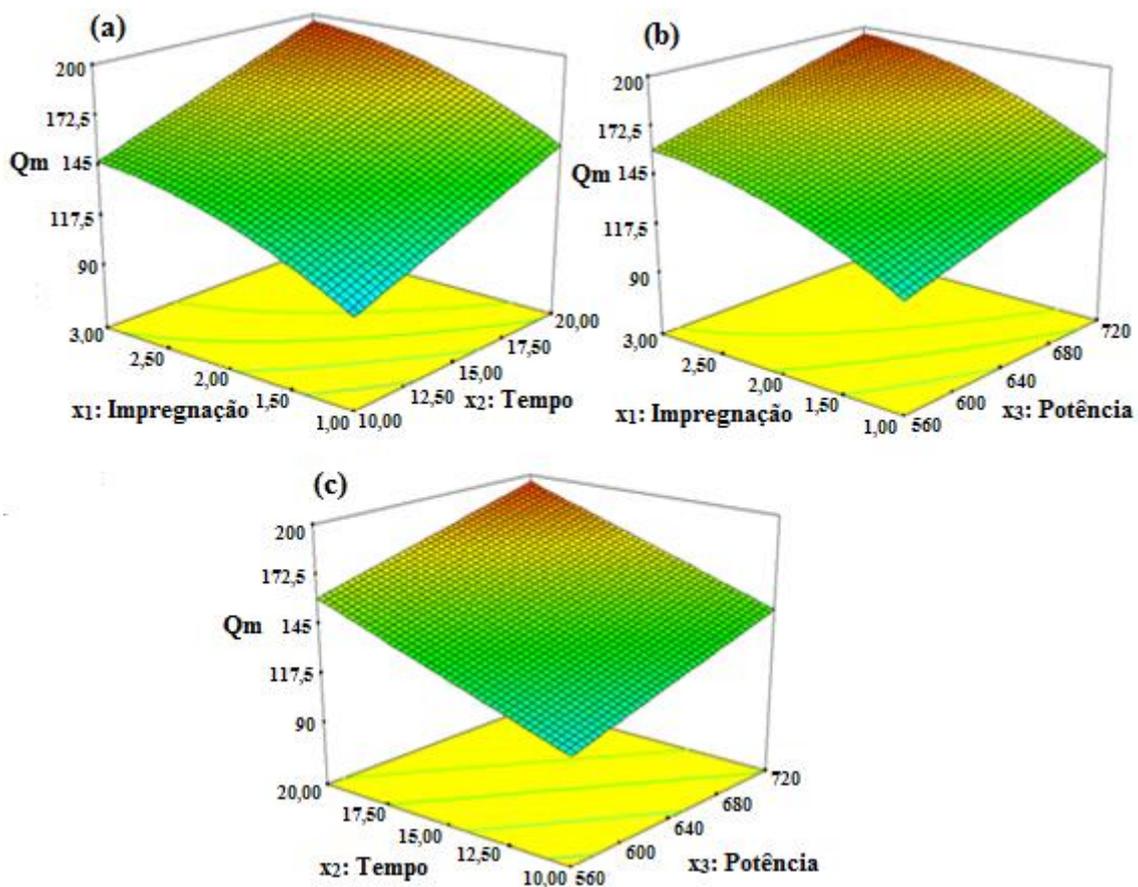


Figura 12. Representação tridimensional das superfícies de resposta em função da: razão de impregnação e tempo (a), impregnação e potência (b) e tempo e potência (c).

5.2.4. Otimização das condições de preparação de CA

O software Design Expert® forneceu 20 condições de otimização dentro da faixa experimental estudada. Dentre estas foi selecionada a condição que obteve o maior coeficiente de desejabilidade que foi de 0,945. Este experimento correspondeu aos níveis superiores dos três fatores estudados, ou seja, razão de impregnação de 3:1 ($\text{ZnCl}_2\text{:CB}$), tempo de ativação de 20 minutos e potência de ativação de 720 Watts. Foram escolhidos mais dois experimentos para se avaliar o valor predito pelo modelo e o valor experimental, os resultados são apresentados na Tabela 6. O modelo ajustado apresentou boa concordância com os dados experimentais obtidos. O maior coeficiente de variação foi de 10,42 % para o experimento em que os fatores estavam em seus níveis inferiores. Para os experimentos onde os fatores estavam em seus níveis centrais e superiores o coeficiente de variação foi de 0,7421% e 1,586% respectivamente.

Tabela 6. Condições ótimas sugeridas pelo software Design Expert® e comparação entre os valores preditos pelo modelo e valor experimental.

Condições	Impregnação ($\text{ZnCl}_2\text{:CB}$)	Tempo (min)	Potência (W)	Vpredito (mg g^{-1})	Vexperimental (mg g^{-1})	Coefficiente de variação (%)
1	3:1	20	720	195,90	199,01 \pm 4,56	1,586
2	2:1	15	640	140,00	141,04 \pm 1,44	0,7421
3	1:1	10	560	66,740	73,69 \pm 7,90	10,42

Deste modo a condição experimental 1 expressa na Tabela 6 foi considerada como a condição ótima de produção de carvão ativado com ZnCl_2 via micro-ondas a partir do endocarpo de noz de macadâmia, pois apresentou maior capacidade de adsorção.

5.3. Caracterização do carvão ativado produzido nas condições ótimas (CA_{op})

5.3.1. Análise FT-IR

A partir da análise dos espectros de FT-IR pôde-se obter informações sobre a composição química dos materiais. Os espectros FT-IR para o precursor *in natura* e para o CA_{op} estão apresentados na Figura 13. O espectro para o precursor *in natura* apresentou mais bandas do que o espectro correspondente ao CA_{op} , indicando que mudanças químicas ocorreram no precursor durante o processo de ativação química via micro-ondas.

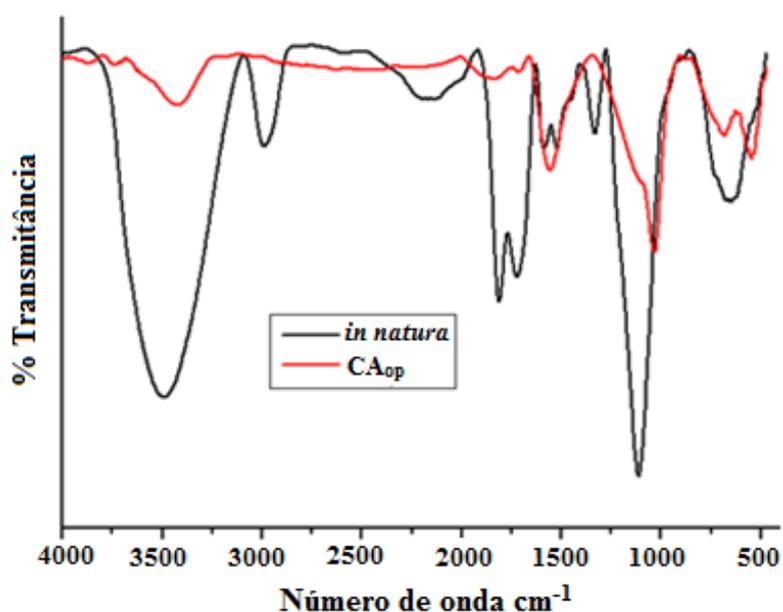


Figura 13. Análise FT-IR para o CA_{op} e o precursor *in natura*.

