

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

ALEXANDRO MANOLO DE MATOS VARGAS

PREPARAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS DA VAGEM DE
FLAMBOYANT MEDIANTE ATIVAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA E
SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTES
INDUSTRIAIS

MARINGÁ

2014

ALEXANDRO MANOLO DE MATOS VARGAS

PREPARAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS DA VAGEM DE
FLAMBOYANT MEDIANTE ATIVAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA E
SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTES
INDUSTRIAIS

Tese 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 Doutor em Química

Orientador:
Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida

MARINGÁ

2014

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

V297p

Vargas, Alexandro Manolo de Matos

Preparação de carvões ativados da vagem de Flamboyant mediante ativação química e física e sua aplicação na adsorção de corantes industriais / Alexandro Manolo de Matos Vargas. -- Maringá, 2014. 160 f. : il. color., figs., tabs., retrs.

Orientador : Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

1. Carvão ativado - Vagem de Flamboyant (Delonix regia) - Aplicação - Corantes - Adsorção. 2. Carvão ativado - Vagem de Flamboyant (Delonix regia) - Ativação química e física. 3. Carvão ativado - Vagem de Flamboyant (Delonix regia) - Aplicação - Eluentes. I. Almeida, Vitor de Cinque, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD 21.ed.543.02

Zss-1493



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Tese apresentada por **Alexandro Manolo De Matos Vargas**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 28 de fevereiro de 2014.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida
PRESIDENTE - UEM/DQI

Profa. Dra. Ana Adelina Winkler Hechenleitner
MEMBRO - UEM/DQI

Profa. Dra. Eurica Mary Nogami
MEMBRO - UEM/DQI

Prof. Dr. Clayton Antunes Martin
MEMBRO - UTPFR

Prof. Dr. Gilberto Abate
MEMBRO - UFPR

AGRADECIMENTOS

À minha avó Manuela, tia Elsa, meu pai Adolfo e tio Angel pelos ensinamentos durante minha infância e adolescência. Sempre me mostraram a real importância das coisas e a nunca ser um espectador da mediocridade e da hipocrisia. Sempre me lembro disso.

Ao meu avô Ignácio - que faleceu em 2013 - pelos ensinamentos e o exemplo de vida que ele e minha avó deixaram. Obrigado por ser meu professor de xadrez (ganhando de mim muitas vezes jogando sem rainha!). Uma parte dos teus genes está comigo “*nachito*” e ainda estarão presentes nas minhas próximas gerações; dessa forma, e somente dessa forma, você é imortal.

À Hellen, minha namorada, por ser essa mulher maravilhosa que encontrei na minha vida. Obrigado por existir!. E como diz aquela música: “Tu amor me hace bien y me hace grande”.

Ao Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida pela orientação durante meu mestrado e doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo incentivo financeiro, que espero ter retribuído da melhor maneira.

À Prof.^a Dra. Ana Adelina W. Hechenleitner (UEM), Prof.^a Dra. Eurica Mary Nogami (UEM), Prof. Dr. Gilberto Abate (UFPR) e Prof. Dr. Clayton Antunes Martin (UTFPR-Toledo) pelas sugestões na defesa de doutorado.

À Prof.^a Dra. Ana Adelina W. Hechenleitner (UEM), Prof.^a Dra. Eurica Mary Nogami (UEM) e Prof. Dr. Willian Ferreira da Costa (UEM) pelas sugestões na qualificação de doutorado.

Ao químico Tiago - um dos meus melhores amigos com o qual convivi durante minha graduação - pelas análises dos efluentes e orientações relacionadas.

Ao conhecimento científico em geral, que foi e ainda é o responsável pelos meus novos objetivos e paixões intelectuais, pelo vício na leitura e pela quebra do encanto supersticioso.

Take the risk of thinking for yourself
much more happiness, truth, beauty,
and wisdom will come to you that way.
(Christopher Hitchens)

RESUMO

Um extenso estudo de adsorção/remoção em fase aquosa de diversos compostos (adsorvatos) foi realizado mediante a aplicação de carvões ativados (CAs) obtidos a partir das vagens de Flamboyant (*Delonix regia*). A maioria das aplicações foram realizadas utilizando CAs obtidos mediante uma metodologia otimizada (CA_{op}/NaOH); porém, nas aplicações em amostras reais de efluentes industriais, também foram aplicados novos CAs - previamente caracterizados - obtidos mediante ativações químicas com ZnCl₂ e físicas com CO₂. A adsorção dos corantes, Azul de metileno (AM), Amarelo crepúsculo (AC), Amarelo tartrazina (AT) e Vermelho Ponceau 4R (VP-4R) foi estudada. Para o AM, a isoterma de Tóth mostrou-se a mais adequada para explicar o comportamento do sistema AM-CA_{op}/NaOH, com um valor da capacidade máxima de adsorção (Q_m) igual a 889,58 mg g⁻¹. Nos estudos cinéticos, o modelo de Avrami foi o mais adequado; o que sugere cinéticas de adsorção com ordens fracionárias. Os corantes AC, AT e VP-4R foram estudados tanto individualmente quanto em misturas ternárias. Para os estudos individuais, a isoterma de Vieth-Sladek foi a mais eficiente em explicar o comportamento de adsorção dos três corantes no CA_{op}/NaOH, com valores de Q_m iguais a 673,687, 643,041 e 551,799 mg g⁻¹ para AC, AT e VP-4R, respectivamente. Nos estudos cinéticos, o bom ajuste dos modelos de pseudo segunda ordem, Elovich e Avrami sugeriu que o processo de adsorção dos três corantes acontece através de uma taxa de pseudo segunda ordem e quimissorção, com mudanças na ordem das reações. Para a mistura ternária, as derivadas de segunda ordem mostraram que os corantes AC, AT e VP-4R podem ser determinados em 552, 584 e 444 nm, respectivamente; enquanto que o estudo quimiométrico mostrou que os valores experimentais de pH, tempo de adsorção e concentração inicial de 2,3, 60 min e 350 mg L⁻¹, respectivamente, foram as melhores condições. Os estudos relacionados com as amostras de efluentes industriais mostraram que o adsorvente CA_{op}/NaOH foi o mais eficiente, entre os três CAs aplicados, na remoção/diminuição da cor aparente, turbidez e demanda química de oxigênio. Todos os resultados indicam a alta eficiência do CA_{op}/NaOH, assim como sugere a viabilidade de um estudo em escala piloto ou industrial que vise a inserção desses CAs dentro de processos combinados para o tratamento de efluentes industriais.

Palavras chave: Vagens de Flamboyant. Carvões ativados. Corantes. Efluentes industriais.

ABSTRACT

An extensive study of adsorption/removal in aqueous phase of many compounds (adsorbates) were performed by activated carbons (ACs) application obtained from Flamboyant pods (*Delonix regia*). The most of applications were done using ACs obtained by optimized methodology (AC_{op}/NaOH); however, for real industrial wastewater samples applications, also were applied novel ACs - previously characterized - obtained by chemical activations with ZnCl₂ and physical activations with CO₂. The adsorption of dyes, Methylene blue (MB), Acid Yellow 6 (AY-6), Acid Yellow 23 (AY-23), and Acid Red 18 (AR-18) was studied. For MB, the Tóth isotherm showed to be the most useful to explain the behaviour of MB-AC_{op}/NaOH system, with a maximum adsorption amount (Q_m) equal to 889.58 mg g⁻¹. For the kinetic studies, the Avrami model was the most suitable model; which suggests adsorption kinetics with fractionary orders. The dyes AY-6, AY-23, and AR-18 were studied both individually and simultaneously. For the individual studies, the Vieth-Sladek isotherm was the most efficient to explain the adsorption behaviour for the three dyes onto AC_{op}/NaOH, with Q_m values equal to 673.687, 643.041, and 551.799 mg g⁻¹ for AY-6, AY-23, and AR-18, respectively. For the kinetic studies, the good fit to the pseudo-second order, Elovich and Avrami models suggested that the adsorption process for three dyes occurs by a pseudo-second order rate and chemisorption, with changes in the order of reactions. For the ternary mixture, the second order derivatives showed that the dyes AY-6, AY-23, and AR-18 can be determined at 552, 584, and 444 nm, respectively; while that the chemiometric study showed that the experimental pH, adsorption time, and initial dye concentration values of 2.3, 60 min, and 350 mg L⁻¹, respectively, were the best conditions. The studies related to the industrial wastewater samples showed that the adsorbent AC_{op}/NaOH was the most efficient, among the three ACs applied, for removal/decrease of the apparent color, turbidity, and chemical oxygen demand. All results indicate the high efficiency of the AC_{op}/NaOH, as well as suggest the feasibility of a pilot scale or industrial scale study that aim the inclusion of these ACs into combined processes for industrial wastewater treatments.

Keywords: Flamboyant pods. Activated carbon. Dyes. Industrial wastewater.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Árvore de Flamboyant (<i>Delonix regia</i>).....	27
Figura 2	Vagens de Flamboyant.....	28
Figura 3	Tipos de isotermas de adsorção física.....	29
Figura 4	Tipos de histerese.....	31
Figura 5	Molécula de Azul de metileno.....	42
Figura 6	Moléculas de Amarelo crepúsculo, AC (a); Amarelo tartrazina, AT (b) e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R (c)	44
Figura 7	Reatores de aço inoxidável horizontal (a), vertical (b) e tubos de conexão (c) utilizados no processo de ativação.....	62
Figura 8	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para o carvão ativado com NaOH.....	79
Figura 9	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para o carvão ativado com ZnCl ₂ a 600 °C (a), 700 °C (b) e 800 °C (c) em razões de impregnação de 1:1, 2:1 e 3:1.....	80
Figura 10	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para o carvão ativado com CO ₂ em diferentes condições.....	82
Figura 11	Distribuição do tamanho de poros para os carvões: ativado com ZnCl ₂ (a) e ativado com CO ₂ (b).....	84
Figura 12	Gráficos de determinação do pH _{drift} para os carvões ativados com NaOH (a), ZnCl ₂ (b) e CO ₂ (c).....	87
Figura 13	Influência do pH da solução na percentagem de remoção do Azul de metileno.....	88
Figura 14	Ajustes não lineares para as isotermas de Langmuir e Freundlich (a) e comportamento do fator de separação R _L da equação de Langmuir (b).....	90
Figura 15	Ajustes não lineares para as isotermas de Harkins-Jura, Jovanovic e Tempkin (a), Sips, Vieth-Sladek e Redlich-Peterson (b) e Radke-Prausnitz, Brouers-Sotolongo e Tóth (c).....	92
Figura 16	Ajustes não lineares para as cinéticas de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Avrami em concentrações iniciais de Azul de metileno iguais a 800 mg L ⁻¹ (a), 900 mg L ⁻¹ (b) e 1000 mg L ⁻¹ (c).....	97

Figura 17	Espectros de infravermelho para o carvão ativado com NaOH (a), Azul de metileno (b) e Azul de metileno adsorvido no carvão ativado com NaOH (c).....	99
Figura 18	Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o carvão ativado com NaOH (a) e Azul de metileno adsorvido nesse carvão ativado (b).....	99
Figura 19	Possíveis mecanismos de adsorção do Azul de metileno.....	102
Figura 20	Influência do pH da solução na percentagem de remoção do Amarelo crepúsculo, AC (a); Amarelo tartrazina, AT (b) e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R (c).....	104
Figura 21	Ajustes não lineares das isotermas para o Amarelo crepúsculo, AC (a,b); Amarelo tartrazina, AT (c,d) e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R (e,f).....	106
Figura 22	Ajustes não lineares para as cinéticas de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich e Avrami em concentrações iniciais iguais a 800, 900 e 1000 mg L ⁻¹ para os corantes Amarelo crepúsculo, AC (a-c), Amarelo tartrazina, AT (d-f) e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R (g-i).....	111
Figura 23	Ajustes para o modelo de difusão intrapartícula em concentrações iniciais iguais a 800, 900 e 1000 mg L ⁻¹ para os corantes Amarelo crepúsculo, AC (a-c), Amarelo tartrazina, AT(d-f) e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R (g-i)....	117
Figura 24	Espectro de absorção (a) e de sinais derivativos de segunda ordem (b) para o Amarelo crepúsculo, AC; Amarelo tartrazina, AT; Vermelho Ponceau 4R, VP-4R e a mistura ternária.....	122
Figura 25	Gráficos de superfície de resposta para a adsorção do Amarelo crepúsculo, AC (a); Amarelo tartrazina, AT (b) e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R (c) na mistura ternária.....	126
Figura 26	Relação entre os valores previstos pelos modelos e os valores experimentais para as respostas q _{e,AC} (a), q _{e,AT} (b) e q _{e,VP-4R} (c).....	128
Figura 27	Comportamento do Amarelo crepúsculo (em vermelho), Amarelo tartrazina (em preto) e Vermelho Ponceau 4R (em azul) durante a adsorção ternária.....	132
Figura 28	Valores de cor aparente sem (a) e com (b) a influência da membrana de filtração para os dois efluentes e os três carvões ativados.....	135
Figura 29	Valores de turbidez sem (a) e com (b) a influência da membrana de filtração para os dois efluentes e os três carvões ativados.....	136

Figura 30	Valores de demanda química de oxigênio (DQO) sem (a) e com (b) a influência da membrana de filtração para os dois efluentes e os três carvões ativados.....	137
Figura 31	Valores de condutividade (a) e pH (b) para os dois efluentes e os três carvões ativados.....	138
Figura 32	Espectros UV-Vis para o efluente bruto, EB (a) e efluente tratado, ET (b) iniciais e após o processo de adsorção nos três carvões ativados.....	142
Figura 33	Espectros de UV-Vis para o efluente tratado inicial, ET (em preto) e após o processo de adsorção no carvão ativado com NaOH (em vermelho).....	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Equações das derivadas de segunda ordem para o Amarelo crepúsculo, AC; Amarelo tartrazina, AT e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R.....	67
Tabela 2	Nomes e formas não lineares das isotermas de adsorção.....	69
Tabela 3	Nomes e formas não lineares das cinéticas de adsorção.....	70
Tabela 4	Níveis reais e codificados para os fatores independentes usados no planejamento experimental.....	71
Tabela 5	Características físicas e rendimentos dos carvões ativados com ZnCl ₂ e CO ₂	77
Tabela 6	Características químicas dos carvões ativados com NaOH, ZnCl ₂ e CO ₂	85
Tabela 7	Parâmetros das isotermas para a adsorção do Azul de metileno.....	89
Tabela 8	Capacidade máxima de adsorção (Q _m) para diferentes adsorventes empregando o Azul de metileno como adsorvato.....	95
Tabela 9	Parâmetros cinéticos para a adsorção do Azul de metileno.....	96
Tabela 10	Parâmetros das isotermas para o Amarelo crepúsculo, AC; Amarelo tartrazina, AT e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R.....	108
Tabela 11	Parâmetros cinéticos para o Amarelo crepúsculo, AC; Amarelo tartrazina, AT e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R.....	114
Tabela 12	Difusão intrapartícula para o Amarelo crepúsculo, AC; Amarelo tartrazina, AT e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R.....	120
Tabela 13	Planejamento quimiométrico com três fatores e cinco níveis.....	124
Tabela 14	Análise de variância (ANOVA) para todos os fatores e respostas do planejamento.....	125
Tabela 15	Análises de variância (ANOVA) dos modelos quadráticos.....	129

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANOVA	<i>Analysis of Variance</i> (Análise de Variância)
AC	Amarelo crepúsculo
AT	Amarelo tartrazina
a_m	Área ocupada por uma molécula de N_2
S_{BET}	Área superficial BET
AM	Azul de metileno
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CAs	Carvões ativados
CA/CO ₂	Carvão ativado obtido mediante ativação física com CO ₂
CA _{op} /NaOH	Carvão ativado obtido mediante ativação química com NaOH
CA/ZnCl ₂	Carvão ativado obtido mediante ativação química com ZnCl ₂
R ²	Coefficiente de determinação
λ_{max}	Comprimentos de onda máximos
C _o	Concentração inicial do corante
C _e	Concentração no equilíbrio do corante
N _A	Constante de Avogadro
R	Constante dos gases
DQO	Demanda química de oxigênio
Δ_{qe} (%)	Desvios padrão normalizados
D_p	Diâmetro do poro
D-R	Dubinin-Radushkevich
(x_{ij})	Efeitos de interação
(x_i)	Efeitos lineares
(x_i) ²	Efeitos quadráticos
EB	Efluente bruto
ET	Efluente tratado pela lavanderia
ED	Espectrofotometria derivativa
x_3	Fator concentração inicial do corante
x_1	Fator pH
x_2	Fator tempo de adsorção
IR	Infravermelho
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

MSR	Metodologia de superfície de resposta
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCCR	Planejamento composto central rodável
pH_{drift}	Ponto no qual a carga total da superfície dos carvões ativados é zero
P/P^0	Pressão relativa
n_m	Quantidade adsorvida de N_2
n_m^a	Quantidade adsorvida de N_2 na monocamada completa
q_e	Quantidade de corante adsorvido
q_t	Quantidade de corante adsorvido em algum tempo determinado
Q_m	Quantidade máxima de corante adsorvida
r_k	Raio de Kelvin
r_h	Raio hidráulico
T	Temperatura
λ	Tensão superficial do N_2
X_i	Valores reais dos fatores
VP-4R	Vermelho Ponceau 4R
V_m	Volume de mesoporos
V_μ	Volume de microporos
V_m	Volume molar do N_2
V_T	Volume total do poro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1	Materiais carbonosos.....	19
2.2	Carvão ativado.....	21
2.3	Produção de carvão ativado.....	22
2.3.1	Etapa de carbonização.....	23
2.3.2	Etapa de ativação.....	23
2.3.3	Escolha do precursor.....	25
2.4	Vagens de Flamboyant (<i>Delonix regia</i>).....	26
2.5	Características dos carvões ativados.....	28
2.5.1	Características físicas.....	28
2.5.2	Características químicas.....	35
2.6	Aplicação dos carvões ativados.....	38
2.6.1	Armazenamento de gases e usos militares.....	39
2.6.2	Aplicações médicas.....	39
2.6.3	Aplicações em catálise e setor automotivo.....	40
2.6.4	Aplicações em fase aquosa.....	41
2.6.5	Adsorção de corantes industriais.....	41
2.7	Modelos teóricos de isotermas e cinéticas de adsorção.....	45
2.8	Determinações espectrofotométricas de corantes.....	48
2.9	Conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas de otimização.....	50
2.10	Efluentes industriais.....	54
2.10.1	Uso de carvões ativados no tratamento de efluentes.....	57
3	OBJETIVOS	59
3.1	Objetivo geral.....	59
3.2	Objetivos específicos.....	59
4	JUSTIFICATIVAS	60
5	MATERIAIS E MÉTODOS	61
5.1	Obtenção e preparação das vagens de Flamboyant.....	61
5.2	Componentes do sistema de ativação.....	61
5.3	Preparação dos carvões ativados quimicamente com NaOH e ZnCl ₂	62

5.4	Preparação dos carvões ativados fisicamente com CO ₂	63
5.5	Caracterizações física e química dos CAs.....	64
5.5.1	Parâmetros de porosidade.....	64
5.5.2	Método de pH _{drift}	64
5.5.3	Método de Boehm.....	65
5.5.4	Espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.....	65
5.6	Adsorção de corantes.....	66
5.6.1	Determinações espectrofotométricas.....	66
5.6.2	Método espectrofotométrico derivativo para adsorções ternárias.....	66
5.6.3	Estudos de pH da solução.....	67
5.6.4	Estudos de adsorção.....	67
5.6.5	Equações teóricas das isotermas e cinéticas de adsorção.....	69
5.6.6	Análises quimiométricas para adsorções ternárias.....	70
5.7	Aplicações dos carvões ativados em efluentes industriais.....	72
5.7.1	Amostragem de efluentes.....	72
5.7.2	Testes de adsorção dos efluentes sobre os CAs.....	73
5.7.3	Parâmetros analisados nos efluentes.....	74
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
6.1	Caracterização dos CAs.....	76
6.1.1	Rendimentos dos CAs.....	76
6.1.2	Caracterização física dos CAs.....	79
6.1.3	Caracterização química dos CAs.....	85
6.2	Adsorção dos corantes industriais.....	88
6.2.1	Adsorção do Azul de metileno.....	88
6.2.2	Adsorções do Amarelo crepúsculo, Amarelo tartrazina e Vermelho Ponceau 4R (adsorções individuais).....	103
6.2.3	Adsorções do Amarelo crepúsculo, Amarelo tartrazina e Vermelho Ponceau 4R (adsorções ternárias).....	121
6.3	Adsorção de efluentes industriais.....	133
7	CONCLUSÕES	146
	REFERÊNCIAS	148

1 INTRODUÇÃO

A utilização de carvões ativados (CAs) começou há séculos e, desde então, estes vêm acompanhando o desenvolvimento das nossas sociedades. Sua faixa de aplicação aumentou nas últimas décadas devido à capacidade dos CAs de resolver e/ou prevenir problemas de contaminação relacionados tanto à saúde humana quanto ao meio ambiente (BANDOSZ, 2006).

Atualmente, devido ao acelerado crescimento industrial e populacional, o equilíbrio ambiental está ameaçado devido a diversos fatores antropogênicos como o descarte de poluentes/efluentes provenientes de diversos processos industriais em águas ou corpos receptores, próximos a um determinado local industrial. Nestes casos, a contaminação desses corpos receptores pode trazer grandes problemas e impactos ambientais para a fauna e flora locais (CAVALCANTI, 2009).

O uso de CAs constitui um dos métodos mais eficientes de adsorção de diversos tipos de poluentes tóxicos presentes nos efluentes industriais; o que permite tratá-los antes do seu descarte nos corpos receptores. Essa eficiência de adsorção/remoção dos CAs se deve a vários fatores, como por exemplo: (i) grande versatilidade; (ii) fácil aplicação; (iii) grande área superficial; (iv) estrutura porosa que permite a retenção de diversos adsorvatos e (v) química superficial variada, que permite desenvolver CAs específicos para uma determinada aplicação, assim como CAs não específicos para adsorção de misturas que contenham adsorvatos com diversas características químicas.

As etapas mais importantes da produção dos CAs são: a escolha do precursor, a etapa de carbonização e a etapa de ativação. A grande quantidade de materiais lignocelulósicos disponíveis na natureza sem uso específico (diversos resíduos agroindustriais) e a necessidade de diminuir custos no âmbito empresarial industrial levaram, nas últimas décadas, a que diversos pesquisadores produzam CAs a partir de diversas matérias-primas de origem vegetal (NABAIS et al., 2008; PRAHAS et al., 2008). Neste contexto, as vagens de Flamboyant constituem um novo precursor lignocelulósico para a produção de CAs, já que as mesmas apresentam várias características adequadas para esta finalidade e, ao mesmo tempo, nenhuma outra aplicação específica até o momento.

Antes de qualquer etapa de ativação do material precursor é necessária uma carbonização do mesmo para gerar uma estrutura livre de produtos voláteis ou de pequena massa molar; o que favorece a subsequente interação deste material carbonizado com os

agentes ativantes usados no processo de ativação. Os métodos de ativação se dividem em ativações químicas ou físicas. Estes métodos de ativação são conhecidos e praticados há décadas; no entanto, atualmente existem diversas pesquisas que procuram maneiras de melhorá-los com o objetivo de obter CAs cada vez mais eficientes.

Os métodos químicos de ativação consistem na impregnação do material precursor com um agente ativante, previamente à etapa de ativação; enquanto que nos métodos físicos de ativação, o material precursor é ativado diretamente mediante exposição a uma atmosfera oxidante. Os agentes ativantes mencionados podem ser reagentes como, por exemplo, $\text{NaOH}_{(s)}$, $\text{KOH}_{(s)}$, $\text{H}_3\text{PO}_{4(l)}$ e $\text{ZnCl}_{2(s)}$ para ativações químicas e $\text{CO}_{2(g)}$ ou vapor de água para ativações físicas (EL-HENDAWY et al., 2008; FIGUEIREDO et al., 1999; UBAGO-PÉREZ et al., 2006).

Devido à necessidade de desenvolver tanto microporosidade como mesoporosidade nos CAs, os métodos de ativação envolvendo os reagentes $\text{NaOH}_{(s)}$, $\text{ZnCl}_{2(s)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$ são bastante utilizados nas pesquisas relacionadas (HU et al., 2003; KHALILI et al., 2000; MACIÁ-AGULLÓ et al., 2004; NOWICKI et al., 2008). As vagens de Flamboyant podem ser consideradas precursores em potencial quando ativadas com $\text{NaOH}_{(s)}$, já que levam à produção de CAs microporosos e com grandes áreas superficiais (VARGAS, 2010; VARGAS et al., 2010, 2011a). Desta forma, a utilização deste precursor na produção de outros CAs com características físicas e químicas variadas, assim como seu estudo em sistemas de remoção de poluentes, constitui um requisito fundamental para ampliar as potencialidades desses adsorventes.

As indústrias têxteis e alimentícias - entre outras - utilizam uma ampla gama de corantes durante seu processo de produção. Isto leva à produção de grandes quantidades de efluentes complexos no final desses processos. Neste sentido, diversos CAs - com origens e características diferentes - são utilizados para adsorver uma grande variedade de corantes industriais, com o objetivo principal de removê-los das respectivas soluções.

Um desses corantes é o Azul de metileno, que é bastante estudado por pesquisadores no mundo inteiro como um parâmetro de comparação entre diversos adsorventes, já que o mesmo serve como um adsorvato modelo. Da mesma forma, os corantes alimentícios Amarelo crepúsculo, Amarelo tartrazina e Vermelho Ponceau 4R merecem estudos devido a sua presença - muitas vezes combinados - em diversos produtos alimentícios de amplo consumo humano. Assim, há a necessidade de desenvolver adsorventes alternativos visando à remoção de tais corantes do meio aquoso, em estudos de adsorção individual e de misturas.

Para os estudos de eficiência dos adsorventes (CAs e outros) na remoção de diversos adsorvatos (corantes e outros) geralmente são aplicados aos dados experimentais diversos modelos teóricos tanto de isotermas quanto de cinéticas de adsorção. O estudo da melhor isoterma ou cinética de adsorção é importante já que cada um destes modelos fornece explicações específicas sobre as interações que acontecem dentro de um determinado sistema adsorvente-adsorvato, assim como informações para aplicações em tratamentos industriais em grande escala (FOO; HAMEED, 2010; HADI et al., 2010; HO; McKAY, 1999).

A maioria dos estudos envolvendo a remoção de corantes adsorvidos sobre CAs são realizados em soluções aquosas. Apesar de essas informações serem muito importantes, também é necessário aplicar os CAs em amostras reais, como, por exemplo, aquelas provenientes de efluentes industriais. Assim, a eficiência destes adsorventes em amostras complexas também pode ser verificada e avaliada.

A utilização de CAs em tratamentos de efluentes industriais constitui mais um processo - entre outros combinados - de remoção de poluentes. A versatilidade dos CAs possibilita que o mesmo seja aplicado em conjunto com outros processos como, por exemplo, métodos biológicos de degradação; ou no final desses tratamentos como, por exemplo, em uma etapa final de limpeza dos efluentes já tratados. Para esta finalidade, alguns parâmetros devem ser levados em consideração com o objetivo de verificar a viabilidade da aplicação desses CAs em escala piloto ou industrial.

Dessa forma, este trabalho propõe a produção de CAs mediante ativações químicas (com $\text{NaOH}_{(s)}$ ou $\text{ZnCl}_{2(s)}$) e físicas (com $\text{CO}_{2(g)}$) das vagens de Flamboyant, caracterizações físicas e químicas destes adsorventes e uma ampla aplicação dos mesmos na remoção de diversos corantes em solução aquosa e no tratamento de amostras reais de efluentes industriais.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Materiais carbonosos

Os materiais carbonosos são compostos principalmente do elemento carbono. Este elemento possui propriedades de ligação diferenciadas, o que permite que o mesmo se ligue tanto a outros elementos quanto a outros átomos de carbono. Dependendo da hibridização do carbono quando ligado a outros átomos de carbono, diferentes formas alotrópicas são formadas tais como diamante, grafite, fulerenos, entre outras. Na escala atômica, a maioria dos materiais carbonosos exibe a forma alotrópica do grafite; enquanto aqueles do tipo diamante ou fulerenos e seus derivados (como os nanotubos) representam uma pequena variedade de formas de carbono (BANDOSZ, 2006).

Dependendo do grau de ordem cristalográfica, os materiais carbonosos na forma de grafite podem ser classificados como grafíticos (com uma ordem cristalográfica mensurável) e não grafíticos (sem uma ordem cristalográfica mensurável). Os não grafíticos podem ainda ser divididos em grafitizáveis e não grafitizáveis. Assim, um carvão grafitizável é um carvão não grafítico, o qual mediante um processo térmico chamado de grafitização pode ser convertido em um carvão grafítico; enquanto que um carvão não grafitizável é um carvão não grafítico, o qual não pode ser transformado em um carvão grafítico por um tratamento térmico (BANDOSZ, 2006).

Os materiais carbonosos também podem ser classificados de acordo com sua origem, em carvões minerais ou carvões vegetais. Geralmente, materiais carbonosos de origem mineral são grafitizáveis e aqueles de origem vegetal são não grafitizáveis (BANDOSZ, 2006).

O carvão mineral é um combustível fóssil não renovável formado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares. Por ação da pressão e temperatura, sem contato com o ar, estes restos vegetais se solidificam ao longo do tempo geológico, perdem oxigênio e hidrogênio e se enriquecem em carbono, em um processo denominado carbonificação (MACIÁ-AGULLÓ et al., 2004; NOWICKI et al., 2008). Com o avanço do grau de carbonificação, o conteúdo de carbono fixo e poder calorífico aumentam e, por outro lado, os teores de matéria volátil e umidade diminuem. Assim, o avanço do grau da carbonificação leva à formação, em sequência, dos seguintes carvões minerais: turfa, linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso e antracito (BORBA, 2001).

Os materiais carbonosos de biomassa após serem tratados termicamente sofrem transformações estruturais de forma que passam a apresentar aspectos semelhantes aos carvões minerais; então chamados de carvões vegetais. O carvão vegetal é um produto sólido, frágil e poroso com alto conteúdo de carbono. Produz-se pela carbonização, na ausência de ar, de madeira e outros resíduos vegetais (biomassas). O Brasil possui características especialmente adequadas para a produção de carvão vegetal ou biomassa para fins energéticos. O clima tropical úmido, terras disponíveis e mão de obra rural abundante são fatores que facilitam esta produção (BIOMASSA..., 200-).

Todos os organismos biológicos que podem ser aproveitados como fontes de energia são biomassas. A biomassa é formada pela combinação de dióxido de carbono da atmosfera e água na fotossíntese da clorofila, que produz os carboidratos. A energia solar é armazenada nas ligações químicas dos componentes estruturais da biomassa. Se a biomassa for queimada de modo eficiente, há produção de dióxido de carbono e água (HARRISON et al., 1999). Portanto, o processo é cíclico e dizemos que a biomassa é um recurso renovável. Além de serem recursos renováveis, as biomassas apresentam características como baixo custo, boa disponibilidade, baixo teor de cinzas, maior diversidade e pouco tempo de produção (DIAS et al., 2007; NABAIS et al., 2008).

Historicamente os materiais carbonosos sempre estiveram presentes nas atividades humanas. Antes do uso propriamente dos CAs, carvões vegetais, carvões minerais ou materiais carbonosos parcialmente desvolatilizados já eram usados como adsorventes. Alguns fatos históricos relacionados incluem: (i) utilização de carvão vegetal por egípcios e sumérios na redução do cobre, zinco e manufatura do bronze (3750 a.C.); (ii) papiros encontrados na Grécia já indicavam o uso do carvão para finalidades medicinais (1550 a.C.); (iii) Hipócrates recomendou que a água deveria ser filtrada com carvão vegetal antes do seu consumo, para eliminar sabores e odores desagradáveis, assim como algumas doenças como epilepsia e antraz (400 a.C.); (iv) uso de barris de madeira carbonizados durante as viagens marítimas realizadas pelos fenícios com o objetivo de prolongar o suprimento de água para consumo humano (450 a.C.); entre outros (BANDOSZ, 2006).

Entre os materiais carbonosos mais utilizados, o carvão ativado representa um dos mais importantes devido às características estruturais diferenciadas que possui; e que fazem do mesmo um dos melhores adsorventes conhecidos.

2.2 Carvão ativado

Os CAs são materiais carbonosos não grafíticos e não grafítizáveis com uma microestrutura desorganizada, compostos basicamente do elemento químico carbono e que apresentam uma grande porosidade e alta capacidade de adsorção (BANDOSZ, 2006; MICHAILOF et al., 2008). Os CAs também podem conter - além do carbono - diversos tipos e quantidades de heteroátomos como oxigênio e hidrogênio. Além disso, os CAs contêm uma quantidade variável de material mineral (cinzas), que depende da natureza do precursor utilizado na produção dos mesmos.

O termo ativado refere-se a um material que teve um acréscimo em uma das suas características físicas, a porosidade. Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. O carvão ativado é classificado por características como a forma, tamanho de partícula, volume do poro, área superficial, estrutura do microporo, distribuição do tamanho de poro e características físicas e químicas da superfície (TSENG, 2007; WU et al., 2005a). Todos esses parâmetros podem ser modificados, obtendo-se diferentes tipos de CAs com características otimizadas; o que lhes confere maior capacidade de adsorção tanto em fase líquida quanto gasosa.

Vários modelos têm sido propostos para explicar a estrutura dos CAs (FUENTE et al., 2003a). Assim, eles são constituídos por camadas de paredes planas irregulares formadas por átomos de carbono ordenados em hexágonos regulares, próximos aos anéis de compostos aromáticos (BANDOSZ, 2006; FUENTE et al., 2003b). A porosidade é dada pelo grau de desordem das camadas e espaços ou poros (interstícios) que se abrem no processo de pirólise do material carbonáceo. Os elevados valores de área superficial, uma baixa densidade e uma ampla faixa de tamanho de poros (de microporos a macroporos) são as principais vantagens dos CAs em relação a outros adsorventes tais como zeolitas, sílicas, etc.

A distribuição dos poros também é outro aspecto importante relacionado com a porosidade dos CAs. Esta distribuição pode ser controlada mediante uma escolha cuidadosa do material precursor e das etapas de carbonização/ativação do mesmo; no entanto, geralmente é obtida uma ampla distribuição das faixas de poros nos diferentes CAs. O tamanho e a distribuição dos poros nos CAs influenciam nas suas aplicações: (i) poros relativamente pequenos são necessários para a adsorção de gases; (ii) poros relativamente grandes são favoráveis para adsorções em fase líquida; (iii) estreita distribuição de poros é aconselhável para aplicações de peneiramento molecular (separação de gases principalmente)

e (iv) macroporos são efetivos na sorção de óleos viscosos (BANDOSZ, 2006).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (*IUPAC*), os CAs podem ser classificados, em função do tamanho dos poros, como: (i) macroporosos, com diâmetros maiores a 50 nm; (ii) mesoporosos, com diâmetros entre 2 e 50 nm e (iii) microporosos, com diâmetros inferiores a 2 nm (ROUQUEROL et al., 1994; SING et al., 1985). Dentro dos microporos, temos os microporos primários (ou ultramicroporos) com diâmetros inferiores a 0,7 nm e os microporos secundários (ou supermicroporos) com diâmetros entre 0,7 e 2 nm (BANDOSZ, 2006; NABAIS et al., 2008). Todos os CAs contêm micro, meso e macroporos na sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de produção.

Existem aplicações específicas dependendo do tipo de porosidade dos CAs; microporosos ou mesoporosos, por exemplo. No entanto, a presença de ambos os tipos de poros é responsável pela não especificidade dos CAs, o que é muito útil quando aplicados em processos de adsorção de soluções complexas que contenham vários compostos com diferentes tamanhos.

2.3 Produção de carvão ativado

Devido ao amplo uso e aplicação em diversos campos, a produção de CAs tem sido bastante estudada e melhorada nos últimos anos. Estes desenvolvimentos vêm sendo guiados por: (i) avanços na eficiência dos processos de ativação; (ii) melhora no desenvolvimento de porosidade (grandes áreas superficiais); (iii) utilização de diversos precursores com características adequadas e econômicas; (iv) conhecimento mais aprofundado sobre as melhores condições de ativação e seus respectivos mecanismos, etc. Entre as etapas mais importantes que devem ser levadas em consideração na produção de CAs temos: (i) escolha do precursor; (ii) carbonização e (iii) ativação.

Por motivos de organização, os processos de carbonização e ativação serão explicados primeiro; no entanto, é importante lembrar que a correta escolha do precursor deve preceder estas duas etapas em qualquer iniciativa que consista na implantação de um processo de produção de CAs.

2.3.1 Etapa de carbonização

A etapa de carbonização consiste na pirólise entre 400 e 500 °C do material precursor em atmosfera inerte com o objetivo de eliminar os materiais voláteis e elementos que não constituem diretamente o arranjo carbônico (BASTA et al., 2009). Esta pirólise resulta na perda de água, dióxido de carbono e moléculas orgânicas com diferentes tamanhos de cadeia (álcoois, cetonas, ácidos e outros), o que incrementa a relação C/H e C/O do material; porém, ainda com pouca porosidade. Dessa forma, o aquecimento contínuo possibilita a obtenção de uma estrutura porosa primária, parcialmente ordenada, que favorece a ativação posterior. O produto da etapa de carbonização é denominado carvão.

Os parâmetros importantes que podem determinar a qualidade e o rendimento do carvão obtido são: a taxa de aquecimento; a temperatura final; o fluxo de gás de arraste (N_2) e a natureza do precursor (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007).

2.3.2 Etapa de ativação

A ativação corresponde ao processo subsequente à carbonização e consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do material. A ativação envolve alguma forma de ataque físico ou químico (FIGUEIREDO et al., 1999).

A ativação física também chamada gaseificação, é o processo pelo qual o precursor desenvolve uma estrutura porosa, aumentando sua área superficial, pela ação de um tratamento térmico a uma temperatura que pode variar de 700 a 1100 °C, sob o fluxo de alguns gases tais como vapor de água, $CO_{2(g)}$ ou ar atmosférico; usados individualmente ou combinados (EL-HENDAWY et al., 2008; PRAHAS et al., 2008).

Na ativação química, o precursor é impregnado com alguns agentes ativantes tais como ácido fosfórico ($H_3PO_{4(l)}$), ácido nítrico ($HNO_{3(l)}$), ácido sulfúrico ($H_2SO_{4(l)}$), carbonato de potássio ($K_2CO_{3(s)}$), cloreto de zinco ($ZnCl_{2(s)}$), hidróxidos ($NaOH_{(s)}$, $KOH_{(s)}$), entre outros. Após a impregnação, os materiais são submetidos a temperaturas elevadas sob atmosfera inerte (MACIÁ-AGULLÓ et al., 2004; UBAGO-PÉREZ et al., 2006). O que estes agentes têm em comum é a capacidade desidratante que influencia na decomposição por pirólise, inibindo a formação de alcatrão no interior dos poros (EL-HENDAWY et al., 2008).

Entre os métodos citados anteriormente, as ativações com $\text{NaOH}_{(s)}$, $\text{ZnCl}_{2(s)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$ se destacam porque que os CAs produzidos a partir destes reagentes apresentam características tanto físicas quanto químicas diferentes; o que possibilita diversas aplicações dos mesmos. Neste sentido, uma ampla faixa de poros e uma grande variedade de grupos funcionais na estrutura dos CAs podem aumentar muito suas aplicações devido a que, como mencionado na Seção 2.2, a não especificidade destes adsorventes constitui uma das características diferenciais em relação a outros adsorventes.

Geralmente, o agente ativante $\text{NaOH}_{(s)}$ leva ao desenvolvimento de CAs essencialmente microporosos; enquanto que os agentes ativantes $\text{ZnCl}_{2(s)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$, além de desenvolverem uma percentagem de microporos, também ajudam no desenvolvimento de proporções variáveis de mesoporos nos CAs (HU et al., 2003; KHALILI et al., 2000; MACIÁ-AGULLÓ et al., 2004; NOWICKI et al., 2008).

A ativação química apresenta as seguintes vantagens: (i) baixas temperaturas de ativação, entre 600 e 800 °C; (ii) tempos de ativação curtos; (iii) rendimentos elevados, que depende do precursor e o agente ativante, (iv) obtenção de áreas superficiais com valores elevados (maiores a 1500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) e (v) possibilidade de um controle e/ou manutenção na distribuição das dimensões dos poros. Por outro lado, apresenta as seguintes desvantagens: (i) necessidade de uma etapa prévia de impregnação; (ii) utilização de reagentes altamente corrosivos e (iii) necessidade de várias etapas extras de lavagem do produto final (os CAs) para remover as impurezas geradas durante o processo de ativação (EL-HENDAWY et al., 2008; LOZANO-CASTELLÓ et al., 2007; NOWICKI et al., 2008).

A ativação física apresenta as seguintes vantagens: (i) sem necessidade de etapa prévia de impregnação; (ii) não utilização de reagentes corrosivos e (iii) não necessidade de uma etapa extra de lavagem do produto final (CAs) ou, caso necessário, somente uma etapa simples de lavagem para remover as impurezas geradas durante o processo de ativação. Por outro lado, apresenta as seguintes desvantagens: (i) altas temperaturas de ativação, entre 700 e 1100 °C; (ii) tempos de ativação longos, que depende do precursor e o processo de ativação; (iii) rendimentos baixos, que depende do precursor e o processo de ativação, (iv) obtenção de áreas superficiais com valores baixos ou médios (entre 300 e 1500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) e (v) difícil controle e/ou manutenção na distribuição das dimensões dos poros (EL-HENDAWY et al., 2008; LOZANO-CASTELLÓ et al., 2007; NOWICKI et al., 2008).

2.3.3 Escolha do precursor

Embora as condições de processamento do carvão ativado desempenhem um papel importante nas características estruturais e propriedades do produto final, estas últimas também são determinadas pela natureza do material precursor (WU et al., 2005b). Como mencionado na Seção 2.1, existem dois tipos básicos de precursores: aqueles provenientes dos carvões minerais e as biomassas. Existem alguns tipos de carvões minerais que estão relacionados principalmente com o grau de carbonificação atingido; enquanto que no caso das biomassas, há uma grande variedade de tipos, graças à biodiversidade existente na natureza (DEMIRBAS, 2009; SOLEIMANI; KAGHAZCHI, 2008).