A banda alargada próxima a 3500 cm^{-1} para o precursor *in natura* é atribuída às deformações axiais de grupos O-H presentes em alcoóis e fenóis, incluindo as ligações de hidrogênio, no CA_{op} as deformações axiais referentes aos grupos O-H são encontradas próximas de 3420 cm^{-1} devido a degradação dos materiais lignocelulósicos e celulósicos. A banda próxima a 2980 cm^{-1} para o precursor foi atribuída à deformação axial da ligação C-H presente em anéis aromáticos e desapareceu para o CA_{op} , indicando que o elemento hidrogênio foi removido em grande quantidade após a

ativação (Zhong et al., 2012). Ainda para o precursor a banda 2175 cm^{-1} é atribuída à vibração da ligação $\text{C}\equiv\text{C}$ presentes em alcinos, as bandas próximas a 1835 e 1714 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibração da ligação $\text{C}=\text{O}$ presente em grupos carboxílicos, anidridos, lactonas e cetenos (Deng et al., 2010). As bandas na região de 1600 e 1450 cm^{-1} são devidas as vibrações das ligações $\text{C}=\text{C}$ presentes nos anéis aromáticos e estão presentes nos dois materiais. As bandas entre 1340 e 1115 cm^{-1} correspondem deformações axiais da ligação $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (Deng et al., 2011). A banda em 1030 cm^{-1} presente no espectro do CA_{op} foi relacionada com a vibração da ligação $\text{C}-\text{O}$, presentes nos grupos alcoóis, fenóis, éteres ou ésteres. As bandas em 660 cm^{-1} são referentes as deformações de derivados aromáticos (Ozdemir et al., 2011).

5.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 14 apresenta as imagens MEV para o precursor (14a), para o material carbonizado (14b) e para o carvão ativado nas condições ótimas (14c).

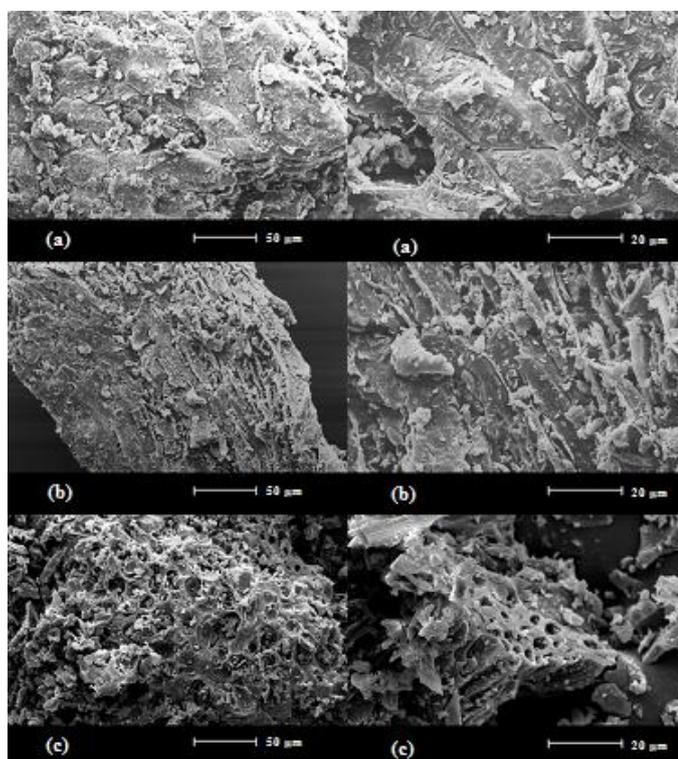


Figura 14. Imagens MEV para o precursor (a), CB (b) e CA_{op} (c).

A partir das imagens obtidas foi possível avaliar a morfologia dos materiais. Inicialmente o precursor *in natura* (Figura 14a) não apresenta estrutura porosa, apresentando apenas algumas fissuras em sua superfície, as quais se distribuíram de forma não organizada. Após a etapa de carbonização (Figura 14b) uma estrutura porosa primária pode ser observada, indicando que houve uma mudança significativa na superfície do material, esta estrutura primária favorece a etapa de ativação. Depois de ativado (Figura 14c) o material apresentou estrutura porosa definida com o aparecimento de poros distribuídos por toda a sua superfície.

5.3.3. Ressonância magnética nuclear ^{13}C (RMN ^{13}C) do precursor e do CA_{op}

As análises de RMN ^{13}C de sólidos para o precursor *in natura* e para o CA_{op} são mostradas na Figura 15 (a) e (b), respectivamente.

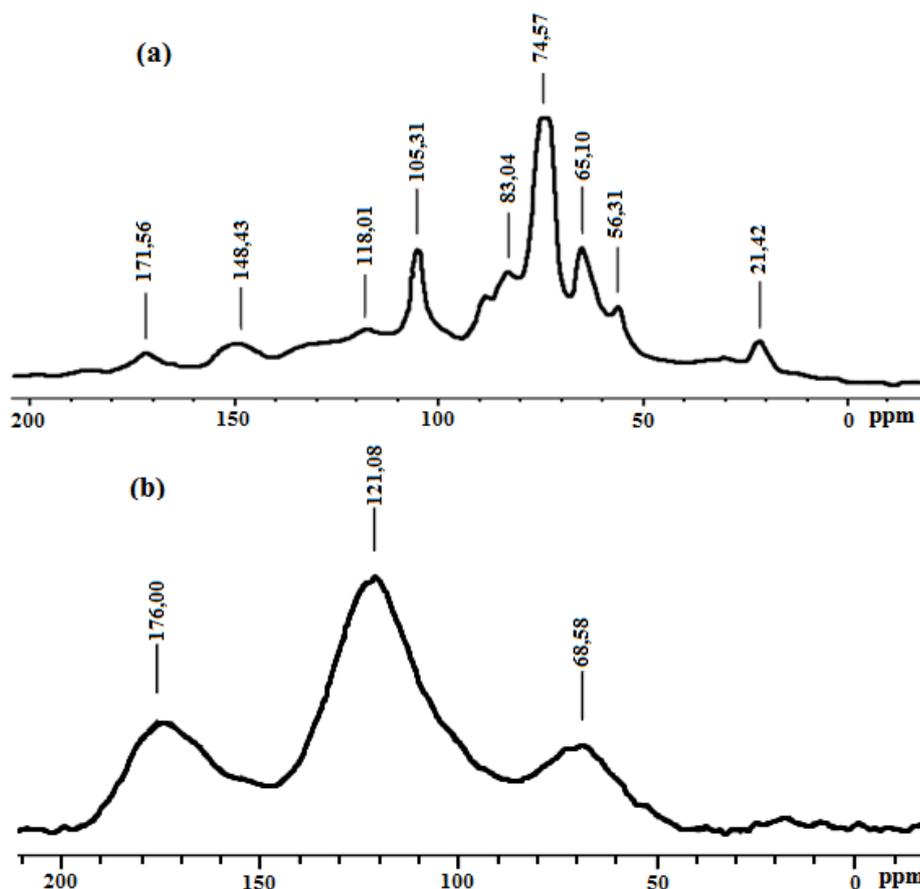


Figura 15. Análise RMN ^{13}C do precursor *in natura* (a) e do CA_{op} (b).

O precursor (Figura 15a) apresentou pico em 21,4 ppm, este pico pode ser atribuído aos grupos acetil e metil da hemicelulose, o pico em 56 ppm é devido aos grupos metóxi da lignina. O pico presente em 65,1 é atribuído ao carbono 6 (C6) alifático da celulose cristalina. Na região de 74,57 ppm pode-se observar os carbonos (C2), (C3) e (C5) da celulose. Os picos presentes em 83,0, 88,8 e 105, ppm foram atribuídos, respectivamente como sendo os picos do (C4) das celuloses amorfa, cristalina e anoméria (Soares, 2001). O pico em 118,0 ppm corresponde ao sinal da guaiacil lignina (C2 e C5). Os sinais de siringil lignina (C1), siringil (C5) e guaiacil (C2) foram observados em 148,4 ppm. Os carbonos (C3 e C5) do grupo siringil apresentaram-se em 153,8 ppm, o pico em 171,5 ppm foi atribuído aos grupos acetil e carbonil da hemicelulose (Link et al., 2008).