Na escolha apropriada da matéria-prima para produção dos CAs devem ser observados diversos fatores como, por exemplo, alta densidade de massa e suficiente emissão de voláteis. A alta densidade de massa permite maior resistência contra o rompimento da estrutura do carvão ativado durante a sua utilização; enquanto que para favorecer o surgimento de novos poros e unificar a distribuição de suas dimensões, é necessária uma evolução de voláteis durante a pirólise (DIAS et al., 2007). Também devem ser levadas em consideração características como: (i) facilidade de ativação - geralmente, precursores de origem vegetal são mais fáceis de ativar que precursores de origem mineral; (ii) baixo conteúdo de cinza (ou teor mineral) e (iii) baixa degradação depois da estocagem (DĄBROWSKI et al., 2005).

Geralmente busca-se minimizar a relação custo benefício de um processo; então, tentam se produzir CAs a partir de uma matéria-prima de baixo custo que, na maioria das vezes, é um constituinte de resíduos agrícolas e/ou rejeitos industriais (PRAHAS et al., 2008). A utilização destes resíduos/rejeitos ajuda a diminuir o impacto ambiental e aproveitar suas características lignocelulósicas para gerar CAs de baixo custo (NABAIS et al., 2008).

Pesquisadores têm utilizado vários tipos de materiais lignocelulósicos ou não na produção de CAs ou em aplicação direta dos mesmos (biossorção), em diversos processos de adsorção/remoção de uma grande quantidade de compostos. Entre os diversos exemplos, podemos citar: (i) resíduos sólidos: lodo de hidróxidos metálicos, madeira de pinho, restos de jornal, cinzas, restos de pneus, ossos de animais; (ii) resíduos agroindustriais: bagaço de frutas, cascas de banana, caroços de azeitona, cascas de maçã, resíduos de chás, casca de arroz, resíduos da produção do milho, casca de coco, resíduos de algodão, resíduos de café; (iii) resíduos não convencionais: plásticos, lodo de esgoto, resíduos de tecido acrílico, polímeros (CRINI, 2006; DEMIRBAS, 2009; DIAS et al., 2007; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007).

2.4 Vagens de Flamboyant (*Delonix regia*)

O nome científico do precursor utilizado neste trabalho é *Delonix regia*, que provem do grego *délos* (visível) e *onyx* (pequeno grifo), uma referência à forma dos segmentos florais. Este nome (Flamboyant) é estrangeiro; em francês, significa flamejante, um adjetivo atribuído à acentuada coloração avermelhada das suas flores. Outros nomes populares desta espécie são: flor do paraíso, pau-rosa, acácia-rubra, árvore-flamejante ou guarda sol em chamas (DELONIX..., 201-). Há variedades com flores em tonalidades mais claras, como alaranjado-claro e salmão amarelado, o que faz com que a árvore de Flamboyant seja considerada uma das mais belas do mundo, devido ao intenso colorido de suas flores.

A árvore é originária da costa leste da África, de Madagascar e das ilhas do Oceano Índico; mas pode ser encontrada em qualquer parte do Brasil, tanto no interior como no litoral. Também pode ser encontrada em outras partes do mundo, como no Caribe, Estados Unidos, Hawai, Porto Rico, Ilhas Virgens, Ilhas Canárias, Índia, Hong Kong, Taiwan, sul da China e Austrália (DELONIX..., 201-).

A árvore de Flamboyant (Figura 1) é utilizada na arborização de ruas, estradas e ornamentação das entradas de propriedades rurais (serve como sombra). Esta árvore pertence à família Fabaceae - mais conhecida como leguminosas - e subfamília Caesalpinioideae, a mesma do pau-brasil. Dependendo da região onde é plantado, o Flamboyant pode apresentar-se como uma árvore decídua ou semi-decídua; dessa forma, ela perde toda sua folhagem em locais com estações bem marcadas no período seco de outono/inverno.

Em regiões de alta umidade ou onde não há muita diferença entre o inverno e o verão, ela geralmente é semi-decídua. A árvore caracteriza-se como indiferente às condições de umidade, podendo ser cultivada tanto em terreno seco quanto úmido; mas o ideal é que a terra seja bem porosa e com boa drenagem. Possui um ciclo de vida perene - designação botânica dada às espécies vegetais cujo ciclo de vida é longo.

Esta árvore pode atingir até 15 m de altura e 90 cm de diâmetro. Seu crescimento é bastante rápido, chegando a 1,5 m por ano até a idade adulta, em regiões de clima quente. O tronco é cilíndrico, espesso na base, ereto e ramificado apenas na parte superior.



Figura 1. Árvore de Flamboyant (*Delonix regia*).

A copa apresenta numerosos ramos longos e de crescimento irregular, com projeção de 10 m de diâmetro. A copa é muito ampla, em forma de guarda-chuva, e pode ser mais larga do que a própria altura da árvore (DELONIX..., 201-).

As folhas têm de 30 a 60 cm de comprimento, são pecioladas (têm haste) e revestidas por pelos finos e curtos. As flores apresentam cinco pétalas de coloração vermelho-escarlata ou alaranjada, chegando até 7 cm de comprimento, e formam grandes cachos. O período de floração acontece nos meses de outubro a dezembro. Os frutos são grandes vagens (Figura 2), de formato alongado, achatado e sinuoso, que variam de 40 a 60 cm de comprimento por 5 a 7 cm de largura e ficam marrons quando maduros. As sementes de aproximadamente 0,4 g são numerosas, de formato ovalado e dispostas transversalmente no fruto (DELONIX..., 201-).

As vagens caem gradualmente das árvores após o período de maturidade. Devido a sua abundância e nenhuma utilização, torna-se um precursor interessante para a produção de CAs, visto que estudos anteriores permitiram obter CAs com elevadas áreas superficiais usando as vagens de Flamboyant como material precursor (UEM, 2010; VARGAS, 2010; VARGAS et al., 2010, 2011a).



Figura 2. Vagens de Flamboyant.

2.5 Características dos carvões ativados

A aplicação industrial dos materiais carbonosos porosos se baseia principalmente em suas propriedades físicas e químicas; portanto, a caracterização destes materiais é de grande importância em qualquer estudo que tenha como objetivo a produção e aplicação de CAs.

2.5.1 Características físicas

- Isotermas de adsorção

Devido à importância do tipo e característica dos poros é necessário caracterizar a estrutura porosa do carvão ativado. Para essa finalidade existem várias técnicas, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais utilizadas (SING et al., 1985). A determinação da melhor isoterma de adsorção é o método mais utilizado para descrever os estados de equilíbrio do sistema e ainda fornecer informações úteis sobre o processo (ROUQUEROL et al., 1994). A partir das isotermas de adsorção é possível estimar a área da superfície adsorvente, o volume dos seus poros e sua distribuição estatística. A capacidade de adsorção de qualquer adsorvente é função da pressão (quando gases) ou da concentração (quando soluções líquidas) e da temperatura.

Em um processo realizado a temperatura constante, a capacidade de adsorção para gases varia com a pressão, sendo possível a obtenção das isotermas (RAWAT et al., 2009). As isotermas de adsorção física são classificadas, pela *IUPAC*, em seis tipos como mostra a Figura 3; onde para os seis gráficos, o eixo y corresponde à quantidade adsorvida/dessorvida de gás e o eixo x à variação da pressão relativa (BANDOSZ, 2006; SING et al., 1985):

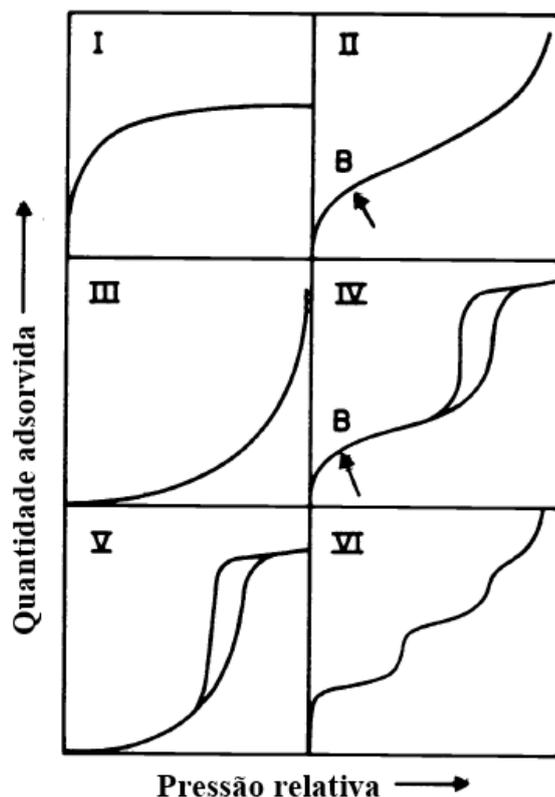


Figura 3. Tipos de isotermas de adsorção física.

O tipo I corresponde à isoterma de Langmuir e é característica de adsorventes microporosos com poros pequenos (inferiores a 2 nm). Esta isoterma é côncava ao eixo x (pressão relativa) e baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa.

A isoterma do tipo II corresponde à formação de multicamadas, representando um adsorvente não poroso ou de poros relativamente grandes (adsorvente macroporoso). Esta isoterma representa uma adsorção monocamada-multicamada, onde o ponto B pode ser considerado o final do estágio da cobertura na monocamada e, ao mesmo tempo, o início do estágio da adsorção em multicamadas.

A isoterma do tipo III é convexa em relação a toda a faixa de pressão relativa (eixo x) e não mostra o ponto B citado anteriormente. Esta isoterma não é comum, e sua lenta adsorção inicial é devido às forças de adsorção fracas.

Por outro lado, na isoterma do tipo IV observa-se um salto correspondendo à histerese (retardo ou atraso) que está associado com o fenômeno de condensação capilar, característico de materiais mesoporosos. A parte inicial desta isoterma - assim como para a isoterma do tipo II - é atribuído a uma adsorção monocamada-multicamada.

A isoterma do tipo V é incomum e está relacionada com a isoterma do tipo III, na qual há uma fraca interação entre adsorvente e adsorvato.

Finalmente, a isoterma do tipo VI é uma indicativa de um sólido não poroso com uma superfície quase uniforme, onde a adsorção ocorre em etapas. Os saltos observados em cada etapa, nessa isoterma, dependem do sistema e da temperatura (BANDOSZ, 2006; SING et al., 1985).

- Tipos de Histerese para as isotermas do tipo IV

A histerese que aparece nas isotermas de fisissorção (na faixa de multicamadas) é geralmente associada com a condensação capilar que acontece dentro de estruturas mesoporosas. Esses saltos de histerese apresentam diversas formas como mostrado na Figura 4 (BANDOSZ, 2006; SING et al., 1985).

Dois tipos extremos correspondem à histerese do tipo H1 e H4. Estas isotermas formam dois ramos ou braços que são quase verticais e paralelos sobre uma faixa considerável de adsorção de gás; sendo que no final, estas permanecem praticamente horizontais ou paralelas ao eixo da pressão relativa. No caso dos tipos H2 e H3, os saltos de histerese podem ser considerados intermediários entre os dois extremos mencionados anteriormente. Um fato comum dos saltos de histerese é que a região íngreme do ramo da dessorção, que conduz ao ponto de fechamento da isoterma, acontece (para um dado adsorvato e temperatura) em uma pressão relativa que é quase independente da natureza do adsorvente poroso, mas depende principalmente da natureza do adsorvato. No caso da adsorção de nitrogênio, isto acontece no seu ponto de ebulição em uma pressão relativa (P/P^0) de 0,42.

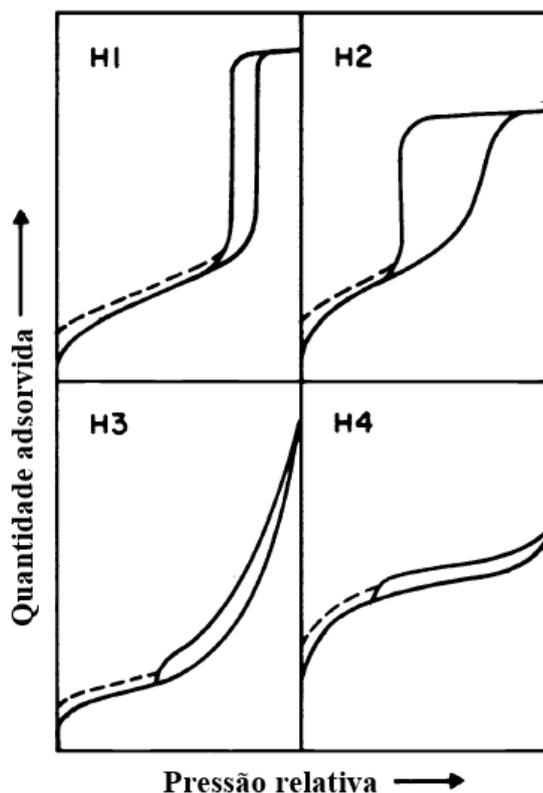


Figura 4. Tipos de histerese.

A forma da histerese é frequentemente relacionada com estruturas específicas dos poros. A histerese do tipo H1 é associada com materiais porosos que consistem em aglomerados de esferas aproximadamente uniformes em um arranjo bastante regular, com uma distribuição estreita no tamanho dos poros.

A histerese do tipo H2 é especialmente difícil de interpretar. No entanto, no passado ela foi atribuída a uma diferença no mecanismo entre os processos de condensação e evaporação que ocorrem com os poros de gargalos estreitos e de corpos alongados (poros *ink bottle*); no entanto, hoje se reconhece que esta forma de interpretação é muito simplificada e que outros aspectos - como os efeitos de rede - também devem ser levados em consideração.

A histerese do tipo H3, a qual não exibe nenhuma adsorção limite em altas pressões relativas, é observada em agregados de partículas com poros de tipo fenda (poros *slit-shaped*). Similarmente, a histerese de tipo H4 é frequentemente associada com poros estreitos do tipo fenda; mas, neste caso, a característica similar à isoterma do tipo I é um indicativo de microporosidade (BANDOSZ, 2006; SING et al., 1985).

- Isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A equação deduzida por Brunauer, Emmett e Teller (1938), conhecida como isoterma BET, é uma ferramenta importante para analisar e extrair dados a partir da adsorção física de gases em superfícies sólidas (BRUNAUER et al., 1938). A isoterma BET pode ser obtida pela medição da quantidade de moléculas de nitrogênio (N₂) - ou outros gases - adsorvida em um material adsorvente sólido, em determinadas condições de temperatura e pressão. Este método foi desenvolvido com o objetivo de relacionar a área superficial com os valores obtidos a partir das isotermas.

As seguintes simplificações são consideradas na equação de BET: (i) a adsorção ocorre em multicamadas independentes, (ii) o equilíbrio de evaporação e condensação é alcançado para cada camada e (iii) exceto na primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação (ROUQUEROL et al., 1994). A isoterma é dada pela quantidade adsorvida (n_m) em uma determinada pressão relativa (P/P^0). Para tal, é comum aplicar a equação BET na sua forma linear, pela equação 1 (KOPAC; TOPRAK, 2007; ROUQUEROL et al., 1994; SING et al., 1985):

$$\frac{\frac{P}{P^0}}{n_m \left(1 - \frac{P}{P^0}\right)} = \frac{1}{C n_m^a} + \frac{(C-1) \frac{P}{P^0}}{C n_m^a} \quad (1)$$

Onde n_m^a é a quantidade adsorvida na monocamada completa e C é uma constante relacionada com o tipo de isoterma. A equação de BET requer uma relação linear entre $P / n_m (P^0 - P)$ e P/P^0 . A faixa de linearidade é restrita a uma parte limitada da isoterma que usualmente não ultrapassa a faixa de P/P^0 entre 0,05 e 0,3 (RAWAT et al., 2009). Desta forma, conhecendo o valor de n_m^a , a área superficial BET (S_{BET}) pode ser calculada pela equação 2 (ROUQUEROL et al., 1994):

$$S_{BET} = \frac{n_m^a N_A a_m}{m} \quad (2)$$

Onde N_A é a constante de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a_m é a área ocupada por uma molécula de N₂ ($0,162 \text{ nm}^2$) e m é a massa (g) de adsorvente utilizado durante a análise.

O procedimento padrão BET exige a medição de pelo menos três pontos - de preferência cinco ou mais - dentro da faixa de pressão adequada na isoterma de adsorção de N₂, no ponto de ebulição normal do nitrogênio líquido (SING et al., 1985). A área superficial é geralmente expressa em metros quadrados por grama (m² g⁻¹).

- Volume, diâmetro e distribuição dos poros

O volume de microporos (V_{μ}) pode ser determinado a partir da equação 3, que corresponde à equação de Dubinin-Radushkevich, D-R (KHALILI et al., 2000; RODRÍGUEZ-REINOSO, 1989):

$$\log_{10} W = \log_{10} W_0 - B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log_{10}^2 \left(\frac{P^0}{P} \right) \quad (3)$$

Nesta equação, W representa o volume adsorvido, W_0 é o volume de microporos (V_{μ}), B é uma constante estrutural, β é o coeficiente de similaridade, T é a temperatura e P^0/P é o inverso da pressão relativa. Um gráfico de $\log W$ contra $\log^2 (P^0/P)$ permite a determinação do volume de microporos. Embora a medida de volume adsorvido (W) em cada pressão relativa (P/P^0) é utilizada nos cálculos, o intercepto da reta (coeficiente linear) obtida com os dados da isoterma a baixas pressões ($P/P^0 < 0,04$) permite uma estimativa do volume de microporos (KHALILI et al., 2000).

O volume total do poro (V_T) é obtido a partir da quantidade adsorvida no ponto de saturação, ou seja, em uma pressão relativa de 0,99. O volume de mesoporos (V_m) pode ser calculado mediante a diferença entre o volume total do poro e o volume de microporos (KHALILI et al., 2000; ROUQUEROL et al., 1994; SING et al., 1985).

Para estimar o tamanho dos poros, o conceito de raio hidráulico do poro pode ser considerado. O raio hidráulico (r_h) é a razão entre o volume total do poro e sua área superficial. Para um poro longo e cilíndrico de comprimento l e raio r ($r \ll l$) temos as equações 4, 5 e 6 (ADAMSON; GAST, 1997; BUTT et al., 2003; SING et al., 1985):

$$r_h = \frac{\pi r^2 l}{2 \pi r l} = \frac{r}{2} \quad (4)$$

$$r_h = \frac{V_T}{S_{BET}} = \frac{r}{2} \quad (5)$$

$$D_p = 4 \left(\frac{V_T}{S_{BET}} \right) \quad (6)$$

Desta forma, mediante o conhecimento do volume total do poro (V_T) e a área superficial BET (S_{BET}), o diâmetro do poro (D_p) pode ser estimado.

A distribuição do tamanho de poros é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado à área total do sólido (SING et al., 1985). A distribuição dos tamanhos ou de volume de poros em função do diâmetro do poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O processo inverso, ou seja, a evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizada (KHALILI et al., 2000).

É importante conhecer neste ponto o fenômeno de condensação capilar, que pode ser definido como sendo a condensação de um líquido dentro dos poros de um sólido a uma pressão relativa P/P^0 menor que a unidade (BUTT et al., 2003). O fenômeno de condensação capilar pode ser utilizado na determinação da distribuição do tamanho de poros na faixa mesoporosa desde que alguma função matemática correlacione o tamanho do poro com a pressão de condensação.

Na adsorção, para que o vapor condense em uma pressão abaixo de sua pressão de saturação, é necessária a presença de uma superfície sólida que sirva como ponto de nucleação. O filme formado nas paredes dos poros nos adsorventes serve como tal. Portanto, a condensação do vapor é dependente da formação desse filme (ADAMSON; GAST, 1997). Já no processo inverso de evaporação, a passagem do líquido para a fase vapor ocorre espontaneamente a partir do menisco, sendo função apenas da diminuição da pressão do sistema. Este fato faz com que a curva de dessorção seja mais utilizada para o cálculo do tamanho de poro (ADAMSON; GAST, 1997).

O método denominado Barret-Joyner-Halenda (BJH) é utilizado no cálculo da distribuição do tamanho dos poros na região mesoporosa (KHALILI et al., 2000). O método utiliza a equação de Kelvin (equação 7) e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão (BUTT et al., 2003; KHALILI et al., 2000):

$$RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) = - 2 \lambda \frac{V_m}{r_k} \quad (7)$$

Nesta equação, λ é a tensão superficial do N_2 , R é a constante dos gases, V_m é o volume molar do N_2 e r_k é o raio de Kelvin. A equação pode ser aplicada tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie no ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para $P/P^0 = 0,99$ ou uma pressão igual a 99% da pressão de saturação (SING et al., 1985).

2.5.2 Características químicas

Os grupos químicos funcionais presentes na superfície dos CAs determinam a carga da superfície dos mesmos, sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas de grafeno; e estes grupos, são consequência do método de ativação utilizado (MICHAÏLOF et al., 2008; MORENO-CASTILLA, 2004). Dessa forma, quando os CAs são imersos em uma solução aquosa, estes desenvolvem uma carga superficial que pode ser originada a partir da dissociação dos seus grupos funcionais ou da adsorção de íons a partir da solução (MORENO-CASTILLA, 2004).

Na maioria dos casos, existem grandes quantidades de heteroátomos na superfície dos CAs, tais como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, fósforo e enxofre. Estes heteroátomos são derivados do material que compõe o carvão e podem formar complexos com o carbono durante o processo de ativação, que levam à formação de estruturas do tipo carvão-heteroátomos; sendo que as mais comuns são as estruturas de carvão-oxigênio (MONTES-MORÁN et al., 2004). O oxigênio reage com o carbono para formar grupos C_xO_y de composição variável. Os grupos contendo oxigênio são os mais importantes no estudo das características superficiais dos CAs (FUENTE et al., 2003a). Estes grupos funcionais têm sido divididos em duas famílias de acordo a seu caráter ácido ou básico em solução aquosa. O caráter ácido em CAs é atribuído aos grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos; enquanto que o caráter básico é atribuído aos grupos cromenos, dicetonas, quinonas e pironas (MONTES-MORÁN et al., 2004).

As pironas são consideradas os grupos básicos mais importantes presentes na superfície dos CAs. A basicidade destas aumenta à medida que um anel aromático é adicionado na sua estrutura, tornando-se uma estrutura policíclica/poliaromática mais estável

(MONTES-MORÁN et al., 2004). Para contribuir à basicidade da superfície dos CAs, as pironas devem estar presentes em grandes quantidades (FUENTE et al., 2003a). Geralmente, o tratamento térmico gera sítios ativos (átomos de carbono com valência livre) na periferia das camadas de grafeno, nos materiais carbonosos, pela decomposição de grupos carboxílicos lactonas e fenólicos. Quando estes materiais carbonosos são coletados em atmosfera inerte e novamente expostos ao ar, o oxigênio torna-se fixo. Neste cenário, as pironas aparecem pela combinação de átomos de oxigênio provenientes tanto de grupos éter quanto de grupos carbonílicos não vizinhos (FUENTE et al., 2003a; MONTES-MORÁN et al., 2004). Por outro lado, a presença abundante de elétrons π deslocalizados nos planos basais dos CAs, parece ser suficiente para representar também uma importante percentagem dos sítios básicos presentes (MONTES-MORÁN et al., 2004).

O pH da solução é um parâmetro muito importante tanto no estudo da química superficial dos materiais como nos processos de adsorção em geral, já que este controla as interações eletrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente (MORENO-CASTILLA, 2004). A carga líquida da superfície adsorvente pode desempenhar um papel crucial no processo de adsorção e a caracterização do comportamento de protonação-desprotonação dos materiais adsorventes em meio aquoso pode ser útil para explicar os mecanismos de adsorção.

O pH no qual a carga da superfície externa do adsorvente adquire um valor igual a zero é conhecido como o ponto isoelétrico; enquanto que o pH no qual a carga total da superfície do adsorvente adquire um valor igual a zero é definido como o ponto de carga zero, o pH_{drift} (MORENO-CASTILLA, 2004).

No pH_{drift} , o número de sítios de carga positiva é igual ao número de sítios de carga negativa. O conhecimento do pH_{drift} permite criar hipóteses sobre a ionização dos grupos funcionais e sua interação com as espécies em solução. Quando o pH da solução é maior que o pH_{drift} , a superfície adsorvente é carregada negativamente e poderia interagir com espécies carregadas positivamente; enquanto que se o pH da solução é menor que o pH_{drift} , a superfície adsorvente é carregada positivamente e poderia interagir com espécies negativas (FIOL; VILLAESCUSA, 2009).

Embora a adsorção sobre CAs seja principalmente uma interação do tipo dispersiva, a química superficial desempenha um papel importante quando interações específicas são consideradas. A química superficial dos CAs determina suas propriedades catalíticas e seu caráter ácido-básico. Os grupos funcionais na superfície podem ser de caráter ácido, básico ou neutro.

Os grupos superficiais de CAs são geralmente determinados usando métodos de análise úmidos ou secos. Os métodos úmidos envolvem procedimentos tais como o método de titulação de Boehm e a determinação do pH_{drift} ; enquanto que os métodos secos envolvem técnicas tais como a espectroscopia de refletância difusa no infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios X, análises térmicas e dessorção térmica programada (SALAME; BANDOSZ, 2001).

Embora a espectroscopia fotoeletrônica de raios X e a espectroscopia de refletância difusa no infravermelho forneçam informação qualitativa sobre a superfície dos CAs, a informação quantitativa não é direta e requer tratamentos matemáticos especiais, com várias aproximações. Por outro lado, os métodos de Boehm e pH_{drift} fornecem informações qualitativas e quantitativas mais diretas sobre a superfície dos CAs. No entanto, a informação é limitada a somente alguns grupos específicos tais como fenóis, ácidos carboxílicos e lactonas; sem considerar qualquer outro tipo de grupos tais como aldeídos, cetonas, ésteres, éteres, etc.

Geralmente, os resultados dos métodos de Boehm e pH_{drift} apresentam resultados que levam a interpretações similares em relação à natureza química dos CAs. Assim, ambos os métodos fornecem informações sobre como os diferentes materiais se comportam em soluções aquosas ácidas ou básicas (SALAME; BANDOSZ, 2001).

Por todos os motivos citados nesta seção, é fundamental a determinação dos tipos e a quantidade dos grupos superficiais, uma vez que estes influenciam - em grande extensão - no comportamento de adsorção dos CAs. Diversos autores utilizaram os métodos de pH_{drift} e Boehm para esta finalidade (DE CELIS et al., 2009; GIRALDO-GUTIÉRREZ; MORENO-PIRAJÁN, 2008; HAMEED et al., 2008a; MICHAILOF et al., 2008; PRAHAS et al., 2008; WIBOWO et al., 2007).

Além dos métodos mais conhecidos para a caracterização física e química dos CAs (citados nesta seção e na seção 2.5.1), a identificação de diversos grupos ácidos ou básicos na estrutura destes materiais pode ser realizada mediante a espectroscopia no infravermelho (IR). Por outro lado, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode ser utilizada para visualizar a formação de poros ou a presença/ausência de adsorvatos sobre a superfície do adsorvente. Diversos autores utilizaram as técnicas de IR e MEV para estas finalidades (BACCAR et al., 2009; CHÁVEZ-GUERRERO et al., 2008; DE CELIS et al., 2009; EL-ASHTOUKHY et al., 2008; EL-HENDAWY et al., 2008; LATA et al., 2008a, 2008b; PRAHAS et al., 2008; THINAKARAN et al., 2008).

2.6 Aplicação dos carvões ativados

O carvão ativado tem provado ser um adsorvente efetivo para a remoção de uma ampla variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos dissolvidos em meio aquoso ou a partir de um ambiente gasoso. É amplamente usado no tratamento de águas residuais devido a sua elevada área superficial assim como à presença de diversos grupos funcionais na sua superfície (YIN et al., 2007).

A primeira aplicação dos CAs no setor industrial aconteceu na Inglaterra (1794), onde foi utilizado como agente de descoloração na produção de açúcar; aplicação esta que é realizada até hoje (BANDOSZ, 2006). Depois, diversas aplicações na remoção de odores e gases tóxicos (como vapor de mercúrio) foram se tornando comuns com o passar dos anos.

No começo do século XX, foram patenteados dois métodos, precursores dos métodos de ativação física e química conhecidos na atualidade, para a produção de diversos tipos de CAs. A Primeira Guerra Mundial estimulou a produção e aplicação dos CAs, já que o exército alemão - na época - utilizou gases venenosos contra os franceses, britânicos e russos durante a guerra; assim, estes últimos, tiveram que desenvolver rapidamente máscaras de gás, que tinham o carvão ativado incorporado para remover esses gases tóxicos (BANDOSZ, 2006). Ao longo da história, as aplicações, usos e importância dos CAs aumentaram significativamente; com grandes benefícios em diversos setores da sociedade.

Alguns dos usos comuns dos CAs incluem: (i) tratamento de água potável: remoção de compostos orgânicos dissolvidos, controle de sabor, odor, cor, chumbo, cloro, etc.; (ii) indústria de alimentos: descoloração de açúcares líquidos como glucose e maltose; (iii) indústria farmacêutica: purificação e separação de antibióticos, vitaminas, hormônios, etc.; (iv) semicondutores: produção de água ultrapura; (v) petroquímica: remoção de óleos e hidrocarbonetos dos vapores reciclados e condensados para alimentação de caldeiras de água; (vi) águas subterrâneas: redução de halogênios orgânicos adsorvíveis; (vii) tratamento de efluentes industriais para alcançar os padrões de lançamento da legislação ambiental; (viii) piscinas ao ar livre: remoção de ozônio residual e cloraminas; (ix) recuperação de solventes orgânicos; (x) purificação de dióxido de carbono gerado a partir de processos de fermentação; (xi) respiradores industriais: adsorção de vapores orgânicos e gases inorgânicos; (xii) eliminação de resíduos: remoção de metais pesados e dioxinas a partir dos gases formados durante a incineração de diversos resíduos; (xiii) cigarros: remoção de algumas substâncias nocivas como nicotina e alcatrão; (xiv) sistemas de ar condicionado: remoção de contaminan-

tes a partir do ar submetido a aquecimento, ventilação e ar condicionado utilizado em aeroportos, escritórios e hospitais; (xv) desodorizante frigorífico: remoção de odores de alimentos em geral; entre outros (BANDOSZ, 2006).

2.6.1 Armazenamento de gases e usos militares

Os CAs são bastante utilizados em aplicações envolvendo adsorvatos gasosos. Nos últimos anos, houve uma crescente produção de CAs com características microporosas com a finalidade de usá-los como um material de armazenamento para diversos gases. Entre as aplicações mais importantes podemos citar a adsorção do gás metano, devido ao seu uso potencial como combustível veicular. Diversos trabalhos mostraram que os CAs são os melhores adsorventes para esta aplicação (ALCAÑIZ-MONGE et al., 2009). De maneira similar, o hidrogênio é também um combustível veicular alternativo bastante estudado em relação às formas de armazená-lo. Diversos trabalhos mostram que os CAs microporosos são materiais eficientes no armazenamento de hidrogênio, devido principalmente à grande distribuição de poros (ALCAÑIZ-MONGE; ROMÁN-MARTÍNEZ, 2008; FIERRO et al., 2010).

Outra aplicação interessante dos CAs consiste na utilização militar para a remoção de gases utilizados em guerras ou em ataques terroristas. Pesquisadores do governo e especialistas em defesa nacional estão realizando diversos estudos para desenvolver ou melhorar diversos sistemas do tipo máscara de gás que contenham CAs; já que estes últimos são capazes de proteger contra uma ampla faixa de compostos tóxicos (BANDOSZ, 2006).

2.6.2 Aplicações médicas

As aplicações médicas dos CAs estão baseadas na sua elevada capacidade de adsorção não específica. Eles são usados para remoção de muitas substâncias nocivas ao corpo humano. Essas substâncias nocivas podem entrar no corpo humano a partir de um ambiente externo através da pele, olhos e vias aéreas respiratórias, mediante ingestão de comidas e bebidas e/ou podem ser produzidas internamente pelo corpo devido ao mau funcionamento do mesmo, doenças autoimunes, infecções ou traumas. Nestes casos, assim como quando algum local do ambiente (ar, águas, solos, etc.) fica contaminado, nosso corpo também precisa ser descontaminado. Os CAs são utilizados internamente como adsorventes orais ou externamen-

te, como por exemplo, em dispositivos extracorporais para hemoperfusão, que contém CAs incorporados como meios filtrantes para a limpeza do sangue e posterior retorno da mesma (limpa e livre de toxinas) à corrente sanguínea do paciente.

Na administração via oral, é aconselhável que a administração dos CAs seja realizada durante as primeiras horas após a ingestão de alguma substância tóxica no organismo; assim, dentro desse período, os CAs apresentam maior poder de descontaminação (BANDOSZ, 2006; BURILLO-PUTZE; MAS, 2010).

Entre as substâncias orgânicas e drogas adsorvidas pelos CAs podemos citar: alcaloides, analgésicos, hipnóticos ou sedativos, antimicrobianos, diuréticos, antibióticos, anticonvulsivos, herbicidas, inseticidas, pesticidas, imunossuppressores, entre muitos outros (BANDOSZ, 2006). Assim, a presença de CAs em kits de emergência domésticos é importante e recomendada.

2.6.3 Aplicações em catálise e setor automotivo

Os CAs mesoporosos são bastante estudados para aplicações em catálise, como suporte para uma fase ativa ou com catalisadores inseridos nas suas estruturas (FIGUEIREDO et al., 1999). Nestas aplicações, os CAs são excelentes suportes para a imobilização de vários catalisadores por causa da sua resistência ao meio ácido e básico, alta estabilidade térmica em ambiente livre de oxigênio, elevada área superficial e adequada distribuição do tamanho de poros (BANDOSZ, 2006).

Outra importante aplicação dos CAs mesoporosos consiste na sua utilização nos canisters dos automóveis para armazenar os vapores liberados pela gasolina. Mesmo quando estacionados, os veículos liberam vapores provenientes da gasolina - principalmente em climas quentes - do tipo hidrocarbonetos aromáticos, a partir do tanque de gasolina. Estatísticas mostram que a maioria dos carros fica mais tempo estacionado do que em circulação; assim, a adsorção desses vapores nos CAs, ajuda a preservar a gasolina e prevenir sua liberação ao meio ambiente. Depois, um fluxo de ar através do canister é capaz de dessorver os vapores da gasolina adsorvidos e transferi-los ao motor durante o acionamento do carro (BANDOSZ, 2006).

2.6.4 Aplicações em fase aquosa

A adsorção de solutos orgânicos a partir de soluções aquosas é uma das mais importantes aplicações dos CAs. Este tipo de aplicação cobre um amplo espectro de sistemas, como tratamento de águas para consumo humano, tratamento de efluentes vindos do processamento de bebidas, da fabricação de alimentos, das indústrias farmacêuticas, químicas, etc. Por este motivo, muitos pesquisadores no mundo utilizam vários tipos de CAs microporosos e mesoporosos em estudos de adsorção/remoção de diversos compostos orgânicos em fase líquida.

No entanto, os mecanismos específicos responsáveis pela adsorção desses compostos nos CAs ainda são ambíguos e precisam de mais estudos; porque tanto a natureza do adsorvato e do adsorvente quanto o tipo de sistema de adsorção empregado podem influenciar nos resultados finais. Cabe destacar também que o processo de adsorção líquido-sólido é mais complexo que aquele de adsorção gás-sólido (MORENO-CASTILLA, 2004).

A maioria dos trabalhos de adsorção em CAs, em fase líquida, está relacionada à adsorção dos mais diversos tipos de corantes industriais; assim, uma maior ênfase será dada a este tipo de aplicação na seção seguinte.

2.6.5 Adsorção de corantes industriais

Corantes são amplamente utilizados em indústrias têxteis, de papel, fábricas de celulose, couro, síntese de corantes, impressão, alimentos e plásticos. Uma vez que vários destes corantes orgânicos são perigosos para os seres humanos e tóxicos para os microorganismos, a remoção destes corantes dos efluentes tem recebido uma atenção considerável nas últimas décadas (BHATTACHARYYA; SHARMA, 2005; WENG; PAN, 2007).

A maioria desses corantes pode causar sérios problemas para o sistema ecológico, já que estes são tóxicos e apresentam propriedades carcinogênicas, o que torna as águas contaminadas com esses corantes inibitórias à vida aquática. As indústrias têxteis produzem quantidades significativas de efluentes contendo corantes. Os principais processos que levam à geração dos efluentes na indústria têxtil são: lavagem ou alvejamento de fibras, branqueamento, tingimento e etapas de finalização ou acabamento.

Dada a grande variedade de fibras, corantes e reagentes auxiliares, esses processos geram efluentes com uma grande complexidade e diversidade (EL QADA et al., 2006). Diversos tipos de corantes são usados nas indústrias têxteis, tais como corantes diretos, reativos, ácidos, básicos, etc. (EL QADA et al., 2006).

Com a industrialização, a descarga de efluentes no meio ambiente tem aumentado e, dessa forma, existe a necessidade de encontrar métodos eficientes e baratos para o tratamento dos mesmos, antes de despejá-los em águas naturais (GÜRSES et al., 2006; WANG et al., 2005). Um dos métodos mais utilizados para a remoção de corantes a partir de soluções aquosas ou efluentes mais complexos é o processo de adsorção (AL-GHOUTI et al., 2009).

Como um exemplo, podemos citar o azul de metileno (AM), que é um corante catiônico bastante utilizado para processos de coloração. Este corante possui fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3Cl$ e uma massa molar de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$. Sua estrutura química é mostrada na Figura 5.

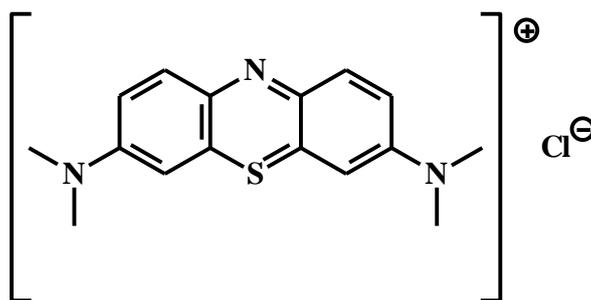


Figura 5. Molécula de Azul de metileno.

Este corante catiônico geralmente é utilizado no tingimento de algodão, lã e seda. O AM pode causar queimaduras nos olhos em humanos e animais, metemoglobinemia, cianose, convulsões, taquicardia, dispnéia, irritação na pele e, se ingerido, irritação do trato gastrointestinal, náuseas, vômitos e diarreia (SENTHILKUMAAR et al., 2005). Este corante tem sido bastante estudado devido a sua forte adsorção em sólidos adsorventes, já que muitas vezes serve como composto modelo para a remoção de contaminantes orgânicos e compostos coloridos de soluções aquosas (HAMEED et al., 2007a). Considerando a grande quantidade de trabalhos na literatura envolvendo vários adsorvatos e adsorventes, as comparações entre as eficiências dos materiais torna-se as vezes difícil devido à grande variação nas condições

experimentais utilizadas por diferentes autores. Assim, os estudos de adsorção envolvendo diversos adsorventes e o AM como adsorvato em comum, facilita bastante os procedimentos de comparação com outros trabalhos.

Vários adsorventes têm sido estudados na adsorção/remoção de AM a partir de soluções aquosas, tais como: carvão mineral betuminoso ativado (EL QADA et al., 2006), argilas (GÜRSES et al., 2006), pó de folha de Neem (*Azadirachta indica*) (BHATTACHARYYA; SHARMA, 2005), fibra de carvão a partir de juta (SENTHILKUMAAR et al., 2005), rocha fosfática Abu-Tartour (MALASH; EL-KHAIARY, 2010), caroços de cerejas (*Prunus serotina*) (ARANA; MAZZOCO, 2010), diatomita da Jordânia (AL-GHOUTI et al. 2009), casca de avelã (DOĞAN et al., 2009), argila ativada (WENG; PAN, 2007), carvão ativado de bambu (HAMEED et al., 2007a), carvão de fibra de casca de coco (KAVITHA; NAMASIVAYAM, 2007), casca de arroz egípcio (EL-HALWANY, 2010), carvão ativado de raízes de Vetiver (ALTENOR et al., 2009), serragem de Rattan (família *Palmae/Arecaceae*) (HAMEED et al., 2007b), carvão ativado a partir da madeira de óleo de palma (AHMAD et al., 2007), casca de alho (HAMEED; AHMAD, 2009) e argila Montmorillonita (ALMEIDA et al., 2009).

Entre os adsorventes mencionados, os CAs geralmente possuem as maiores percentagens de eficiência de adsorção/remoção, devido à grande área superficial e os grupos funcionais na sua superfície; características que facilitam sua interação com diversos corantes.

De forma similar, as indústrias alimentícias e farmacêuticas ao redor do mundo utilizam uma grande diversidade de corantes sintéticos como aditivos nos seus produtos. Na indústria alimentícia, tais corantes geralmente não possuem nenhuma função nutritiva, já que são utilizados com o único objetivo de tornar os produtos mais atrativos aos consumidores. Assim, além de não ter nenhum efeito nutricional, estes corantes podem apresentar efeitos tóxicos, levando a problemas tais como uma simples alergia, algum tipo de intolerância e até algum tipo de câncer. Os corantes mais utilizados em alimentos pertencem à classe dos corantes do tipo azo (corantes ácidos), os quais possuem ligações N=N e grupos sulfônicos na sua estrutura (JAIN et al., 2003).

O uso de alguns corantes específicos como aditivos alimentares é proibido em alguns países devido a seus comprovados efeitos mutagênicos e/ou carcinogênicos (JAIN et al., 2003; PAN et al., 2011; PRADO; GODOY, 2003; SHOKOOHI et al., 2010); enquanto em outros países, esses mesmos corantes podem continuar sendo utilizados devido a diversos fatores como: (i) falta de estudos detalhados sobre toxicidade; (ii) falta de controle e legisla-

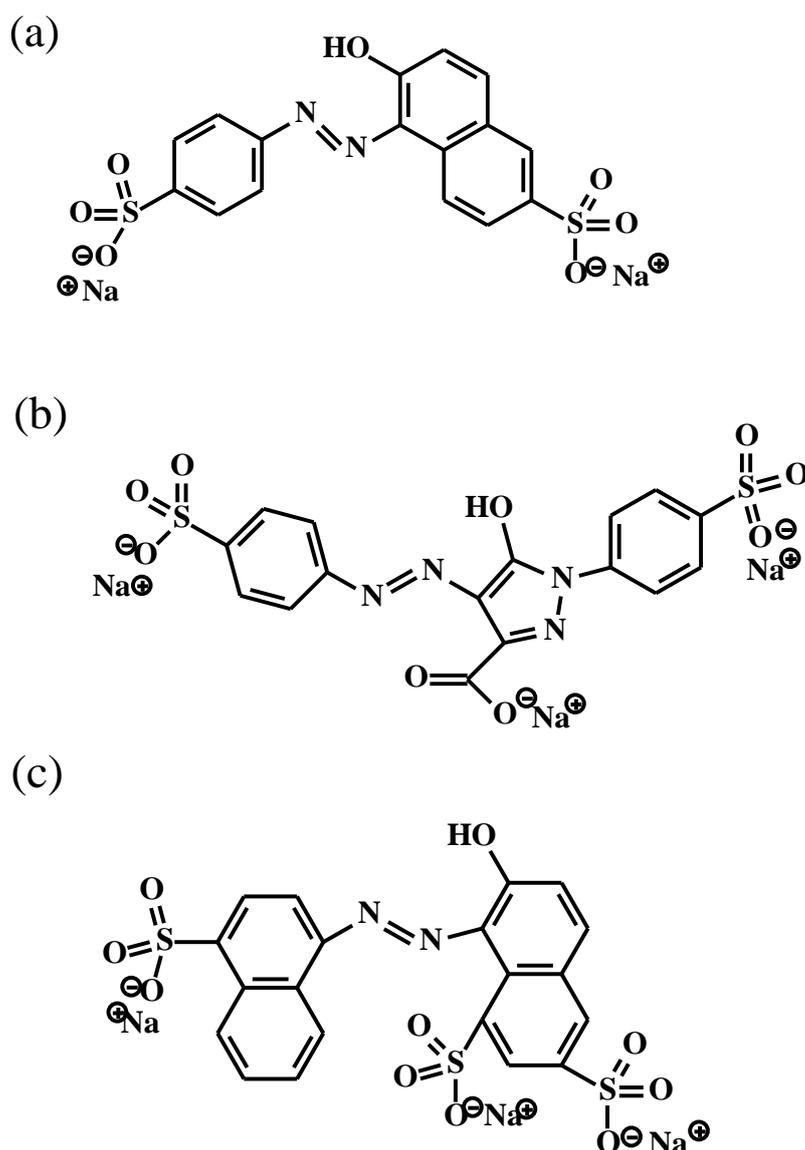


Figura 6. Moléculas de Amarelo crepúsculo, AC (a); Amarelo tartrazina, AT (b) e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R (c).

ções pelos órgãos responsáveis e/ou (iii) uso indiscriminado e ilegal dos mesmos.

Entre alguns dos corantes permitidos no Brasil, os corantes aniônicos, Amarelo crepúsculo ou *Acid Yellow 6* (AC), Amarelo tartrazina ou *Acid Yellow 23* (AT) e o Vermelho Ponceau 4R ou *Acid Red 18* (VP-4R) são amplamente utilizados em diversos produtos - proporcionando cores amarelas, laranjas, vermelhas, verdes, etc. - tais como doces de confeitaria artificialmente coloridos; refrigerantes; batatas fritas com sabor de milho; cereais; misturas para bolos; bebidas esportivas; sorvetes; doces; gelatinas; produtos em conserva; coberturas; alimentos fermentados; medicamentos de prescrição ou comprimidos e muitos

outros (JAIN et al., 2003; PAN et al., 2011; PRADO; GODOY, 2003; SHOKOOHI et al., 2010). Os corantes alimentícios AC, AT e VP-4R são comumente encontrados em conjunto ou aos pares nos diversos produtos do mercado.

Os corantes AC, AT e VP-4R possuem fórmulas moleculares iguais a $C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2$, $C_{16}H_9N_4O_9S_2Na_3$ e $C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$, respectivamente. As massas molares do AC, AT e VP-4R são $452,36 \text{ g mol}^{-1}$, $534,36 \text{ g mol}^{-1}$ e $604,46 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente. As estruturas químicas destes três corantes são mostradas na Figura 6 a-c.

Existem poucos trabalhos na literatura sobre a adsorção desses três corantes alimentícios em adsorventes sólidos (DOTTO; PINTO, 2011; SHOKOOHI et al., 2010); onde, na maior parte dos estudos, somente são realizadas adsorções individuais dos mesmos.

Assim, a presença constante desses três corantes nos efluentes gerados a partir das indústrias alimentícias requer o desenvolvimento de métodos de remoção eficientes dos corantes AC, AT e VP-4R, antes da exposição desses efluentes ao meio ambiente (AL-GHOUTI et al., 2009).

2.7 Modelos teóricos de isotermas e cinéticas de adsorção

Uma representação correta da transferência dinâmica de um adsorvato a partir de uma solução, em contato com um adsorvente sólido, depende de uma boa descrição do equilíbrio de separação entre as duas fases.

- Isotermas de adsorção

A construção de um gráfico de concentração do adsorvato na fase sólida (mg do adsorvato / g do adsorvente) *versus* a concentração remanescente do adsorvato na fase líquida (mg L^{-1}), numa temperatura constante, leva à obtenção de uma isoterma de adsorção. Após um tempo de contato adequado - quando a concentração do adsorvato no seio da solução estabelece um equilíbrio dinâmico com a concentração na interface - é possível observar, na isoterma, a região onde o ponto de equilíbrio acontece (FOO; HAMEED, 2010). Neste ponto, a concentração remanescente do adsorvato permanece constante; o que indica que foi alcançada a quantidade máxima de adsorção (Q_m) do adsorvente (NCIBI, 2008).

Os dados de equilíbrio de adsorção são peças fundamentais de informação no entendimento de qualquer processo adsorvativo, já que estes permitem calcular a quantidade dos

componentes que podem ser acomodados num sólido adsorvente e descrever a interação adsorvato-adsorvente de qualquer sistema (HADI et al., 2010). Na exploração de novos adsorventes - em determinados sistemas - é essencial estabelecer a melhor correlação do equilíbrio de adsorção, já que isto é indispensável para fazer uma previsão segura dos parâmetros adsorptivos e, ao mesmo tempo, uma comparação quantitativa do comportamento desses adsorventes em diversas condições experimentais (FOO; HAMEED, 2010).

As isotermas de adsorção são úteis para avaliar a capacidade de adsorção de diferentes CAs em relação a um adsorvato em particular; o que também permite fazer comparações com outros trabalhos encontrados na literatura. Dessa forma, a obtenção de uma isoterma constitui uma das primeiras informações experimentais, que serve como uma ferramenta para escolher, entre diferentes CAs, o mais apropriado para uma aplicação específica (MORENO-CASTILLA, 2004).

Uma prática interessante é a aplicação/ajuste de vários modelos teóricos aos dados experimentais, já que cada modelo apresenta características ou parâmetros únicos e específicos, os quais fornecem informação diferenciada sobre o sistema (ou dados) de adsorção ao qual conseguem se ajustar. Os parâmetros obtidos a partir dos diferentes modelos podem fornecer informações importantes tais como: (i) mecanismos de adsorção; (ii) propriedades da superfície e (iii) grau de afinidade dos adsorventes (FOO; HAMEED, 2010).

Para esta finalidade, o ajuste linear desses modelos é uma prática bastante comum. A regressão linear tem sido amplamente explorada devido a sua utilidade para descrever dados de adsorção assim como a atraente simplicidade de suas equações lineares (FOO; HAMEED, 2010).

No entanto, nos últimos anos, alguns estudos comparativos mostraram que a linearização das equações gera problemas reais e/ou desvios que surgem a partir de complicações na transformação simultânea dos dados; levando inclusive à violação das teorias que regem alguns modelos teóricos (FOO; HAMEED, 2010). O desvio resultante da linearização e a frequente superestimação dos valores de R^2 fizeram com que a prática da linearização seja substituída pela aplicação de ajustes não lineares aos dados experimentais. Isto permite trabalhar com um método matemático mais rigoroso para determinar os parâmetros dos modelos teóricos, usando-os na sua forma original (FOO; HAMEED, 2010; HADI et al. 2010).

Diversos modelos teóricos de isotermas de adsorção podem ser encontrados na literatura. Entre as isotermas mais utilizadas, de dois parâmetros, podem-se citar as seguintes:

Langmuir (ALTINIŞIK et al., 2010; EL QADA et al., 2006; HADI, et al., 2010; HAMEED et al., 2007a, 2008a; KAVITHA; NAMASIVAYAM, 2007; MALASH; EL-KHAIARY, 2010), Freundlich (ALTINIŞIK et al., 2010; EL QADA et al., 2006; HADI, et al., 2010; HAMEED et al., 2007a, 2008a; KAVITHA; NAMASIVAYAM, 2007; MALASH; EL-KHAIARY, 2010), Dubinin-Radushkevich (ALTINIŞIK et al., 2010; HADI, et al., 2010; KAVITHA; NAMASIVAYAM, 2007; KUMAR et al., 2010), Harkins-Jura (HADI et al., 2010), Jovanovic (HADI et al., 2010) e Tempkin (HADI et al., 2010; HAMEED et al., 2008a; KAVITHA; NAMASIVAYAM, 2007; KUMAR et al., 2010;).

Entre as isotermas de três parâmetros, podem-se citar as seguintes: Sips (FOO; HAMEED, 2010; KUMAR; PORKODI, 2006; KUMAR et al., 2010; MORENO-PIRAJÁN; GIRALDO, 2010), Vieth-Sladek (KUMAR; PORKODI, 2006; MORENO-PIRAJÁN; GIRALDO, 2010), Redlich-Peterson (ALTENOR et al., 2009; EL QADA et al., 2006; KUMAR et al., 2010), Radke-Prausnitz (FOO; HAMEED, 2010; KUMAR; PORKODI, 2006; MORENO-PIRAJÁN; GIRALDO, 2010), Brouers-Sotolongo (ALTENOR et al., 2009), Koble-Corrigan (FOO; HAMEED, 2010; KUMAR et al., 2010) e Tóth (FOO; HAMEED, 2010; KUMAR; PORKODI, 2006; KUMAR et al., 2010; MORENO-PIRAJÁN; GIRALDO, 2010).

- Cinéticas de adsorção

A construção de um gráfico de concentração do adsorvato na fase sólida (mg do adsorvato / g do adsorvente) *versus* seu tempo de permanência na fase líquida (minutos), numa temperatura constante, leva à obtenção de uma cinética de adsorção. As cinéticas de adsorção descrevem a taxa de acumulação de um determinado adsorvato, a qual é controlada pelo tempo de residência do adsorvato na interface sólido-solução (HO; McKAY, 1999).

As cinéticas de adsorção explicam a velocidade na qual acontece uma determinada taxa de reação química e também os fatores que a influenciam (KUMAR, 2006). Provavelmente, um dos fatores mais importantes no planejamento/desenvolvimento de sistemas de adsorção seja a capacidade de prever a taxa na qual um poluente é removido a partir da solução aquosa; com o objetivo de planejar, por exemplo, plantas apropriadas de tratamento que utilizem CAs no seu processo (HO; McKAY, 1999; HO, 2006).

Os estudos cinéticos fornecem informações valiosas sobre os mecanismos de adsorção que controlam os processos, como por exemplo, a transferência de massa ou reações

químicas; para assim obter as condições ótimas de operação em batelada de escala industrial (MONTAZER-RAHMATI et al., 2011).

Para desenvolver as cinéticas de adsorção é necessário o conhecimento das leis que governam as taxas de reação. Uma compreensão completa e ideal dessas leis inclui alguns requerimentos tais como: (i) um conhecimento de todos os detalhes moleculares da reação incluindo as energias e a estereoquímica; (ii) dados sobre as distâncias interatômicas e ângulos através de todo o curso da reação, do começo ao fim e (iii) os passos moleculares individuais envolvidos dentro dos mecanismos (HO; McKAY, 1999).

Diversos modelos teóricos de cinéticas de adsorção podem ser encontrados na literatura. Entre as cinéticas mais utilizadas podem-se citar as seguintes: pseudo primeira ordem (AL-GHOUTI et al., 2009; DOĞAN et al., 2009; DOTTO; PINTO, 2011; EL-KHAIARY, 2007; GÜRSES et al., 2006; HAMEED et al., 2008a; MALASH; EL-KHAIARY, 2010), pseudo segunda ordem (AL-GHOUTI et al., 2009; DOĞAN et al., 2009; DOTTO; PINTO, 2011; EL-KHAIARY, 2007; GÜRSES et al., 2006; HAMEED et al., 2008a; MALASH; EL-KHAIARY, 2010), Elovich (ALTINIŞIK et al., 2010; DOTTO; PINTO, 2011; HAMEED et al., 2008a; MALASH; EL-KHAIARY, 2010), Avrami (CESTARI et al., 2006; LOPES et al., 2003) e difusão intrapartícula (DOĞAN et al., 2009; DOTTO; PINTO, 2011; EL-KHAIARY, 2007; HAMEED et al., 2008a; MALASH; EL-KHAIARY, 2010).

2.8 Determinações espectrofotométricas de corantes

A espectrofotometria é uma das ferramentas analíticas mais utilizadas em laboratórios ao redor do mundo. As principais vantagens das determinações espectrofotométricas são a simplicidade de execução e o acesso relativamente barato e fácil aos aparatos analíticos (espectrofotômetros). Contudo, a baixa seletividade constitui a principal desvantagem nas determinações espectrofotométricas.

A análise dos espectros contendo vários sinais analíticos, devido a diversos analitos presentes na amostra, não é tão simples como nas determinações de um único sinal, correspondente a um único analito de interesse. Neste caso, alguma melhora na sensibilidade e seletividade, na determinação do analito em questão, pode ser alcançada com o uso de reagentes específicos que podem ser quelantes ou mascarantes e que reduzam as interferências presentes na solução ou matriz analisada. No entanto, a introdução de reagentes

e procedimentos adicionais na análise aumentam o risco tanto de contaminação como de perda do analito, assim como o aumento do custo e tempo de análise. Devido a estes problemas, é preferível a aplicação de métodos diretos de análise, que superem as desvantagens mencionadas anteriormente (KARPIŃSKA et al., 2005).

A determinação das concentrações de analitos por espectrofotometria torna-se trabalhosa quando misturas tanto binárias como ternárias são analisadas, devido à sobreposição - parcial ou completa - dos espectros de absorção; o que dificulta a determinação simultânea de todos os analitos nas soluções (KARPIŃSKA, 2004; ROJAS; OJEDA, 2009).

A espectrofotometria derivativa (ED) pode ser utilizada para resolver problemas de sobreposição dos espectros e extrair informações qualitativas e quantitativas nas determinações espectrofotométricas envolvendo análises de misturas (ROJAS; OJEDA, 2009).

As vantagens da ED incluem: (i) separação dos sinais sobrepostos; (ii) redução do sinal de fundo; (iii) melhora na especificidade e sensibilidade; (iv) quantificação de um ou mais analitos sem uma separação ou purificação prévia; (v) simplificação do procedimento analítico e (vi) aumento da velocidade de análise (KARPIŃSKA, 2004; ROJAS; OJEDA, 2009; TURABIK, 2008; VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2006). O método espectrofotométrico derivativo também se caracteriza por sua versatilidade e flexibilidade, e pode ser acoplado com outras técnicas analíticas como, por exemplo, a cromatografia e sistemas em fluxo (KARPIŃSKA et al., 2005).

A ED é um método que se baseia na análise das derivadas geradas a partir dos espectros de absorção UV-Vis (KARPIŃSKA, 2004; ROJAS; OJEDA, 2009). A derivação leva à separação dos sinais sobrepostos ou à separação de alguns sinais interferentes (KARPIŃSKA et al., 2005). Para esta finalidade, constrói-se um gráfico da razão entre a variação da absorbância com o comprimento de onda *versus* o comprimento de onda (VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2006).

É importante lembrar que a ED mantém todas as leis da espectrofotometria clássica, como, por exemplo, a dependência do sinal derivativo em relação à concentração do analito e a lei de aditividade das absorbâncias (KARPIŃSKA, 2004).

Vários trabalhos têm relatado o uso da ED na determinação de uma grande diversidade de analitos em diferentes tipos de amostras, tais como: analitos de interesse farmacêutico (BENAMOR; AGUERSSIF, 2008; GUMUS et al., 2005; KARPIŃSKA, 2004; KARPIŃSKA et al., 2005; ROJAS; OJEDA, 2009); diversos metais (BENAMOR; AGUERSSIF, 2008; GUMUS et al., 2005; KARPIŃSKA, 2004; ROJAS; OJEDA, 2009; SÖZGEN; TÜTEM,

2004); vários corantes industriais (ALMEIDA et al., 2009; BLANCO et al., 1996; CAPITÁN-VALLVEY et al., 1997; KARA, 2005; KARPIŃSKA, 2004; LÓPEZ-DE-ALBA et al., 1997; NEVADO et al., 1998; SAYAR; ÖZDEMİR, 1998; ROJAS; OJEDA, 2009; TURABIK, 2008; VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2006); fungicidas (SHARMA et al. 2005); entre outros.

2.9 Conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas de otimização

O termo otimizar pode ser entendido como a ação de melhorar o desempenho de um sistema, um processo ou um produto, para obter o máximo de benefício a partir dele. O termo otimização é geralmente utilizado em química analítica para descrever um procedimento que permita descobrir as melhores condições que levem à melhor resposta possível do sistema estudado (BARROS NETO et al., 2001).

Tradicionalmente, as otimizações são realizadas monitorando a influência de um parâmetro, num determinado momento, sobre uma resposta experimental. Fixa-se um dos fatores num certo nível variando o outro fator até descobrir qual o valor que produz a melhor resposta. As desvantagens deste procedimento são: (i) ausência de estudos dos efeitos interativos entre os fatores estudados e (ii) grande número de experiências necessárias para realizar as pesquisas, que conseqüentemente gera um aumento no tempo, despesa, consumo de reagentes, etc. Os fatores podem se influenciar mutuamente, e o valor ideal para cada um deles pode depender do valor do outro; visto que raramente dois fatores atuam de forma independente (BEZERRA et al., 2008). Essas desvantagens podem ser superadas utilizando técnicas estatísticas multivariadas, que constituem uma ferramenta importante para a otimização de procedimentos analíticos (BARROS NETO et al., 2001; MONTGOMERY, 2001). Uma das mais utilizadas e relevantes técnicas multivariadas é a metodologia de superfície de resposta (MSR).

- Metodologia de superfície de resposta (MSR)

Inicialmente, alguns termos serão definidos nesta metodologia (BEZERRA et al., 2008):

- Domínio experimental: é o campo experimental a ser investigado, contendo os limites mínimos e máximos das variáveis experimentais estudadas;

- Planejamento experimental: é um conjunto específico de experiências definido por uma matriz composta pelas diferentes combinações das variáveis estudadas;
- Respostas ou variáveis dependentes: são as propriedades de interesse;
- Fatores ou variáveis independentes: são variáveis que em princípio influenciam a resposta e que podem ser alteradas independentemente umas das outras;
- Superfície de resposta: é a função que descreve a influência entre os fatores;
- Níveis: são os valores de cada um dos fatores em que serão realizados os ensaios;
- Resíduos do modelo: é a diferença entre o resultado calculado e o experimental para um conjunto determinado de condições.

A MSR é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas baseadas no ajuste de uma equação polinomial e modelos simétricos aos dados experimentais; descrevendo assim, o comportamento das variáveis independentes, com o objetivo de otimizar simultaneamente os níveis dessas variáveis para atingir o melhor desempenho (BEZERRA et al., 2008). Este procedimento pode ser aplicado quando uma resposta ou um conjunto de respostas de interesse são influenciados por várias variáveis (MONTGOMERY, 2001).

Antes de aplicar esta metodologia, é necessário primeiro escolher um planejamento experimental, o qual definirá quais experimentos serão realizados na região de interesse. Existem algumas matrizes experimentais para esse propósito. Alguns desenhos experimentais para modelos de primeira ordem (por exemplo, os planejamentos fatoriais) podem ser usados quando o conjunto de dados não apresenta curvatura. Por outro lado, desenhos experimentais para superfícies de resposta quadráticas devem ser utilizados para aproximar uma função de resposta aos dados experimentais que não podem ser descritos por funções lineares (MYERS; MONTGOMERY, 1995)

Estes planejamentos baseiam-se no ajuste de modelos empíricos aos dados experimentais obtidos. Para alcançar esse ajuste, são utilizadas funções lineares ou quadráticas polinomiais para descrever o sistema e, conseqüentemente, para explorar condições experimentais como modelagem e deslocamento até sua otimização.

Algumas etapas de aplicação desta metodologia são essenciais (BARROS NETO et al., 2001):

- Selecionar as variáveis independentes ou triagem de variáveis, segundo o objetivo do estudo;
- Escolher o modelo experimental efetuando os ensaios de acordo com a matriz experimental escolhida;
- Tratamento matemático - estatístico dos dados experimentais obtidos através do ajuste de uma função polinomial;
- Avaliação do ajuste do modelo e verificação da necessidade e possibilidade de executar um deslocamento em direção à região ideal para obter os melhores valores para cada variável estudada.

Muitas variáveis podem afetar a resposta do sistema estudado, sendo muitas vezes impossível identificar e controlar as pequenas contribuições de cada uma. Conseqüentemente, é necessário selecionar as variáveis com os efeitos maiores. Análises de desenhos ou modelos devem ser efetuadas com a finalidade de determinar quais variáveis experimentais (e suas interações) apresentam efeitos mais significativos (BARROS NETO et al., 2001).

O modelo mais simples que pode ser usado na MSR baseia-se numa função linear. Para aplicar este modelo, a superfície de resposta não deve apresentar qualquer curvatura. Para avaliar a curvatura, deve ser usado um modelo de segunda ordem. Este modelo polinomial deve conter termos adicionais, que descrevem tanto a interação entre as diferentes variáveis experimentais como os pontos críticos (máximo e mínimo) descritos pelos termos quadráticos. Desta forma, conforme a equação 8, um modelo para uma interação de segunda ordem apresenta os seguintes termos (BEZERRA et al., 2008; MYERS; MONTGOMERY, 1995):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (8)$$

Onde k é o número de variáveis, β_0 é uma constante, β_i representa os coeficientes dos parâmetros lineares, x_i representa as variáveis, β_{ii} representa os coeficientes quadráticos, β_{ij} representa os coeficientes de interação e ε é o resíduo associado aos ensaios.

Entre os modelos simétricos de segunda ordem mais conhecidos temos: (i) planejamento fatorial em três níveis; (ii) planejamento Box-Behnken; (iii) planejamento composto central rodável e (iv) planejamento de Doehlert. Esses planejamentos simétricos diferem uns dos outros na seleção dos pontos experimentais, número de níveis das variáveis, número de execuções, etc. (BEZERRA et al., 2008; MYERS; MONTGOMERY, 1995).

- Planejamento composto central rodável (PCCR)

O planejamento composto central rodável (PCCR) é o modelo simétrico de segunda ordem mais utilizado em procedimentos analíticos. Este é constituído de três partes (BARROS NETO et al., 2001):

- Uma parte chamada de fatorial ou cúbica;
- Uma parte axial ou em estrela, contendo pontos que estão a certa distância do centro;
- Uma parte central, contendo ensaios repetidos nesse ponto.

Neste planejamento é comum codificar os níveis das variáveis, onde geralmente utilizam-se três níveis igualmente espaçados, de forma que assumam os valores de -1, 0 e +1 para o valor inferior, intermediário e superior, respectivamente (BEZERRA et al., 2008). Essa codificação dos níveis consiste em transformar cada valor real em coordenadas dentro de uma escala com valores dimensionais, que sejam proporcionais a sua localização no espaço experimental ou distância do centro.

O termo “ α ” representa a rotabilidade do planejamento e depende do número de fatores utilizados, como por exemplo, 1,41, 1,68 e 2 para dois, três e quatro fatores, respectivamente (BARROS NETO et al., 2001; BEZERRA et al., 2008; MYERS; MONTGOMERY, 1995).

Nos últimos anos, diversos autores têm aplicado o planejamento composto central rodável na produção, aplicação e regeneração de CAs produzidos a partir de diversos precursores; com a finalidade de conhecer a real influência de várias variáveis em determinados sistemas ou processos (AZARGOHAR; DALAI, 2005, 2008; CAZETTA et al., 2013; CHATTERJEE et al., 2012; HAMEED et al., 2008b, 2009; HAMEED; AUTA, 2011; KARACAN et al., 2007; TAN et al., 2008a, 2008b; VARGAS et al., 2010, 2012a).

2.10 Efluentes industriais

Os efluentes industriais são correntes líquidas provenientes de diversos processos ou operações de produção dos mais variados produtos, podendo também estar associados a águas fluviais contaminadas e/ou esgotos domésticos. Geralmente, os efluentes apresentam uma composição química complexa que pode variar muito, mesmo entre efluentes originários de indústrias com atividades de produção similares. Esta alta complexidade nos efluentes deve-se a fatores como: (i) diversidade dos produtos fabricados; (ii) tamanho da indústria; (iii) tipo e nível de otimização nos processos de produção; (iv) quantidade de produção diária; (v) tipos de matérias primas utilizadas; (vi) aplicação de sistemas de reuso e reciclagem; entre outros (CAVALCANTI, 2009; SILVA, 2006).

Os principais constituintes dos efluentes brutos (EB) geralmente são: (i) substâncias orgânicas biodegradáveis que podem diminuir a quantidade de oxigênio nas águas receptoras e materiais flutuantes e/ou oleosos que interferem na aeração natural das mesmas; (ii) sólidos em suspensão que podem sedimentar ocasionando uma decomposição anaeróbica e produção de gases tóxicos, o que afeta seriamente à vida aquática; (iii) íons metálicos ou produtos orgânicos tóxicos; (iv) substâncias refratárias resistentes aos tratamentos de efluentes convencionais; (v) cor e turbidez que levam a problemas estéticos além de impedir a penetração de luz solar nas águas receptoras, o que também afeta a vida aquática do local (CAVALCANTI, 2009; SILVA, 2006).

A destinação destes efluentes geralmente acontece em diversos corpos receptores tais como águas superficiais ou sistemas públicos de tratamento de esgotos sanitários; dessa forma, é necessário um tratamento prévio desses efluentes antes do seu descarte, com o objetivo de minimizar a carga orgânica assim como a quantidade de poluentes potencialmente tóxicos. Os tratamentos dos efluentes devem levar à obtenção de efluentes tratados com composições químicas que se enquadrem nas normas estabelecidas pelos respectivos órgãos

reguladores, que determinam os níveis adequados de padrões sanitários, ambientais e legais de lançamento e de qualidade. Tais procedimentos têm como principal objetivo preservar o meio ambiente e manter a integridade das águas receptoras (CAVALCANTI, 2009; KAMMRADT, 2004; SILVA, 2006).

Nas últimas décadas houve uma considerável melhora na legislação correspondente aos padrões de descarte de efluentes industriais (IMMICH, 2006). Diversas portarias, resoluções e decretos foram criados com a finalidade de preservar o meio ambiente e, principalmente, para que as indústrias em geral monitorem ou modifiquem seus tratamentos com o objetivo de se enquadrar nas recomendações fornecidas pelos respectivos órgãos reguladores. Dependendo da região geográfica e atividade industrial, a legislação para o lançamento de efluentes pode sofrer modificações. A resolução do CONAMA N° 357 (2005) é uma das mais completas em relação às informações sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para sua classificação, assim como o estabelecimento de condições e padrões de lançamento de efluentes (CAVALCANTI, 2009; CONAMA, 2005; HASSEMER, 2006).

Os processos de produção de diversas indústrias requerem grandes quantidades de água durante a fabricação dos mais diversos produtos e, conseqüentemente, grandes volumes de efluentes podem ser gerados (IMMICH, 2006; SILVA, 2006). Assim, nos últimos anos, as práticas de reuso dos efluentes vêm sendo aplicadas - após passarem pelo processo de tratamento de efluentes da empresa - com o objetivo de economizar e reaproveitar internamente esses efluentes tratados (ET), assim como reduzir custos operacionais e tarifários nas indústrias. O reuso dos ET pode ser aplicado, conforme as necessidades da indústria, na própria fonte que gerou o efluente ou em alguma outra fonte geradora - reuso direto; e também podem ser aproveitados nas águas do corpo receptor onde foram lançados, mas com prévia diluição dos mesmos - reuso indireto (CAVALCANTI, 2009; KAMMRADT, 2004; SILVA, 2006).

A decisão de qual tratamento será o mais adequado para determinado efluente industrial deve levar em consideração os aspectos quantitativos (vazão, periodicidade, frequência) e qualitativos (características físicas, químicas e biológicas) do efluente; e o grau de tratamento necessário para atingir os níveis padrão de lançamento recomendados pelo órgão regulador, assim como aos padrões de reuso limitados pela própria empresa (CAVALCANTI, 2009).

Os diversos métodos (processos e operações unitárias) utilizados nos tratamentos de efluentes industriais podem ser físicos, químicos ou biológicos. Os processos físicos envolvem gradeamento, peneiramento, filtração, sedimentação e flotação. Os processos

químicos envolvem floculação, adsorção e oxidação/redução (HASSEMER, 2006; IMMICH, 2006; KAMMRADT, 2004; SILVA, 2006).

No caso específico dos processos de adsorção, a remoção dos componentes presentes no efluente acontece sobre superfícies sólidas como, por exemplo, os CAs, mediante forças de atração de várias naturezas. Isto permite que cada uma das fases possa ser tratada posteriormente almejando novas aplicações como: (i) reuso, no caso da fase líquida já tratada com CAs e (ii) regeneração, no caso da fase sólida correspondente aos CAs saturados com os poluentes.

Os processos biológicos envolvem atividades biológicas, auxiliadas por biomassas de microorganismos, que diminuem o conteúdo orgânico biodegradável de um efluente (HASSEMER, 2006; IMMICH, 2006). Esses processos biológicos podem ser aeróbicos (lodos ativados, lagoas aeradas, filtros biológicos, etc.) ou anaeróbicos (reatores anaeróbicos). Tanto em processos biológicos como não biológicos, os compostos orgânicos sofrem quebra das suas ligações químicas formando novos fragmentos ou compostos (CAVALCANTI, 2009; KAMMRADT, 2004; SILVA, 2006).

- Parâmetros de avaliação no tratamento de efluentes

Diversos parâmetros são utilizados para avaliar a eficiência dos métodos de tratamento de efluentes como, por exemplo, as análises de cor aparente, turbidez, DQO, condutividade, pH, entre outros. Os órgãos reguladores determinam os valores a serem atingidos nestas análises químicas, antes do descarte dos efluentes no meio ambiente.

O termo cor aparente inclui não somente a cor causada por substâncias em solução, mas também àquela causada pelos materiais em suspensão. A cor aparente é determinada nas amostras originais sem filtração nem centrifugação (sem a remoção de sólidos suspensos ou turbidez). Em alguns efluentes altamente coloridos, a cor da água é causada principalmente por material suspenso ou coloidal. O resultado é mais bem expresso a partir das características de transmissão de luz da amostra, medida em um espectrofotômetro (CAVALCANTI, 2009).

A turbidez baseia-se numa comparação da intensidade de luz dispersa pela amostra, em condições definidas, com a intensidade de luz dispersa por uma solução de referência padrão (Formazina), sob as mesmas condições. Quanto maior a intensidade da dispersão da luz, maior a turbidez (CAVALCANTI, 2009).

A demanda química de oxigênio (DQO) é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar o conteúdo orgânico total de um despejo - não apenas a parcela biodegradável ou parcialmente biodegradável -, que é oxidado por dicromato ou permanganato de potássio em uma solução ácida. Mede o carbono orgânico total a exceção de certos compostos aromáticos como benzeno, que não são totalmente oxidáveis na reação. O teste de DQO é, na realidade, uma reação de oxi-redução e, desta forma, outras substâncias reduzidas como sulfetos, sulfitos e ferro ferroso também serão oxidadas e computadas como DQO (CAVALCANTI, 2009).

A condutividade fundamenta-se na capacidade da amostra em conduzir corrente elétrica, sendo esta dependente da presença de íons, sua concentração total, mobilidade, valência e da temperatura de medição. A condutividade também pode ser entendida como uma medida da capacidade de uma solução aquosa suportar uma corrente elétrica. Soluções dos mais variados compostos inorgânicos são relativamente bons condutores; inversamente, compostos orgânicos não dissociados em soluções aquosas, de forma geral, são condutores ruins. A condutividade se reveste de importância no dimensionamento de tratamentos avançados objetivando a produção de água isenta de sais (CAVALCANTI, 2009).

2.10.1 Uso de carvões ativados no tratamento de efluentes

O processo de adsorção envolvendo CAs é um processo de transferência de fases muito importante já que permite a remoção de determinados poluentes refratários, que podem comprometer a eficiência do tratamento de efluentes, durante algumas das suas etapas. A aplicação de CAs nas etapas iniciais pode, por exemplo, melhorar uma etapa de tratamento biológico posterior.

Neste sentido, os CAs podem também ser aplicados/associados em conjunto com outros tratamentos como, por exemplo, lodos ativados ou sistemas de biomassa fixa. Os CAs servem, nestes casos, como agentes auxiliares de remoção de diversos compostos que eventualmente diminuem a eficiência de remoção desses processos biológicos - por exemplo, vários compostos refratários e inorgânicos (KAMMRADT, 2004; SILVA, 2006).

Para a combinação dos CAs em pó com o processo de lodos ativados, o adsorvente poroso é lançado diretamente no tanque de aeração. Nesta condição, a oxidação biológica e adsorção (física e química) ocorrem simultaneamente, o que confere ao efluente tratado maior nível de depuração. A vantagem desta associação é a manutenção da estabilidade do sistema durante o choque de cargas, a redução das concentrações de poluentes prioritários presentes,

remoção de amônia, remoção de cor e a melhoria na estabilidade do lodo (CAVALCANTI, 2009).

Por outro lado, os CAs podem ser utilizados nas etapas finais do tratamento industrial como, por exemplo, em processos de clareamento do efluente já tratado ou remoção de fragmentos remanescentes de compostos; a fim de melhorar sua aparência e/ou possibilitar seu reuso industrial (CAVALCANTI, 2009).

Os CAs granulares ou em pó podem ser utilizados no tratamento de efluentes. Os granulares são colocados/utilizados em recipientes formando leitos filtrantes (colunas) onde há o contato líquido do efluente com o adsorvente; enquanto que no caso da forma em pó, os CAs são adicionados ao efluente em um leito de contato durante um tempo determinado (CAVALCANTI, 2009; HASSEMER, 2006; SILVA, 2006). Após a saturação dos adsorventes, para o caso dos CAs granulares, a remoção pode ser realizada mediante peneiramento; enquanto que para o caso dos CAs em pó, a separação da fase sólida pode ser feita mediante sedimentação, decantação, separação por gravidade diferencial, flotação a ar dissolvido ou filtração (CAVALCANTI, 2009).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Preparação, caracterização e aplicações de carvões ativados (CAs) quimicamente e fisicamente a partir das vagens de Flamboyant (*Delonix regia*).

3.2 Objetivos específicos

- Ativação do precursor mediante ativação química com hidróxido de sódio (NaOH) e cloreto de zinco ($ZnCl_2$), e ativação física com dióxido de carbono (CO_2).
- Caracterização física e química dos CAs quimicamente com $ZnCl_2$ e fisicamente com CO_2 : isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , área superficial BET, volume total do poro, volume de microporos, volume de mesoporos, diâmetro do poro, métodos de distribuição de poros, método de Boehm e método de pH_{drift} .
- Estudos de adsorção do Azul de metileno em CAs produzidos mediante ativação química com NaOH.
- Estudos de adsorção dos corantes, Amarelo crepúsculo, Amarelo tartrazina e Vermelho Ponceau 4R (individualmente e em misturas ternárias) em CAs produzidos mediante ativação química com NaOH.
- Análise da eficiência de remoção e/ou variação dos parâmetros cor aparente, turbidez, DQO, condutividade e pH em amostras reais de efluentes industriais submetidos ao processo de adsorção nos três tipos de CAs produzidos.

4 JUSTIFICATIVAS

Diversos trabalhos nos últimos anos têm mostrado que o uso de precursores de baixo custo para a produção de CAs representa uma alternativa economicamente viável e com altas percentagens de eficiência na remoção dos mais diversos poluentes tanto em meio gasoso quanto aquoso. As vagens da árvore de Flamboyant (*Delonix regia*) apresentam-se como uma nova matéria-prima de grande potencial para produção de CAs, visto que possuem várias vantagens como: (i) grande disponibilidade; (ii) baixo custo; (iii) nenhuma utilização prévia para esta finalidade ou outras e (iv) capacidade de gerar CAs com uma elevada área superficial (mais de $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em relação aos adsorventes comerciais.

A produção de diversos tipos de CAs (com diferentes características químicas e físicas) e sua aplicação em processos de adsorção de vários corantes em fase aquosa e amostras de efluentes industriais constituem fatores muito importantes na compreensão das reais potencialidades das vagens de Flamboyant como precursores de CAs que sejam úteis no desenvolvimento de tratamentos mais eficientes de águas contaminadas, que possibilitem a preservação dos corpos receptores presentes no meio ambiente.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Obtenção e preparação das vagens de Flamboyant

As vagens de Flamboyant (entre 40 e 50 cm de comprimento) foram coletadas no campus da Universidade Estadual de Maringá e levadas para o laboratório. As vagens foram lavadas com água potável (em abundância) e depois com água destilada. Após a lavagem, as amostras foram secas em estufa (*FANEM Modelo 315-SE*) a 105 °C durante 24 horas. As amostras secas foram moídas em um moinho (*Marconi*) e submetidas a uma separação granulométrica utilizando um agitador (*Bertel*) e uma série de peneiras Tyler (*Solotest*) com diâmetros iguais a 850, 710, 425, 250 e 150 µm. Considerando que partículas grandes não são completamente pirolisadas e, por outro lado, a utilização de partículas pequenas pode levar a perdas do material durante a pirólise, um tamanho de partícula intermediário entre 250 e 425 µm foi escolhido para todos os experimentos.

A análise centesimal, comparação com outros precursores, caracterização mediante diversas técnicas - como termogravimetria, espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear e microscopia eletrônica de varredura - e outras informações sobre as vagens de Flamboyant podem ser encontradas em um estudo prévio (VARGAS, 2010).

5.2 Componentes do sistema de ativação

O sistema de ativação para os processos de carbonização e ativação das vagens de Flamboyant constou dos seguintes componentes principais: (i) reatores de aço para depósito das amostras; (ii) mufla programável; (iii) mangueiras e registros para o transporte/passagem de gases e (iv) cilindros de gases N₂ e CO₂.

Dois reatores de aço inoxidável (tipo 304), um horizontal e um vertical, foram utilizados durante os processos. O reator horizontal (Figura 7a) foi utilizado para o processo de carbonização. Este reator possui duas tampas rosqueáveis, em cada extremo, com orifícios para permitir a entrada e saída dos gases (N₂). O reator vertical (Figura 7b) foi utilizado para os processos de impregnação e ativação. Este reator possui uma única tampa com orifícios para permitir a introdução da amostra e o agente ativante, assim como a entrada e saída dos gases (N₂ e/ou CO₂).

Mangueiras, registros e tubos de aço inoxidável (Figura 7c) foram utilizados para o transporte/passagem dos gases mencionados.

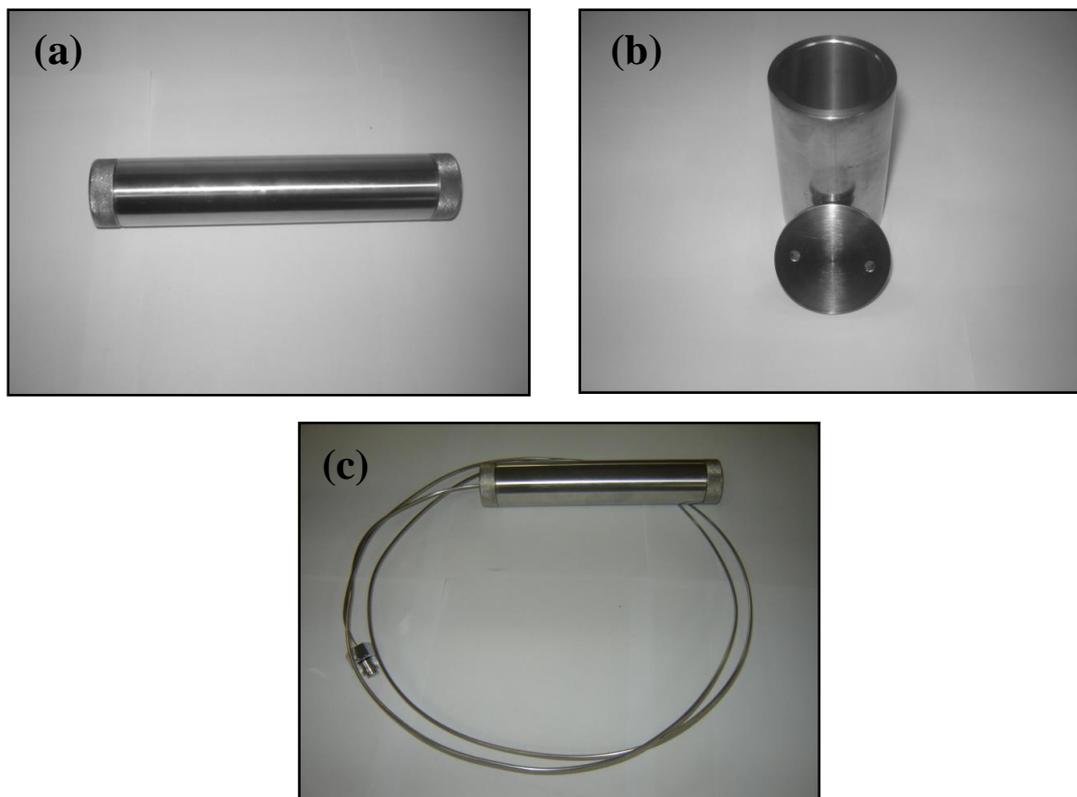


Figura 7. Reatores de aço inoxidável horizontal (a), vertical (b) e tubos de conexão (c) utilizados no processo de ativação.

A medida do fluxo de gás foi feita a partir de um bolhômetro. A determinação do fluxo foi realizada medindo-se (várias vezes) o tempo que uma bolha de sabão leva para percorrer as marcações do bolhômetro. Uma mufla programável (*EDG Equipamentos EDG 3P-S 7000*) foi utilizada em todos os processos de preparação dos CAs.