O espectro para o CA_{op} (Figura 15b) mostrou que as estruturas lignocelulósicas presentes no precursor sofreram mudanças após o processo de ativação, sendo transformadas em materiais policíclicos com a predominância de estruturas heteroaromáticas, evidenciado pelo sinal presente na região de 121 ppm. Os grupos aromáticos presentes na lignina favorecem a reordenação do carbono elementar a partir do tratamento térmico. O pico presente na região 176 ppm é atribuído a presença de compostos carbonílicos e o pico em 69 ppm pode ser atribuído a alcinos (Vargas et al., 2011).

5.3.4. Análise termogravimétrica do precursor (TGA)

A Figura 16 mostra o termograma para o endocarpo de noz de macadâmia *in natura* e para o CA_{op}. De acordo com a figura pode ser visto que em temperaturas baixas (~100°C) houve uma pequena perda de massa para os dois materiais. Esta perda está relacionada ao teor de umidade presente na amostra. Após a eliminação da

umidade, no precursor *in natura* a massa permaneceu praticamente constante até aproximadamente 230°C. Na faixa de temperatura de 260 a 360°C ocorreu uma perda de massa de aproximadamente 60%. Esta perda de massa está relacionada a liberação do material volátil presente na amostra. Na faixa de temperatura de 500 até 1000°C a massa da amostra diminuiu vagarosamente, sendo que na temperatura definida como temperatura de carbonização (500°C), tem-se aproximadamente 28% da massa inicial do precursor (Saka, 2012). Para o CA_{op} pôde ser observado que após a eliminação da umidade a massa permaneceu constante até 500°C, após este ponto a massa diminuiu de forma lenta, sendo que na temperatura de 1000°C o CA_{op} ainda apresentava 60% da sua massa inicial, indicando que o material apresenta resistência térmica.

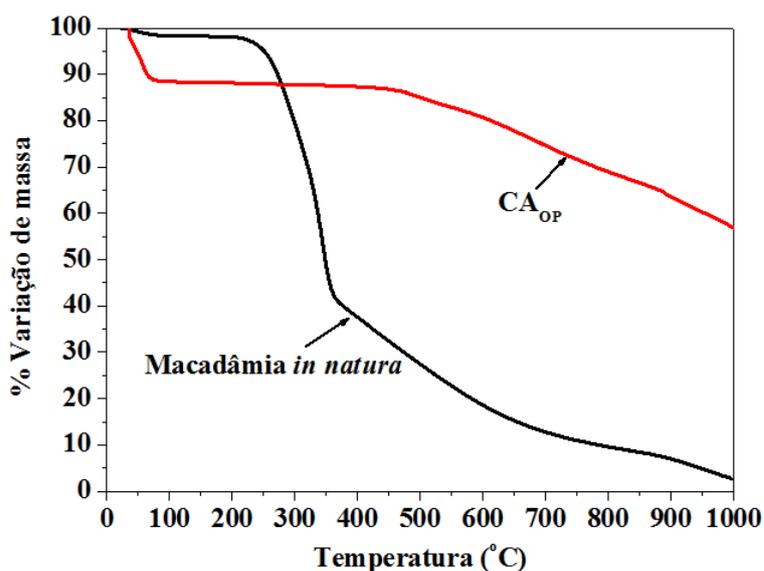


Figura 16. Curvas de TG do endocarpo de noz de macadâmia *in natura* e do CA_{op}.

5.3.5. Área superficial

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio estão apresentadas na Figura 17. A Tabela 7 mostra as características texturais do CA_{op} calculadas através do programa QuantachromeTM NovaWin. As isotermas (Figura 17), de acordo com a IUPAC são do tipo I e são características de sólidos com microporosidade. Estas

isotermas ocorrem quando a adsorção é limitada por poucas camadas moleculares, caracterizam sistemas microporosos em que os poros ultrapassam um pouco o diâmetro do adsorvente (Silva et al., 2008).

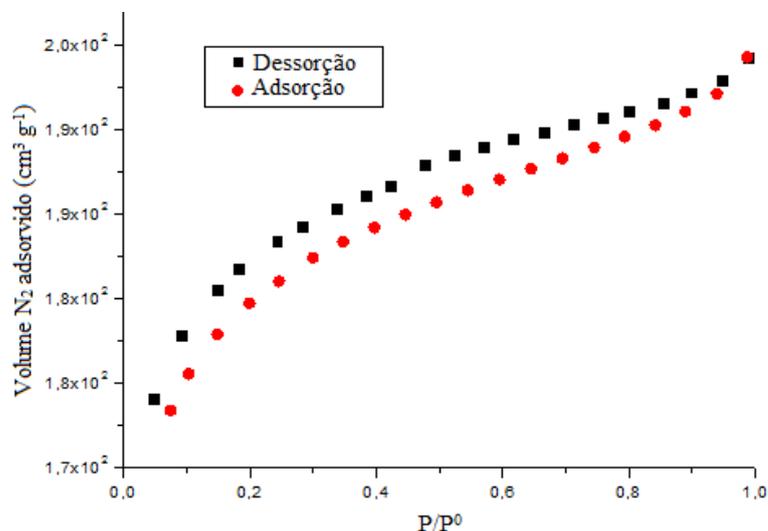


Figura 17. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K, obtidas para o CA_{op}.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 7, o CA_{op} apresentou área superficial de 598,0 m² g⁻¹ com volume total de poros de 0,3006 cm³ g⁻¹ e volume de microporos de 0,2770 cm³ g⁻¹, indicando que o CA_{op} é essencialmente microporoso, apresentando cerca de 92% de microporos. O diâmetro médio de poro foi de 2,010 nm.

Tabela 7. Características texturais do CA_{op}.

	CA _{OP}
$S_{BET} - (m^2 g^{-1})$	598,0
$V_T - (cm^3 g^{-1})$	0,3006
$V_{\mu} - (cm^3 g^{-1})$	0,2770
$V_m - (cm^3 g^{-1})$	0,0236
$(V_{\mu} / V_T) \times 100 (\%)$	92,15
$D_p - (nm)$	2,010

S_{BET} = área superficial BET, V_T = volume total de poro, V_{μ} = volume de microporos, V_m = volume de mesoporos, $(V_{\mu}/V_T) \times 100$ = percentual de microporos, D_p = diâmetro médio de poro.

O CA_{op} se mostrou comparável a outros CAs descritos na literatura, produzidos por diferentes técnicas e diversos precursores. Wang et al. (2011) preparam CAs a partir de lodo, ativados via micro-ondas com os agentes ativantes ácido fosfórico e cloreto de zinco e obtiveram áreas superficiais de 209,6 e 377,1 $m^2 g^{-1}$ respectivamente. Gergis et al. (2002) preparam carvões ativados com $ZnCl_2$ a partir das cascas de amendoim, através do método convencional de ativação, o qual consistiu num aquecimento por 6 hrs à 750°C e obtiveram área superficial de 420 $m^2 g^{-1}$. Gañán-Goméz et al. (2006) prepararam CAs a partir de carvão betuminoso ativados com $ZnCl_2$ há várias razões de impregnação, aquecidos à temperatura de 800°C por 1 hora, sendo que obtiveram o melhor CA na razão de impregnação 3:1 ($ZnCl_2$:carvão) e este apresentou área superficial de 403 $m^2 g^{-1}$. Warteller e Marshal, (2001) utilizaram a casca de noz como precursor de CA ativado com H_3PO_4 por um tempo de ativação de 240 minutos obtendo um CA de área de 572 $m^2 g^{-1}$. Por fim, Achaw e Afrane (2008) utilizaram as cascas de coco como precursor, o CA foi ativado fisicamente com CO_2 , à temperatura de 800°C por tempo de 120 min, obtendo uma área superficial de 524.5 $m^2 g^{-1}$.