5.3 Preparação dos carvões ativados quimicamente com NaOH e ZnCl₂

As vagens de Flamboyant foram secas a 110 °C durante 24 horas. O material ($6 \pm 0,0001$ g) com tamanho de partícula entre 250 e 425 μm foi introduzido em um reator horizontal de aço inoxidável e aquecido em uma mufla, com taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} , a 500 °C e mantida nesta temperatura durante uma hora e meia. Para a ativação com

NaOH, o carvão obtido foi misturado com este agente ativante em uma razão de impregnação (NaOH/carvão) igual a 3,46, junto com uma pequena quantidade de água (10 mL) para diluição, em um reator vertical de aço inoxidável sob agitação magnética durante 2 horas. Posteriormente, a mistura foi colocada na estufa a 130 °C durante 4 horas. O reator contendo a mistura seca foi introduzido na mufla e aquecido até a temperatura de 762 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, mantendo-se nessa temperatura durante 52 minutos. As duas etapas (carbonização e ativação) foram realizadas sob um fluxo de N₂ de 100 cm³ min⁻¹.

Para a ativação com ZnCl₂, o material carbonizado foi misturado nas razões de impregnação (ZnCl₂/carvão) iguais a 1:1, 2:1 ou 3:1 dentro do reator vertical de aço inoxidável sob agitação magnética, junto com uma pequena quantidade de água (10 mL) para diluição, durante 2 h. Posteriormente, a mistura foi colocada na estufa a 130 °C durante 4 horas. A mistura seca foi introduzida na mufla e aquecida até a temperatura de 600, 700 ou 800 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, mantendo-se nessa temperatura durante uma hora e meia. As duas etapas (carbonização e ativação) foram realizadas sob um fluxo de N₂ de 100 cm³ min⁻¹.

Após a etapa de ativação, para ambos os métodos, a mistura resultante foi lavada primeiro com uma solução de HCl (0,1 mol L⁻¹) e depois com água destilada quente até alcançar um pH de ~ 6,5, com o objetivo de eliminar resíduos do agente ativante e outras espécies inorgânicas formadas durante o processo. Nas etapas de lavagem, os CAs foram filtrados a vácuo usando membranas de 0,45 µm (*Millipore ISO9001*). Os CAs obtidos foram colocados na estufa a 110 °C durante 24 h e depois foram armazenados em frascos pequenos com tampa dentro de um dessecador para posterior análise.

O rendimento do processo, para ambos os métodos, foi determinado a partir da relação: $(m_c / m_o) \times 100$, onde m_c e m_o são a massa do carvão ativado seco e limpo (g) e a massa do precursor seco (g), respectivamente. Os carvões ativados com NaOH e ZnCl₂ foram chamados/abreviados de CA_{op}/NaOH e CA/ZnCl₂, respectivamente.

5.4 Preparação dos carvões ativados fisicamente com CO₂

Uma quantidade igual a $3 \pm 0,0001$ g de vagens de Flamboyant foi colocada no reator vertical de aço inoxidável. Em seguida, o precursor foi aquecido na mufla até atingir uma temperatura de 700 ou 800 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, sob um fluxo inicial de N₂ (100 cm³ min⁻¹).

Após atingir a temperatura desejada, o fluxo de gás vindo do cilindro de N₂ foi substituído por um fluxo de gás proveniente do cilindro de CO₂ (100 cm³ min⁻¹); mantendo-se as respectivas temperaturas, neste ambiente oxidante, durante 1 ou 2 horas.

Após esse período, o fluxo de gás de CO₂ foi novamente substituído pelo fluxo de gás de N₂, para que o resfriamento do material ativado acontecesse sob uma atmosfera inerte. Depois de terminado o processo de ativação, os CAs foram lavados (de uma a duas vezes) com água destilada usando membranas de 0,45 μm (*Millipore ISO9001*) para a remoção de resíduos originados durante a ativação física (pequenas quantidades de cinzas). Os CAs obtidos foram colocados na estufa a 110 °C durante 24 h e depois foram armazenados em frascos pequenos com tampa dentro de um dessecador para posterior análise.

O rendimento do processo foi determinado a partir da relação: $(m_c / m_o) \times 100$, onde m_c e m_o são a massa do carvão ativado seco e limpo (g) e a massa do precursor seco (g), respectivamente. Este adsorvente foi chamado/abreviado de CA/CO₂.

5.5 Caracterizações física e química dos CAs

5.5.1 Parâmetros de porosidade

Os parâmetros de porosidade foram obtidos a partir da adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K usando um analisador de área superficial. A área superficial (S_{BET}) determinada usando as isotermas e a equação de BET (equação 1 e 2, Seção 2.5.1). O volume total do poro (V_T) foi obtido a partir da quantidade adsorvida em $P/P^0 = 0,99$. O volume de microporos (V_μ) foi determinado usando a equação D-R (equação 3), e o volume de mesoporo (V_m) foi calculado pela diferença entre o volume total do poro (V_T) e volume de microporos (V_μ). O diâmetro do poro (D_p) foi calculado usando a equação 6 e a distribuição do tamanho de poros mediante o método Barrett-Joiner-Halenda (BJH), ambos descritos na Seção 2.5.1.

5.5.2 Método de pH_{drift}

O ponto onde a carga total na superfície dos CAs é zero foi determinado adicionando 40 mL de NaCl (0,01 mol L⁻¹) em vários tubos Falcon de 50 mL. Então diferentes valores de pH foram ajustados na faixa entre 2 e 12, usando HCl (0,1 ou 0,01 mol L⁻¹) e NaOH (0,1 ou

0,01 mol L⁻¹). O pH inicial destas soluções foi medido e designado como pH_i. Em seguida, 0,10 gramas de CAs foram adicionadas em cada tubo Falcon, sendo a mistura agitada em um shaker (240 rpm) durante 48 h. Após 48h, o pH de cada uma das soluções foi novamente medido e designado como pH_f. Com esses dados, foi gerado um gráfico de pH_f versus pH_i. O pH onde a carga é zero (pH_{drift}), corresponde ao ponto onde pH_f = pH_i (PRAHAS et al., 2008).

5.5.3 Método de Boehm

As quantidades de grupos ácidos e básicos oxigenados foram determinadas usando o método da titulação de Boehm (PRAHAS et al., 2008). Os experimentos foram realizados mediante a adição de 0,25 gramas de CAs nos tubos Falcon (de 50 mL) contendo 25 mL de 0,025 mol L⁻¹ de bicarbonato de sódio, 0,0125 mol L⁻¹ de carbonato de sódio, 0,025 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio ou 0,025 mol L⁻¹ de ácido clorídrico. Os frascos foram fechados e agitados em um shaker (240 rpm) durante 24 horas. Após 24 h, as soluções foram filtradas, e em seguida 10 ou 15 mL de cada solução foram titulados com hidróxido de sódio ou ácido clorídrico (0,025 mol L⁻¹) dependendo da solução original utilizada (titulado). A quantidade de grupos ácidos presentes nos CAs foi calculada assumindo que o NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactonas e grupos fenólicos; Na₂CO₃, carboxílicos e lactonas; NaHCO₃, apenas grupos carboxílicos. O número de sítios básicos foi calculado a partir da quantidade de HCl que reagiu com os CAs. Assim, para este método, a reação entre os reagentes e os grupos funcionais oxigenados sobre a superfície dos CAs é baseada na diferença de força ácido/base. A força de grupos ácidos segue a seguinte ordem: carboxila > lactona > fenol.

5.5.4 Espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura

Para os estudos de adsorção individual do AM, as estruturas orgânicas presentes na superfície do CA_{op}/NaOH, AM e AM adsorvido no CA_{op}/NaOH foram estudadas qualitativamente a partir dos espectros de infravermelho (IR) com transformada de Fourier (resolução de 4 cm⁻¹ e 20 scans min⁻¹) na faixa entre 4000 e 400 cm⁻¹ usando um espectrômetro *Bomem MB-100 Spectrometer*. Discos foram preparados mediante a mistura de 1 mg da amostra com 500 mg de KBr (*Merck* para espectroscopia) em um moinho de ágata pressionando a mistura resultante a 5 t cm⁻² durante 5 min. As morfologias do CA_{op}/NaOH e

do AM adsorvido no CA_{op}/NaOH foram examinadas a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento *Shimadzu, model SS 550*.

5.6 Adsorção de corantes

5.6.1 Determinações espectrofotométricas

Para as determinações espectrofotométricas do AM nas soluções aquosas foi construída uma curva analítica ($R^2 = 0,9992$) na faixa de concentração de 2,00 a 10,0 mg L⁻¹.

Para as determinações espectrofotométricas dos corantes AC, AT e VP-4R nas soluções aquosas nos estudos de adsorções individuais foram construídas curvas analíticas (R^2 iguais a 0,99997, 0,99995 e 0,99998 para AC, AT e VP-4R, respectivamente) na faixa de concentração de 2,00, 5,00, 10,0, 20,0 e 30,0 mg L⁻¹. As modificações para as análises espectrofotométricas envolvendo as misturas ternárias estão descritas na próxima seção.

Os comprimentos de onda máximos (λ_{\max}) utilizados para o AM, AC, AT e VP-4R foram 664, 483, 431 e 510 nm, respectivamente. Quando necessário, foram realizadas diluições das soluções antes das medidas espectrofotométricas.

5.6.2 Método espectrofotométrico derivativo para adsorções ternárias

Soluções padrão das misturas ternárias foram obtidas a partir de soluções estoque de 1,0 g L⁻¹ de cada corante, as quais foram preparadas por dissolução de quantidades apropriadas de AC, AT e VP-4R. As curvas analíticas foram construídas na faixa de concentração igual a 2,00, 5,00, 10,0, 20,0 e 30,0 mg L⁻¹ para cada corante na mistura ternária. As equações de calibração usadas para as determinações pela espectrofotometria derivativa de segunda ordem são dadas na Tabela 1.

O pH das misturas ternárias foi ajustado usando soluções de HCl e/ou NaOH em concentrações de 0,1 e/ou 0,01 mol L⁻¹. Os espectros de absorção foram obtidos entre 350 e 770 nm com $\Delta\lambda$ e velocidade de varredura iguais a 1 nm e 400 nm s⁻¹, respectivamente; usando um espectrofotômetro UV-Vis (*Varian Cary 50 UV-Vis*).

Os sinais derivativos foram gerados usando o programa Origin 6.1[®], a partir do procedimento Savitzky-Golay e aplicando a função *smooth* (20 pontos).

Tabela 1. Equações das derivadas de segunda ordem para o Amarelo crepúsculo, AC; Amarelo tartrazina, AT e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R

Corante	λ (nm)	Equação de regressão	Coefficiente de determinação (R^2)
AC	552	$d^2A/d\lambda^2 = 1,77715 \times 10^{-5} C + 4,81037 \times 10^{-7}$	0,99996
AC	444	$d^2A /d\lambda^2 = 1,3173 \times 10^{-5} C - 1,0961 \times 10^{-6}$	0,99995
VP-4R	584	$d^2A /d\lambda^2 = 1,51751 \times 10^{-5} C - 1,06344 \times 10^{-6}$	0,99996
VP-4R	444	$d^2A /d\lambda^2 = 1,25204 \times 10^{-5} C + 2,36904 \times 10^{-7}$	0,99993
AT	444	$d^2A /d\lambda^2 = - 2,45889 \times 10^{-5} C - 2,68106 \times 10^{-6}$	0,99989

Os valores de λ foram selecionados usando a técnica *zero-crossing*, a partir dos espectros das derivadas de segunda ordem, para a determinação dos corantes individuais (KARPIŃSKA, 2004).

5.6.3 Estudos de pH da solução

Para as adsorções individuais dos corantes AM, AC, AT e VP-4R, os estudos da influência do pH da solução foram realizados em tubos Falcon de 50 mL contendo soluções de 25 mL de cada corante em uma concentração inicial de 500 mg L⁻¹. Neste caso, foi avaliada uma faixa de valores de pH entre 2 e 10.

Todas as soluções foram previamente ajustadas aos valores de pH desejados utilizando HCl e/ou NaOH com concentrações iguais a 0,1 e/ou 0,01 mol L⁻¹. Depois deste ajuste prévio, 0,025 g de CA_{op}/NaOH foram adicionados aos tubos Falcon contendo tais soluções, e o contato adsorvente-adsorvato (agitação em um shaker a 240 rpm) aconteceu durante 150 minutos. Após este período e posterior filtragem das soluções com membranas de 0,45 μ m (*Millipore ISO9001*), as absorvâncias das mesmas foram obtidas para - logo após realizar os cálculos necessários - conhecer os valores de percentagem de remoção em cada caso. Para as adsorções em misturas ternárias de AC, AT e VP-4R, os valores de pH estudados estão detalhados na Tabela 4 (Seção 5.6.6).

5.6.4 Estudos de adsorção

Soluções padrão de 1,0 g L⁻¹ foram preparadas pela dissolução de um grama de AM, AC, AT ou VP-4R em 100 mL de água destilada e posterior ajuste a 1000 mL num balão volumétrico. Todos os estudos de adsorção envolvendo corantes foram realizados em tubos

Falcon de 50 mL contendo 25 mL das soluções dos corantes em diferentes concentrações iniciais. Uma faixa entre 100 e 1000 mgL⁻¹ foi estudada para as adsorções individuais dos quatro corantes mencionados anteriormente. Para as adsorções ternárias, as concentrações iniciais estão detalhadas na Tabela 4 (Seção 5.6.6).

Uma quantidade de 0,025 g de CA_{op}/NaOH foi adicionada a cada tubo Falcon, o qual foi mantido a 25 °C em um shaker (240 rpm). O tempo de adsorção foi fixado em 150 minutos para garantir que o equilíbrio seja alcançado. Para as adsorções ternárias, os tempos de adsorção utilizados podem ser vistos na Tabela 4 (Seção 5.6.6). Após este período, todas as amostras foram filtradas usando membranas de 0,45 µm (*Millipore ISO9001*) para minimizar a interferência de pequenas partículas nas análises espectrofotométricas posteriores. As concentrações dos corantes antes e depois do processo de adsorção foram determinadas usando um espectrofotômetro UV-Vis (*Varian Cary 50 UV-Vis*), medindo as absorvâncias nos λ_{max} para cada corante e utilizando as curvas analíticas previamente obtidas. No caso das adsorções ternárias, este procedimento espectrofotométrico foi modificado conforme descrito na Seção 5.6.2.

A quantidade de corante adsorvido, q_e (mg g⁻¹), foi calculada usando a equação (9):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{m} \quad (9)$$

onde C_o and C_e (mg L⁻¹) são as concentrações iniciais e no equilíbrio na fase líquida, respectivamente, V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa do CA_{op}/NaOH seco. Nos estudos cinéticos foi realizado um procedimento similar, mas neste caso, as alíquotas foram analisadas em tempos e intervalos predeterminados. As quantidades adsorvidas de corante em um dado tempo determinado q_t (mg g⁻¹) foram calculadas usando a equação (10):

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) V}{m} \quad (10)$$

onde C_t (mg L⁻¹) corresponde à concentração do corante na fase líquida em um determinado tempo. Para estes estudos cinéticos, no caso das adsorções individuais, foram estudadas concentrações iniciais de 800, 900 e 1000 mg L⁻¹ e tempos de adsorção totais de 150 minutos (intervalos de 30 minutos).

Os desvios padrão normalizados, Δq_e (%), foram calculados usando a equação (11):

$$\Delta q_e(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^n \left[\frac{q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}}}{q_{e,\text{exp}}} \right]^2}{(n-1)}} \quad (11)$$

onde n é o número de dados e $q_{e,\text{exp}}$ e $q_{e,\text{cal}}$ (mg g^{-1}) são os valores da capacidade de adsorção no equilíbrio correspondentes aos dados experimentais e calculados, respectivamente.

Todos os experimentos de adsorção foram realizados em duplicata e somente os valores médios obtidos são apresentados.

5.6.5 Equações teóricas das isotermas e cinéticas de adsorção

As Tabelas 2 e 3 mostram as equações não lineares - como todos seus parâmetros - das isotermas e cinéticas teóricas de adsorção que foram aplicadas aos dados experimentais. Todos os ajustes não lineares dos modelos teóricos - exceto o modelo de difusão intrapartícula - foram realizados por meio do programa Origin 6.1[®].

Tabela 2. Nomes e formas não lineares das isotermas de adsorção

Brouers-Sotolongo: $q_e = Q_m (1 - \exp(-K_{BS} (C_e)^\alpha))$	Radke-Prausnitz: $q_e = \frac{K_{RP} Q_m C_e}{(1 + K_{RP} C_e)^{m_{RP}}}$
Dubinin-Radushkevich: $q_e = Q_m \exp\left(-b_{DR} \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2\right)$	Redlich-Peterson: $q_e = \frac{A_{RP} C_e}{1 + B_{RP} C_e^g}$
Freundlich: $q_e = K_F C_e^{1/n_F}$	Sips: $q_e = \frac{Q_m (K_S C_e)^{m_S}}{1 + (K_S C_e)^{m_S}}$
Harkins-Jura: $q_e = \left(\frac{A_{HJ}}{B_{HJ} - \log C_e}\right)^{1/2}$	Tempkin: $q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(k_T C_e)$
Jovanovic: $q_e = Q_m (1 - e^{-(K_J C_e)})$	Tóth: $q_e = Q_m C_e (b_{T0} + C_e^{n_{T0}})^{-1/n_{T0}}$
Langmuir: $q_e = \frac{Q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e}$; $R_L = \frac{1}{1 + K_a C_0}$	Vieth-Sladek: $q_e = K_{VS} C_e + \frac{Q_m \beta_{VS} C_e}{1 + \beta_{VS} C_e}$
	Koble-Corrigan: $q_e = \frac{a_{KC} C_e^n}{1 + b_{KC} C_e^n}$

Q_m = capacidade máxima de adsorção; K_{BS} , α = constantes de Brouers-Sotolongo; b_{DR} = constante de Dubinin-Radushkevich, R = constante universal dos gases, T = temperatura absoluta da solução em Kelvin (298 K); K_F , n_F = constantes de Freundlich; A_{HJ} , B_{HJ} = constantes de Harkins-Jura; K_J = constante de Jovanovic; K_a = constante de Langmuir, R_L = fator de separação; K_{RP} , m_{RP} = constantes de Radke-Prausnitz; A_{RP} , B_{RP} , g = constantes de Redlich-Peterson; K_S , m_S = constantes de Sips; b_T , k_T = constantes de Tempkin; b_{T0} , n_{T0} = constantes de Tóth; K_{VS} , β_{VS} = constantes de Vieth-Sladek; a_{KC} , b_{KC} , n = constantes de Koble-Corrigan.

Tabela 3. Nomes e formas não lineares das cinéticas de adsorção

$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)]$; $h_0 = k_1 q_e$	Pseudo primeira ordem
$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$; $h_0 = k_2 q_e^2$	Pseudo segunda ordem
$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t)$	Elovich
$q_t = q_e \{1 - \exp[-(k_{AV} t)^{n_{AV}}]\}$	Avrami
$q_t = K_{di} \sqrt{t}$	Difusão intrapartícula

k_1 = constante de velocidade para adsorção de pseudo primeira ordem; k_2 = constante de velocidade para adsorção de pseudo segunda ordem; h_0 = taxa de adsorção inicial; α, β = constantes de Elovich; k_{AV}, n_{AV} = constantes de Avrami; k_{di} = constante de difusão intrapartícula.

A escolha dos modelos teóricos que melhor se ajustam e/ou descrevem os dados experimentais para cada caso específico foi realizada a partir das análises dos parâmetros: (i) quantidade máxima de adsorção (Q_m); (ii) coeficiente de determinação (R^2) e (iii) desvios padrão normalizados (Δq_e , %).

5.6.6 Análises quimiométricas para adsorções ternárias

Um planejamento quimiométrico do tipo composto central rodável foi utilizado para investigar a influência do pH, do tempo de adsorção e da concentração inicial nos estudos de adsorções ternárias dos três corantes alimentícios no $CA_{op}/NaOH$.

As respostas do planejamento experimental correspondem às quantidades adsorvidas dos corantes AC ($q_{e,AC}$), AT ($q_{e,AT}$) e VP-4R ($q_{e,VP-4R}$). Os valores codificados para os níveis de cada fator foram obtidos pela equação (12):

$$x_i = (X_i - X_0) / \Delta X_i \quad (12)$$

onde x_i é o valor codificado de cada fator, X_i é o valor real de cada fator, X_0 é o valor real de cada fator no ponto central e ΔX_i é a diferença entre os níveis de cada fator.

Estes valores reais e codificados dos três fatores - e seus níveis - para cada experimento realizado no planejamento quimiométrico são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Níveis reais e codificados para os fatores independentes usados no planejamento experimental

Fatores	Valores codificados				
	$-\alpha(-1,68)$	-1	0	+1	$+\alpha(+1,68)$
	Valores reais				
pH, X_1	2,30	4	6,5	9	10,70
Tempo de adsorção (min), X_2	26,36	40	60	80	93,64
Concentração inicial do corante (mg L^{-1}), X_3	181,82	250	350	450	518,18

Os dados experimentais foram ajustados a um modelo de regressão polinomial de segunda ordem, expresso pela equação (13):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (13)$$

Onde β_0 , β_i , β_{ii} , e β_{ij} são os coeficientes de regressão (β_0 é o termo constante, β_i é o termo do efeito linear, β_{ii} é o termo do efeito quadrático, e β_{ij} é o termo do efeito de interação) e Y representa o valor da resposta prevista pelo modelo.

As análises estatísticas dos coeficientes (lineares, quadráticos e de interação), fatores (pH, tempo de adsorção e concentração inicial) e modelos foram realizadas mediante a análise de variância (ANOVA). Parâmetros como somas e médias quadráticas de regressão, resíduos, falta de ajuste, erro puro e outros foram analisados com o objetivo de decidir qual modelo matemático se ajusta melhor às respostas; assim, posteriormente, o melhor modelo matemático foi utilizado para fazer previsões.

A razão-F (ou valor-F) e o valor de probabilidade ou valor-p no nível de confiança de 95% foram utilizados para avaliar a significância dos parâmetros estudados.

Para avaliar os modelos mediante a razão-F foi utilizada a razão entre a média quadrática devida à regressão e a média quadrática residual, conforme a equação 14 (BARROS NETO et al., 2001; BEZERRA et al., 2008; MONTGOMERY, 2001; MYERS; MONTGOMERY, 1995):

$$MQ_R / MQ_r = F_{v_{reg}, v_{res}} \quad (14)$$

Onde v_{reg} e v_{res} são os graus de liberdade associados à regressão e aos resíduos, respectivamente. O modelo é considerado significativo quando o valor da Eq. (14) é superior ao valor-F tabelado; caso contrário, ele não terá significância (BARROS NETO et al., 2001; BEZERRA et al., 2008). Da mesma forma para a falta de ajuste, conforme a equação 15, temos:

$$MQ_{faj} / MQ_{ep} = F_{v_{faj}, v_{ep}} \quad (15)$$

Onde v_{faj} e v_{ep} são os graus de liberdade associados à falta de ajuste e ao erro puro, respectivamente. A falta de ajuste é considerada insignificante quando o valor da Eq. (15) é inferior ao valor-F tabelado; caso contrário, a falta de ajuste é significativa e o modelo precisa ser melhorado (BARROS NETO et al., 2001; BEZERRA et al., 2008).

Quando o valor-p for menor que 0,05, o termo é significativo em um nível de 95% de confiança e não deve ser descartado; caso contrário, o termo é insignificante. A qualidade de ajuste dos modelos foi avaliada mediante o coeficiente de determinação (R^2).

É importante destacar que não foi realizado o processo de otimização das respostas neste planejamento, já que o objetivo do mesmo não foi maximizar as respostas e obter uma maior quantidade de adsorção, e sim entender como cada um dos fatores influenciou no comportamento individual de cada corante durante a adsorção da mistura ternária.

Todas as análises e parâmetros estatísticos mencionados foram obtidos utilizando o programa STATISTICA 7.0 (*StatSoft*) e Design Expert (*Version 6.0.5*).

5.7 Aplicações dos carvões ativados em efluentes industriais

5.7.1 Amostragem de efluentes

Dois tipos de efluentes foram coletados de uma lavanderia industrial da região de Maringá do Estado do Paraná, que está no mercado há 20 anos e produz aproximadamente 15.000 peças por dia, fazendo a lavagem e diferenciados em jeans de diversas marcas. O sistema de tratamento de efluentes da lavanderia consiste em um método de lodo ativado, 100% biológico com bactérias aeróbicas.

Amostras instantâneas (ou simples) do efluente bruto (EB) e do efluente tratado (ET) da lavanderia foram utilizadas como adsorvatos; visto que a aplicação dos CAs em tratamentos de efluentes industriais pode ser realizada tanto nos estágios iniciais como nos estágios finais. As amostragens dos efluentes foram realizadas na canaleta de saída do efluente final, seguindo as orientações do Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA, 2011), em recipientes de polietileno; e as amostras foram imediatamente seladas, etiquetadas e levadas ao laboratório para a realização das análises iniciais (cor aparente, turbidez, DQO, condutividade e pH). Após estas análises iniciais, as amostras dos efluentes EB e ET foram armazenadas em um refrigerador comercial, com circulação de ar forçado, numa temperatura entre 1 a 6 °C, para evitar a degradação das amostras até o uso posterior das mesmas.

5.7.2 Testes de adsorção dos efluentes sobre os CAs

Os efluentes EB e ET foram utilizados como adsorvatos para realizar os testes de adsorção com os carvões ativados $CA_{op}/NaOH$, $CA/ZnCl_2$ e CA/CO_2 . Os experimentos foram realizados em tubos Falcon de 50 mL, onde 40 mL dos efluentes (EB ou ET) foram colocados em contato com 0,04 g de cada um dos três CAs mencionados. Os efluentes EB e ET não foram previamente filtrados, e sim, utilizados na sua condição inicial; para simular um processo real de aplicação dos CAs nos efluentes da empresa. O tempo de contato no shaker entre os efluentes e os CAs foi de 4 h (240 rpm) numa temperatura entre 20,4 e 24,5 °C. Após este período, as amostras foram filtradas usando uma membrana de 0,45 μm (*Millipore ISO9001*) para retirar as partículas dos CAs. Após a filtração foram realizadas as análises de cor aparente, turbidez, DQO, condutividade e pH de todas as amostras.

A influência das membranas de filtração, nas análises dos parâmetros mencionados para os efluentes, também foi levada em consideração nos resultados finais. Todos estes experimentos foram realizados em triplicatas.

Finalmente, os espectros de absorção UV-Vis das amostras - na faixa de 200 a 800 nm - foram obtidos usando um espectrofotômetro UV-Vis (*Perkin Elmer*), com a finalidade de investigar a remoção dos compostos presentes nos efluentes, mediante uma análise da diminuição da absorvância em determinadas regiões dos espectros.

5.7.3 Parâmetros analisados nos efluentes

As análises de cor aparente, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), condutividade e pH foram realizadas no laboratório Ambiente Análises Ambientais e de Alimentos, na cidade de Maringá, com sistema de gestão de qualidade segundo a ABNT/IEC ISO17.025. Este laboratório utiliza métodos de ensaio de acordo com os procedimentos indicados no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA-AWWA-WEF, 2012); o que garantiu a qualidade dos resultados analíticos.

Para as análises de cor aparente foi utilizado o método *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2120 C* (APHA-AWWA-WEF, 2012). As amostras foram homogeneizadas e introduzidas em uma cubeta de vidro de 5 cm e lidas contra uma curva analítica em um espectrofotômetro digital (marca *Merck*, modelo *Nova 60*). Os resultados foram expressos na unidade mg Pt-Co L⁻¹ ou Hz.

Nas análises de turbidez foi utilizado o método *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2130 B* (APHA-AWWA-WEF, 2012). As amostras foram homogeneizadas de forma a não gerar bolhas de ar e depois inseridas na cubeta do turbidímetro (marca *Policontrol*, modelo *AP 2000*), homogeneizadas novamente e finalmente lidas no mesmo aparelho. Os resultados foram expressos em unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

Para as análises da DQO foi utilizado o “método por kit”. O “método por kit” tem como princípio a determinação fotométrica da redução da concentração de íons dicromato após a oxidação da matéria orgânica. Esta oxidação foi realizada com dicromato de potássio, ácido sulfúrico, sulfato de prata e sulfato de mercúrio. Após a digestão, o restante de K₂Cr₂O₇ não reduzido foi determinado utilizando uma curva analítica, em termos de equivalente de oxigênio.

O tubo teste foi aberto - mantendo-o inclinado - e coberto lentamente com 2 mL de amostra. Então, o tubo foi fechado e homogeneizado. Após a homogeneização, o tubo foi colocado no bloco digestor a 148 °C durante 2 horas. Ao final deste período, o bloco foi retirado e esperou-se até atingir a temperatura ambiente. Finalmente, após a homogeneização das amostras e decantação da turbidez foi realizada uma limpeza na parte exterior do tubo e posterior leitura no espectrofotômetro digital (marca *Nanocolor*, modelo *500D*). Os resultados foram expressos na unidade mg O₂ L⁻¹.

Os kits são desenvolvidos para realizar a análise de amostras possuindo certas faixas de DQO. As amostras avaliadas na faixa entre 2 e 40 mg O₂ L⁻¹ foram lidas em 345 nm. As amostras avaliadas nas faixas entre 15 e 160 mg O₂ L⁻¹ e entre 100 e 1500 mg O₂ L⁻¹ foram lidas em 436 nm. O “método por kit” é um método de ensaio não normalizado (não segue o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*); por este motivo, o mesmo foi validado internamente pelo laboratório onde foram realizadas as análises.

Nas análises de condutividade foi utilizado o método *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2510 B* (APHA-AWWA-WEF, 2012). As amostras foram deixadas em uma temperatura próxima de 25 °C, homogeneizadas e o eletrodo medidor de condutividade (marca *Gehaka*, modelo *CG 1800*) assim como o sensor de compensação de temperatura foram introduzidos no tubo Falcon contendo as amostras. Os resultados foram expressos na unidade $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Para a determinação do pH foi utilizado o método *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 4500-H⁺ B* (APHA-AWWA-WEF, 2012). Assim, as amostras foram deixadas em uma temperatura próxima de 25 °C, homogeneizadas e o eletrodo medidor de pH (marca *PHTEK*, modelo *PHS-3B*) assim como o sensor de compensação de temperatura foram introduzidos no tubo Falcon contendo as amostras.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização dos CAs

Dois grupos diferentes de CAs foram preparados mediante uma ativação química com $ZnCl_2$ e uma ativação física com CO_2 , caracterizados e aplicados em amostras de efluentes industriais; enquanto que um terceiro material ativado com NaOH já desenvolvido previamente (VARGAS, 2010; VARGAS et al., 2010) foi explorado em diversas aplicações (corantes em solução aquosa e efluentes industriais). As abreviações utilizadas no decorrer das discussões - tabelas, gráficos, etc. - foram as seguintes: CA/ $ZnCl_2$, CA/ CO_2 e CA_{op}/NaOH para os CAs obtidos utilizando os agentes de ativação $ZnCl_2$, CO_2 e NaOH, respectivamente.

O CA_{op}/NaOH é um adsorvente produzido mediante uma aplicação de um processo quimiométrico de otimização que visou obter uma grande área superficial (VARGAS, 2010; VARGAS et al., 2010). Todas as aplicações do CA_{op}/NaOH estão detalhadas nas seções seguintes e, para fins de comparação, foram utilizados alguns dados obtidos anteriormente para o mesmo.

6.1.1 Rendimentos dos CAs

Para todos os processos de produção de CAs, a etapa de carbonização mostrou um rendimento de $27,8 \pm 0,5\%$ ($n = 20$). A partir deste material carbonizado e após a etapa de ativação e lavagem dos três CAs, foram obtidos os rendimentos finais. Para o CA_{op}/NaOH, o rendimento foi igual a $10,8 \pm 0,4$ ($n = 3$). Este rendimento é similar a outros materiais lignocelulósicos ativados com NaOH (VARGAS, 2010; VARGAS et al., 2010). O processo de ativação levou à obtenção de uma grande área superficial para o CA_{op}/NaOH; no entanto, também levou à diminuição do seu rendimento, já que existe uma relação inversamente proporcional entre o desenvolvimento dos poros e o rendimento dos CAs.

A Tabela 5 mostra todos os rendimentos em todas as condições para os adsorventes CA/ $ZnCl_2$ e CA/ CO_2 . Conforme os dados, as diferentes temperaturas e razões de impregnação influenciaram no rendimento final destes adsorventes. Para o caso dos CA/ $ZnCl_2$, foram obtidos rendimentos na faixa de 19,8 a 32,3%. Nos diferentes CA/ $ZnCl_2$, é possível notar algumas tendências.

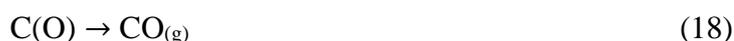
Tabela 5. Características físicas e rendimentos dos carvões ativados com ZnCl₂ e CO₂

Amostra	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_T (cm ³ g ⁻¹)	V_μ (cm ³ g ⁻¹)	V_m (cm ³ g ⁻¹)	$(V_\mu/V_T) \times 100$ (%)	$(V_m/V_T) \times 100$ (%)	D_p (nm)	Rendimento (%)
CA/ZnCl₂								
600 °C / 1:1	319	0,178	0,166	0,012	93,43	6,57	2,23	32,26
600 °C / 2:1	452,8	0,2449	0,2349	0,01	95,92	4,08	2,16	26,05
600 °C / 3:1	561,1	0,3088	0,2955	0,0133	95,69	4,31	2,20	21,03
700 °C / 1:1	304,1	0,1745	0,1611	0,0134	92,32	7,68	2,30	30,38
700 °C / 2:1	394,5	0,2296	0,2075	0,0221	90,37	9,63	2,33	22,97
700 °C / 3:1	419,2	0,2436	0,2203	0,0233	90,43	9,57	2,32	19,79
800 °C / 1:1	455,6	0,283	0,2434	0,0396	86	14	2,48	23,22
800 °C / 2:1	362,7	0,214	0,1914	0,0226	89,44	10,56	2,36	21,29
800 °C / 3:1	265,5	0,1536	0,1416	0,012	92,19	7,81	2,31	22,11
CA/CO₂								
700 °C / 1h	492,1	0,2716	0,2547	0,0169	93,78	6,22	2,21	16,08
700 °C / 2h	446,3	0,2511	0,2322	0,0189	92,47	7,53	2,25	14,54
800 °C / 1h	412,2	0,2457	0,2178	0,0279	88,64	11,35	2,38	9,20
800 °C / 2h	30,2	0,02342	0,01565	0,00777	66,82	33,18	3,10	6,21

À medida que tanto a temperatura de ativação (de 600 a 800 °C) quanto a razão de impregnação (de 1:1 a 3:1) aumentam, o rendimento dos CAs tende a diminuir.

Esta diminuição está associada à degradação dos materiais conforme temperaturas e razões de impregnação elevadas são utilizadas durante o processo de ativação. No entanto, os rendimentos para os diferentes CA/ZnCl₂ foram maiores do que para o CA_{op}/NaOH. Isto se deve ao fato de que o NaOH é um agente ativante mais forte do que o ZnCl₂; assim, este último produz menos decomposição do material precursor durante o processo de ativação. Por outro lado, é interessante notar que em temperaturas de ativação iguais a 800 °C houve uma influência menor da razão de impregnação nos rendimentos finais, para os CA/ZnCl₂; que se mantiveram muito próximos em relação às três razões de impregnação estudadas. A condição na qual foi utilizada uma temperatura de ativação e razão de impregnação, iguais a 800 °C e 1:1, respectivamente, apresentou o máximo rendimento (23,2%).

Para o caso dos CA/CO₂, tanto o aumento da temperatura quanto do tempo de ativação provocam uma diminuição do rendimento final dos adsorventes. Os CA/CO₂ apresentaram rendimentos na faixa de 6,2 a 16,1% (Tabela 5). Os baixos rendimentos dos CA/CO₂ estão associados ao tratamento em atmosfera altamente oxidante de CO₂ que degrada facilmente materiais lignocelulósicos. As seguintes reações, que são puramente descritivas e não estequiométricas, descrevem este processo conforme as equações 16, 17 e 18 (MARSH; REINOSO, 2006):



A Eq. (16) mostra a reação entre os átomos de carbono presentes no material carbonizado e as moléculas de CO_{2(g)}. Nesta etapa acontece a formação de complexos carbono-oxigênio (representados por C(O) na equação) e do monóxido de carbono (CO_(g)). A Eq. (17) mostra como estes complexos se tornam estáveis e inibem os sítios de reação na superfície do carvão; enquanto que a Eq. (18) mostra como a decomposição/destruição destes complexos libera CO_(g) deixando a superfície do carvão livre para reações subsequentes. Quando altas temperaturas e ambientes altamente oxidantes são utilizados, a Eq. (18) provavelmente acontece em grande extensão, o que leva à degradação dos complexos de carbono-oxigênio e baixos rendimentos finais.

6.1.2 Caracterização física dos CAs

- Análises BET e distribuição de poros

A Figura 8 (VARGAS, 2010; VARGAS et al., 2010) mostra a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 para o $CA_{op}/NaOH$. A curva não apresenta nenhum tipo de histerese e de acordo com sua forma e classificação da IUPAC (SING et al., 1985) corresponde à isoterma do tipo I; o que indica um material microporoso. Além disso, o *plateau* (planalto) é praticamente paralelo ao eixo P/P^0 , o que indica uma grande quantidade de microporos com uma pequena fração de mesoporos. Os valores dos parâmetros de porosidade para o $CA_{op}/NaOH$ foram (VARGAS, 2010; VARGAS et al., 2010): área superficial BET = $2854 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; volume total de poro = $1,60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; volume de microporo = $1,44 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; volume de mesoporo = $0,16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; percentagem de microporo = 90%; percentagem de mesoporo = 10% e diâmetro do poro = 2,24 nm.

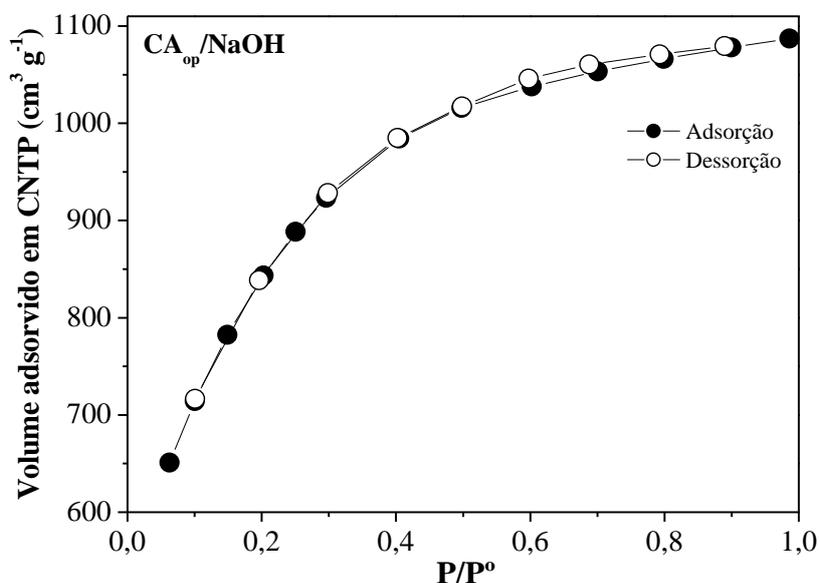


Figura 8. Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 para o carvão ativado com NaOH.

A Figura 9 a-c, mostra as diferentes isotermas, obtidas em diferentes condições, para o $CA/ZnCl_2$.

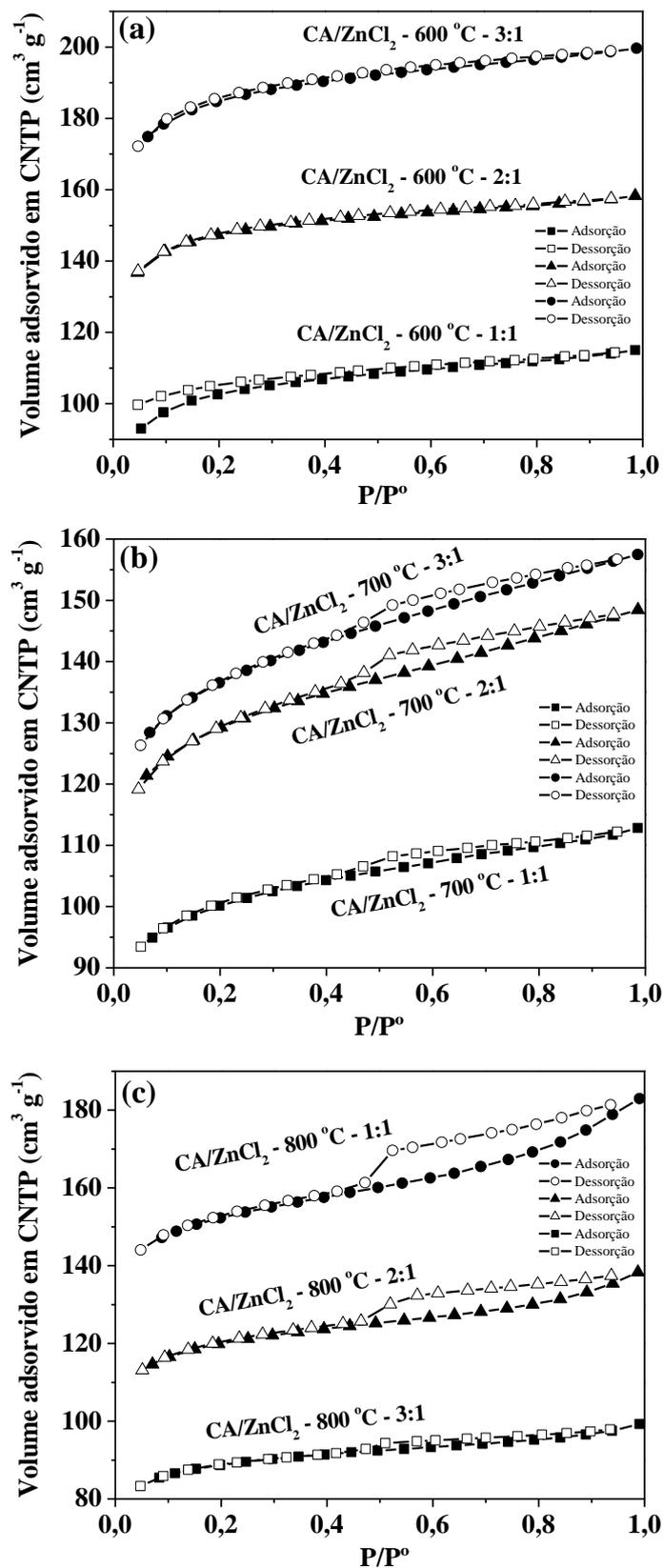


Figura 9. Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ para o carvão ativado com ZnCl₂ a 600 °C (a), 700 °C (b) e 800 °C (c) em razões de impregnação de 1:1, 2:1 e 3:1.