A Figura 18 mostra a distribuição de poros obtidos para o CA_{op} .

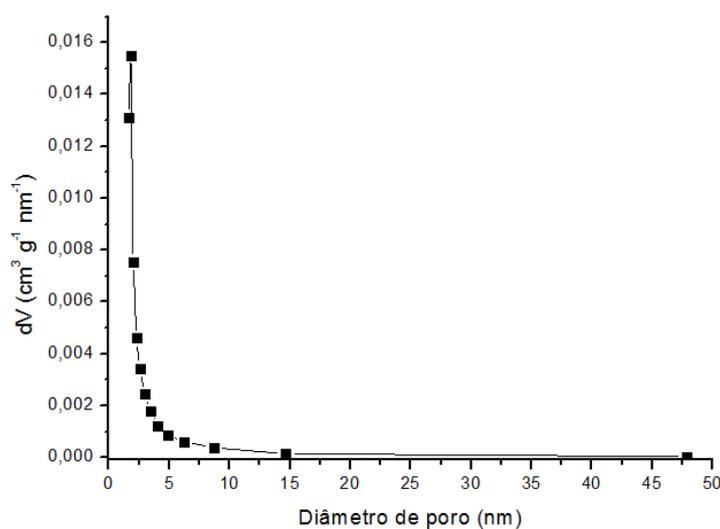


Figura 18. Distribuição de tamanho de poros do CA_{op} .

Através desta análise é possível observar que a maioria dos poros apresentam diâmetros inferiores a 2,5 nm indicando o desenvolvimento de microporos no CA_{op}.

5.3.6. Método de Boehm e pH_{drift}

A determinação dos grupos funcionais superficiais dos CAs usando o método de Bohem, se baseia no princípio de que o HCl neutraliza todos os grupos básicos; NaOH neutraliza ácidos carboxílicos, lactonas e grupos fenólicos; Na₂CO₃ neutraliza ácidos carboxílicos e lactonas e NaHCO₃ somente ácidos carboxílicos. Os valores destes grupos são apresentados na Tabela 8.

Os valores descritos na Tabela 8 mostram que a superfície do CA_{op} é constituída principalmente por grupos ácidos (1,071 mmol g⁻¹), dentre os grupos ácidos presentes na superfície do CA_{op}, foi observado que os grupos carboxílicos estão em maiores quantidades (0,657 mmol g⁻¹), o que pode proporcionar uma boa adsorção do azul de metileno, que é um corante catiônico do tipo básico.

Tabela 8. Valores obtidos a partir do método de Boehm (mmol g⁻¹) para o CA_{op}.

Grupos químicos (mmol g ⁻¹)	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	Ácidos	Básicos	Total
CA _{op}	0,657	0,158	0,256	1,071	0,377	1,448

A metodologia do pH_{drift} teve a finalidade de determinar o pH superficial do material. O NaCl utilizado neste método é um eletrólito forte que gera cargas elétricas positivas e negativas. Quando o pH normal da solução é modificado e esta entra em contato com uma superfície, o sal se comporta como uma ponte que favorece a dissipação das cargas no meio e com isso uma interação mais efetiva com a superfície do material pode acontecer. Deste modo o pH da superfície é dado quando a

concentração de cargas do meio aquoso for igual a concentração de cargas na superfície do material, ou seja, quando a variação do pH inicial e final for zero ou mínima (Bueno e Carvalho, 2007). A curva de pH_{drift} para o CA_{op} é apresentada na Figura 19. De acordo com a figura, pode ser observado que uma variação mínima ocorreu em pH igual a 6,0. Os resultados apresentados pelo pH_{drift} estão condizentes com os obtidos a partir do método de Boehm, que mostraram a predominância de grupos ácidos na superfície do CA_{op} .

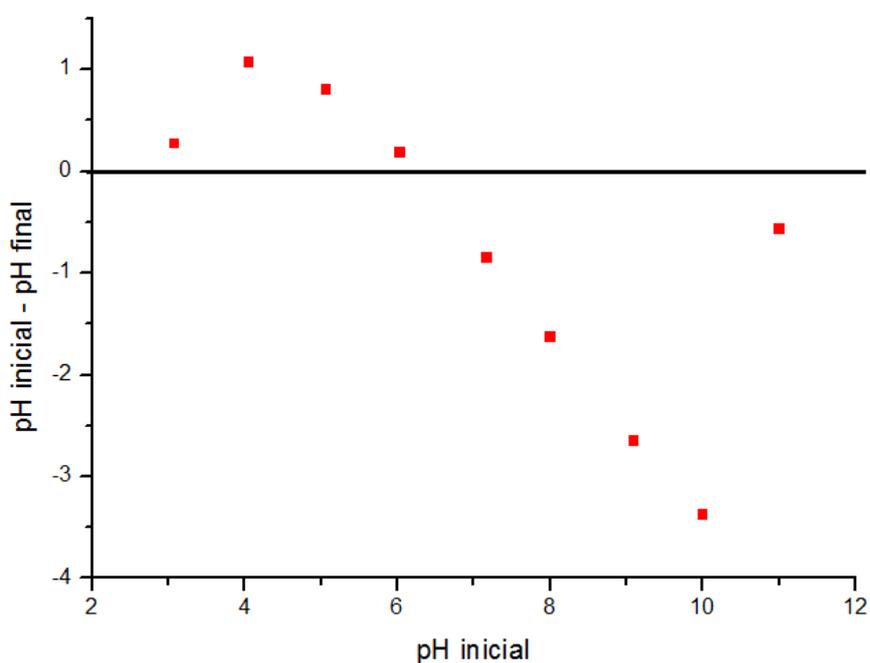


Figura 19. Curva de pH_{drift} para o CA_{op} .

5.4. Estudos de adsorção

5.4.1. Cinética de adsorção

Os gráficos dos ajustes não lineares para os três modelos cinéticos estudados estão apresentados na Figura 20. De acordo com os gráficos uma rápida adsorção do corante é observada nos primeiros minutos para as três concentrações estudadas, sendo que o equilíbrio de adsorção foi atingido em tempos próximos de 90 min.