Assim como a Tabela 5, estes gráficos mostram algumas tendências interessantes. Os valores da Tabela 5 e as isotermas de adsorção da Figura 9 a-c mostram que as áreas superficiais BET (S_{BET} , $m^2 g^{-1}$) dos CA/ZnCl₂ aumentam à medida que as razões de impregnação aumentam, para as temperaturas de ativação de 600 e 700 °C. O desenvolvimento de uma maior área superficial geralmente apresenta uma relação diretamente proporcional com o aumento nas razões de impregnação utilizadas durante os processos de ativação.

Em contrapartida, na temperatura de ativação de 800 °C, o aumento na razão de impregnação levou a uma diminuição das S_{BET} nos CA/ZnCl₂; provavelmente devido à utilização de temperaturas elevadas que pode causar uma maior degradação do material que está sendo ativado. Valores de S_{BET} na faixa de 265,5 e 561,1 $m^2 g^{-1}$ foram obtidos nas condições estudadas (Tabela 5).

Para os CA/ZnCl₂, o desenvolvimento de microporos foi mais significativo do que o desenvolvimento dos mesoporos (Tabela 5). Na Figura 9a, é possível notar que os CA/ZnCl₂ ativados em 600 °C apresentam uma quantidade muito pequena de mesoporos; apresentando isotermas do tipo I, assim como as mencionadas para o CA_{op}/NaOH. No entanto, na Figura 9b se observa o começo da aparição das curvas de histerese, quando temperaturas de ativação de 700 °C são utilizadas.

A Tabela 5 também indica que os valores de mesoporosidade são maiores para os CA/ZnCl₂ ativados em 700 °C do que aqueles ativados em 600 °C. O aumento de mesoporosidade continuou quando foram utilizadas temperaturas de 800 °C durante as ativações, apesar de não apresentar uma tendência definida. Este comportamento ficou evidente tanto pelos valores indicados na Tabela 5 quanto pelos grandes saltos de histerese mostrados na Figura 9c, principalmente para os CA/ZnCl₂ ativados nas razões de impregnação de 1:1 e 2:1.

Cabe destacar que na condição - marcada em negrito na Tabela 5 - de temperatura de ativação e razão de impregnação, respectivamente, iguais a 800 °C e 1:1, para os CA/ZnCl₂, houve o maior desenvolvimento de mesoporos (14%), o maior rendimento nessa temperatura (Seção 6.1.1) e o menor desenvolvimento de microporos, entre todos os CAs obtidos com ZnCl₂ como agente ativante. Para os diâmetros dos poros (D_p), os valores variaram pouco em relação às diferentes condições estudadas.

Hu e outros (2003) realizaram uma ativação química com $ZnCl_2$ associada com uma subsequente ativação física com CO_2 , em dois precursores diferentes (HU et al., 2003). Nesse trabalho, eles verificaram que usando $800\text{ }^\circ\text{C}$ como temperatura de ativação, o aumento na razão de impregnação aumentou a S_{BET} para um dos precursores enquanto diminuiu a S_{BET} para o outro; aumentou a percentagem de mesoporos para ambos precursores e diminuiu o rendimento final dos dois materiais ativados.

Khalili e outros (2000) realizaram uma ativação com $ZnCl_2$ e observaram que o aumento na razão de impregnação levou a uma maior quantidade de mesoporos; enquanto que a S_{BET} aumentou somente até uma razão de impregnação igual a 2,5 (KHALILI et al., 2000).

Yorgun, Vural e Demiral (2009) também utilizaram $ZnCl_2$ como agente ativante e verificaram que o aumento tanto da razão de impregnação como da temperatura diminuem o rendimento. Por outro lado, o aumento na razão de impregnação em $400\text{ }^\circ\text{C}$ aumentou a S_{BET} , e o aumento da temperatura diminuiu a S_{BET} para uma razão de impregnação igual a 3 (YORGUN et al., 2009).

A Figura 10 mostra as diferentes isotermas obtidas em diferentes condições para os CA/ CO_2 . Para as condições estudadas, foram obtidos valores de S_{BET} na faixa entre $30,2$ e $492,1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (Tabela 5).

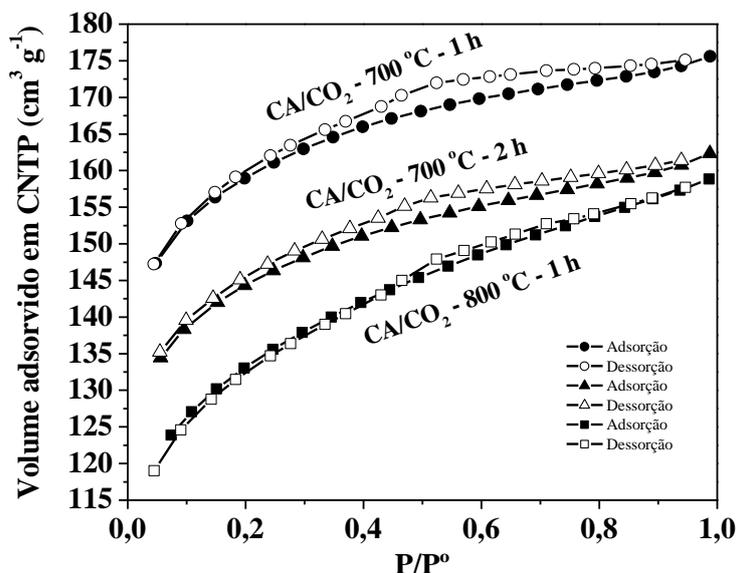


Figura 10. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o carvão ativado com CO_2 em diferentes condições.

Conforme a Tabela 5, os valores de S_{BET} para os CA/CO₂ diminuem à medida que a temperatura e tempo de ativação aumentam. Esta tendência é também observada na Figura 10, onde aparecem os saltos de histerese.

A Tabela 5 também mostra que há um aumento significativo de mesoporos quando a temperatura de ativação de 800 °C é utilizada. Nesta temperatura, foi observado um aumento na percentagem de mesoporos de 11,35 para 33,18% - com um conseqüente decréscimo na quantidade de microporos - quando o tempo de ativação aumentou de 1 a 2 horas; ao mesmo tempo, a S_{BET} caiu de 412,2 para 30,2 m² g⁻¹. Quanto mais tempo os CAs estiverem em contato com a atmosfera oxidante do CO₂, maior será a degradação do material e qualquer porosidade formada será destruída; o que leva à diminuição da S_{BET} .

Em relação ao D_p , como indica a Tabela 5, foi observado um aumento do mesmo conforme a temperatura e tempo de ativação aumentaram durante os experimentos.

Todas as isotermas que apresentaram histerese nas Figuras 9 e 10, segundo a classificação da IUPAC (SING et al., 1985), correspondem às do tipo H4 já que - conforme mencionado na Seção 2.5.1 - formam dois ramos ou braços que são quase verticais e paralelos sobre uma faixa considerável de adsorção de gás; sendo que no final, estas permanecem praticamente horizontais ou paralelas ao eixo da pressão relativa. A histerese do tipo H4 está associada a poros estreitos do tipo fenda e também à presença de microporosidade devido à similaridade dessas isotermas com as isotermas do tipo 1 (SING et al., 1985).

De todos os CA/ZnCl₂ e CA/CO₂ obtidos, dois adsorventes foram selecionados para serem aplicados em testes de adsorção. Com o objetivo de estudar CAs com uma característica diferente do CA_{op}/NaOH (que é microporoso), os CAs mostrados em negrito na Tabela 5 foram escolhidos devido à sua maior proporção de mesoporos. O CA/ZnCl₂ obtido em 800 °C de temperatura e razão de impregnação de 1:1 apresentou o maior rendimento nessa temperatura, assim como a maior quantidade de mesoporos entre todas as condições estudadas.

Por outro lado, o CA/CO₂ obtido em temperatura e tempo de ativação de 800 °C e 1 h, respectivamente, apresentou quantidades significativas de mesoporos sem que sua S_{BET} seja muito baixa, em relação às outras condições estudadas. Assim, a partir deste ponto, nas discussões que seguem, as abreviações CA/ZnCl₂ e CA/CO₂ somente se referirão a esses dois CAs escolhidos; e que aparecem em negrito na Tabela 5.

A distribuição de poros é mostrada na Figura 11 para o CA/ZnCl₂ e CA/CO₂. A Figura 11a, mostra que para o CA/ZnCl₂, a maioria dos poros possui um raio igual a 2,02 nm (ou aproximadamente 4,04 nm de D_p); enquanto que para o CA/CO₂, Figura 11b, a maioria dos poros possui um raio igual a 1,79 nm (ou aproximadamente 3,58 nm de D_p). A natureza mesoporosa, em parte e não maioritária, destes adsorventes concorda com as percentagens de mesoporos encontradas na Tabela 5.

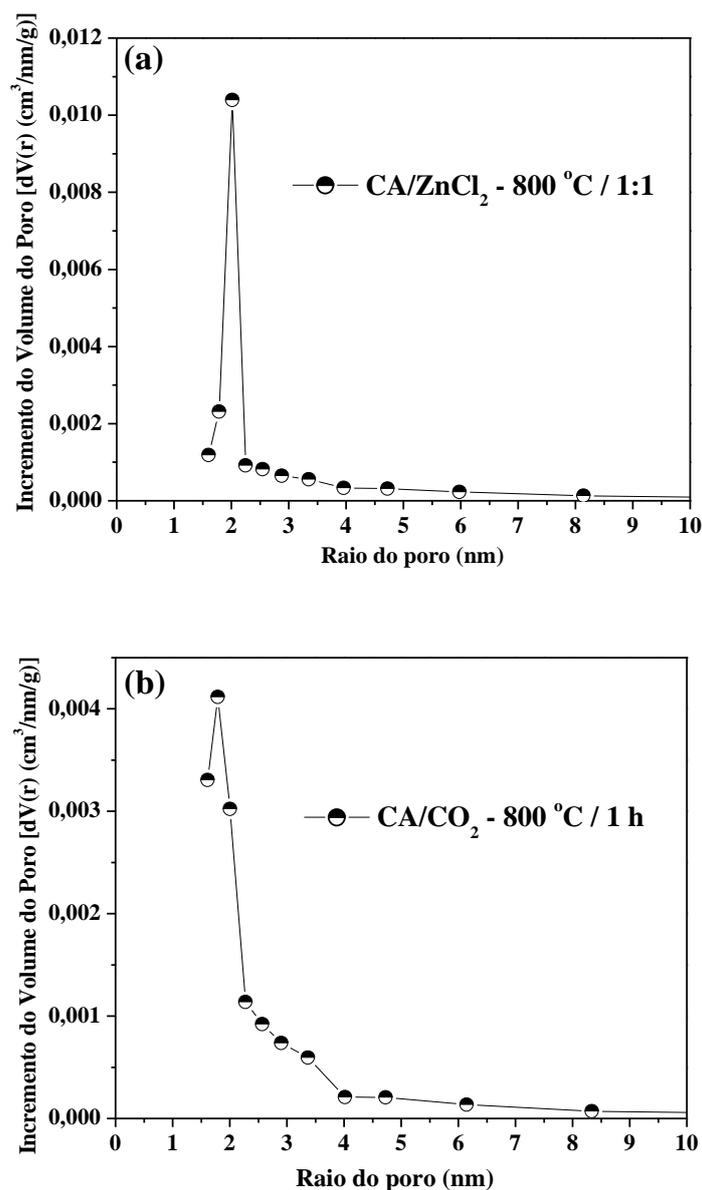


Figura 11. Distribuição do tamanho de poros para os carvões: ativado com ZnCl₂ (a) e ativado com CO₂ (b).

Resultados similares foram encontrados por Prauchner e Rodríguez-Reinoso (2012) em seu trabalho de comparação entre ativações químicas e físicas usando H_3PO_4 , $ZnCl_2$ e CO_2 como agentes ativantes. Nesse artigo, as isotermas de N_2 e os gráficos de distribuição de poros para os materiais ativados com $ZnCl_2$ e CO_2 apresentaram características semelhantes às Figuras 9, 10 e 11. Além disso, os autores chegaram às seguintes conclusões: (i) a ativação química com $ZnCl_2$ leva a melhores rendimentos e a uma melhor resistência mecânica dos CAs; (ii) mais de 90% do material é perdido após ativação física com CO_2 e estes CAs apresentam baixa resistência mecânica; (iii) para os materiais ativados com $ZnCl_2$, a S_{BET} aumenta com o aumento na razão de impregnação utilizada (PRAUCHNER; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2012).

6.1.3 Caracterização química dos CAs

- Método Boehm e pH_{drift}

A Tabela 6 mostra os resultados do método de titulação de Boehm para o $CA_{op}/NaOH$, $CA/ZnCl_2$ e CA/CO_2 .

Tabela 6. Características químicas dos carvões ativados com $NaOH$, $ZnCl_2$ e CO_2

Carvão ativado	Grupos carboxílicos (mmol g ⁻¹)	Grupos fenólicos (mmol g ⁻¹)	Grupos ácidos (mmol g ⁻¹)	Grupos básicos (mmol g ⁻¹)	Grupos Totais (mmol g ⁻¹)
$CA_{op}/NaOH$	0,92	0,38	1,30	0,87	2,17
$CA/ZnCl_2$	0,68	0,35	1,03	0,55	1,58
CA/CO_2	0,53	0,48	1,01	2,41	3,42

Para o $CA_{op}/NaOH$, os grupos ácidos (1,30 mmol g⁻¹) são predominantes em relação aos grupos básicos (0,87 mmol g⁻¹). Isto indica que, quando exposto a uma solução aquosa em processos de adsorção, este adsorvente apresentará uma característica ácida. O $CA/ZnCl_2$ também apresentou uma característica ácida, já que a quantidade dos grupos ácidos (1,03 mmol g⁻¹) é quase o dobro daquela dos grupos básicos (0,55 mmol g⁻¹); no entanto, esta quantidade de grupos ácidos é inferior àquela do $CA_{op}/NaOH$.

Por outro lado, para o CA/CO₂, a quantidade de grupos básicos (2,41 mmol g⁻¹) é mais do que o dobro daquela dos grupos ácidos (1,01 mmol g⁻¹). Isto indica que, em solução aquosa, este adsorvente apresentará uma característica básica.

É interessante notar que a quantidade de grupos totais para o CA_{op}/NaOH (2,17 mmol g⁻¹) diminui em relação ao CA/ZnCl₂ (1,58 mmol g⁻¹) da mesma forma que os valores de S_{BET} (mostrados na Seção 6.1.2 e na Tabela 5) diminuem de 2854 m² g⁻¹ para 455,6 m² g⁻¹, para o CA_{op}/NaOH e CA/ZnCl₂, respectivamente.

Em contrapartida, apesar da S_{BET} para o CA/CO₂ ser a menor entre os três adsorventes (412,2 m² g⁻¹, Tabela 5), a quantidade de grupos totais é a maior entre os três (3,42 mmol g⁻¹). Assim, é provável que a atmosfera altamente oxidante do CO₂ durante a ativação física do CA/CO₂ gerou uma grande quantidade de pironas policíclicas/poliaromáticas e, conseqüentemente, uma quantidade abundante de elétrons π deslocalizados nos planos basais deste adsorvente.

Conforme observado pelos dados da Tabela 6, o CA_{op}/NaOH e o CA/ZnCl₂ apresentaram uma química superficial semelhante provavelmente devido a que ambos materiais sofreram um processo de ativação química, onde um agente ativante em solução aquosa foi o responsável pelo desenvolvimento dos grupos funcionais nas suas estruturas.

Para o caso do CA/CO₂, os grupos funcionais desenvolvidos - pelo processo de ativação física - apresentaram uma química superficial oposta ao CA_{op}/NaOH e CA/ZnCl₂; provavelmente devido ao gás oxidante utilizado como agente ativante.

A Figura 12 a-c mostra os gráficos do método utilizado para encontrar o pH_{drift} do CA_{op}/NaOH, CA/ZnCl₂ e CA/CO₂, respectivamente. Os gráficos mostram, no eixo y, os valores do pH final (pH_f) ou a diferença entre o pH inicial e final (pH_i - pH_f) *versus* o pH inicial, no eixo x.

As mesmas características (ácida ou básica) mostradas na Tabela 6 podem ser observadas na Figura 12 a-c, para os três CAs. Assim, tanto o CA_{op}/NaOH quanto o CA/ZnCl₂ apresentaram valores de pH_{drift} localizados na região ácida iguais a 2,01 (Figura 12a) e 2,00 (Figura 12b), respectivamente.

Para o CA/CO₂ foi encontrado um pH_{drift} localizado na região básica igual a 9,00 (Figura 12c).

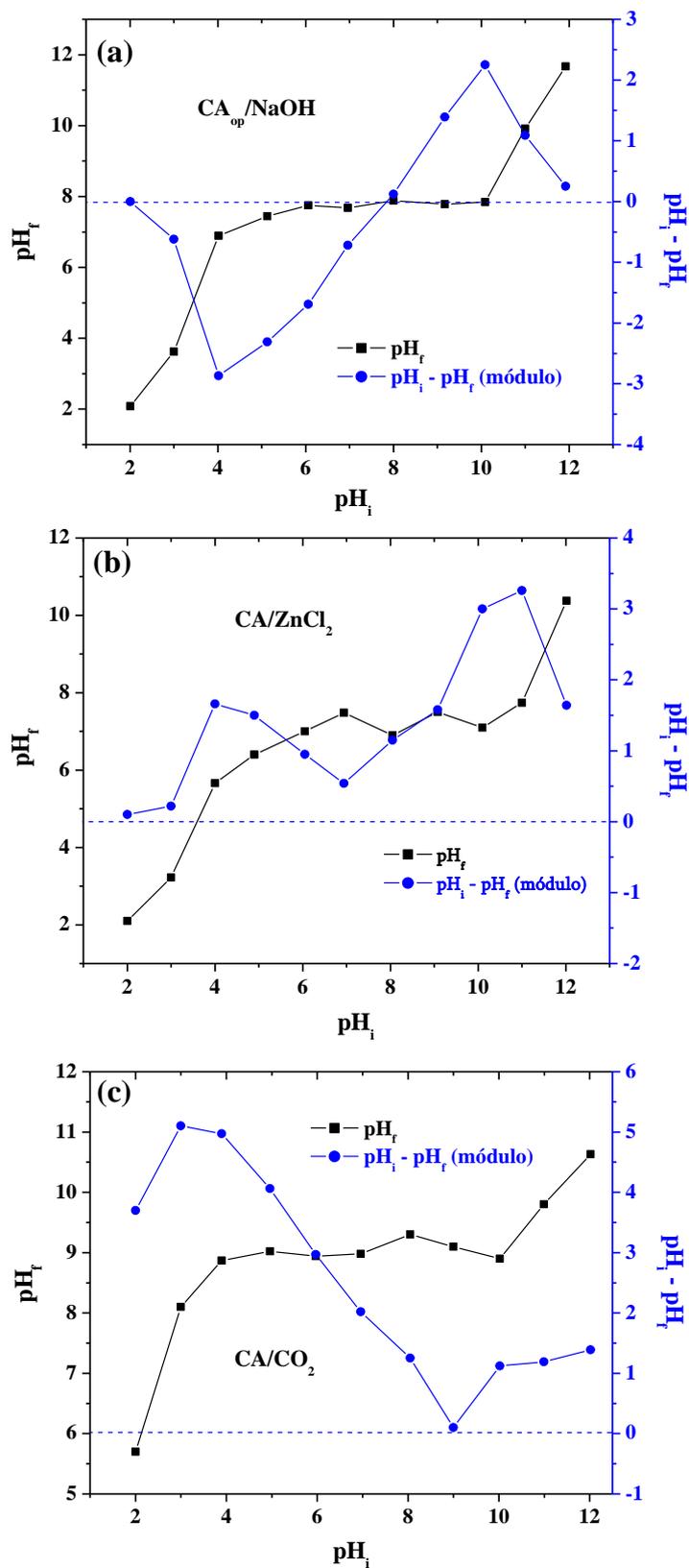


Figura 12. Gráficos de determinação do pH_{drift} para os carvões ativados com NaOH (a), $ZnCl_2$ (b) e CO_2 (c).

6.2 Adsorção dos corantes industriais

6.2.1 Adsorção do Azul de metileno

- Efeito do pH no processo de adsorção

O estudo sobre o efeito do pH da solução aquosa na adsorção individual do AM é mostrado na Figura 13, num gráfico de percentagem de remoção *versus* o pH. A variação do pH da solução apresentou pouca influência na percentagem de remoção na faixa de valores estudados (pH = 2, 4, 6, 7, 8, 10), com percentagens de remoção variando entre 87,1 e 96,0%.

Deste modo, para facilitar o processo de remoção no sistema AM-CA_{op}/NaOH - no sentido de não precisar de ajustes extras de pH durante o processo de adsorção -, um pH de 6,5 foi selecionado para todos os estudos subsequentes envolvendo o corante AM.

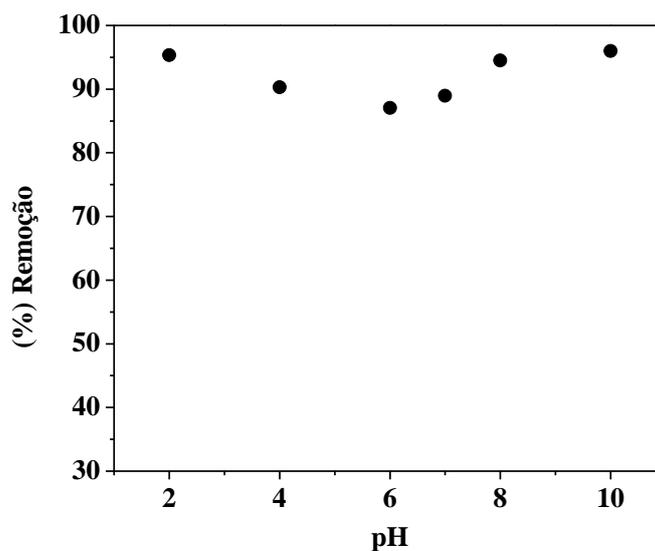


Figura 13. Influência do pH da solução na percentagem de remoção do Azul de metileno.

- Isotermas de adsorção

Os valores da quantidade de adsorção máxima (Q_m), coeficiente de determinação (R^2) e outros parâmetros para todas as isotermas são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros das isotermas para a adsorção do Azul de metileno

Isotermas de dois parâmetros					
Langmuir	Freundlich	Harkins-Jura	Jovanovic	Templin	
$Q_m = 874,68$	$K_F = 791,80$	$A_{HJ} = 31,15 \times 10^3$	$Q_m = 872,86$	$b_T = 107,64$	
$K_a = 8,21$	$n_F = 43,09$	$B_{HJ} = 19,67$	$K_J = -1,9351$	$k_T = 1,01 \times 10^{15}$	
$R^2 = 0,9835$	$R^2 = 0,9828$	$R^2 = 0,9496$	$R^2 = 0,9836$	$R^2 = 0,9144$	
$\Delta q_e (\%) = 2,85$	$\Delta q_e (\%) = 1,28$	$\Delta q_e (\%) = 1,22$	$\Delta q_e (\%) = 4,85$	$\Delta q_e (\%) = 1,30$	
Isotermas de três parâmetros					
Sips	Tóth	Vieth-Sladek	Redlich-Peterson	Radke-Prausnitz	Brouers-Sotolongo
$Q_m = 877,96$	$Q_m = 889,58$	$Q_m = 825,60$	$A_{RP} = 27,29 \times 10^3$	$Q_m = 848,72$	$Q_m = 872,86$
$K_S = 1,62$	$n_{T0} = 0,45$	$K_{VS} = 0,62$	$B_{RP} = 33,68$	$K_{RP} = 8,59$	$K_{BS} = 1,37$
$M_S = 3,20$	$b_{T0} = 0,06$	$\beta_{VS} = 22,63$	$g = 0,98$	$M_{RP} = 0,99$	$\alpha = 2,43$
$R^2 = 0,9836$	$R^2 = 0,9836$	$R^2 = 0,9825$	$R^2 = 0,9830$	$R^2 = 0,9835$	$R^2 = 0,9836$
$\Delta q_e (\%) = 5,20$	$\Delta q_e (\%) = 2,11$	$\Delta q_e (\%) = 2,08$	$\Delta q_e (\%) = 1,57$	$\Delta q_e (\%) = 2,17$	$\Delta q_e (\%) = 6,73$

A isoterma de Langmuir assume que a adsorção acontece em uma superfície homogênea contendo sítios de mesma energia e igualmente disponíveis para a adsorção. Isto é válido para a monocamada completa de adsorção, na qual não há transmigração do adsorvato no plano da superfície (FOO; HAMEED, 2010; HADI et al., 2010). O valor de Q_m igual a $874,68 \text{ mg g}^{-1}$ obtido para esta isoterma está próximo do valor experimental ($Q_m = 890 \text{ mg g}^{-1}$) e o valor de R^2 igual a $0,9835$ mostra um bom ajuste da isoterma aos dados experimentais (Figura 14a).

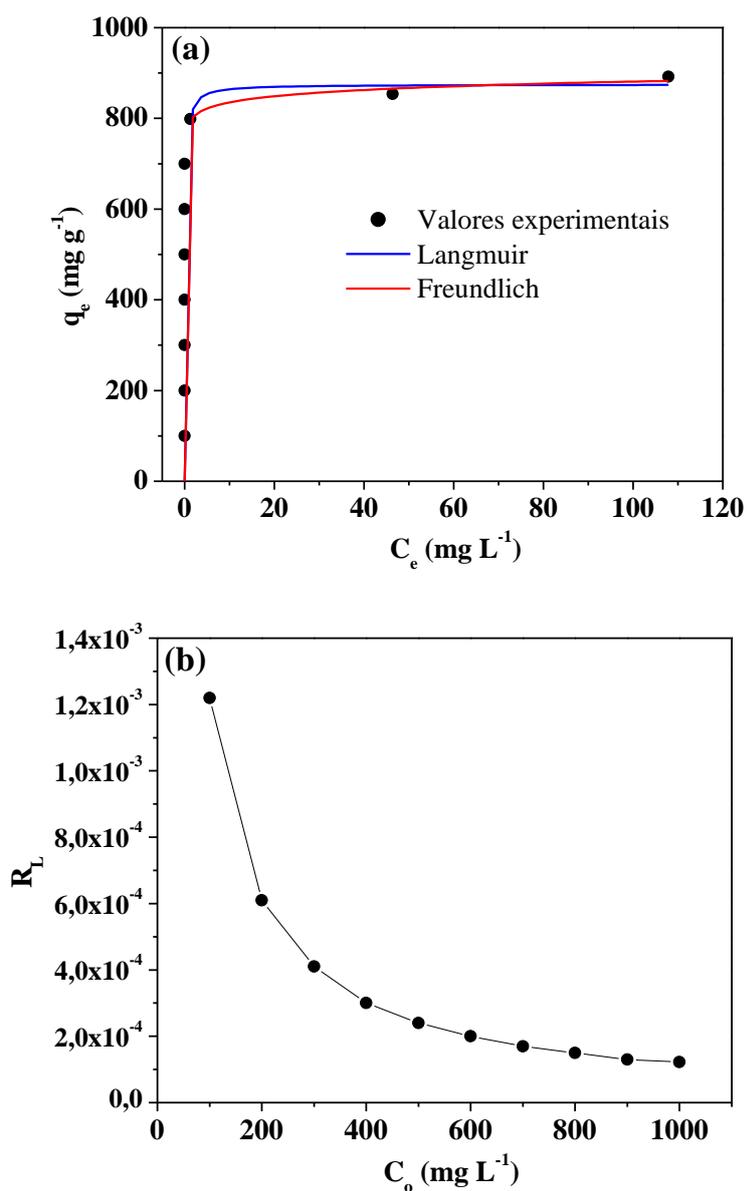


Figura 14. Ajustes não lineares para as isotermas de Langmuir e Freundlich (a) e comportamento do fator de separação R_L da equação de Langmuir (b).

O fator de separação (R_L), um importante parâmetro da isoterma de Langmuir, pode ser usado para verificar se a adsorção no sistema estudado é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$) (FOO; HAMEED, 2010; GREGG; SING, 1967; HADI et al., 2010; MOHAN et al., 2006; OŠCIK; COOPER, 1982).

Na faixa de concentrações estudadas ($100 - 1000 \text{ mg L}^{-1}$), os valores entre $1,22 \times 10^{-3}$ e $1,22 \times 10^{-4}$ indicam uma adsorção favorável no sistema AM-CA_{op}/NaOH. O decréscimo em R_L com o aumento da concentração inicial indica que a adsorção é mais favorável em altas concentrações e que, ao mesmo tempo, torna-se irreversível (Figura 14b). A isoterma de Freundlich é uma equação que pode ser usada para sistemas heterogêneos com interação entre as moléculas adsorvidas (FOO; HAMEED, 2010; HADI et al., 2010).

O parâmetro n_F , conhecido como fator de heterogeneidade, pode ser usado para indicar se a adsorção é linear ($n_F = 1$), se é um processo químico ($n_F < 1$) ou se um processo físico é favorável ($n_F > 1$). Por outro lado, os valores de $1/n_F < 1$ e $1/n_F > 1$ indicam uma isoterma normal de Langmuir e adsorção cooperativa, respectivamente. Os valores de $n_F = 43,09$ e $1/n_F = 0,023$ indicam que é um processo físico e a isoterma normal de Langmuir é favorável. O ajuste da isoterma de Freundlich aos dados experimentais ($R^2 = 0,9828$) é mostrado na Figura 14a.

Da mesma forma que a isoterma de Freundlich, a isoterma de Tempkin considera as interações adsorvato-adsorvente assumindo que o calor de adsorção (função da temperatura) de todas as moléculas na camada diminuirá linearmente durante a cobertura da mesma, devido às interações entre o adsorvato e o adsorvente. A dedução desta isoterma considera uma distribuição uniforme de energias de ligação (FOO; HAMEED, 2010; HADI et al., 2010). A constante b_T está relacionada com a variação da energia de adsorção, e o valor positivo encontrado ($b_T = 107,64$) indica que a reação de adsorção é exotérmica. O ajuste aos dados experimentais ($R^2 = 0,9144$) mostra que a isoterma de Tempkin é menos adequada para explicar a adsorção do AM sobre o CA_{op}/NaOH, quando comparada às isotermas de Langmuir e Freundlich (Figura 15a).

A isoterma de Harkins-Jura considera uma multicamada de adsorção e pode ser explicada pela existência de uma distribuição heterogênea de poros (HADI et al., 2010). Esta isoterma (Figura 15a) mostrou um coeficiente de determinação baixo ($R^2 = 0,9496$), assim como a isoterma de Tempkin. A isoterma de Jovanovic descreve um modelo que é muito parecido ao de Langmuir considerando a monocamada e sem interações laterais (HADI et al., 2010). Os valores de Q_m ($872,86$ e $874,68 \text{ mg g}^{-1}$ para as isotermas de Jovanovic e Langmuir,

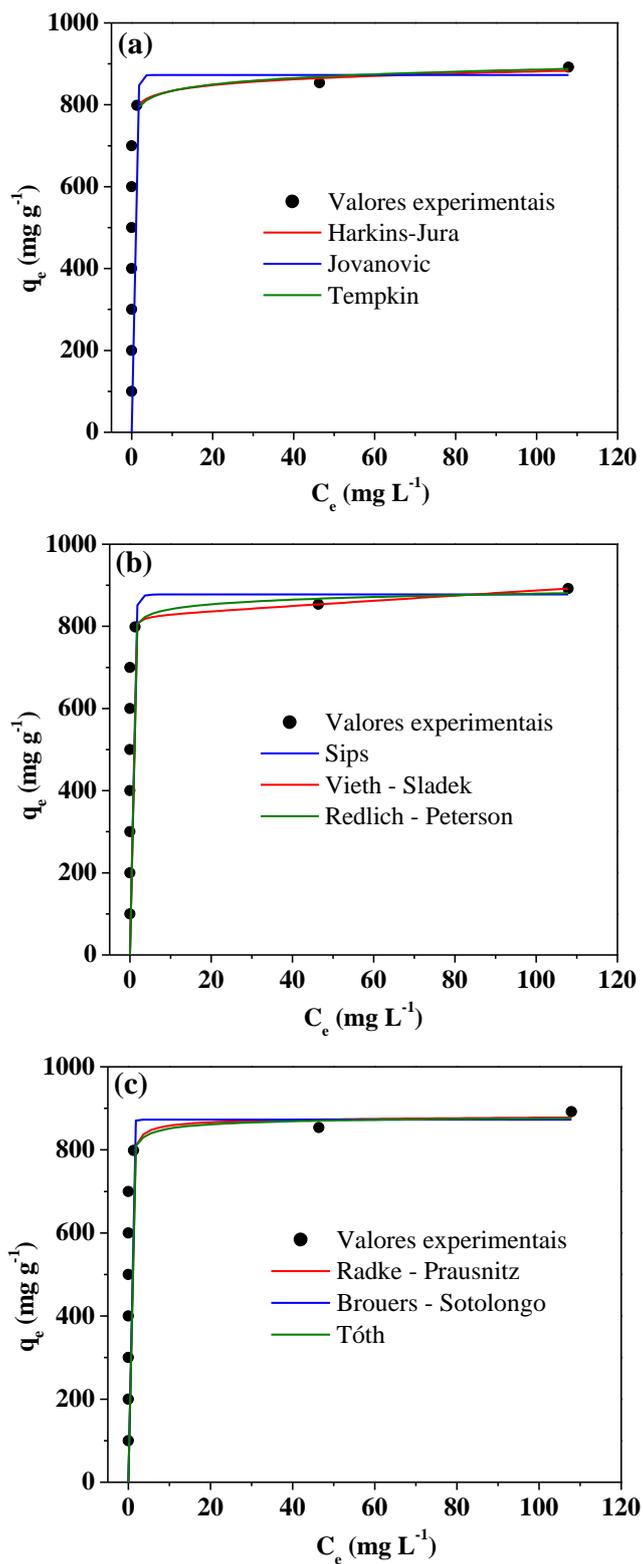


Figura 15. Ajustes não lineares para as isotermas de Harkins-Jura, Jovanovic e Tempkin (a), Sips, Vieth-Sladek e Redlich-Peterson (b) e Radke-Prusnitz, Brouers-Sotolongo e Tóth (c).

respectivamente) e R^2 (0,9836 e 0,9835 para as isotermas de Jovanovic e Langmuir, respectivamente) mostram as similaridades teóricas entre estas isotermas (Figura 15a).

O valor de $Q_m = 877,96 \text{ mg g}^{-1}$ encontrado para a isoterma de Sips é ligeiramente superior aos valores de Q_m para as isotermas de Langmuir e Jovanovic.

Por outro lado, a isoterma de Vieth-Sladek (VIETH; SLADEK, 1965) mostrou um Q_m igual a $825,60 \text{ mg g}^{-1}$, o qual foi o menor valor entre todas as isotermas que permitem calcular este parâmetro. Os ajustes das isotermas de Sips ($R^2 = 0,9836$), Vieth-Sladek ($R^2 = 0,9825$) e Redlich-Peterson ($R^2 = 0,9830$) aos dados experimentais são mostrados na Figura 15b. A isoterma de Tóth é outra equação empírica desenvolvida para melhorar o ajuste da isoterma de Langmuir, sendo útil para descrever sistemas de adsorção heterogêneos (FOO; HAMEED, 2010; TÓTH, 1981). Entre todas as isotermas estudadas, o valor de Q_m igual a $889,58 \text{ mg g}^{-1}$ encontrado no ajuste da isoterma de Tóth foi o mais próximo do valor experimental de 890 mg g^{-1} . Isto mostra que esta isoterma pode ser usada satisfatoriamente no sistema AM-CA_{op}/NaOH. A isoterma de Brouers-Sotolongo (ALTENOR et al., 2009) mostrou um valor de Q_m ($872,86 \text{ mg g}^{-1}$) que é igual ao da isoterma de Jovanovic e perto do valor da isoterma de Langmuir.

Por outro lado, o valor de Q_m igual a $848,72 \text{ mg g}^{-1}$ encontrado para a isoterma de Radke-Prausnitz é menor que o encontrado para as isotermas de Tóth e Brouers-Sotolongo. Os ajustes das isotermas de Radke-Prausnitz ($R^2 = 0,9835$), Brouers-Sotolongo ($R^2 = 0,9836$) e Tóth ($R^2 = 0,9836$) aos dados experimentais são mostrados na Figura 15c.

A partir das análises de todas as isotermas e o conhecimento dos parâmetros mais importantes (Q_m e R^2), as isotermas podem ser rearranjadas de acordo com sua eficiência em prever o comportamento experimental do sistema AM-CA_{op}/NaOH. Com relação ao Q_m (em ordem decrescente) temos: Tóth > Sips > Langmuir > Jovanovic, Brouers-Sotolongo > Radke-Prausnitz > Vieth-Sladek. Com relação ao R^2 (em ordem decrescente) temos: Sips > Jovanovic, Brouers-Sotolongo, Tóth > Langmuir, Radke-Prausnitz > Redlich-Peterson > Freundlich > Vieth-Sladek > Harkins-Jura > Tempkin.

Os desvios padrão normalizados (Δq_e , %) medem a diferença da quantidade de corante adsorvido pelo adsorvente predita pelo modelo e obtida experimentalmente. Então, quanto menor é o valor de Δq_e , melhor é o ajuste. De acordo com a Tabela 7, os valores de Δq_e para todas as isotermas variaram entre 1,22 e 6,73%. As isotermas de Harkins-Jura e Tempkin apresentaram valores pequenos de Δq_e , porém, também apresentaram os menores

valores de R^2 . Assim, considerando o valor elevado de R^2 e o valor baixo de Δq_e , o modelo de Tóth foi escolhido como o mais apropriado para explicar a adsorção do AM no $CA_{op}/NaOH$.

De acordo com Tóth (1981), uma equação similar àquela mostrada na Tabela 2 foi obtida para uma adsorção na monocamada sobre superfícies heterogêneas. Segundo o mesmo autor, esta equação foi desenvolvida na década de 1960 e, desde então, a mesma tem sido a que melhor descreve as isotermas do tipo I (Seção 2.5.1). O autor também indica que a isoterma de Tóth tem sido aplicada na adsorção de mistura de gases sobre superfícies heterogêneas e para adsorções a partir de soluções (TÓTH, 1981).

O típico *plateau* (planalto) presente nas isotermas do tipo I (Figura 3) também foi observado para as isotermas - em solução - de adsorção do corante AM. No início da isoterma, os pontos experimentais permanecem paralelos ao eixo y durante o acúmulo do AM na superfície do $CA_{op}/NaOH$; enquanto que na região de equilíbrio (saturação do AM), os pontos experimentais permanecem perpendiculares ao mesmo eixo. Segundo a classificação de isotermas em solução aquosa (GREGG; SING, 1967; MORENO-CASTILLA, 2004; OŠCIK; COOPER, 1982), as isotermas de adsorção para o AM podem ser classificadas como de alta afinidade.

A Tabela 8 mostra a capacidade máxima de adsorção (Q_m) do AM para vários adsorventes encontrados na literatura. Diversos autores apresentam este valor usando o valor obtido experimentalmente ou a capacidade máxima de adsorção na monocamada obtida a partir da isoterma de Langmuir. Todos os valores de Q_m para a adsorção do AM são menores que aquele correspondente ao $CA_{op}/NaOH$ obtido a partir das vagens de Flamboyant; onde esse elevado valor de Q_m está relacionado diretamente com as características microporosas deste carvão ativado, que apresentou uma área superficial de $2854 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Seção 6.1.2).

De acordo com a caracterização física do $CA_{op}/NaOH$ (Seção 6.1.2), a diâmetro do poro mostrou um valor igual a 2,24 nm (VARGAS, 2010; VARGAS, et al., 2010). Considerando que o comprimento da molécula de AM é 1,43 nm (PELEKANI; SNOEYINK, 2000), a razão entre o diâmetro médio de poro do $CA_{op}/NaOH$ (2,24 nm) e o comprimento da molécula de AM (1,43 nm) pode ser calculado; assim, o valor de 1,57 indicou que cada um dos poros do $CA_{op}/NaOH$ pode acomodar somente uma molécula de AM. No entanto, a difusão do AM da solução em direção aos poros do carvão ativado deve ter sido bastante favorecida durante o processo de adsorção, o que justifica os elevados valores de Q_m obtidos para este corante.

Tabela 8. Capacidade máxima de adsorção (Q_m) para diferentes adsorventes empregando o Azul de metileno como adsorvato

Adsorvente	Q_m (mg g ⁻¹)	Referência
Carvão mineral betuminoso ativado	580 ^a	EL QADA et al., 2006
Argila	58,2 ^a	GÜRSES et al., 2006
Pó de folha de Neem (<i>Azadirachta indica</i>)	30,66 ^a	BHATTACHARYYA; SHARMA, 2005
Fibra de carvão a partir de juta	225,64 ^b	SENTHILKUMAAR et al., 2005
Rocha fosfática Abu-Tartour	101,13 ^b	MALASH; EL-KHAIARY, 2010
Caroços de cerejas (<i>Prunus serotina</i>)	321,75 ^b	ARANA; MAZZOCO, 2010
Diatomita da Jordânia	143,3 ^a	AL-GHOUTI et al., 2009
Carvão ativado de bambu	454,20 ^b	HAMEED et al., 2007a
Carvão de fibra de casca de coco	5,87 ^b	KAVITHA; NAMASIVAYAM, 2007
Carvão ativado de casca de arroz egípcio	60,1 ^a	EL-HALWANY, 2010
Carvão ativado de raízes de Vetiver	423 ^b	ALTENOR et al., 2009
Casca de alho	142,86 ^b	HAMEED; AHMAD, 2009
Serragem de Rattan	294,12 ^b	HAMEED et al., 2007b
Carvão ativado a partir da madeira de óleo de palma	90,9 ^b	AHMAD et al., 2007
Argila Montmorillonita	300,3 ^b	ALMEIDA et al., 2009
CA _{op} /NaOH de vagens de Flamboyant	874,68 ^b - 890 ^a	VARGAS et al., 2011b

^a Experimental, ^b Langmuir

- Cinéticas de adsorção

Os dados cinéticos de adsorção podem ser processados para entender a dinâmica das reações de adsorção em termos de ordem da constante de reação, já que os parâmetros cinéticos fornecem informações importantes para desenvolver e modelar qualquer processo de adsorção.

O CA_{op}/NaOH tem uma grande capacidade de adsorção e remove quase completamente o AM quando as concentrações iniciais são menores a 800 mg L⁻¹.

Os dados cinéticos foram analisados usando três diferentes modelos cinéticos: pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Avrami. O modelo de pseudo primeira ordem foi um dos primeiros modelos a descrever a taxa de adsorção baseado na capacidade de adsorção (DOTTO; PINTO, 2011; EL-KHAIARY, 2007; LOPES et al., 2003; MALASH; EL-KHAIARY, 2010).

O modelo de pseudo segunda ordem descreve que o processo de adsorção é controlado por quimissorção, o qual envolve forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (DOTTO; PINTO, 2011; EL-KHAIARY, 2007; LOPES et al., 2003; MALASH; EL-KHAIARY, 2010). A equação de Avrami determina alguns parâmetros cinéticos, como possíveis mudanças na taxa de adsorção em função da concentração inicial e o tempo de adsorção, assim como a determinação de ordens de reação fracionárias (LOPES et al., 2003).

A similaridade entre os dados experimentais e os valores previstos pelos modelos cinéticos foi avaliada pelos coeficientes de correlação (R^2), e uma comparação dos valores dos desvios padrão normalizados (Δq_e , %) foi realizada entre os modelos para verificar sua aplicabilidade nos sistemas de adsorção. Todos os parâmetros cinéticos foram calculados a partir de ajustes não lineares dos três modelos (Figura 16 a-c) e são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros cinéticos para a adsorção do Azul de metileno

C_0 (mg L ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	Pseudo primeira ordem	Pseudo segunda ordem	Avrami
800	778	$q_e = 780,99$ $k_1 = 0,23$ $h_0 = 179,63$ $R^2 = 0,9998$	$q_e = 710,65$ $k_2 = 0,005$ $h_0 = 2525,12$ $R^2 = 0,9998$	$q_e = 774,88$ $K_{AV} = 0,33$ $n_{AV} = 0,33$ $R^2 = 0,997$
900	875	$q_e = 899,58$ $k_1 = 0,21$ $h_0 = 188,91$ $R^2 = 0,9872$	$q_e = 818,01$ $k_2 = 0,001$ $h_0 = 669,14$ $R^2 = 0,9999$	$q_e = 866,89$ $K_{AV} = 0,31$ $n_{AV} = 0,31$ $R^2 = 0,9995$
1000	895	$q_e = 866,70$ $k_1 = 0,1239$ $h_0 = 107,38$ $R^2 = 0,9954$	$q_e = 904,37$ $k_2 = 0,001$ $h_0 = 817,88$ $R^2 = 0,9952$	$q_e = 859,13$ $K_{AV} = 0,32$ $n_{AV} = 0,32$ $R^2 = 0,9937$
		Δq_e (%) = 3,05	Δq_e (%) = 7,70	Δq_e (%) = 2,92

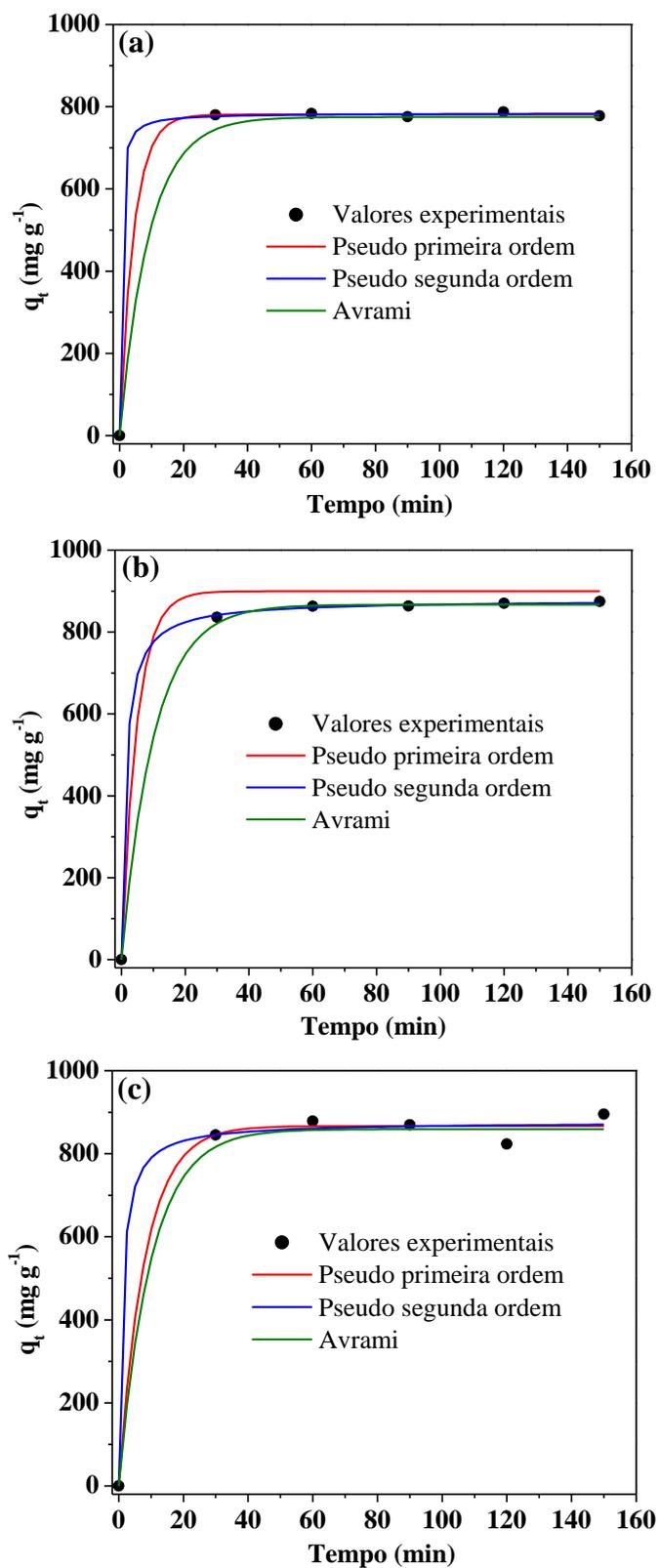


Figura 16. Ajustes não lineares para as cinéticas de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Avrami em concentrações iniciais de Azul de metileno iguais a 800 mg L⁻¹ (a), 900 mg L⁻¹ (b) e 1000 mg L⁻¹ (c).

De acordo com a Figura 16, os modelos apresentaram estágios iniciais onde uma rápida adsorção acontece. Os coeficientes de correlação para os três modelos cinéticos (Tabela 9) foram maiores ou iguais a 0,9872, o que indica que esses modelos cinéticos apresentam bons ajustes aos dados experimentais de adsorção, para diferentes concentrações do AM sobre o $CA_{op}/NaOH$. O valor de Δq_e obtido para o modelo de Avrami igual a 2,92% foi o menor comparado com os valores de 3,05 e 7,70% obtidos para os modelos cinéticos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem, respectivamente.

Considerando que os modelos apresentam valores altos de R^2 , a aplicabilidade dos modelos baseou-se nos menores valores de Δq_e ; dessa forma, o modelo de Avrami foi escolhido como o mais adequado para descrever as cinéticas de adsorção do AM. Além disso, os valores experimentais de q_e estão próximos aos valores teóricos calculados a partir deste modelo cinético. A equação do modelo cinético de Avrami apresenta o exponencial de Avrami (n_{AV}), que é um número fracionário relacionado com as possíveis mudanças no mecanismo de adsorção que ocorre durante o processo de adsorção (CARDOSO et al., 2011). Assim, o mecanismo de adsorção poderia seguir múltiplas ordens cinéticas que são alteradas durante o contato do adsorvato com o adsorvente (LOPES et al., 2003).

- Espectros de infravermelho e imagens de microscopia eletrônica de varredura

A Figura 17 mostra os espectros de infravermelho para o $CA_{op}/NaOH$, AM e o AM adsorvido sobre o $CA_{op}/NaOH$. No espectro do $CA_{op}/NaOH$ (Figura 17a), as bandas entre 1085 e 1306 cm^{-1} correspondem à deformação angular no plano de ligações C—H de anéis aromáticos (comumente aparecem entre 1300 e 1000 cm^{-1}), às vibrações de deformação axial da ligação C—O em fenóis (comumente aparecem entre 1260 e 1000 cm^{-1}) e à deformação axial da ligação C—O de ácidos carboxílicos (comumente aparecem entre 1320 e 1210 cm^{-1}) (SILVERSTEIN et al., 2006).

A pequena banda entre 1310 e 1448 cm^{-1} foi atribuída à interação entre a deformação angular O—H e à deformação axial C—O em fenóis (comumente aparecem entre 1260 e 1180 cm^{-1}) e à deformação angular C—O—H de ácidos carboxílicos (comumente aparecem entre 1440 e 1395 cm^{-1}) (SILVERSTEIN et al., 2006). As bandas entre 1450 e 1674 cm^{-1} correspondem às vibrações do esqueleto aromático envolvendo deformação axial de ligações C—C, as quais aparecem nas regiões entre 1600 - 1585 cm^{-1} e 1500 - 1400 cm^{-1} .

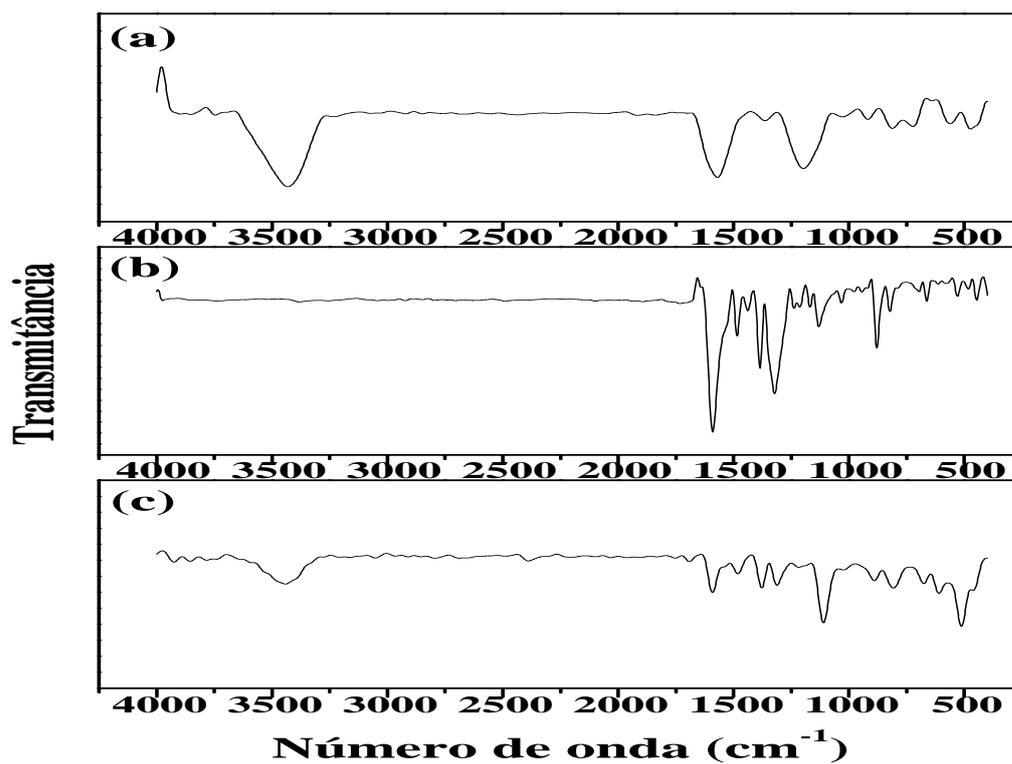


Figura 17. Espectros de infravermelho para o carvão ativado com NaOH (a), Azul de metileno (b) e Azul de metileno adsorvido no carvão ativado com NaOH (c).

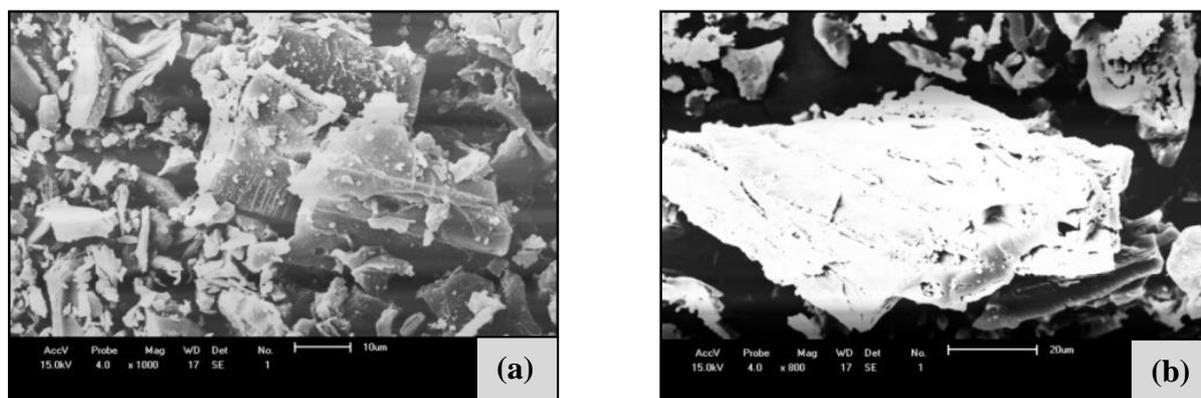


Figura 18. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o carvão ativado com NaOH (a) e Azul de metileno adsorvido nesse carvão ativado (b).

De acordo com Fuente e outros (2003b), as bandas entre 1700 e 1500 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento simétrico C=C de grupos pironas e C=O de grupos carboxílicos (FUENTE et al., 2003b). As bandas entre 3280 e 3647 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação O—H de fenóis livres ou aqueles que não participam em ligações hidrogênio (comumente aparecem entre 3700 e 3584 cm^{-1}), fenóis com ligações de hidrogênio intermolecular (comumente aparecem entre 3550 e 3200 cm^{-1}) e vibrações da ligação O—H de ácidos carboxílicos (comumente aparecem entre 3400 e 2400 cm^{-1}) (PAVIA et al., 2009).

O espectro do AM (Figura 17b) mostra várias bandas na região entre 675 e 900 cm^{-1} correspondentes às vibrações de deformação axial da ligação C—H em anéis aromáticos polinucleares. Devido à presença de três anéis condensados na estrutura do AM, as bandas de deformação angular no plano C—H e as vibrações de deformação axial C—C para compostos aromáticos, descritos anteriormente para o CA_{op}/NaOH, também aparecem neste espectro. As bandas nas regiões de 1020-1250 cm^{-1} e 1266-1342 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de deformação axial da ligação C—N de aminas alifáticas e à deformação axial da ligação C—N em aminas aromáticas, respectivamente (SILVERSTEIN et al., 2006).

O espectro do AM adsorvido sobre o CA_{op}/NaOH (Figura 17c) mostra novas bandas quando comparado ao espectro do CA_{op}/NaOH (Figura 17a). É possível observar claramente a presença do corante adsorvido, assim como algumas bandas previamente descritas tanto para o CA_{op}/NaOH como para o AM. É importante destacar que a banda entre 3300 e 3600 cm^{-1} , atribuída tanto a grupos fenólicos como ácidos carboxílicos, diminui de intensidade porque esses grupos interagem com o AM. Por esta razão, a banda entre 1550 e 1650 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial assimétrica do ânion carboxilato, e a banda mais fraca em 1400 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial simétrica do mesmo ânion (SILVERSTEIN et al., 2006).

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas com a finalidade de visualizar o corante AM adsorvido na superfície do CA_{op}/NaOH. As Figuras 18 a e b mostram as imagens da superfície do CA_{op}/NaOH antes e depois da adsorção do AM, respectivamente; onde as diferenças observadas na reflexão das imagens podem ser atribuídas à presença do AM adsorvido.

- Possíveis mecanismos de adsorção

De acordo com Pelekani e Snoeyink (2000), o comprimento, altura e largura do AM

são iguais a 1,43, 0,61 e 0,4 nm, respectivamente (PELEKANI; SNOEYINK, 2000). De maneira similar, Chen e outros (2011) relataram valores de 1,63, 0,54 e 0,56 nm para o comprimento, altura e largura do AM, respectivamente (CHEN et al., 2011). Assim, de acordo com essas dimensões, podemos dizer que o AM possui fácil acesso à estrutura porosa do CA_{op}/NaOH, a qual tem poros com diâmetros de 2,24 nm (Seção 6.1.2). Além disso, o processo de adsorção é influenciado pelos grupos funcionais presentes no CA_{op}/NaOH.

A presença de grupos funcionais na superfície tem um papel importante na capacidade de adsorção e no mecanismo de remoção dos adsorvatos (EL-HALWANY, 2010).

Como demonstrado pelo método de Boehm (Tabela 6) e as análises de infravermelho (Figura 17a), os principais grupos de adsorção a serem considerados para o CA_{op}/NaOH são os ácidos carboxílicos, fenóis, pironas e a estrutura aromática das camadas de grafeno. Por outro lado, devido às propriedades catiônicas do AM, sua carga está deslocalizada em todo o sistema cromóforo; embora, provavelmente, esta esteja mais localizada sobre os átomos de nitrogênio (EL QADA et al., 2006). Com essas características em mente, é possível sugerir alguns mecanismos de adsorção para o sistema AM-CA_{op}/NaOH.

A Figura 19 mostra os mecanismos que podem acontecer durante o processo de adsorção. Os mecanismos foram divididos em interações eletrostáticas (mecanismo I), ligações de hidrogênio (mecanismo II), acceptor-doador de elétrons (mecanismo III) e interações de dispersão π - π (mecanismo IV). Como o pH_{drift} para o CA_{op}/NaOH é 2,01 (Figura 12a), soluções com pH entre 6 e 7 favorecem as interações eletrostáticas entre o CA_{op}/NaOH e o AM; já que, quando o pH_{solução} > pH_{drift}, o adsorvente adquire cargas negativas (PRAHAS et al., 2008). Além disso, em pH neutro, não existe uma competição significativa entre o AM e íons hidrogênio pelos sítios de adsorção.

De acordo com o mecanismo I, o ânion carboxilato (carregado negativamente) do CA_{op}/NaOH pode interagir eletrostaticamente com a carga positiva do nitrogênio presente no AM. O mecanismo II envolve as ligações de hidrogênio, as quais estão geralmente presentes na maioria dos sistemas de adsorção e são conhecidas como não eletrostáticas. O mecanismo III mostra que o oxigênio carbonílico das pironas presentes no CA_{op}/NaOH pode atuar como um doador de elétrons e o anel aromático do AM como um acceptor de elétrons (MORENO-CASTILLA, 2004; YIN et al., 2007). Os grupos pironas mostram um aumento na sua basicidade quando mais anéis aromáticos são adicionados a sua estrutura, tornando-se assim, uma estrutura polinuclear (MONTES-MORÁN et al., 2004).

Isto gera uma carga negativa dentro dos carvões ativados, o que também facilita a interação com adsorvatos carregados positivamente. O mecanismo IV mostra as interações de dispersão π - π entre o anel aromático do AM e a estrutura aromática das camadas de grafeno (MORENO-CASTILLA, 2004); e já que a maioria dos corantes utilizados nas indústrias apresenta anéis aromáticos nas suas estruturas, este tipo de interação também deve ser considerada no estudo de mecanismos de adsorção.

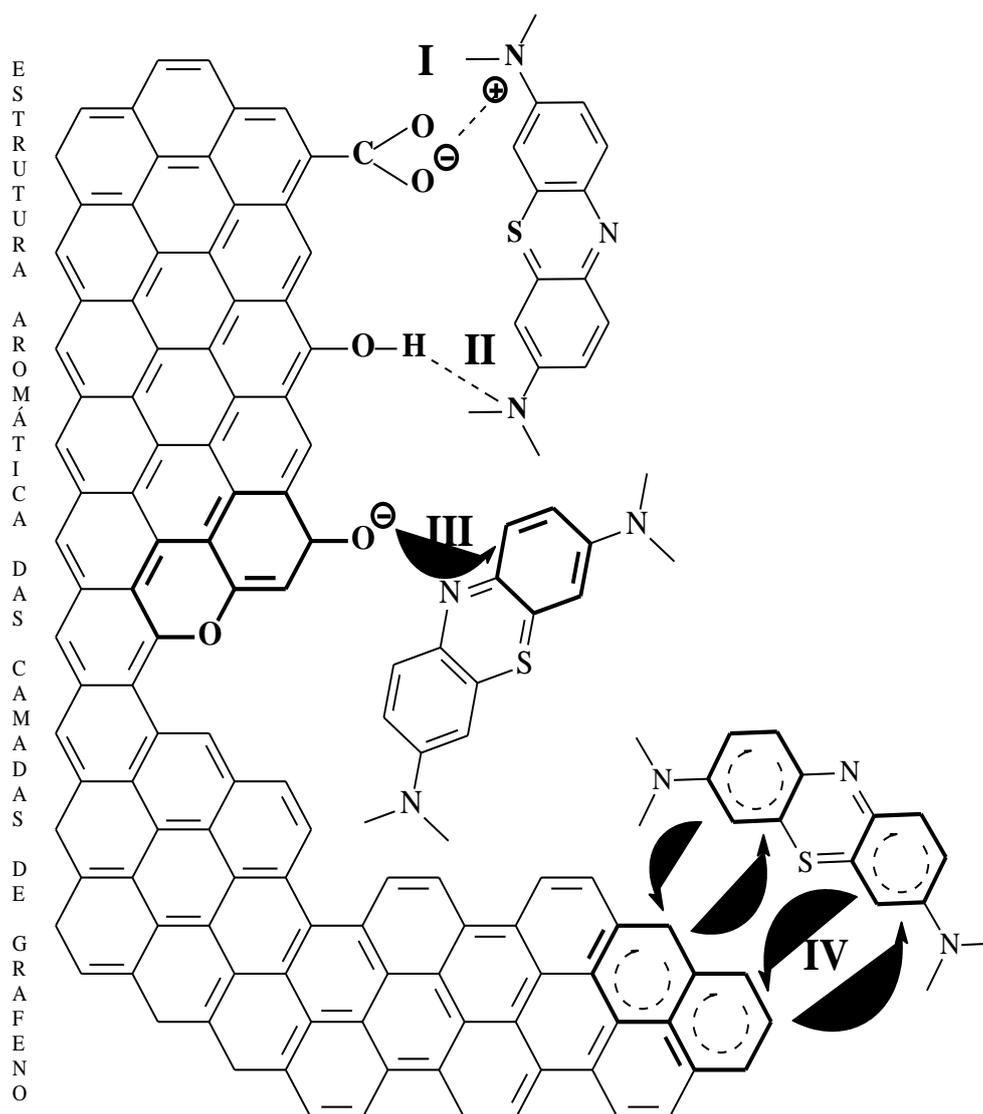


Figura 19. Possíveis mecanismos de adsorção do Azul de metileno.

Baseado nos resultados do método de Boehm (Tabela 6) e na área superficial do CA_{op}/NaOH (Seção 6.1.2), os mecanismos mencionados anteriormente podem ser organizados na seguinte sequência de importância (decrecente): IV > I > III > II. A maior importância para o mecanismo IV deve-se ao fato de que o plano basal do carvão ativado é constituído principalmente de camadas de grafeno. Os mecanismos I, III e II estão relacionados com a quantidade dos grupos funcionais ácidos carboxílicos, pironas e fenólicos (Tabela 6), respectivamente, presentes na superfície do CA_{op}/NaOH.

6.2.2 Adsorções do Amarelo crepúsculo, Amarelo tartrazina e Vermelho Ponceau 4R (adsorções individuais)

- Efeito do pH no processo de adsorção

A Figura 20 mostra a influência do pH na remoção dos corantes AC, AT e VP-4R utilizando o CA_{op}/NaOH como adsorvente. Para a concentração inicial de 500 mg L⁻¹, as percentagens máximas de remoção em pH 2 foram 99,9, 99,9 e 99,0% para o AC, AT e VP-4R, respectivamente. Quando o pH da solução aumenta, a percentagem de remoção diminuiu para os três corantes. Este efeito foi mais pronunciado com valores de pH > 2 para o AT e VP-4R, com uma percentagem de remoção inferior a 70 e 79%, respectivamente.

Como mostrado na Figura 12a, o valor do pH_{drift} para CA_{op}/NaOH foi igual a 2,01 e os grupos ácidos carregados positivamente (grupos carboxílicos e fenólicos) predominam na sua superfície; enquanto que em pH > 2,01, o CA_{op}/NaOH adquire cargas negativas. Por outro lado, é importante destacar que devido à presença de grupos sulfônicos e ligações N=N nas estruturas do AC, AT e VP-4R, estes corantes são carregados negativamente, mesmo em soluções altamente ácidas (CARDOSO et al., 2011). Isto explica a melhor adsorção em pH 2, já que a interação eletrostática entre os corantes e o CA_{op}/NaOH é favorável. Em pH > 2, a percentagem de remoção diminuiu devido à repulsão eletrostática (Figura 20 a-c).

Embora as interações eletrostáticas sejam importantes para o processo de adsorção, outros mecanismos tais como a formação de ligação de hidrogênio, aceitor-doador de elétrons e interações de dispersão π - π devem ser levados em consideração, já que estes também são responsáveis pela adsorção desses corantes no CA_{op}/NaOH.

Dessa forma, todos os ensaios posteriores de adsorção individual dos corantes AC, AT e VP-4R foram realizados com um ajuste prévio de todas as soluções para pH 2.

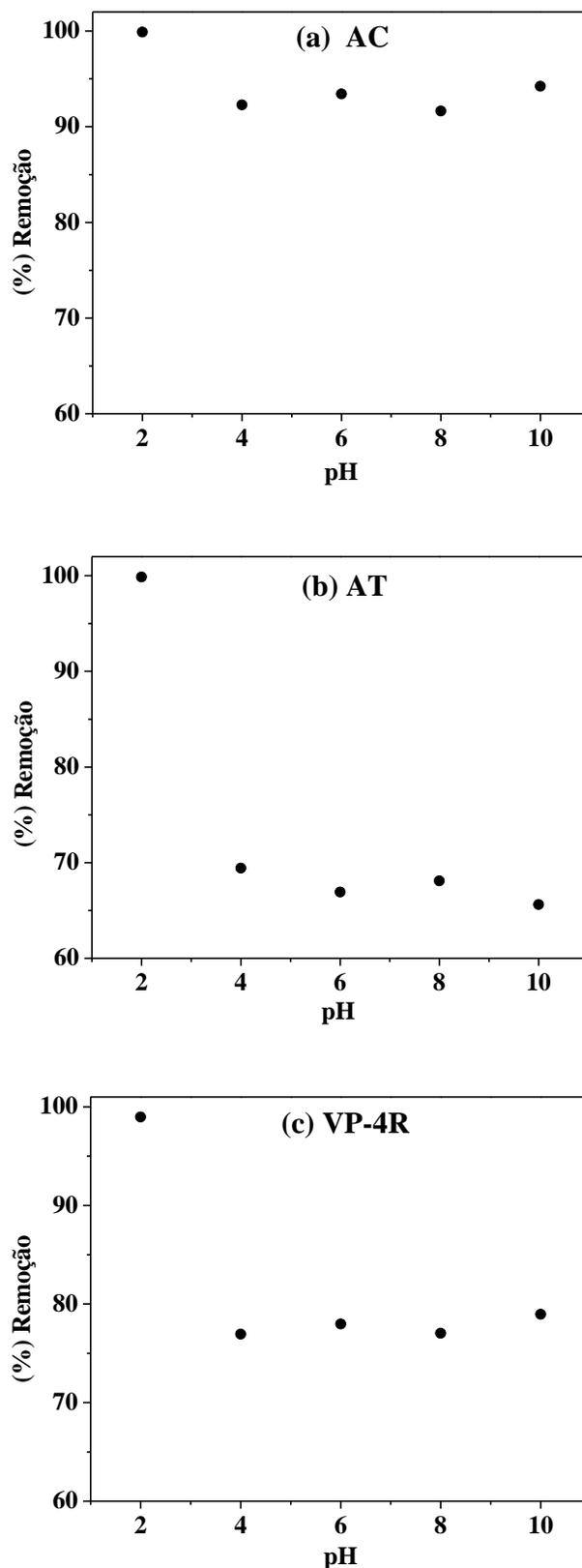


Figura 20. Influência do pH da solução na percentagem de remoção do Amarelo crepúsculo, AC (a); Amarelo Tartrazina, AT (b) e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R (c).

- Isotermas de adsorção

Os ajustes dos modelos teóricos aos dados experimentais são mostrados na Figura 21. Os valores de Q_m , R^2 , Δq_e e os outros parâmetros para todas as isotermas são dados na Tabela 10. Para a isoterma de Langmuir, na faixa de concentrações utilizada (100 - 1000 mg L⁻¹), o parâmetro R_L variou de $1,21 \times 10^{-2}$ a $1,22 \times 10^{-3}$ para AC, $5,36 \times 10^{-3}$ a $5,39 \times 10^{-4}$ para AT e $4,54 \times 10^{-3}$ a $4,56 \times 10^{-4}$ para VP-4R. Isto indica uma adsorção favorável desses corantes. Para a isoterma de Freundlich, os valores de n_F iguais a 4,73, 5,48 e 6,01 para AC, AT e VP-4R, respectivamente; indicaram que processos físicos foram favoráveis. Para a isoterma de Tempkin, os valores positivos de b_T encontrados ($b_T = 24,89$, $29,75$ e $36,93$ para AC, AT e VP-4R, respectivamente) para todos os corantes indicam que as reações de adsorção foram exotérmicas.

No entanto, estes últimos três modelos não explicam adequadamente o comportamento do sistema estudado. Para definir a isoterma que melhor se ajusta aos dados experimentais foram utilizados os valores de Δq_e .

Como mostrado na Tabela 10, a isoterma de Vieth-Sladek para o AC mostrou um Δq_e de 2,10%, o qual é o menor valor entre todas as isotermas. Para a isoterma de Radke-Prausnitz ($\Delta q_e = 3,22\%$), o valor de Δq_e foi 1,53 vezes maior que o obtido pela isoterma de Vieth-Sladek. As isotermas de Tempkin e Freundlich mostraram valores de Δq_e 4,10 e 4,59 vezes maiores, respectivamente, que o valor obtido pela isoterma de Vieth-Sladek ($\Delta q_e = 2,10\%$); o que indica que esses modelos teóricos não explicam adequadamente o sistema de adsorção do AC no CA_{op}/NaOH. As isotermas de Langmuir, Dubinin-Raduskevich, Koble-Corrigan, Sips, Tóth e Brouers-Sotolongo mostraram valores de Δq_e variando entre 4,59 e 7,08% (Tabela 10).

Para o AT, o valor de Δq_e para a isoterma de Vieth-Sladek foi 2,28% (o menor entre todas as isotermas) e o valor de Δq_e para a isoterma de Radke-Prausnitz ($\Delta q_e = 3,78\%$) foi 1,66 vezes maior que aquele obtido pela isoterma de Vieth-Sladek. As isotermas de Brouers-Sotolongo e Freundlich mostraram valores de Δq_e 7,14 e 7,74 vezes maiores, respectivamente, que o valor calculado pela isoterma de Vieth-Sladek ($\Delta q_e = 2,28\%$); o que indica que esses modelos não apresentam um bom ajuste para a adsorção do AT no CA_{op}/NaOH.

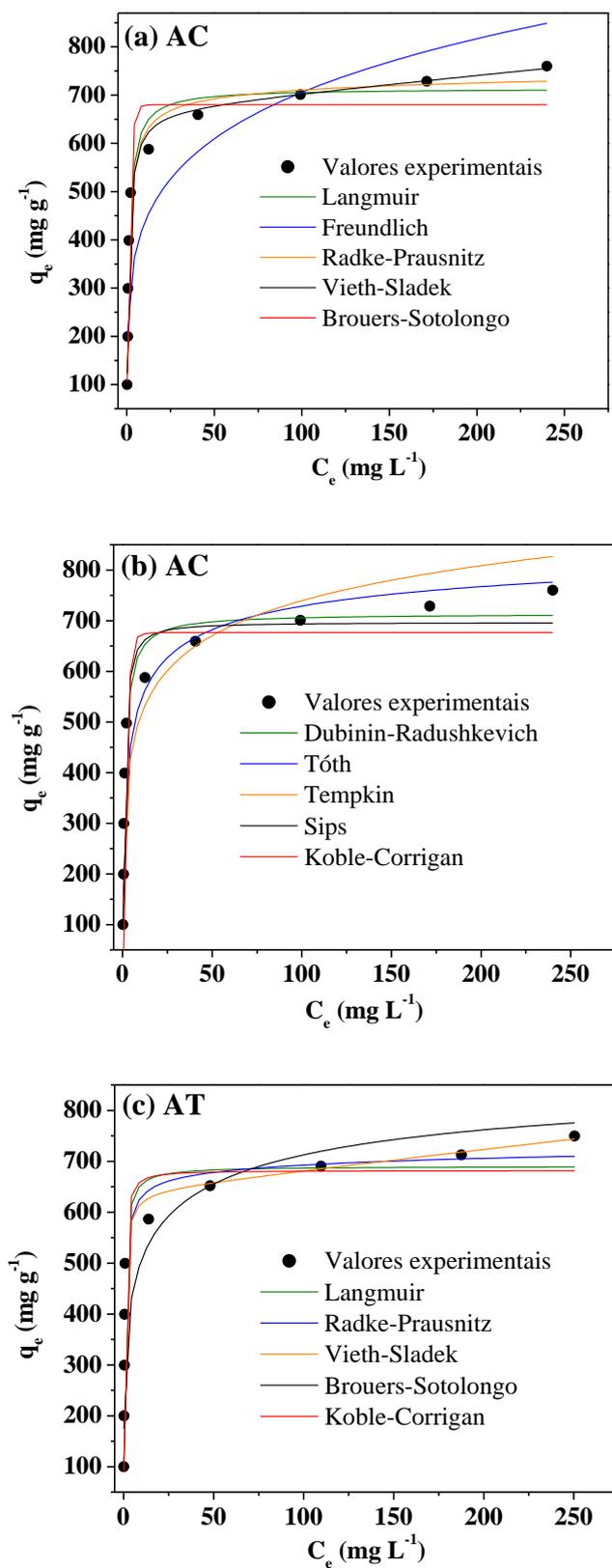


Figura 21. Ajustes não lineares das isotermas para o Amarelo crepúsculo, AC (a,b); Amarelo tartrazina, AT (c).

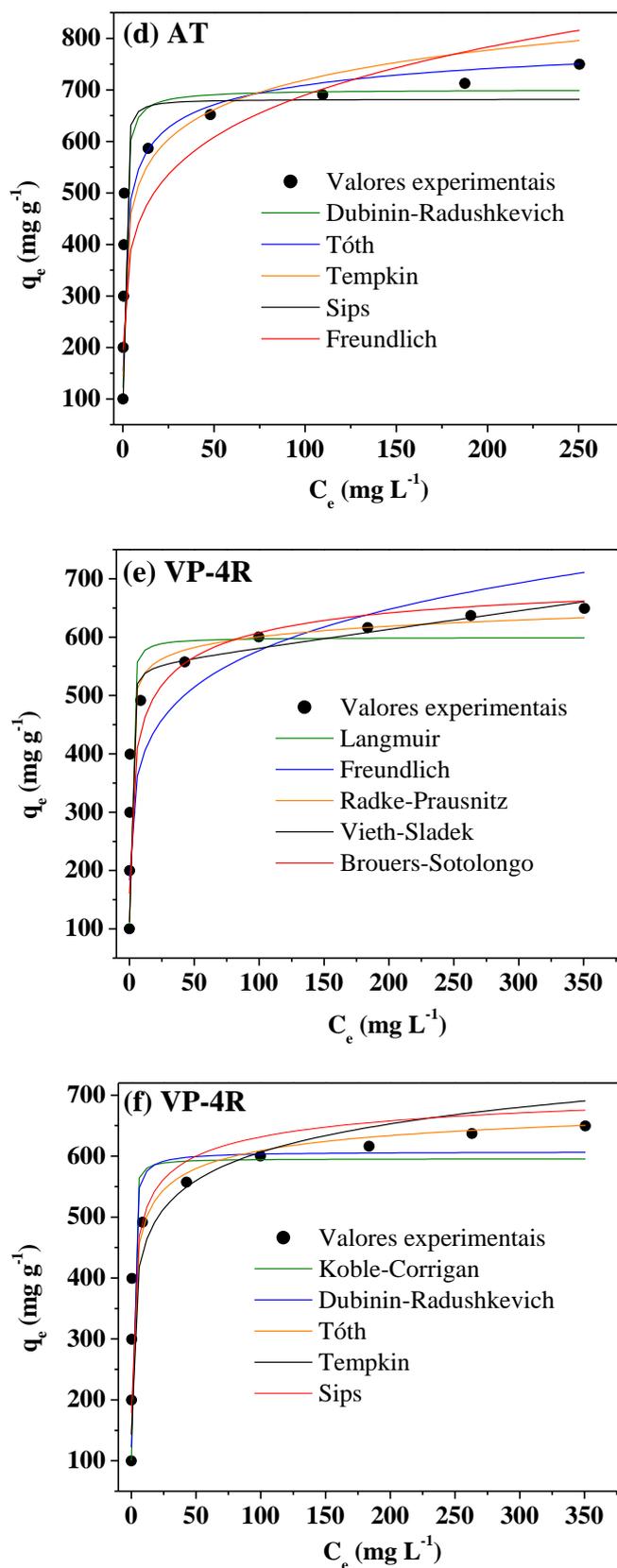


Figura 21 (cont.). Amarelo tartrazina, AT (d) e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R (e,f).

Tabela 10. Parâmetros das isotermas para o Amarelo crepúsculo, AC; Amarelo tartrazina, AT e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R

AC				
Langmuir	Freundlich	Dubinin-Radushkevich	Tempkin	Koble-Corrigan
$Q_m = 713,822$	$k_F = 266,400$	$Q_m = 713,753$	$b_T = 24,888$	$a_{KC} = 30,990$
$k_a = 0,815$	$n_F = 4,728$	$b_{DR} = 4,6 \times 10^{-4}$	$k_T = 16,825$	$b_{KC} = 0,046$
$R^2 = 0,9828$	$R^2 = 0,8347$	$R^2 = 0,9852$	$R^2 = 0,9341$	$n = 3,469$
$\Delta_{qe} (\%) = 4,59$	$\Delta_{qe} (\%) = 9,65$	$\Delta_{qe} (\%) = 4,76$	$\Delta_{qe} (\%) = 8,62$	$R^2 = 0,4072$
				$\Delta_{qe} (\%) = 6,74$
Sips	Tóth	Vieth-Sladek	Radke-Prausnitz	Brouers-Sotolongo
$Q_m = 696,508$	$Q_m = 905,525$	$Q_m = 673,687$	$Q_m = 648,025$	$Q_m = 680,122$
$k_S = 0,939$	$n_{To} = 0,403$	$k_{VS} = 0,353$	$k_{RP} = 0,939$	$k_{BS} = 0,667$
$m_S = 1,203$	$b_{To} = 0,585$	$\beta_{VS} = 0,901$	$m_{RP} = 0,977$	$\alpha = 0,982$
$R^2 = 0,9863$	$R^2 = 0,9422$	$R^2 = 0,9864$	$R^2 = 0,9840$	$R^2 = 0,9791$
$\Delta_{qe} (\%) = 5,53$	$\Delta_{qe} (\%) = 7,08$	$\Delta_{qe} (\%) = 2,10$	$\Delta_{qe} (\%) = 3,22$	$\Delta_{qe} (\%) = 6,84$
AT				
Langmuir	Freundlich	Dubinin-Radushkevich	Tempkin	Koble-Corrigan
$Q_m = 690,221$	$k_F = 297,719$	$Q_m = 700,638$	$b_T = 29,754$	$a_{KC} = 1545,745$
$k_a = 1,854$	$n_F = 5,480$	$b_{DR} = 2,9 \times 10^{-4}$	$k_T = 56,399$	$b_{KC} = 2,267$
$R^2 = 0,9794$	$R^2 = 0,8349$	$R^2 = 0,9702$	$R^2 = 0,9231$	$n = 1,164$
$\Delta_{qe} (\%) = 5,47$	$\Delta_{qe} (\%) = 17,65$	$\Delta_{qe} (\%) = 5,36$	$\Delta_{qe} (\%) = 8,01$	$R^2 = 0,9821$
				$\Delta_{qe} (\%) = 5,87$
Sips	Tóth	Vieth-Sladek	Radke-Prausnitz	Brouers-Sotolongo
$Q_m = 681,822$	$Q_m = 880,417$	$Q_m = 643,041$	$Q_m = 610,198$	$Q_m = 861,140$
$k_S = 2,020$	$n_{To} = 0,341$	$k_{VS} = 0,408$	$k_{RP} = 2,240$	$k_{BS} = 0,448$
$m_S = 1,163$	$b_{To} = 0,370$	$\beta_{VS} = 2,101$	$m_{RP} = 0,976$	$\alpha = 0,297$
$R^2 = 0,9821$	$R^2 = 0,9310$	$R^2 = 0,9854$	$R^2 = 0,9813$	$R^2 = 0,8822$
$\Delta_{qe} (\%) = 5,87$	$\Delta_{qe} (\%) = 6,93$	$\Delta_{qe} (\%) = 2,28$	$\Delta_{qe} (\%) = 3,78$	$\Delta_{qe} (\%) = 16,28$
VP-4R				
Langmuir	Freundlich	Dubinin-Radushkevich	Tempkin	Koble-Corrigan
$Q_m = 599,582$	$k_F = 268,372$	$Q_m = 607,317$	$b_T = 36,931$	$a_{KC} = 1495,210$
$k_a = 2,194$	$n_F = 6,014$	$b_{DR} = 2,7 \times 10^{-4}$	$k_T = 84,284$	$b_{KC} = 2,510$
$R^2 = 0,9772$	$R^2 = 0,8647$	$R^2 = 0,9689$	$R^2 = 0,9363$	$n = 1,092$
$\Delta_{qe} (\%) = 4,04$	$\Delta_{qe} (\%) = 16,38$	$\Delta_{qe} (\%) = 3,72$	$\Delta_{qe} (\%) = 15,80$	$R^2 = 0,9778$
				$\Delta_{qe} (\%) = 4,26$
Sips	Tóth	Vieth-Sladek	Radke-Prausnitz	Brouers-Sotolongo
$Q_m = 754,481$	$Q_m = 736,030$	$Q_m = 551,799$	$Q_m = 477,002$	$Q_m = 697,284$
$k_S = 0,559$	$n_{To} = 0,349$	$k_{VS} = 0,313$	$k_{RP} = 3,135$	$k_{BS} = 0,519$
$m_S = 0,407$	$b_{To} = 0,341$	$\beta_{VS} = 2,545$	$m_{RP} = 0,959$	$\alpha = 0,298$
$R^2 = 0,9217$	$R^2 = 0,9509$	$R^2 = 0,9878$	$R^2 = 0,9849$	$R^2 = 0,9162$
$\Delta_{qe} (\%) = 3,97$	$\Delta_{qe} (\%) = 1,29$	$\Delta_{qe} (\%) = 1,30$	$\Delta_{qe} (\%) = 1,56$	$\Delta_{qe} (\%) = 6,44$

As outras isotermas mostraram valores de Δq_e entre 5,36 e 8,01% (Tabela 10). Em relação ao VP-4R, as isotermas de Vieth-Sladek e Tóth mostraram valores de Δq_e iguais a 1,30 e 1,29, respectivamente. Embora esses sejam os dois menores valores obtidos, a isoterma de Tóth foi considerada inadequada para explicar a adsorção do VP-4R, já que apresenta um $R^2 = 0,9509$, o qual foi menor que o valor obtido pela isoterma de Vieth-Sladek ($R^2 = 0,9878$). O valor de Δq_e para a isoterma de Radke-Prausnitz foi 1,2 vezes maior que o valor obtido pela isoterma de Vieth-Sladek. Para as outras isotermas, os valores de Δq_e na faixa entre 3,72 e 16,38% (Tabela 10) mostraram que as isotermas de Tempkin e Freundlich (com valores de Δq_e , 12,15 e 12,60 vezes maiores, respectivamente, que os valores obtidos para a isoterma de Vieth-Sladek) não são aplicáveis à adsorção do VP-4R no $CA_{op}/NaOH$.