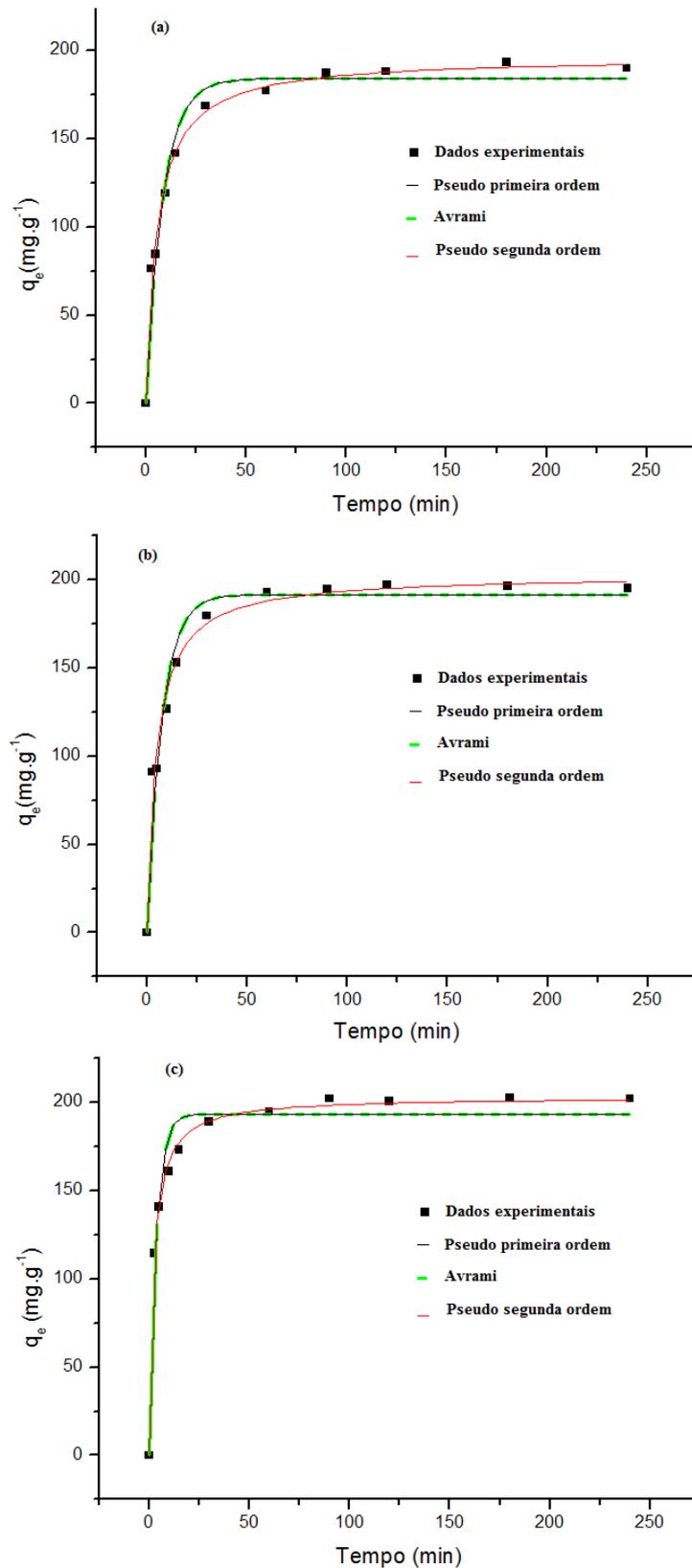


Figura 20. Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Avrami, para as concentrações iniciais de AM de 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (a), 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (b) e 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (c).

Os parâmetros obtidos para cada modelo e seus devidos coeficientes de correlação (R^2) e coeficientes de variação Δq_e (%) são expostos na Tabela 9. Ao se analisar a tabela de parâmetros, pode ser observado que os três modelos cinéticos se ajustaram de forma considerável aos dados experimentais, pois apresentaram um alto valor de R^2 e ainda um valor baixo de coeficiente de variação (Δq_e). Este coeficiente de variação é a medida do desvio padrão normalizado da quantidade de corante adsorvida segundo os modelos e os valores experimentais (Vargas et al., 2012).

Tabela 9. Parâmetros e coeficientes de correlação obtidos para os ajustes não lineares dos modelos cinéticos estudados.

	Concentrações iniciais (mg.L⁻¹)		
	300	400	500
q_{exp} (mg g⁻¹)	193,430	197,221	202,547
Pseudo 1^a ordem			
q_e (mg g⁻¹)	184,047	191,552	193,492
k₁ (min⁻¹)	0,1177	0,1322	0,2766
h₀ (mg g⁻¹ min⁻¹)	21,6679	25,3193	53,5256
R²	0,9654	0,9542	0,9634
Δq_e(%)	13,7266	14,4810	8,1154
Pseudo 2^a ordem			
q_e (mg g⁻¹)	196,356	202,772	203,106
k₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	0,00091	0,00105	0,00227
h₀ (mg g⁻¹ min⁻¹)	35,0586	61,6443	93,6422
R²	0,9899	0,9815	0,9969
Δq_e(%)	7,867	9,252	2,4083
Avrami			
q_e (mg g⁻¹)	184,055	191,5665	193,4642
k_{av} (min⁻¹)	0,4852	0,2570	0,7629
n_{av}	0,2426	0,5140	0,3633
R²	0,9654	0,9542	0,9634
Δq_e (%)	13,7251	14,4872	8,1037

Deste modo o modelo cinético de pseudo segunda ordem foi definido como a melhor opção para descrever a adsorção de AM no CA_{op}, pois apresentou maior R² para as três concentrações estudadas e ainda o menor coeficiente de variação, indicando que a etapa controladora do mecanismo de adsorção é a quimisorção (Ho, 2003).

5.4.2. Isotermas de adsorção

Os gráficos obtidos para os ajustes não lineares das isotermas e o fator de separação de Langmuir são mostrados na Figura 21 (a e b) respectivamente. Os parâmetros para cada uma das isotermas estudadas estão descritos na Tabela 10.

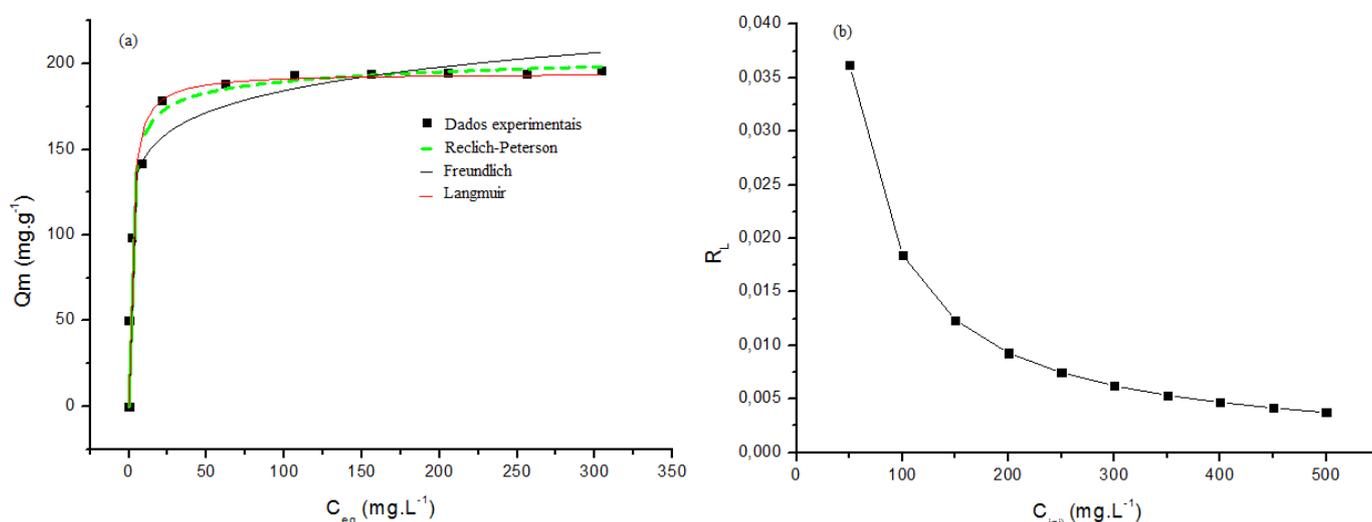


Figura 21. Ajustes não lineares das isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson (a) e fator de separação de Langmuir (b).

Tabela 10. Parâmetros, coeficientes de correlação e coeficiente de variação para os três modelos ajustados.