Devido a todos esses resultados obtidos, a isoterma de Vieth-Sladek foi considerada como a mais adequada para descrever o equilíbrio de adsorção dos três corantes no $CA_{op}/NaOH$. Vieth e Sladek (1965) deduziram uma isoterma com o objetivo de estimar taxas de difusão em materiais sólidos a partir de uma sorção transiente. Assim, eles obtiveram uma equação análoga àquela mostrada para a isoterma de Vieth-Sladek na Tabela 2 utilizando, como exemplo, a solubilidade de um gás em um polímero.

Assim, o gás é dissolvido de duas formas: mediante uma solubilidade normal, a qual é bem descrita pela lei de Henry; e também mediante uma solubilidade adicional descrita pela expressão de Langmuir, a qual surge a partir do aprisionamento das moléculas do gás nos microvazios do polímero. Os autores destacam que o comportamento desse gás dissolvido no polímero apresenta muitas semelhanças à adsorção de gases em sólidos porosos; o que consequentemente possibilita a aplicação da equação de Vieth-Sladek na determinação de isotermas de adsorção e taxas de difusão para diversos adsorventes sólidos (VIETH; SLADEK, 1965).

Esta isoterma também mostrou valores adequados de R^2 para AC ($R^2 = 0,9864$), AT ($R^2 = 0,9854$) e VP-4R ($R^2 = 0,9878$). Além disso, os valores de Q_m encontrados pela isoterma de Vieth-Sladek para o AC, AT e VP-4R foram 673,687, 643,041 e 551,799 mg g⁻¹, respectivamente (Tabela 10). Comparando esses valores de Q_m com aqueles obtidos em outros estudos (DOTTO; PINTO, 2011; SHOKOOHI et al., 2010) e considerando que a massa molar destes três corantes alimentícios é superior, por exemplo, à massa molar do AM (seção 2.6.5), pode-se notar que o $CA_{op}/NaOH$ apresenta uma grande eficiência na remoção desses corantes.

- Cinéticas de adsorção

Os dados cinéticos para os três corantes foram analisados utilizando-se quatro modelos cinéticos: pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich e a equação de Avrami. Nesta seção, um novo modelo cinético - o modelo de Elovich - foi acrescentado aos três modelos já mencionados e aplicados nos estudos de adsorção com o AM, mostrados na Seção 6.2.1. O modelo de Elovich é o mais utilizado quando o processo de adsorção ocorre através de quimissorção numa superfície sólida e a velocidade de adsorção diminui com o tempo devido à cobertura da camada superficial - saturação dos sítios de adsorção na superfície (DOTTO; PINTO, 2011). A equação de Elovich é também adequada para sistemas com superfícies de adsorção heterogêneas (WU et al., 2009).

Foram estudadas as concentrações iniciais de 800, 900 e 1000 mg L⁻¹ para cada corante. Os ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais são mostrados na Figura 22 para o AC, AT e VP-4R. Os valores de q_e , R^2 , Δq_e e os outros parâmetros para todos os modelos cinéticos estão detalhados na Tabela 11. Para facilitar as análises dos parâmetros q_e , R^2 e Δq_e - com o objetivo de avaliar a eficiência dos modelos cinéticos em se adequar aos dados experimentais -, os resultados foram discutidos a partir dos valores médios das concentrações iniciais estudadas (800, 900 e 1000 mg L⁻¹) nos estudos cinéticos. Isto pode ser feito já que essas concentrações iniciais encontram-se próximas ao equilíbrio de adsorção dos três corantes.

Dessa forma, por exemplo, seguindo os dados da Tabela 11, um valor médio de $\Delta q_e = 5,28$ foi obtido para o modelo de pseudo primeira ordem nos ensaios com o corante AC, que corresponde à média entre os valores 6,02 (para 800 mg L⁻¹), 5,23 (para 900 mg L⁻¹) e 4,60 (para 1000 mg L⁻¹). Esse mesmo procedimento foi aplicado, quando necessário, para obter todos os valores médios dos parâmetros q_e , R^2 e Δq_e , a partir da Tabela 11.

As cinéticas de pseudo primeira ordem têm valores médios altos de Δq_e ($\Delta q_e > 5\%$). Assim, este modelo não pode ser usado nos sistemas estudados. Para o AC, AT e VP-4R, o modelo de pseudo segunda ordem mostrou valores médios de Δq_e iguais a 1,19, 1,13 e 1,53%, respectivamente; e o modelo de Elovich, valores médios iguais a 1,49, 0,85 e 2,09%, respectivamente.

Para o modelo/equação de Avrami, os valores de Δq_e para os três corantes foram iguais a 2,10, 2,47 e 2,01% para o AC, AT e VP-4R, respectivamente; o que também indica

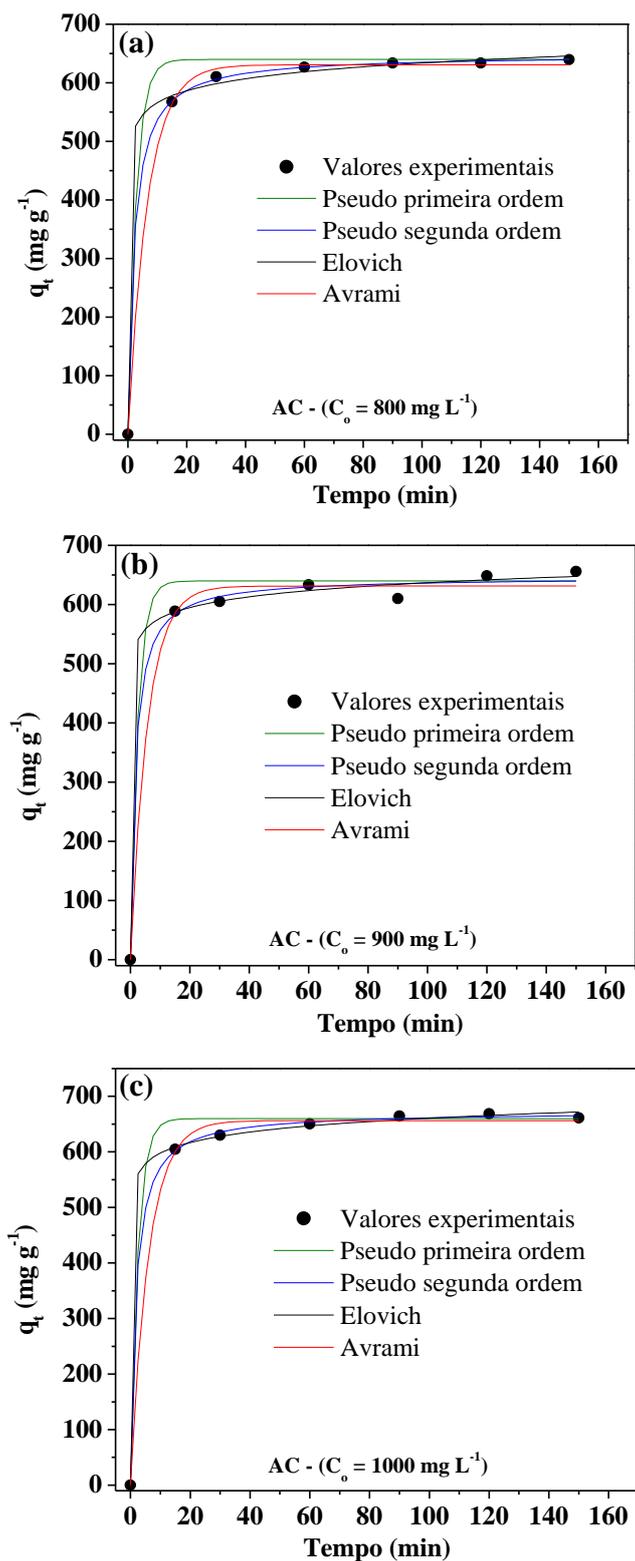


Figura 22. Ajustes não lineares para as cinéticas de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich e Avrami em concentrações iniciais iguais a 800, 900 e 1000 mg L⁻¹ para os corantes Amarelo crepúsculo, AC (a-c).

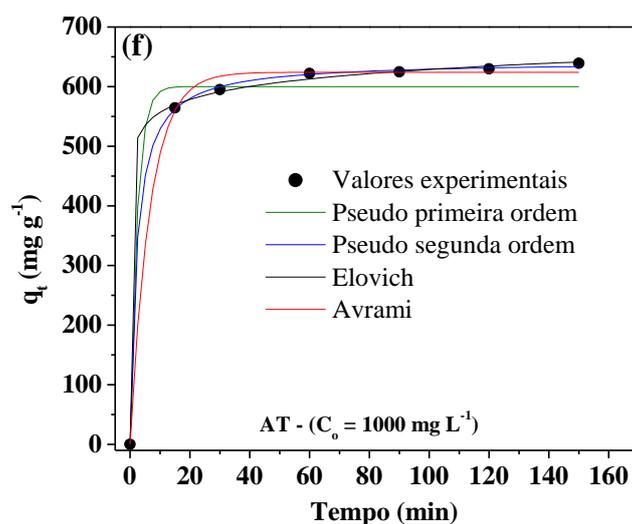
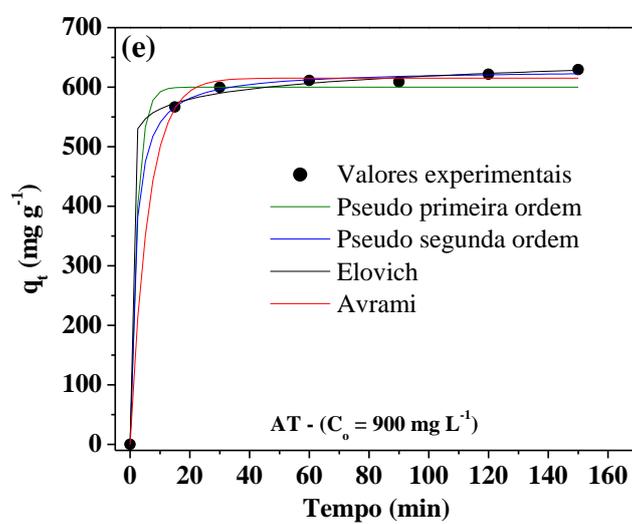
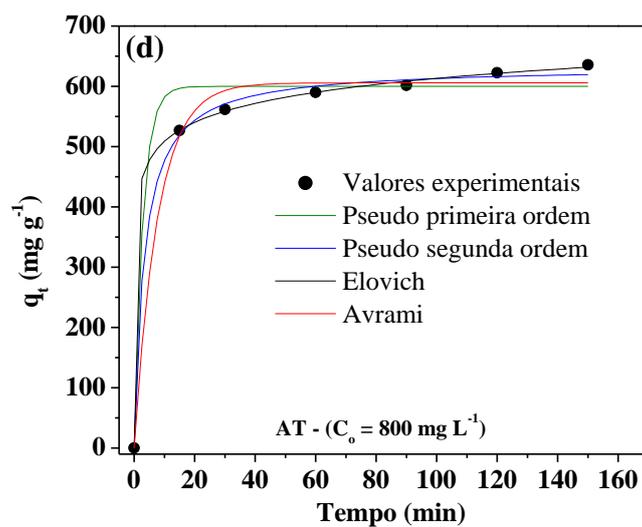


Figura 22 (cont.). Amarelo tartrazina, AT (d-f).

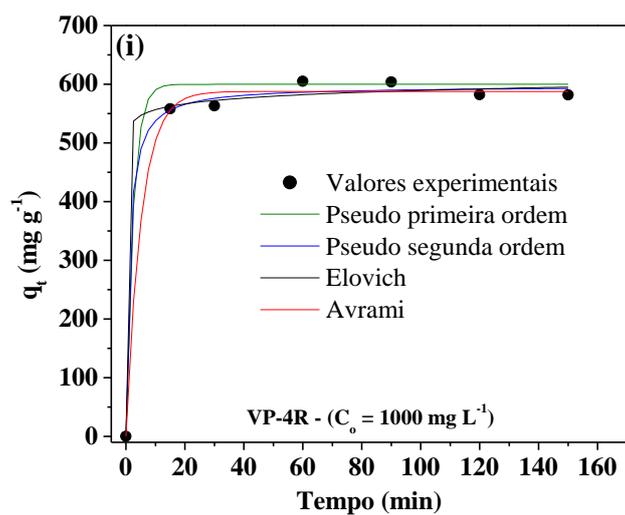
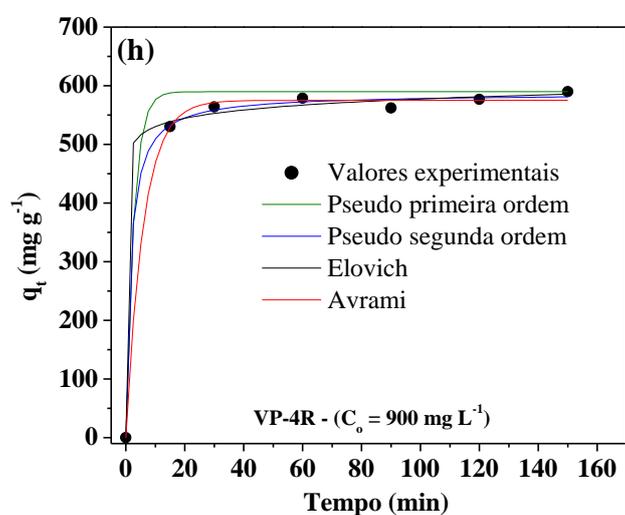
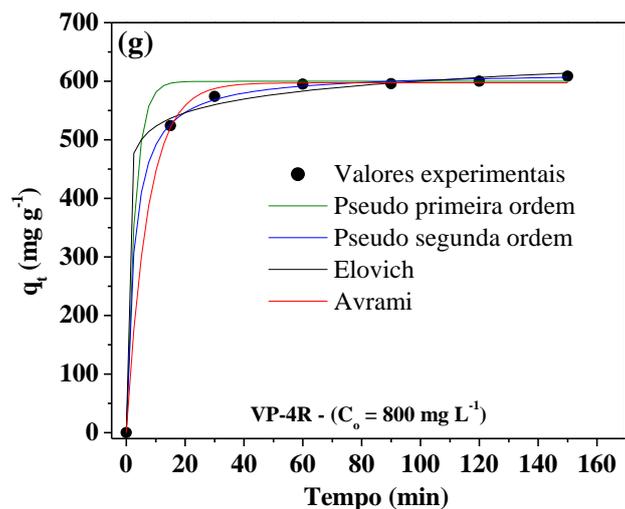


Figura 22 (cont.). Vermelho Ponceau 4R, VP-4R (g-i).

Tabela 11. Parâmetros cinéticos para o Amarelo crepúsculo, AC; Amarelo tartrazina, AT e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R

	AC			AT			VP-4R		
	800 mg L ⁻¹	900 mg L ⁻¹	1000 mg L ⁻¹	800 mg L ⁻¹	900 mg L ⁻¹	1000 mg L ⁻¹	800 mg L ⁻¹	900 mg L ⁻¹	1000 mg L ⁻¹
Pseudo primeira ordem									
q _e (mg g ⁻¹)	639,780	639,830	659,861	599,876	600,056	600,114	599,819	589,767	599,821
k ₁ (min ⁻¹)	0,3629	0,4036	0,3991	0,3524	0,4326	0,4283	0,3473	0,3779	0,4162
h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	232,176	258,235	263,350	211,396	259,584	257,029	208,317	222,873	249,645
R ²	0,9801	0,9841	0,9882	0,9691	0,9914	0,9848	0,9768	0,9803	0,9870
Δ _{qe} (%)	6,02	5,23	4,60	7,39	3,82	5,04	6,56	5,87	4,81
Pseudo segunda ordem									
q _e (mg g ⁻¹)	648,050	646,607	672,898	633,006	629,275	642,771	616,963	586,883	597,086
k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0007	0,001	0,0008	0,0005	0,001	0,0007	0,0006	0,0011	0,0015
h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	293,978	418,101	362,233	200,348	395,987	289,208	228,386	378,875	534,767
R ²	0,9999	0,9965	0,9997	0,9978	0,9995	0,9998	0,9997	0,9985	0,9969
Δ _{qe} (%)	0,43	2,40	0,75	1,87	0,87	0,64	0,72	1,56	2,30
Elovich									
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	688,447 x 10 ⁶	10,675 x 10 ⁹	8,976 x 10 ⁹	339,992 x 10 ³	36,257 x 10 ⁹	175,696 x 10 ⁶	19,666 x 10 ⁶	381,101 x 10 ⁹	1,593 x 10 ¹⁷
β (g mg ⁻¹)	0,034	0,0384	0,0366	0,0221	0,0416	0,0320	0,0298	0,0489	0,0705
R ²	0,9987	0,9975	0,9994	0,9997	0,9993	0,9995	0,9980	0,9979	0,9961
Δ _{qe} (%)	1,47	2,01	0,98	0,60	1,09	0,87	1,85	1,86	2,56
Avrami									
q _e (mg g ⁻¹)	630,670	631,239	656,354	605,693	615,207	624,111	597,211	575,059	587,614
k _{AV} (min ⁻¹)	0,3880	0,4184	0,4064	0,3590	0,4082	0,3894	0,3705	0,4104	0,4408
n _{AV}	0,3880	0,4184	0,4064	0,3590	0,4082	0,3894	0,3705	0,4104	0,4408
R ²	0,9991	0,9942	0,9978	0,9913	0,9986	0,9974	0,9988	0,9983	0,9960
Δ _{qe} (%)	1,26	3,09	1,94	3,77	1,53	2,10	1,41	1,68	2,95

que reações de ordem fracionária podem estar envolvidas nas adsorções individuais desses corantes no $CA_{op}/NaOH$.

Assim, podemos dizer que o processo de adsorção dos três corantes no $CA_{op}/NaOH$ acontece através de uma taxa de pseudo segunda ordem e quimissorção, com prováveis mudanças na ordem das reações durante o processo (DOTTO; PINTO, 2011; LOPES et al., 2003; MALASH; EL-KHAIARY, 2010).

O bom ajuste das cinéticas de pseudo segunda ordem, Elovich e Avrami também foi confirmado por seus valores médios de R^2 , que estão na faixa entre 0,9958 e 0,9995 para os três corantes (Tabela 11).

Por outro lado, para o AC e AT, nenhuma relação linear foi observada entre o parâmetro k_2 (modelo de pseudo segunda ordem) e a concentração inicial. Este comportamento indica que vários mecanismos influenciam na adsorção desses corantes, tais como troca iônica, quelação e adsorção física (EL-KHAIARY, 2007).

Para o modelo de Elovich, o parâmetro β é a constante de dessorção (DOTTO; PINTO, 2011; MALASH; EL-KHAIARY, 2010). A Tabela 11 mostra valores baixos de β variando entre 0,0221 e 0,0705, para todas as condições estudadas; o que indica que as adsorções do AC, AT e VP-4R no $CA_{op}/NaOH$ são quase irreversíveis. Além disso, os valores médios de q_e calculados a partir das cinéticas de pseudo segunda ordem (Tabela 11) foram iguais a 655,852, 635,017 e 600,311 $mg\ g^{-1}$ para AC, AT e VP-4R, respectivamente; enquanto que para a cinética de Avrami, foram encontrados valores médios iguais a 639,421, 615,004 e 586,628 $mg\ g^{-1}$ para AC, AT e VP-4R, respectivamente. Esses valores são semelhantes aos valores de Q_m encontrados mediante a isoterma de Vieth-Sladek (Tabela 10).

- Difusão intrapartícula

A previsão da etapa limitante nas taxas de reação é um fator importante em processos de adsorção líquido-sólido. Nestes casos, o processo de adsorção do soluto geralmente acontece por uma transferência externa de massa (difusão na camada limite) ou por transferência de massa através dos poros (difusão intrapartícula); ou ainda, mediante ambos os processos (DOĞAN et al., 2009; EL-KHAIARY, 2007). No processo de adsorção de corantes em CAs, pode-se propor quatro etapas gerais (em sequência): (i) migração do corante a partir do seio da solução rumo à superfície do adsorvente; (ii) difusão do corante através da camada limite em direção à superfície do adsorvente; (iii) adsorção do corante nos grupos funcionais

presentes na superfície do adsorvente e (iv) difusão intrapartícula do corante rumo ao interior da estrutura porosa do adsorvente (DOĞAN et al., 2009).

Para muitos processos, a etapa de adsorção dos corantes nos grupos funcionais do adsorvente é geralmente rápida em comparação às etapas anteriores, sendo estas últimas - mais lentas - as que controlam as taxas de adsorção. Assim, a difusão na camada limite seria a etapa limitante em sistemas com concentrações baixas do adsorvato (no começo da adsorção); enquanto que a difusão intrapartícula controlaria a taxa de adsorção em concentrações elevadas (quando o adsorvente torna-se saturado com o adsorvato) (EL-KHAIARY, 2007).

Os adsorvatos provavelmente são transportados do seio da solução à fase sólida através de um processo de difusão intrapartícula, que muitas vezes é a etapa limitante nas reações. A possibilidade disto ser verdade foi verificada aplicando/ajustando o modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais cinéticos obtidos para os corantes AC, AT e VP-4R.

Se o ajuste linear para o modelo de difusão intrapartícula atravessa a origem, o processo de adsorção é controlado apenas por este mecanismo; de outro modo, alguns outros mecanismos também estão envolvidos (CAZETTA et al., 2011; HAMEED et al., 2008a). O primeiro estágio corresponde à adsorção instantânea (ou adsorção na superfície externa) e, o segundo estágio, corresponde à adsorção gradual, na qual a difusão intrapartícula é a taxa limitante. O declive ou coeficiente angular nesta região (segundo estágio) corresponde ao parâmetro de difusão intrapartícula $k_{di,2}$ (DOĞAN et al., 2009).

Os ajustes para o modelo de difusão intrapartícula para AC, AT e VP-4R são mostrados na Figura 23.

A linearidade mostrada nos gráficos indica que a difusão intrapartícula tem um papel importante na adsorção individual desses corantes. Os parâmetros deste modelo cinético são apresentados na Tabela 12.

Para todas as concentrações iniciais, o primeiro estágio foi concluído nos primeiros 15 minutos; então, foi alcançado o segundo estágio - controlado pela difusão intrapartícula. A adsorção aumentou rapidamente no primeiro estágio e depois diminuiu gradativamente ao atingir o estágio de equilíbrio. Este comportamento também explica a grande diferença entre $k_{di,1}$ (primeiro estágio) e $k_{di,2}$ (segundo estágio). Por outro lado, o valor médio de $k_{i,2}$, obtido a partir da Tabela 12, para AT ($k_{di,2} = 6,95$) foi maior do que os valores médios encontrados para AC ($k_{di,2} = 5,31$) e VP-4R ($k_{di,2} = 2,96$); o que indica que o tempo para o AT atingir o equilíbrio foi maior do que para os outros corantes.

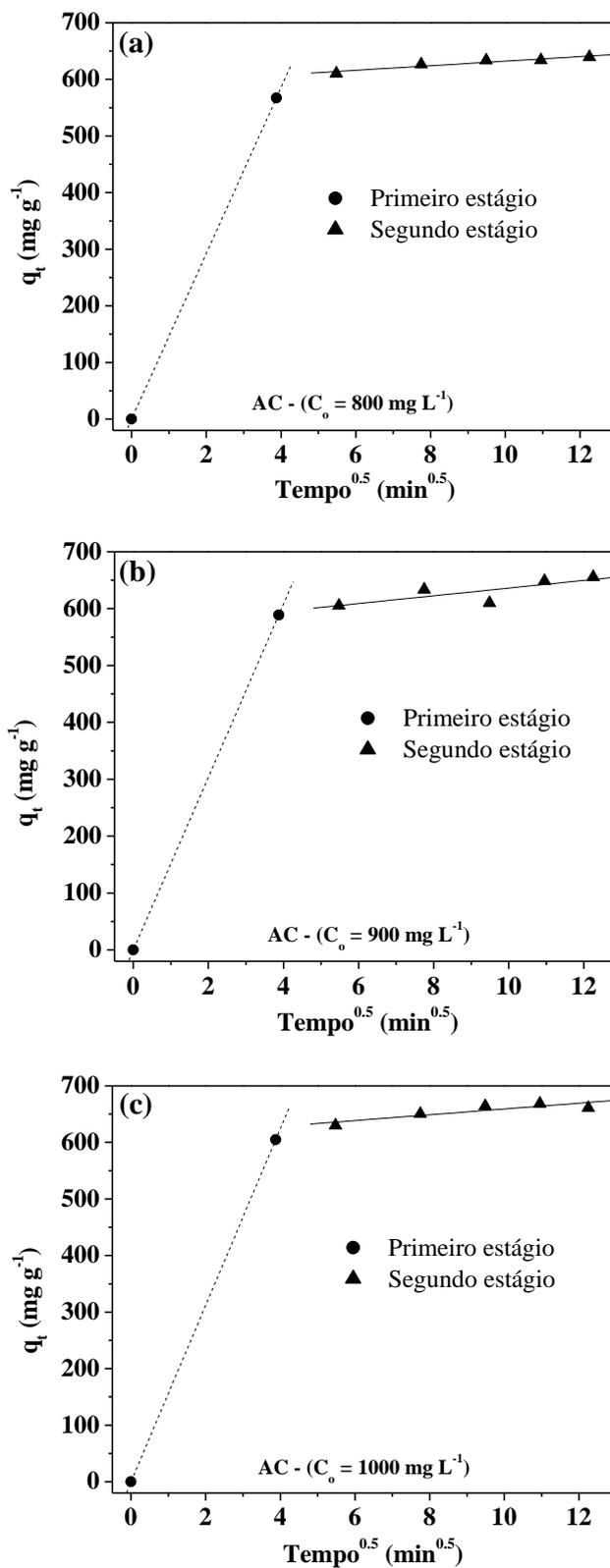


Figura 23. Ajustes para o modelo de difusão intrapartícula em concentrações iniciais iguais a 800, 900 e 1000 mg L⁻¹ para os corantes Amarelo crepúsculo, AC (a-c).

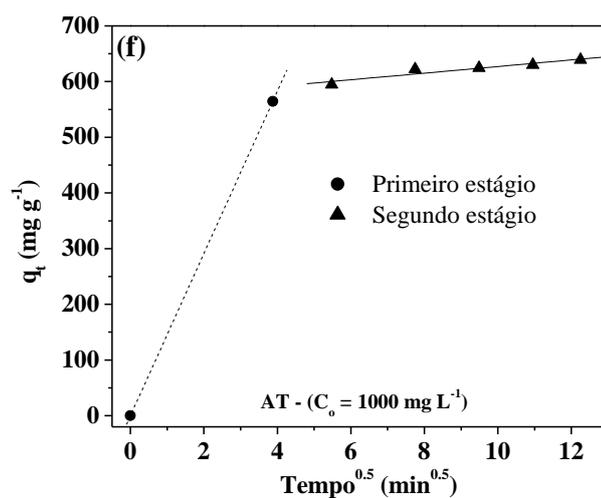
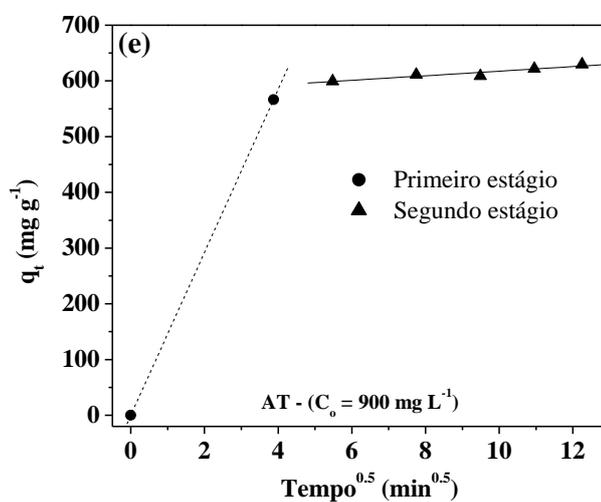
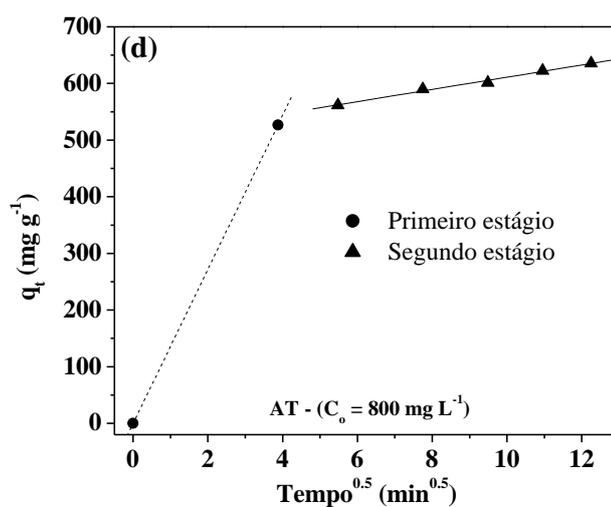


Figura 23 (cont.). Amarelo tartrazina, AT (d-f).

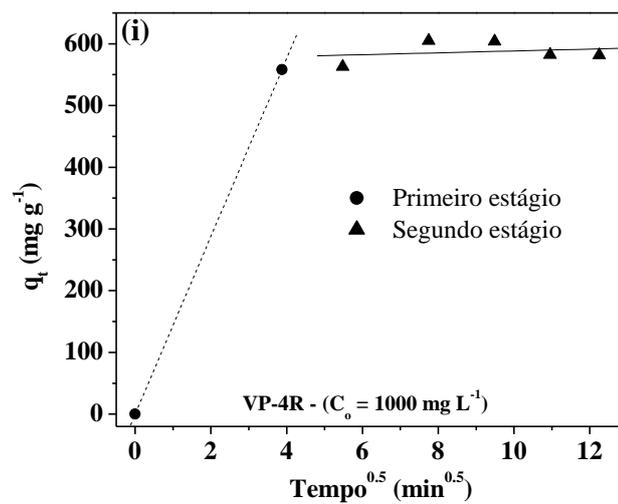
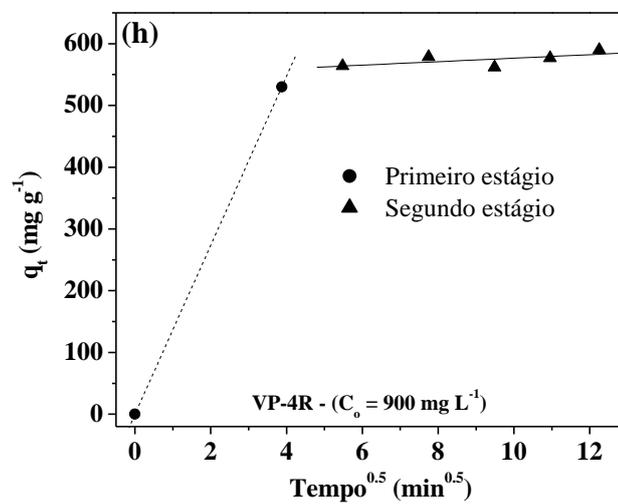
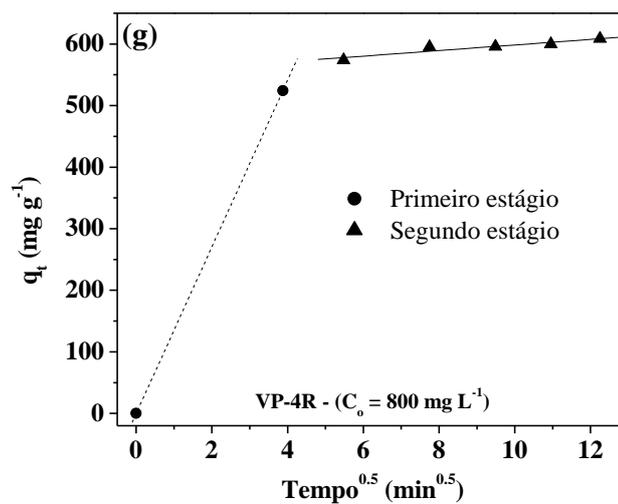


Figura 23 (cont.). Vermelho Ponceau 4R, VP-4R (g-i).

Tabela 12. Difusão intrapartícula para o Amarelo crepúsculo, AC; Amarelo tartrazina, AT e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R

	Difusão intrapartícula	
	$k_{di,1}$ (mg g ⁻¹ min ^{-0,5}) (primeiro estágio)	$k_{di,2}$ (mg g ⁻¹ min ^{-0,5}) (segundo estágio)
AC		
800 mg L ⁻¹	146,48	4,03
900 mg L ⁻¹	152,02	6,77
1000 mg L ⁻¹	156,14	5,13
AT		
800 mg L ⁻¹	136,00	10,79
900 mg L ⁻¹	146,27	4,12
1000 mg L ⁻¹	145,73	5,94
VP-4R		
800 mg L ⁻¹	135,34	4,53
900 mg L ⁻¹	136,90	2,83
1000 mg L ⁻¹	144,12	1,52

Como pode ser visto na Figura 23, no segundo estágio, nenhuma das retas atravessou a origem; o que indica que a difusão intrapartícula esteve envolvida no processo de adsorção, mas que não foi a única etapa que controlou as taxas de adsorção. Isto confirma que os processos de adsorção individuais, para os três corantes, acontecem através de multi-etapas.

Os valores dos comprimentos de AC, AT e VP-4R são iguais a 1,42, 1,68 e 1,42 nm, respectivamente; com valores de altura semelhantes (VARGAS et al., 2012b). Isto indica que a difusão intrapartícula através dos poros do CA_{op}/NaOH foi menor para o AT do que para o AC e VP-4R, devido ao impedimento estérico. No entanto, como calculado pelas isotermas e modelos cinéticos, a quantidade de remoção aumentou na seguinte ordem (crescente): VP-4R < AT < AC. A menor adsorção do VP-4R pode ter sido causada pela sua massa molar (604,46 g mol⁻¹) ou densidade eletrônica, a qual é maior do que as massas molares do AT (534,36 g mol⁻¹) e do AC (452,36 g mol⁻¹).

Além disso, as razões do diâmetro médio do poro do CA_{op}/NaOH (2,24 nm) e o comprimento das moléculas de cada corante foram 1,58, 1,33, e 1,58 para o AC, AT e VP-4R, respectivamente, indicando que o CA_{op}/NaOH pode acomodar somente uma molécula de um dos corantes no poro individual.

No entanto, devido à grande área superficial do $CA_{op}/NaOH$ ($2854 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), valores elevados de Q_m (para as isotermas) e q_e (para as cinéticas) foram obtidos para os três corantes.

6.2.3 Adsorções do Amarelo crepúsculo, Amarelo tartrazina e Vermelho Ponceau 4R (adsorções ternárias)

- Análise simultânea das misturas ternárias

A Figura 24a mostra o espectro de absorção para o AC, AT, VP-4R e a mistura ternária. Os comprimentos de onda máximo (λ_{max}) aparecem em 483 nm, 431 nm e 510 nm para o AC, AT e VP-4R, respectivamente. Os espectros individuais dos três corantes mostram λ_{max} próximos uns dos outros com uma grande sobreposição entre eles; não sendo possível determinar suas concentrações na mistura ternária. Uma forma de resolver este problema de sobreposição - e determinar os corantes simultaneamente - foi obter as derivadas de segunda ordem dos espectros, conforme mostra a Figura 24b. Os espectros das derivadas de segunda ordem mostram que o AC pode ser determinado em 552 nm na presença de AT e VP-4R; porque neste λ , os sinais derivativos destes dois últimos corantes são iguais a zero. Em 584 nm, o VP-4R pode ser determinado já que os sinais derivativos do AC e AT são iguais a zero.

No entanto, o espectro do AT não apresenta um ponto no qual os sinais derivativos do AC e VP-4R sejam iguais a zero e o AT mostre um sinal. Por este motivo, a concentração deste corante foi determinada usando a lei de aditividade das absorbâncias (KARPÍŃSKA, 2004). Um λ de 444 nm foi selecionado para a determinação do AT (Figura 24b) porque neste ponto o valor do sinal derivado do AT é maior (em módulo) que os sinais derivativos para o AC e VP-4R.

Os cálculos envolvidos levam em consideração que os valores da absorvidade molar para o AC e VP-4R são conhecidos em $\lambda = 444 \text{ nm}$ e que suas concentrações foram previamente determinadas em 552 nm e 584 nm, respectivamente. Portanto, subtraindo os sinais derivativos do AC e do VP-4R do valor do sinal derivativo total da mistura; o sinal derivativo do AT - e conseqüentemente sua concentração - pode ser determinado. De acordo com o mencionado anteriormente, a equação 19 pode ser utilizada:

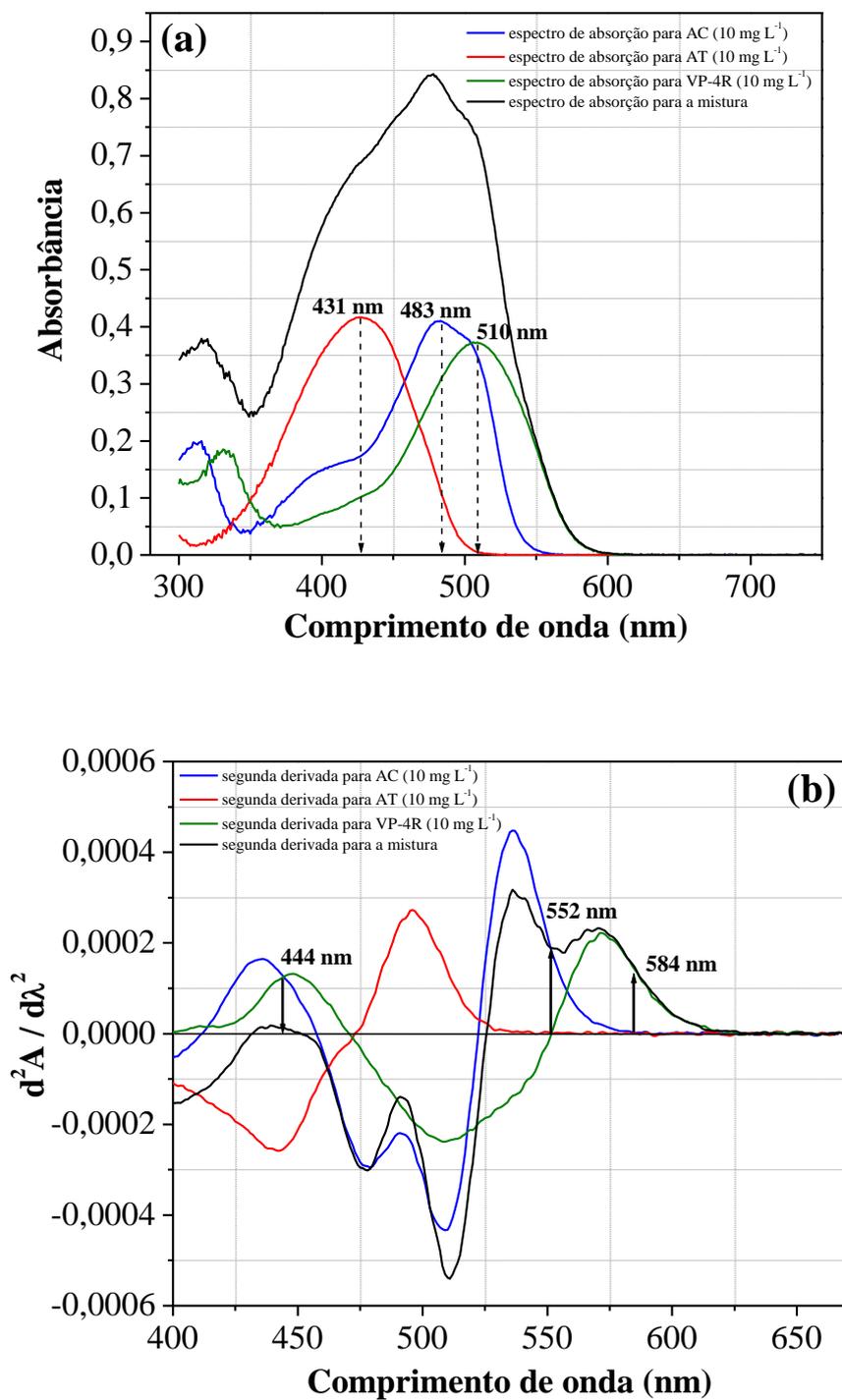


Figura 24. Espectro de absorção (a) e de sinais derivativos de segunda ordem (b) para o Amarelo crepúsculo, AC; Amarelo tartrazina, AT; Vermelho Ponceau 4R, VP-4R e a mistura ternária.

$$S_{T(444\text{ nm})} = S_{AC(444\text{ nm})} + S_{AT(444\text{ nm})} + S_{VP-4R(444\text{ nm})} \quad (19)$$

onde $S_{T(444\text{ nm})}$, $S_{AC(444\text{ nm})}$, $S_{AT(444\text{ nm})}$ e $S_{VP-4R(444\text{ nm})}$ corresponde ao sinal derivativo total da mistura, AC, AT e VP-4R, respectivamente, em 444 nm.