Langmuir	Freundlich	Redlich-Peterson
$Q_m = 194,6807$	$k_F = 114,5519$	$A_{RP} = 137,3306$
$k_a = 0,5324$	$n_F = 9,6801$	$B_{RP} = 0,8269$
$R^2 = 0,9394$	$R^2 = 0,9181$	$g = 0,96812$
$\Delta q_e = 5,3692\%$	$\Delta q_e = 9,6855\%$	$R^2 = 0,9427$
		$\Delta q_e = 3,5270\%$

Os dados experimentais se ajustaram de forma satisfatória aos três modelos estudados, obtendo um valor alto de R^2 e um valor baixo de Δq_e . O fator de separação (R_L) para a isoterma de Langmuir pode ser utilizado para determinar se a adsorção é favorável ($0 < R_L < 1$), desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$) ou irreversível ($R_L = 0$). Nas concentrações estudadas (50 a 500 mg L⁻¹) o fator R_L se manteve entre 0 e 1, indicando que a adsorção do AM ocorre de forma favorável na superfície do CA_{op}. De modo análogo, para a isoterma de Freundlich o parâmetro n_F é usado para indicar quando a adsorção é linear ($n_F = 1$), quando é um processo químico ($n_F < 1$) ou quando o processo físico é favorável ($n_F > 1$). O valor de n_F obtido foi de 9,6801 o que significa que o processo de adsorção física é favorável (Vargas et al., 2012). Para a isoterma de Redlich-Peterson, é observada a dependência do parâmetro g para descrever o processo de adsorção, quando a constante g se aproxima de 1, a equação de Redlich-Peterson passa a se comportar de modo semelhante ao modelo de adsorção de Langmuir, quando g se aproxima de zero, a equação passa então a se comportar de modo similar ao modelo de adsorção proposto por Freundlich (Gasola, 2004). O valor obtido para o parâmetro g foi de 0,97 o que evidenciou que a adsorção de AM no CA_{op} acontece de acordo com o mecanismo proposto por Langmuir, onde se assume que a adsorção ocorre em monocamadas, ou seja, apenas uma molécula do corante ocupa o sítio adsorvente da superfície.

De acordo com os dados experimentais obtidos através de todos os estudos de adsorção (cinéticas, isotermas e obtenção de Q_m), o CA_{op} apresentou uma capacidade de adsorção de AM de aproximadamente 200 mg g⁻¹. Na Tabela 11, são apresentadas algumas capacidades de adsorção de CAs encontrados na literatura para o corante azul de metileno.

Tabela 11. Comparação da capacidade de adsorção (q_e) do CA_{op} em relação à alguns CAs descritos na literatura.

Precursor	Agente Ativante	q_e do AM (mg g ⁻¹)	Referência
Cascas de macadâmia	ZnCl ₂	200,0	Presente trabalho
Resíduos de café	ZnCl ₂	188,7	Brum et al. (2008)
Haste de Algodão	ZnCl ₂	193,5	Deng et al. (2009)
Semente de goiaba	H ₃ PO ₄	198,1	Joseph et al. (2007)
Madeira de pinho	ZnCl ₂	200,0	Want et al. (2009)
Palha de arroz	(NH ₄) ₂ HPO ₄	129,5	Gao et al., (2011)
Caroço de damasco	H ₂ SO ₄	221,3	Dermirbas et al. (2008)
Cascas de amendoin	Vapor	164,9	Kannan et al. (2001)
Bambu	Vapor	143,2	Kannan et al. (2001)
Norit SA3 (CA comercial)	--	91,0	Yener et al. (2008)
Nuchar WWH (CA comercial)	--	21,50	Yener et al. (2008)

Como pode ser observado na Tabela 11, o carvão ativado produzido a partir do endocarpo de noz de macadâmia via micro-ondas, utilizando ZnCl₂ como agente ativante apresentou capacidade de adsorção comparável a de outros CAs, produzidos a partir de diversos materiais por diferentes métodos de ativação, em relação a adsorção do corante azul de metileno.

6. CONCLUSÃO

Um carvão ativado quimicamente com ZnCl_2 via aquecimento em micro-ondas usando o endocarpo de noz de macadâmia como precursor foi obtido. As condições de preparação do CA foram otimizadas através da metodologia de superfície de resposta (MSR). Os fatores razão de impregnação (ZnCl_2 :CB), tempo de ativação (min) e potência de ativação (W) se apresentaram significativos, sendo que a melhor condição encontrada para a preparação de CA foi: razão de impregnação 3:1 de ZnCl_2 :CB (m:m), tempo de ativação de 20 minutos e potência de ativação de 720 W. O CA_{op} apresentou área superficial de $598 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sendo constituído de 92,15% de microporos, o modelo cinético que melhor descreveu a adsorção do corante azul de metileno na superfície do CA_{op} foi o de pseudo segunda ordem, enquanto que a isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi a de Redlich-Peterson. O CA_{op} apresentou ainda, uma capacidade máxima de adsorção em monocamada (Q_m) para o corante azul de metileno de $194,7 \text{ mg g}^{-1}$. Deste modo, a ativação via micro-ondas mostrou ser uma alternativa ao método convencional de produção de CAs, pois obteve-se um material com boas propriedades adsorptivas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Achaw, O.; Afrane, G.; The evolution of the pore structure coconut shells during the preparation of coconut shell-based activated carbons, *Microporous and Mesoporous*, 112, 284-290, 2008;
- Afonso, G.; Utilização da metodologia de superfície de resposta no desenvolvimento de um molho tipo pesto visando a atividade antioxidante, 113 f. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2006;
- Ahmadpour, A.; Do, D. D.; The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, *Carbon*, 34, 471-479, 1955;
- Ahmadpour, A.; Do, D. D.; The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation, *carbon*, 35, 1723-1732, 1997;
- Almeida, D. D. E.; A tutela ambiental referente à poluição eletromagnética advinda das estações de rádio base da telefonia móvel pessoal. 197 f. Tese de Doutorado. Universidade metodista de Piracicaba, 2010;
- Almeida, R. M. R.G.; Estudo da purificação do ácido clavulânico utilizando processo contínuo de adsorção. 170 f. Tese de Doutorado. Universidade federal de São Carlos, 2003;
- Arami-Niya, A.; Daud, W. M. A. W.; Mjalli, F. S.; Abnisa, F.; Shafeeyan, M. S.; Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: modeling and optimization using response surface methodology, *Chemical Engineering Research and design*, 90, 776-784, 2012;
- ASTM-D1762-84, Ann. Book ASTM Stand. D1762 -84, 292-293, 1984;
- Barbeta, P. A.; O uso da metodologia de superfície de resposta para adequar os parâmetros de entrada de um algoritmo genético, 7f. Artigo. Universidade federal de Santa Catarina, 2001;
- Baup, S.; Jaffre, C.; Wolbert, D.; Adsorption of pesticides onto granular activated carbon: determination of surface diffusivities using simple batch experiments, *Adsorption*, 6, 219-228, 2000;

- Berrios, M.; Martín, M. A.; Martín, A.; treatment of pollutants in wastewater: adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 780-784, 2012;
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E.; Oliveira, E. P. Villar, L. S.; Escaleira, L. A.; Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical, *Talanta*, 76, 965-977, 2008;
- Boehm, H. P.; Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, 32, 759-769, 1994;
- Boehm, H. P.; Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *carbon*, 40, 145-149, 2002;
- Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Huter, J.S.; Statistics for experimenters. *John Wiley & Sons*. USA.1978;
- Brennan, J. K.; Bandosz, T. J.; Thomson, K. T.; Gubbins, K. E.; Water in porous carbons, *Colloids and Surfaces*, 188, 539-568, 2001;
- Brum, S. S.; Bianchi, M. L.; Silva, V. L.; Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; Oliveira, L. C. A.; Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café, *Química Nova*, 5, 1048-1052, 2008;
- Bueno, C.I.C.; Carvalho, W.A.; Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. *Química Nova*, 8, 1911-1918, 2007;
- Campos, P. R. F.; Ativação de carvão em reator de leito fluidizado, 33 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 1996;
- Carrier, M.; Hardie, A. G.; Uras, U.; Gorgens, J.; Production of char from vacuum pyrolysis of south-african sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, 24-32, 2012;
- Castilla, C. M.; Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbono, Departamento de Química inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España, 2004;
- Castilla, C. M.; Ramón, M. V. L.; Marín, F. C.; Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon*, 36, 1995-2001, 2000;

- Cazetta, A. L.; Vargas, A. M. M.; Nogami, E. M.; Kunita, M. H.; Guilherme, M. R.; Martins, A. C.; Silva, T. L.; Moraes, J. C.G.; Almeida, V. C.; NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from methylene blue adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 174, 117-125, 2011;
- Chan, D. S.; Yang, H.; Kwan, M. H.; Cheng, Z.; Lee, P.; Bai, L.; Jiang, Z.; Wong, C.; Fong, W.; Leung, C.; Ma, D.; Structure-based optimization of FDA-approved drug methylene blue as a c-myc G-quadruplex DNA stabilizer, *Biochimie*, 92, 1055-1064, 2011;
- Chen, H.; Hashisho, Z.; Fast preparation of activated carbon from oil sands coke using microwave-assisted activation, *Fuel*, 95, 178-182, 2012;
- Chen, Y.; Huang, B.; Huang, M.; Cai, B.; On the preparation and characterization of activated carbon from mangosteen shell, *Journal of the Taiwan*, 42, 837-842, 2011;
- Claudino, A.; Minozzo, A. P.; Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado. Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 6-7, Toledo, 2000;
- Claudino, A.; Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes, 101 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003;
- Conesa, J. A.; Sakurai, M.; Antal, M. J. J.; Synthesis of a high-yield activated carbon by oxygen gasification of macadamia nut shell charcoal in hot liquid water, *Carbon*, 38, 839-848, 2000;
- Crispim, S. C. L.; Remoção de cálcio (II) em solução aquosa por meio de carvões ativados submetidos a tratamentos superficiais, 136 f. Tese de Doutorado. Universidade federal da Paraíba, 2009;
- Deng, H.; Li, G.; Yang, H.; Tang, J.; Tang, J.; Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation, *Chemical Engineering Journal*, 163, 373-381, 2010;
- Deng, H.; Lu, J.; Li, G.; Zhanga, G. Wang, X.; Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk, *Chemical Engineering Journal*, 172, 326-334, 2011;

- Deng, H.; Yang, L.; Tao, G.; Dai, J.; Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation – application in methylene blue adsorption from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1514-1521, 2009;
- Dermibras, E.; Kobya, M.; Sulak, M. T.; Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon, *Bioresource Technology*, 99, 5368-5373, 2008;
- Díaz, L.; Huesca, R. H.; Armenta, A. G.; Characterization of the microporous structure of activated carbons through different approaches, *Industrial & Engineering Chemistry*, 38, 1396, 1999;
- Do, D. D.; Do, H. D.; GCMC – Surface area of carbonaceous materials with N₂ and Ar adsorption as an alternative to the classical BET method, *Carbon*, 43, 2112 – 2121, 2005;
- El-Halwany, M. M.; Study of adsorption isotherms and kinetic models for methylene blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (Part II), *Desalination*, 250, 208-213, 2010;
- Eengelde, D.; Buffler, C.; Measuring dielectric properties of food products at microwave frequencies, *Microwave World*, 12, 6-15; 1991;
- Fernandes, F. L.; Carvão de endocarpo de coco da Bahía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto, 116 f. Tese de Doutorado. Universidade federal da Paraíba, 2008;
- Florido, P. L.; Tratamento de efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas, 173 f. Tese de Doutorado. Universidade federal do Rio de Janeiro, 2011;
- Foo, K. Y.; Hameed, B. H.; Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation, *Bioresource Technology*, 104, 679-686, 2012; (b)
- Foo, K. Y.; Hameed, B. H.; Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: application for methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 170, 338-341, 2011;

- Gañán-Gómez, J.; Marcías-García, A.; Díaz-Diéz, A. M.; González-García, C.; Sabio-Rey, E; Preparation and characterization of activated carbons from impregnation pitch by ZnCl₂, *Applied Surface Science*, 252, 5976-5979, 2006;
- Gão, P.; Liu, Z. H.; Xue, G.; Han, B.; Zhou, M. H.; Preparation and characterization of activated carbon produced from rice straw by (NH₄)₂PO₄ activation, *Bioresource Technology*, 102, 3645-3648, 2011;
- Gasola, F. C.; Construção de isothermas a partir da troca iônica dinâmica de cromo em colunas de leito fixo de zeólitas NaX e NaY. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, Dissertação de mestrado, 2004;
- Girgis, B. S.; Yunis, S. S.; Soliman, A. M.; Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation, *Materials Letters*, 57, 164-172, 2002;
- Gregg, S. J.; Sink, K. S. W.; Adsorption surface area and porosity, *Academic Press 2*, 40-48, 1982;
- Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B.; Corantes têxteis, *Química Nova*, v. 1 n. 23, 18-71, 2000;
- Guilarduci, V. V. S.; Mesquita, J. P.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. F.; Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino, *Química Nova*, v. 29 n. 6, 1226-1232, 2006;
- Guiochon, G.; Shirazi, S. G.; Katti, A. M.; Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography, (1st ed.), Academic Press, Londres, 697 p., 1994;
- Hejazifar, M.; Azizian, S.; Sarikhani, H.; Li, Q.; Zhao, D.; Microwave assisted preparation of efficient activated carbon from grapevine rhytidome for the removal of methyl violet from aqueous solution, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, 258-266, 2011;
- Hesas, R. H.; Daud, W. M. A.; Sahu, J. N.; Arami-Niya, A.; The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: a review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, xx, xxx-xxx, 2013;
- Ho. Y.; Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern, *Water Research*, 37, 2323-2330, 2003;

- Ho, Y. S.; Selection of optimum sorption isotherm, *Carbon*, 42, 2115-2116, 2004;
- Huang, L.; Sun, Y.; Wang, W.; Yue, Q.; Tang, T.; Comparative study on characterization of activated carbons prepared by microwave and conventional heating methods and application in removal of oxytetracycline (OTC), *Chemical Engineering Journal*, 171, 1446-1453, 2011;
- Ji, Y.; Li, T.; Zhu, L. Wang, X.; Lin, Q.; Preparation of activated carbons microwave heating KOH activation, *Applied Surface Science*, 254, 506-512, 2007;
- Joseph, C. G.; Bono, A.; Krishnaiah, D.; Soon, K. O.; Sorption studies of methylene blue dye in aqueous solution by optimized carbon prepared from guava seeds (*Psidium guajava* L.), *Materials Science*, 13, 1392-1320, 2007;
- Kannan, N.; Sundaram, M. M.; Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study, *Journal of Dyes and Pigments*, 51, 25-40, 2001;
- Karacan, F.; Ozden, U.; Karacan, S.; Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation using response surface methodology, *Applied Thermal Engineering*, 27, 1212-1218, 2007;
- Kingston, H. M.; Jassie, L. B.; Eds. Introduction on microwave sample preparation: Theory and Practice; ACS: Washington, DC, 1988;
- Lagergren, S.; Zur theorie dersofenannten adsorption geloster stoffe. Kungl. Svenska Vetenskapsakad. *Handlingar*, 24, 1-39, 1898;
- Letterman, R. D.; Water quality and treatment: a handbook of community water supplies, (5th Ed.). New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, 1999;
- 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, 267-275, 2003;
- Link, S.; Arvelakis, S.; Spliethoff, H; Waard, P.; Samoson, A.; 2008. Investigation of biomasses and chars obtained from pyrolysis of different biomasses with solidstate ¹³C and ²³Na nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Energy Fuels*, 22, 3523 – 3530;

- Lopes, E. C. N.; Dos Anjos, F. S. C.; Vieira, E. F. S.; Cestari, A. R.; An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg (II) with thin chitosan membranes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 263, 542-547, 2003;
- Loureiro, L. F.; Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água. Dissertação de Mestrado, 129 f. Universidade federal do Espírito Santo, 2012;
- 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, 741-749, 2001;
- Nunes, D. L.; Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções, 117 f. Dissertação de Mestrado, Universidade federal de Minas Gerais, 2009;
- Martins, A. C.; Atividade antioxidante de chás pelo método FRAP adaptado ao sistema FIA: otimização das condições a partir da metodologia de superfície de resposta, Dissertação de Mestrado, 72 f. Universidade estadual de Maringá, 2012;
- Mateus, N. B.; Barbin, D.; Conagin, A.; Viabilidade de uso do delineamento composto central, Universidade estadual de Maringá, *Periódicos UEM*, v. 23 n. 6, 1537-1546, 2001;
- Mezzari, I. A.; Utilização de carvões ativados adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas, 117 f. Dissertação (Mestrado em engenharia química). Universidade federal de Santa Catarina, 2002;
- Myers, R. H.; Montgomery, D. C.; (2002) Response surface methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, (2nd Ed.). New York: John Wiley & Sons;
- Namasavayan, C.; Sangeetha, D.; Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water, *Desalination*, 219, 1-13, 2008;
- Oliveira, J. L.; Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes, Dissertação de Mestrado, 83 f. Universidade estadual de Maringá, 2006;
- Ozdemir, M.; Bolgaz, T.; Saka, C.; Sahin, O.; Preparation and characterization of

- activated carbon from cotton stalks in a two-stage process, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, 171-175, 2011;
- Parolin, F.; Estudo, otimização e aplicação de microondas acoplado ao processo oxidativo avançado H₂O₂/UV na degradação da tartrazina, 69 f. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2011;
- Pereira, R. G.; Síntese de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e sua aplicação na adsorção de proteínas do soro do leite, 66 f. Dissertação de Mestrado. Universidade estadual do sudoeste da Bahia, 2012;
- Poggere, P. A.; Davis, R. Montanher, S. F.; Lobo, V. S.; Azul de metileno: propriedades e tratamentos, *Anais do III ENDICT*, 2011;
- Porpino, K. K. P.; Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *ucides cordatus*, 93 f. Dissertação de mestrado. Universidade federal da Paraíba, 2009;
- Prahas, D.; Kartika, Y.; Indraswati, N.; Ismadji, S.; activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization, *Chemical Engineering Journal*, 140, 32-42, 2008;
- Ramón, M. V L., Soeckli, F.; Castilla, C. M.; Marín, F. C.; On the characterization of acids and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, 37, 1215-1221, 1999;
- Rodrigues-Reinoso, F.; Sabio-Molina, M.; Textural and chemical characterization of carbons microporous, *Advances on Colloid and Interface Science*, 77, 271-294, 1998;
- Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K; Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic Press, Londres, 2009;
- Sahu, J. N.; Acharya, J.; Meikap, B. C.; Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology, *Bioresource Technology*, 101, 1974 -1982, 2010;
- Saka, C.; BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 21-24, 2012;

- Schettino Jr., M.A. Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH.2004. 78 f. Dissertação (Mestrado em física). Universidade Federal do Espírito Santo;
- Silva, D. A.; Brito, J. O.; Pirólise de Turfa e Análise do seu Carvão. *Acta Amazônica* 20, 284-303, 1990;
- Silva, J. B.; Rodrigues, J. A. J.; Nono, M. C. A.; Caracterização de materiais catalíticos, 71 f. Instituto nacional de pesquisas espaciais - Boletim técnico informativo, 2008;
- Soares, A. G; Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, p. 15-25, Campinas, 2001;
- Tagliaferro, G. V.; Pereira, P. H. F.; Rodrigues, L. Á.; Silva, M. L. C. P.; Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea, *Química Nova*, 34, 101-105, 2011;
- 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, 462-470, 2008;
- Toles, A. C.; Marshall, E. W.; Johns, M. M.; Surface functional groups on acid activated nutshell carbons, *Carbon*, 37, 1207-1214, 1999;
- Vargas, A. M. M.; Cazetta, A. L.; Garcia, C. A.; Moraes, J. C. G.; Nogami, E. M.; Lenzi, E.; Costa, W. F.; Almeida, V. C.; Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods, *Journal of Environmental Management*, 92, 178-184, 2011;
- Vargas, A. M. M.; Cazetta, A. L.; Kunita, M. H.; Silva, T. L.; Almeida, V. C.; Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetics models, *Chemical Engineering Journal*, 168, 722-730, 2011;
- Vargas, A. M. M.; Cazetta, A. L.; Martins, A. C.; Moraes, J. C. G.; Garcia, E. E.; Gauze, G. F.; Costa, W. F.; Almeida, V. C.; Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods, *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 243-250, 2012;
- Vargas, A. M. M.; Garcia, C. A.; Reisa, E. M.; Lenzi, E.; Costa, W. F.; Almeida, V.C;

- NaOH-activated carbon from flamboyant (*Delonix regia*) pods: Optimization of preparation conditions using central composite rotatable design. *Chemical Engineering Journal*, 162, 43-50, 2010;
- Vijayaraghavan, K.; Jegan, J; Palanuvelu, K.; Velan, M; Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column, *Journal of Hazardous Materials*, 113, 223-230, 2004;
- Wang, T. H.; Tan, S. X.; Liang, C. H.; Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced $ZnCl_2$ activation, *Carbon*, 47, 1867-1885, 2009;
- Wang, X.; Liang, X.; Wang, Y.; Wang, X.; Liu, M.; Yin, D.; Xia, S.; Zhao, J.; Zhang, Y.; Adsorption of copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave-induced phosphoric acid and zinc chloride activation, *Desalination*, 278, 231-237, 2011;
- Wartelle, L. H.; Marshall, W. E.; Nutshells as granular activated carbons: physical, chemical and adsorptive properties, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 451-500, 2001;
- Whang, Z.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; Lu G. Q.; Do, D.; Structural and surface property changes of macadamia nut-shell char upon activation and high temperature treatment, *Carbon*, 40, 12331-1239, 2002;
- www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/macadamia/macadamia.php visitado em 10/11/2012;
- Xin-Hui, D.; Srinivasakannan, C.; Jin-Hui, P.; Li-Bo, Z.; Zheng-Yong, Z.; Comparison of activated carbon prepared from *Jatropha* hull by conventional heating and microwave heating, *Biomass and Bioenergy*, 35, 3920-3926, 2011; (a)
- Xin-Hui, D.; Srinivasakannan, C.; Jin-Hui, P.; Li-Bo, Z.; Zheng-Youg, Z.; Preparation of activated carbon from *jatropha* hull with microwave heating: optimization using response surface methodology, *Fuel Processing Technology*, 92, 394-400, 2011; (b)
- Yang, J.; Qiu, K.; preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. *Chemical Engineering Journal*, 165, 209-217, 2010;

- Yang, K.; Peng, J.; Srinivasakannan, C.; Zhang, L.; Xia, H.; Duan, X.; Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating, *Bioresource Technology*, 101, 6163-6169, 2010;
- Yener, J.; Kopac, T.; Dogu, G.; Dogu, T.; Dynamic analysis of sorption of methylene blue dye on granular and powdered activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 144, 400-406, 2008;
- Zhang, Z.; Qu, W.; Peng, J. Zhang, L.; Ma, X.; Comparison between microwave and conventional thermal reactivations of spent activated carbon generated from vinyl acetate synthesis, *Desalination*, 249, 247-252, 2009;
- Zhong, Z.; Yang, Q.; Li, X.; Luo, K.; Liu, Y.; Zeng, G.; preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption, *Industrial Crops and Products*, 37, 178-185, 2012;