- Análise quimiométrica e influência dos fatores sobre as respostas

A Tabela 13 mostra os valores reais e codificados dos três fatores e os valores experimentais para as três respostas ($q_{e,AC}$, $q_{e,AT}$ e $q_{e,VP-4R}$). O planejamento composto central rodável (PCCR) consiste em 8 pontos fatoriais ou pontos cúbicos, 6 pontos axiais ou pontos estrela (dois pontos axiais, em cada eixo das variáveis, distantes 1,68 do centro do planejamento) e 6 replicatas no ponto central, totalizando 20 experimentos (Tabela 13).

As quatro replicatas no ponto central foram usadas para determinar o erro puro e a variância. Por razões estatísticas, os experimentos foram realizados em uma ordem aleatória para evitar erros sistemáticos. Os sinais de -1, +1 e 0 na Tabela 13, correspondem ao valor inferior dos pontos fatoriais, superior dos pontos fatoriais e pontos centrais, respectivamente, para cada variável. Os sinais de -1,68 e +1,68, correspondem aos três eixos cartesianos (x, y e z) dos pontos estrela para cada variável.

A Tabela 14 apresenta a análise de variância de todos os efeitos lineares, quadráticos e de interação dos três fatores no planejamento em relação a $q_{e,AC}$, $q_{e,AT}$ e $q_{e,VP-4R}$. Os efeitos x_3 e $(x_3)^2$ foram significativos para $q_{e,AC}$; enquanto os efeitos x_1 , x_2 , $(x_1)^2$, $(x_2)^2$, x_1x_2 , x_1x_3 e x_2x_3 não foram significativos. Para $q_{e,AT}$, os efeitos x_1 e $(x_1)^2$ foram significativos; enquanto que os efeitos x_2 , x_3 , $(x_2)^2$, $(x_3)^2$, x_1x_2 , x_1x_3 e x_2x_3 não foram significativos. Por outro lado, os efeitos x_2 , x_3 , $(x_1)^2$ e $(x_3)^2$ foram significativos para $q_{e,VP-4R}$; e os efeitos x_1 , $(x_2)^2$, x_1x_2 , x_1x_3 e x_2x_3 não foram significativos.

Um modelo de regressão quadrático foi obtido para cada uma das respostas. Os valores codificados para as equações quadráticas, depois de excluir os termos insignificantes, são mostrados nas equações 20, 21 e 22:

$$q_{e,AC} = 278,56 + 50,01x_3 - 10,9(x_3)^2 \quad (20)$$

$$q_{e,AT} = 45,78 - 19,75x_1 + 21,41(x_1)^2 \quad (21)$$

Tabela 13. Planejamento quimiométrico com três fatores e cinco níveis

Ordem	X ₁ ^a (x ₁) ^b	X ₂ ^a (x ₂) ^b	X ₃ ^a (x ₃) ^b	q _{e,AC} (mg g ⁻¹)	q _{e,AT} (mg g ⁻¹)	q _{e,VP-4R} (mg g ⁻¹)
15	4 (-1)	40 (-1)	250 (-1)	215,932	49,205	139,886
12	9 (+1)	40 (-1)	250 (-1)	213,224	39,185	135,512
17	4 (-1)	80 (+1)	250 (-1)	217,564	42,217	150,455
1	9 (+1)	80 (+1)	250 (-1)	216,564	40,896	144,635
19	4 (-1)	40 (-1)	450 (+1)	315,672	42,048	151,359
7	9 (+1)	40 (-1)	450 (+1)	314,592	44,531	141,962
5	4 (-1)	80 (+1)	450 (+1)	319,695	42,041	149,283
14	9 (+1)	80 (+1)	450 (+1)	325,315	46,069	159,207
18	2,3 (-1,68)	60 (0)	350 (0)	254,493	199,584	164,438
13	10,7 (+1,68)	60 (0)	350 (0)	283,625	42,074	179,088
6	6,5 (0)	26 (-1,68)	350 (0)	264,816	35,419	132,075
4	6,5 (0)	94 (+1,68)	350 (0)	284,903	40,679	152,297
16	6,5 (0)	60 (0)	182 (-1,68)	163,909	52,033	125,789
11	6,5 (0)	60 (0)	518 (+1,68)	325,08	35,503	136,72
10	6,5 (0)	60 (0)	350 (0)	278,292	44,104	152,187
2	6,5 (0)	60 (0)	350 (0)	275,999	42,574	148,913
3	6,5 (0)	60 (0)	350 (0)	279,253	44,921	145,951
9	6,5 (0)	60 (0)	350 (0)	280,353	41,218	143,406
20	6,5 (0)	60 (0)	350 (0)	279,88	47,568	157,262
8	6,5 (0)	60 (0)	350 (0)	278,627	49,342	155,902

^a Valores reais, ^b Valores codificados, X₁ = pH, X₂ = tempo de adsorção (min), X₃ = concentração inicial (mg L⁻¹), q_{e,AC} = quantidade adsorvida do AC, q_{e,AT} = quantidade adsorvida do AT e q_{e,VP-4R} = quantidade adsorvida do VP-4R.

$$q_{e,VP-4R} = 150,66 + 5,04x_2 + 3,64x_3 + 7,12(x_1)^2 - 7,21(x_3)^2 \quad (22)$$

Valores positivos nessas equações indicam que os termos aumentam a resposta e valores negativos diminuem a resposta.

A Figura 25 mostra os gráficos de superfície de resposta em três dimensões para cada uma das respostas, como uma função de dois fatores mantendo um terceiro no seu nível central. De acordo com a Figura 25a, o aumento nos valores da concentração inicial aumenta os valores de q_{e,AC}, indicando que o efeito linear x₃ foi o fator mais importante para a adsorção do AC.

Tabela 14. Análise de variância (ANOVA) para todos os fatores e respostas do planejamento

Parâmetro	Soma dos quadrados			Média quadrática			Razão-F			Valor-p		
	q _{e,AC}	q _{e,AT}	q _{e,VP-4R}	q _{e,AC}	q _{e,AT}	q _{e,VP-4R}	q _{e,AC}	q _{e,AT}	q _{e,VP-4R}	q _{e,AC}	q _{e,AT}	q _{e,VP-4R}
x ₁	181,79	5327,28	16,41	181,79	5327,28	16,41	4,16	5,70	0,50	0,0687	0,0381	0,4954
x ₂	209,58	1,90	347,31	209,58	1,90	347,31	4,80	2,04 x 10 ⁻³	10,59	0,0533	0,9649	0,0086
x ₃	34162,49	44,36	180,92	34162,49	44,36	180,92	781,94	0,047	5,52	< 0,0001	0,8319	0,0407
(x ₁) ²	73,86	6608,39	729,73	73,86	6608,39	729,73	1,69	7,07	22,26	0,2227	0,0239	0,0008
(x ₂) ²	0,65	888,79	160,88	0,65	888,79	160,88	0,015	0,95	4,91	0,9050	0,3523	0,0511
(x ₃) ²	1727,55	490,03	748,33	1727,55	490,03	748,33	39,54	0,52	22,83	< 0,0001	0,4855	0,0007
x ₁ x ₂	8,84	13,12	39,94	8,84	13,12	39,94	0,20	0,014	1,22	0,6625	0,9080	0,2955
x ₁ x ₃	8,50	39,84	14,37	8,50	39,84	14,37	0,19	0,043	0,44	0,6685	0,8405	0,5229
x ₂ x ₃	11,94	5,79	2,56	11,94	5,79	2,56	0,27	6,20 x 10 ⁻³	0,078	0,6125	0,9388	0,7857

q_{e,AC} = quantidade adsorvida de AC, q_{e,AT} = quantidade adsorvida de AT, q_{e,VP-4R} = quantidade adsorvida de VP-4R, graus de liberdade = 1 (para todos os parâmetros: x₁, x₂, x₃, x₁², x₂², x₃², x₁x₂, x₁x₃, x₂x₃)

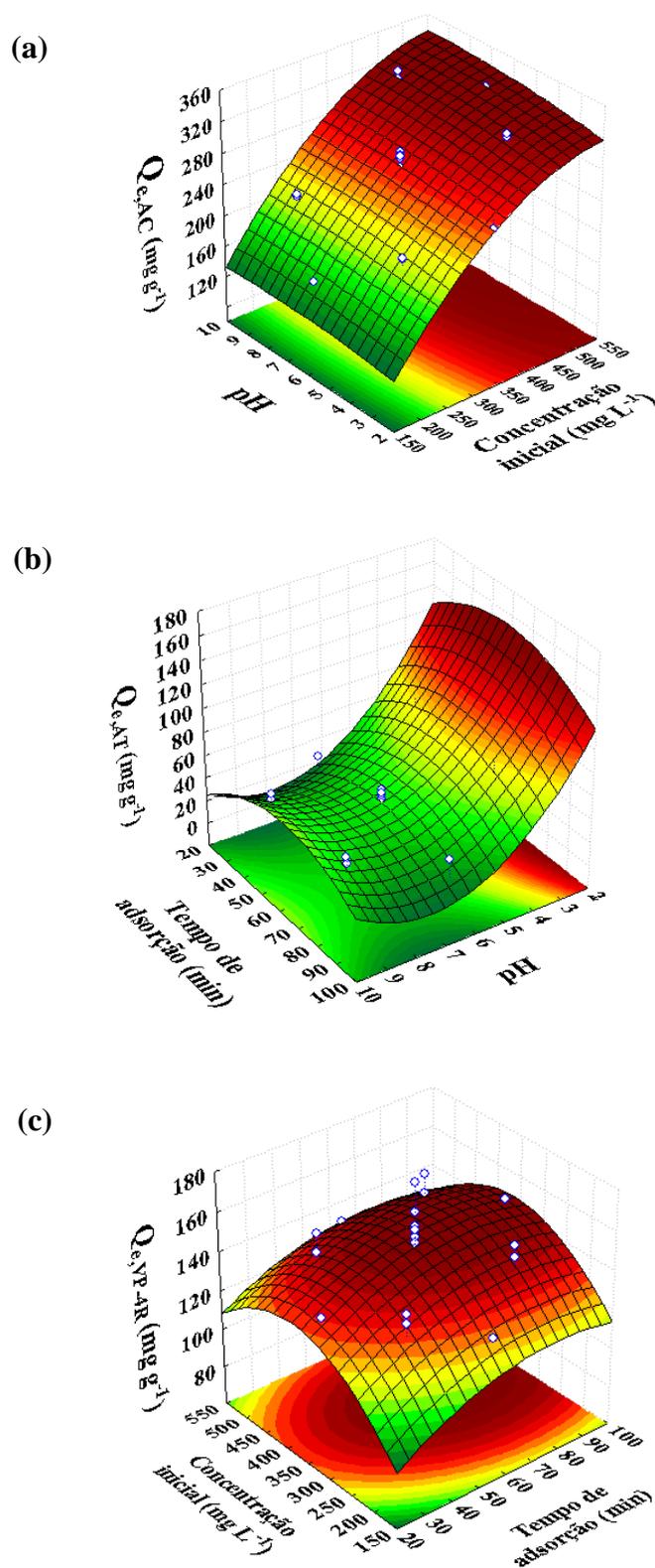


Figura 25. Gráficos de superfície de resposta para a adsorção do Amarelo crepúsculo, AC (a); Amarelo tartrazina, AT (b) e Vermelho Ponceau 4R, VP-4R (c) na mistura ternária.

Para AT (Figura 25b), a resposta ($q_{e,AT}$) aumenta quando o pH diminui, o que significa que o efeito linear x_1 foi o fator mais importante. Para VP-4R, os efeitos lineares x_2 e x_3 foram importantes porque, como mostra a Figura 25c, o aumento do tempo de adsorção e da concentração inicial causou um aumento nos valores de $q_{e,VP-4R}$. O decréscimo de $q_{e,VP-4R}$ em valores elevados de x_3 pode ser atribuído à saturação do VP-4R (Figura 25c). Os valores da razão-F e valor-p, mostrados na Tabela 14, também confirmam o comportamento destes efeitos (para serem significantes, os efeitos devem ter uma razão-F $> F = 0,05_{(1,10)} = 4,96$ e um valor-p $< 0,05$). Os termos de interação não mostraram nenhuma influência sobre as respostas, e os termos quadráticos não foram considerados porque eles indicam comportamentos que ocorrem fora das faixas dos valores estudados.

- Análise de variância (ANOVA) dos modelos

A Tabela 15 mostra a análise de variância (ANOVA) dos modelos quadráticos ajustados às respostas $q_{e,AC}$, $q_{e,AT}$ e $q_{e,VP-4R}$. Para o modelo ser significativo e ter um bom ajuste, o valor da razão-F para a regressão deve ser maior que $F = 0,05_{(9;10)} = 3,02$ e, para a falta de ajuste, menor que $F = 0,05_{(5;5)} = 5,05$. Além disso, o valor-p para a regressão deve ser menor que 0,05; e o valor-p para a falta de ajuste, maior que 0,05.

Dessa forma, pela análise dos valores da razão-F, o modelo de regressão para $q_{e,AC}$ foi significativo; no entanto, este mostrou falta de ajuste. Para $q_{e,AT}$, o modelo de regressão não foi significativo e mostra, conseqüentemente, falta de ajuste. Por outro lado, $q_{e,VP-4R}$ mostra um modelo de regressão significativo e sem falta de ajuste. Os valores-p, mostrados na Tabela 15, também confirmam as características mencionadas anteriormente.

É importante destacar que o planejamento quimiométrico foi realizado com o objetivo de conhecer como os diversos fatores - pH, tempo de adsorção e concentração inicial - influenciavam no processo de adsorção ternário dos corantes AC, AT e VP-4R; não sendo necessárias as etapas de otimização do planejamento para esta finalidade. Assim, mesmo que alguns dos modelos mostrem falta de ajuste ou não sejam significativos (como no caso do $q_{e,AT}$), várias informações podem ser obtidas a partir dos resultados.

O coeficiente de determinação (R^2) para os modelos indica que eles explicam 98,81, 60,36 e 88,01% das variações em torno da média para $q_{e,AC}$, $q_{e,AT}$ e $q_{e,VP-4R}$, respectivamente. Para os resíduos, restam 1,19, 39,64 e 11,99% para $q_{e,AC}$, $q_{e,AT}$ e $q_{e,VP-4R}$, respectivamente.

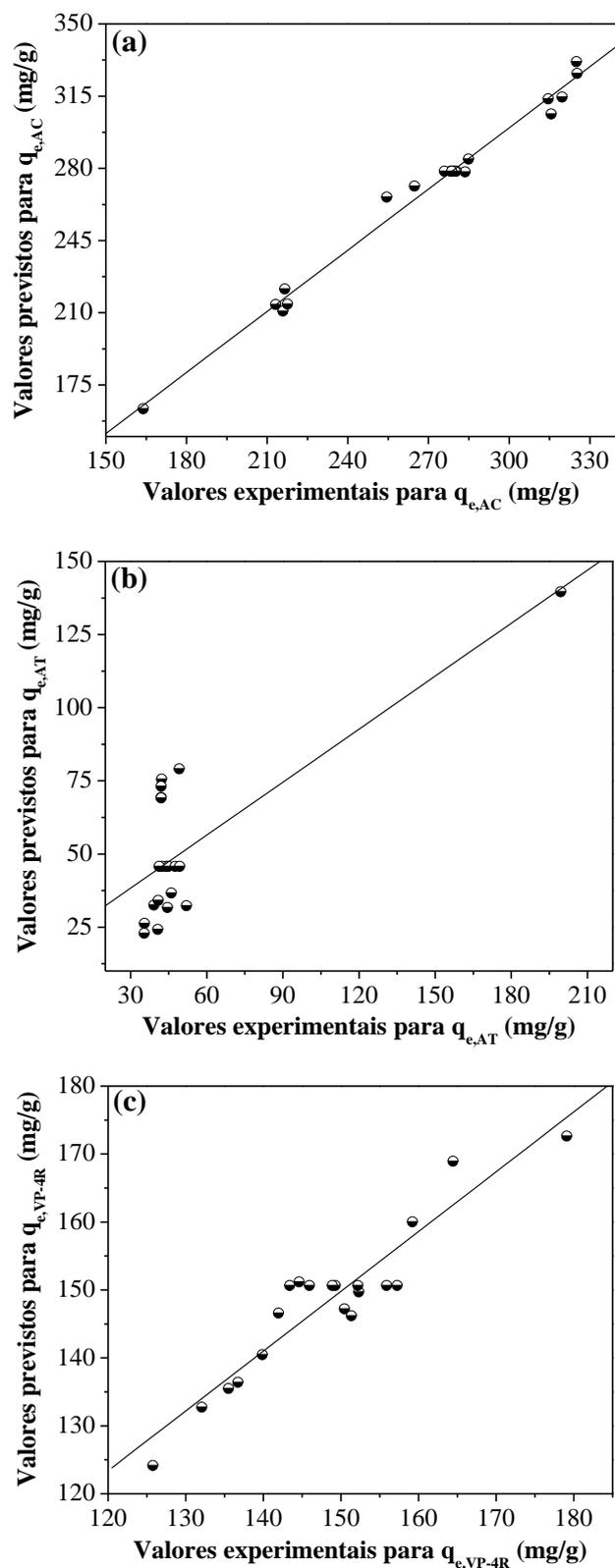


Figura 26. Relação entre os valores previstos pelos modelos e os valores experimentais para as respostas $q_{e,AC}$ (a), $q_{e,AT}$ (b) e $q_{e,VP-4R}$ (c).

Tabela 15. Análises de variância (ANOVA) dos modelos quadráticos

	Soma Quadrática	G.L.	Média quadrática	Razão-F	Valor-p	R ²
q_{e,AC}						
Modelo	36344,95	9	4038,33	92,43	< 0,0001	0,9881
Resíduos	436,90	10	43,69			
Falta de ajuste	425,00	5	85,00	35,74	0,0006	
Erro Puro	11,89	5	2,38			
Total	36781,84	19				
q_{e,AT}						
Modelo	14220,83	9	1580,09	1,69	0,2122	0,6036
Resíduos	9340,83	10	934,08			
Falta de ajuste	9294,39	5	1858,88	200,17	< 0,0001	
Erro Puro	46,43	5	9,29			
Total	23561,65	19				
q_{e,VP-4R}						
Modelo	2405,51	9	267,28	8,15	0,0015	0,8801
Resíduos	327,81	10	32,78			
Falta de ajuste	176,59	5	35,32	1,17	0,4345	
Erro Puro	151,22	5	30,24			
Total	2733,32	19				

q_{e,AC} = quantidade adsorvida do AC, q_{e,AT} = quantidade adsorvida do AT, q_{e,VP-4R} = quantidade adsorvida do VP-4R, GL = graus de liberdade, R² = coeficiente de determinação

A Figura 26 a-c mostra a relação entre os valores previstos pelos modelos e os valores experimentais para as três respostas. As Figuras 26 a e c mostram boa concordância entre os valores para as respostas q_{e,AC} e q_{e,VP-4R}, respectivamente. A Figura 26b mostra pouca variação nos valores para a resposta q_{e,AT} dentro do domínio experimental; o que levou, conseqüentemente, à não significância do modelo. Além disso, também é observado um ponto isolado na Figura 26b que corresponde à condição mais ácida e de maior resposta; o que indica que a adsorção do AT é bastante favorecida nesta condição em relação aos outros corantes na mistura.

- Comportamento da mistura ternária no processo de adsorção

O estudo da influência dos efeitos individuais (Tabela 14) e a análise de variância para cada modelo (Tabela 15) permitiu entender o comportamento de adsorção de cada corante dentro da mistura ternária.

Devido à competição e interferência, cada corante adsorve em condições específicas e favoráveis. Para o AC, somente a concentração inicial influencia no processo de adsorção, enquanto o processo foi independente do pH e do tempo de adsorção. De acordo com Vargas e outros (2012b), o comprimento da molécula do AC (1,42 nm) é igual ao da molécula do VP-4R, e menor do que o da molécula do AT (1,68 nm) (VARGAS et al., 2012b). Adicionalmente, esta (molécula do AC) tem a menor massa molar ($452,36 \text{ g mol}^{-1}$) entre os três corantes; e seus modelos cinéticos, quando adsorvido individualmente (Seção 6.2.2.), mostraram que o equilíbrio é alcançado rapidamente.

Portanto, tanto a facilidade do AC em penetrar nos poros do $\text{CA}_{\text{op}}/\text{NaOH}$ como sua rápida adsorção são responsáveis pelo fato de que este corante seja o mais adsorvido no sistema ternário; mostrando valores de $q_{\text{e,AC}}$ variando entre 163,909 e 325,315 mg g^{-1} (Tabela 13). O modelo de regressão para o AC (Tabela 15) mostrou falta de ajuste, o que indica que os níveis dos fatores estudados podem ser modificados para obter um melhor ajuste.

Para a adsorção do AT, somente o pH apresentou significância. Isto foi confirmado no experimento com pH igual a 2,3 (Tabela 13), que apresentou o maior valor de $q_{\text{e,AT}}$ (199,584 mg g^{-1}). Se este último experimento fosse excluído do planejamento, os valores de $q_{\text{e,AT}}$ variariam somente entre 35,419 e 52,033 mg g^{-1} (Tabela 13 e Figura 26b). O pequeno intervalo desses valores justifica a não significância - e conseqüente falta de ajuste - deste modelo de regressão (Tabela 15), já que houve pouca variabilidade nos resultados de $q_{\text{e,AT}}$.

Por outro lado, o modelo de regressão para VP-4R foi significativo e sem falta de ajuste (Tabela 15). O tempo de adsorção e a concentração inicial foram os fatores mais importantes no processo de adsorção do VP-4R no $\text{CA}_{\text{op}}/\text{NaOH}$. Os valores de $q_{\text{e,VP-4R}}$ variaram entre 132,075 e 179,088 mg g^{-1} (Tabela 13).

Baseado no comportamento dos fatores estudados (pH, tempo de adsorção e concentração inicial do corante), estrutura dimensional (VARGAS et al., 2012b), massa molar (Seção 2.6.5) e quantidade adsorvida (q_{e}); uma sequência de adsorção dos corantes no $\text{CA}_{\text{op}}/\text{NaOH}$ pode ser proposta. O primeiro corante a penetrar nos poros do $\text{CA}_{\text{op}}/\text{NaOH}$ foi provavelmente o AC, visto que este tem a menor massa molar e uma estrutura que facilita sua adsorção. Apesar da competição de outros corantes pelos sítios de adsorção, o AC foi adsorvido preferencialmente e por este motivo apresentou valores maiores de q_{e} do que o AT e VP-4R.

Ao mesmo tempo em que a adsorção do AC acontecia, provavelmente uma pequena quantidade do VP-4R foi adsorvida no CA_{op}/NaOH, já que este corante também mostrou valores elevados de q_e. Depois que o AC atingiu o equilíbrio, a adsorção do VP-4R deve ter aumentado gradativamente. É importante destacar que o AC e o VP-4R foram influenciados pela concentração inicial, enquanto que o VP-4R também foi influenciado pelo tempo de adsorção. Isto indica que o VP-4R precisou de um tempo maior para atingir o equilíbrio, sendo provavelmente o segundo corante a penetrar nos poros do CA_{op}/NaOH. Além disso, a massa molar do VP-4R (604,46 g mol⁻¹) é maior que a do AC (452,36 g mol⁻¹); o que suporta esta hipótese (Seção 2.6.5).

Neste ponto é importante destacar que embora o termo adsorção seja preferencialmente utilizado pela maioria dos pesquisadores, o termo sorção seria mais adequado para o processo envolvendo os corantes AC e VP-4R. Isto devido a que o termo sorção indica que tanto o fenômeno de adsorção quanto o de absorção acontecem no meio aquoso.

Por outro lado, um comportamento diferente foi observado para o AT. Este corante foi pouco adsorvido em comparação aos outros corantes. Os dados indicam que este corante provavelmente não penetrou nos poros do CA_{op}/NaOH, já que sua adsorção poderia acontecer somente devido às interações químicas com os grupos funcionais presentes na superfície do CA_{op}/NaOH, tais como grupos carboxílicos e fenólicos (Tabela 6). Obviamente, esses grupos participam na adsorção dos três corantes; no entanto, para o AT, estas interações parecem desempenhar um papel mais importante.

Diferente do AC e VP-4R, a adsorção do AT é influenciada pelo pH da solução. Além disso, o estudo das adsorções individuais (Seção 6.2.2) mostrou que os três corantes adsorvem no CA_{op}/NaOH preferencialmente em soluções ácidas. Assim, tanto interações eletrostáticas como não eletrostáticas ajudam o AT a permanecer adsorvido sobre a superfície externa do CA_{op}/NaOH, sem necessidade de penetrar nos poros. O fato de que a molécula do AT tenha o maior impedimento estérico em relação aos outros corantes também suporta esta hipótese (VARGAS et al., 2012b). Assim, após o AC e o VP-4R atingirem o equilíbrio, uma pequena quantidade de AT provavelmente também alcança o equilíbrio de adsorção na superfície do CA_{op}/NaOH, principalmente em solução ácida.

A Figura 27 permite visualizar o comportamento de adsorção dos três corantes sobre o CA_{op}/NaOH. De acordo com esta figura, os corantes AC (mostrado em vermelho) e VP-4R (mostrado em azul) entram nos poros, enquanto que o AT (mostrado em preto) somente per-

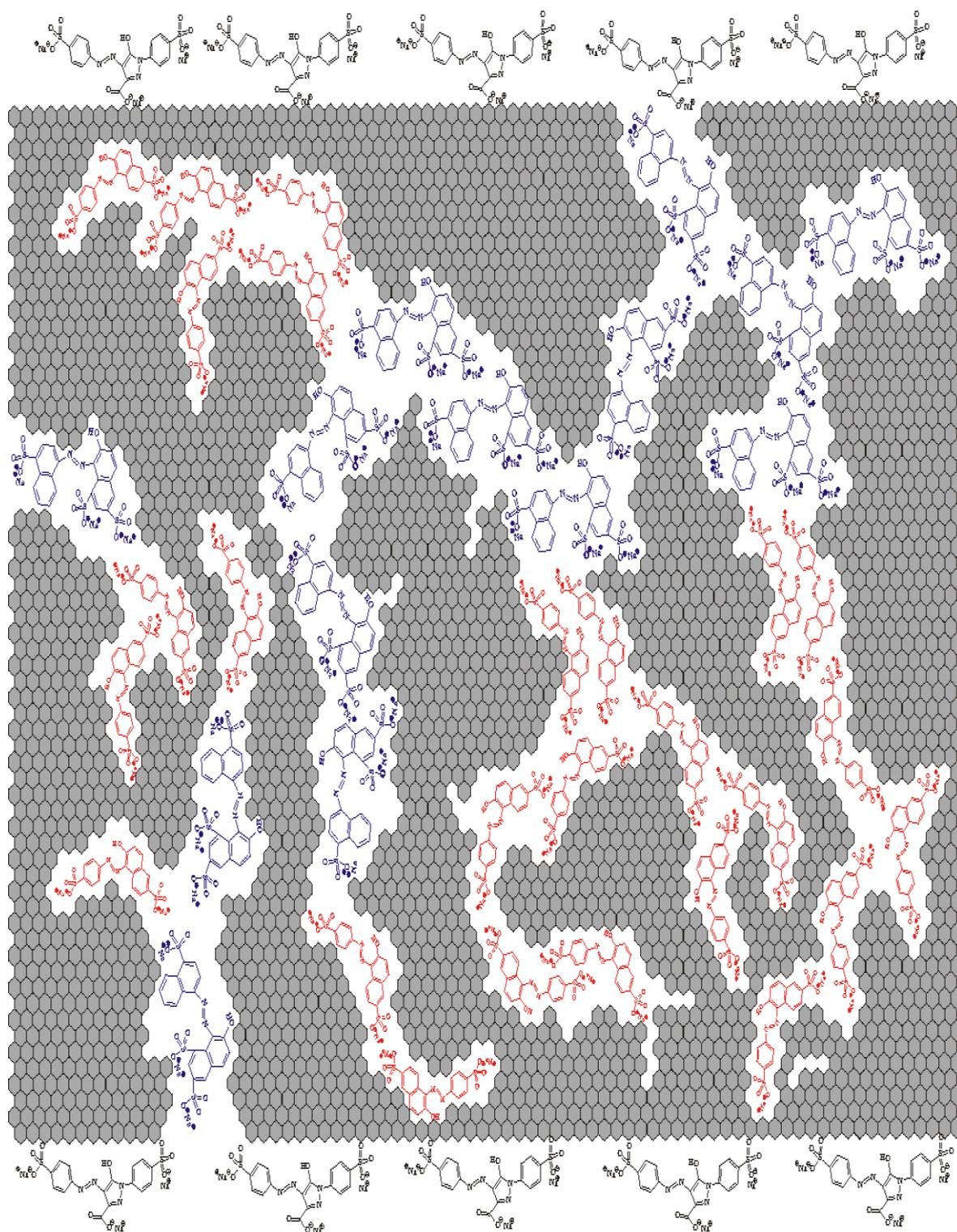


Figura 27. Comportamento do Amarelo crepúsculo (em vermelho), Amarelo tartrazina (em preto) e Vermelho Ponceau 4R (em azul) durante a adsorção ternária.

manece adsorvido na superfície externa do adsorvente. Observa-se também, na Figura 27, uma maior quantidade de moléculas do AC adsorvidas em relação às moléculas de AT e VP-4R. As moléculas do AC conseguem penetrar até as regiões mais internas dos poros no CA_{op}/NaOH.

Finalmente, a melhor condição de adsorção para os três corantes foi escolhida de acordo com os resultados da Tabela 13. Assim, os valores experimentais de pH, tempo de adsorção e concentração inicial iguais a 2,3, 60 min e 350 mg L⁻¹, respectivamente, foram as melhores condições; mostrando valores de q_{e,AC}, q_{e,AT} e q_{e,VP-4R} iguais a 254,493, 199,584 e 164,438 mg g⁻¹ (respectivamente). Além disso, os valores de q_e para a solução ternária foram maiores ou próximos daqueles obtidos em alguns estudos nos quais estes corantes foram adsorvidos individualmente (DOTTO; PINTO, 2011; SHOKOOHI et al., 2010); indicando que mesmo na presença dos três corantes em solução, o CA_{op}/NaOH possui uma alta capacidade de adsorção.

6.3 Adsorção de efluentes industriais

Os resultados para o efluente bruto (EB) e o efluente tratado pela lavanderia (ET) são apresentados nas Figuras 28-31, onde os resultados dos parâmetros estudados correspondentes à cor aparente, turbidez, DQO, condutividade e pH foram comparados em relação: (i) aos valores iniciais do EB e ET; (ii) aos três CAs utilizados como adsorventes e (iii) à influência da membrana porosa de 0,45 µm (*Millipore ISO9001*) utilizada no processo de filtração/remoção dos CAs. As abreviações utilizadas nos gráficos, em toda esta seção, são as seguintes: (i) efluente bruto inicial sem tratamento (EB); (ii) efluentes EB tratados com os CAs produzidos a partir da ativação química com ZnCl₂ (EB-CA/ZnCl₂); (iii) efluentes EB tratados com os CAs produzidos a partir da ativação física com CO₂ (EB-CA/CO₂) e (iv) efluentes EB tratados com os CAs produzidos a partir da ativação química com NaOH (EB-CA_{op}/NaOH). A mesma nomenclatura foi utilizada para as amostras correspondentes aos efluentes tratados pela lavanderia (ET).

Após o processo de adsorção dos efluentes é necessário realizar o processo de filtração dos CAs, com membranas porosas de 0,45 µm (*Millipore ISO9001*), para evitar erros nas análises subsequentes devido à interferência das pequenas partículas remanescentes. Junto com as partículas dos CAs, a membrana também tem a capacidade de reter sólidos presentes nos efluentes (sólidos não filtráveis ou em suspensão), assim como materiais particulados de

distinta natureza. Dessa forma, a passagem dos efluentes pela membrana porosa de filtração faz com que os parâmetros da cor aparente, turbidez e DQO diminuam nas amostras; enquanto que os parâmetros de condutividade e o pH não apresentam variações importantes após esse processo de filtração.

Por esses motivos, a influência da membrana de filtração foi levada em consideração nos resultados para os três parâmetros mencionados anteriormente (cor aparente, turbidez e DQO). Esta discriminação dos dados foi possível já que também foram analisadas amostras dos efluentes que somente passaram pela membrana de filtração, sem nenhum processo de adsorção ou interação com os CAs. É importante destacar que o papel desempenhado pelas membranas de filtração em estudos de adsorção envolvendo os CAs em escala laboratorial é semelhante a diversos métodos de remoção de pequenas partículas utilizados em qualquer tratamento de efluentes industriais.

A Figura 28 a e b mostra os resultados para a cor aparente sem e com a influência das membranas, respectivamente.

Para a cor aparente dos EB sem e com a influência da membrana, os resultados mostram que os valores remanescentes encontrados diminuem na sequência EB-CA/ZnCl₂ > EB-CA/CO₂ > EB-CA_{op}/NaOH. Em termos de percentagem de remoção para a cor aparente dos EB sem a influência da membrana foram encontrados valores de 6,81, 13,90 e 36,64% para os adsorventes CA/ZnCl₂, CA/CO₂ e CA_{op}/NaOH, respectivamente. Para a cor aparente dos EB com a influência da membrana, os valores de percentagem de remoção para o CA/ZnCl₂, CA/CO₂ e CA_{op}/NaOH aumentaram para 62,89, 69,98 e 92,71%, respectivamente.

Para a cor aparente dos ET sem a influência da membrana, as percentagens de remoção foram 38,94, 28,13 e 40,19% para o CA/ZnCl₂, CA/CO₂ e CA_{op}/NaOH, respectivamente; enquanto que - na mesma sequência - com a influência da membrana, foram encontrados valores iguais a 88,11, 77,30 e 89,36%.

A Figura 29 a e b mostra os resultados para a turbidez sem e com a influência das membranas, respectivamente. Para a turbidez dos EB sem e com a influência da membrana, os resultados mostraram que os valores remanescentes encontrados diminuem na sequência EB-CA/ZnCl₂ > EB-CA/CO₂ > EB-CA_{op}/NaOH. Em termos de percentagem de remoção, para a turbidez dos EB sem a influência da membrana foram encontrados valores de 4,43, 11,23 e 19,63% para os adsorventes CA/ZnCl₂, CA/CO₂ e CA_{op}/NaOH, respectivamente. Para a turbidez dos EB com a influência da membrana, os valores de percentagem de remoção para o CA/ZnCl₂, CA/CO₂ e CA_{op}/NaOH aumentaram para 83,21, 90,01 e 98,41%, respectivamente.

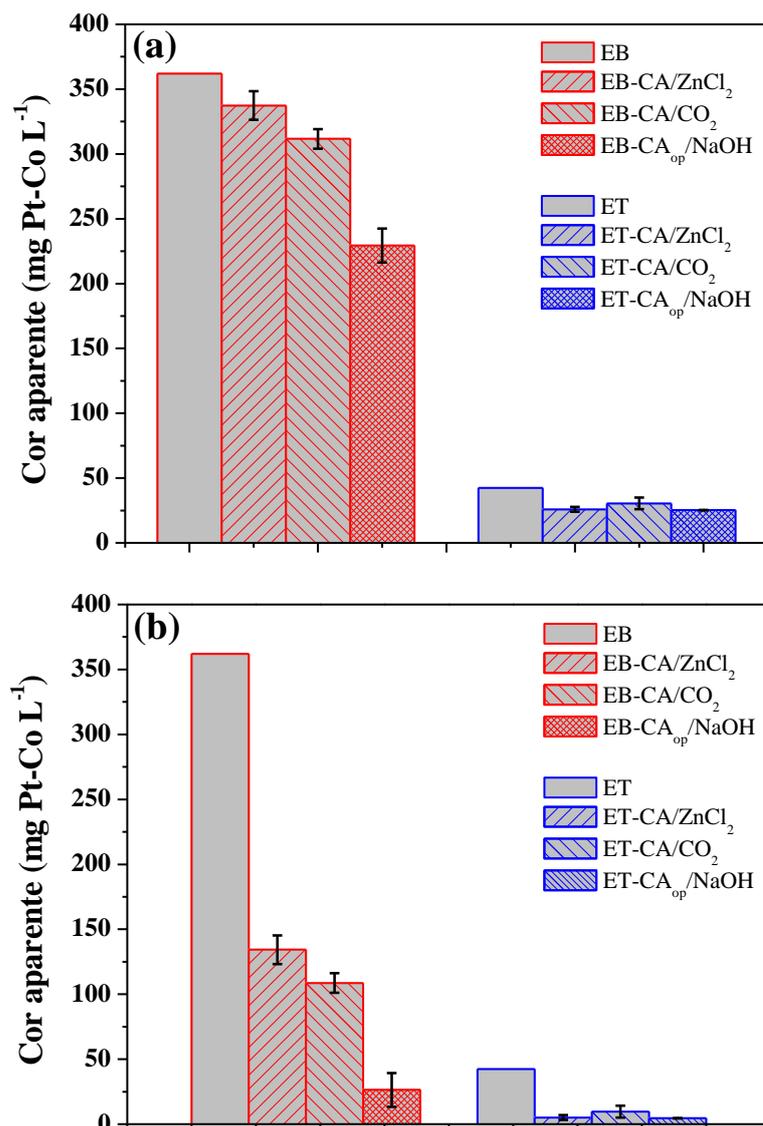


Figura 28. Valores de cor aparente sem (a) e com (b) a influência da membrana de filtração para os dois efluentes e os três carvões ativados.

Para a turbidez dos ET sem a influência da membrana, as percentagens de remoção foram 1,46, 0,31 e 0,94% para o CA/ZnCl₂, CA/CO₂ e CA_{op}/NaOH, respectivamente; enquanto que - na mesma sequência - com a influência da membrana, foram encontrados valores iguais a 96,11, 94,33 e 95,59%.

A Figura 30 a e b mostra os resultados para a DQO sem e com a influência das membranas, respectivamente. Para a DQO dos EB sem e com a influência da membrana, os valores remanescentes encontrados diminuem na sequência EB-CA/ZnCl₂ > EB-CA/CO₂ > EB-CA_{op}/NaOH.

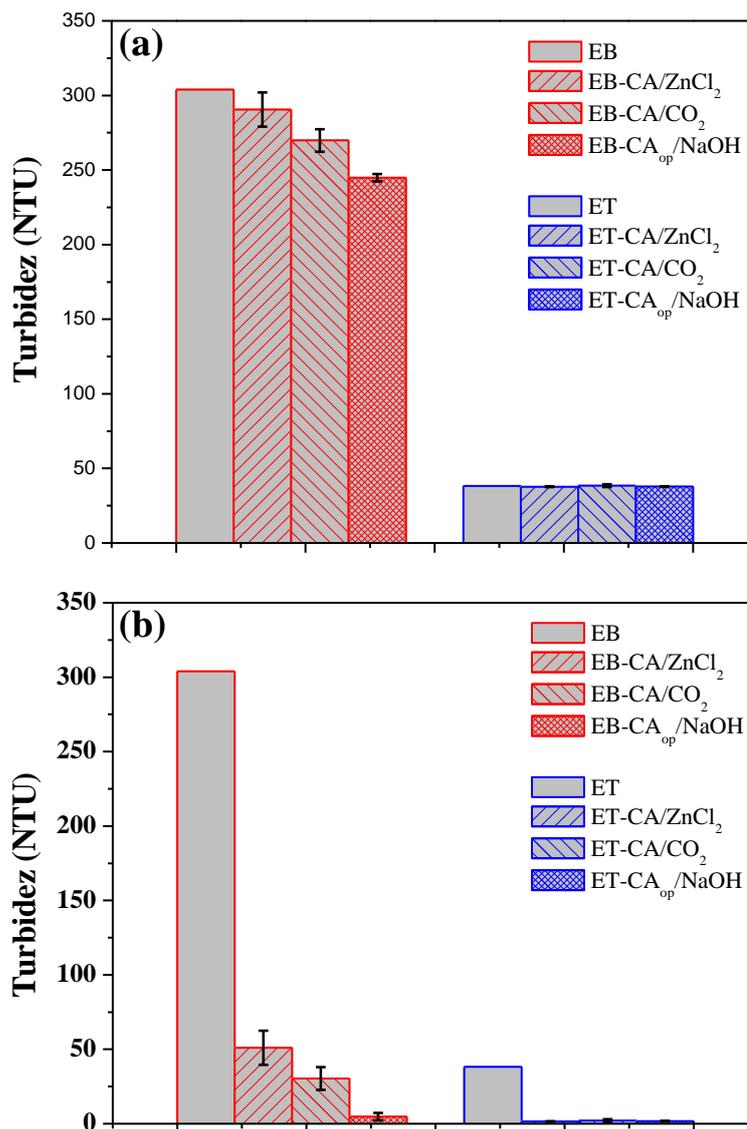


Figura 29. Valores de turbidez sem (a) e com (b) a influência da membrana de filtração para os dois efluentes e os três carvões ativados.

Em termos de porcentagem de remoção sem a influência da membrana, para o EB, valores de 10,29, 14,58 e 32,42% foram encontrados para os adsorventes CA/ZnCl₂, CA/CO₂ e CA_{op}/NaOH, respectivamente; e valores - na mesma sequência - de 68,10, 72,39 e 90,22% foram encontrados com a influência da membrana.

Para a DQO dos ET sem a influência da membrana, as porcentagens de remoção foram 24,87, 19,05 e 25,92% para o CA/ZnCl₂, CA/CO₂ e CA_{op}/NaOH, respectivamente; e iguais a 80,43, 74,60 e 81,48% - na mesma sequência - com a influência da membrana.

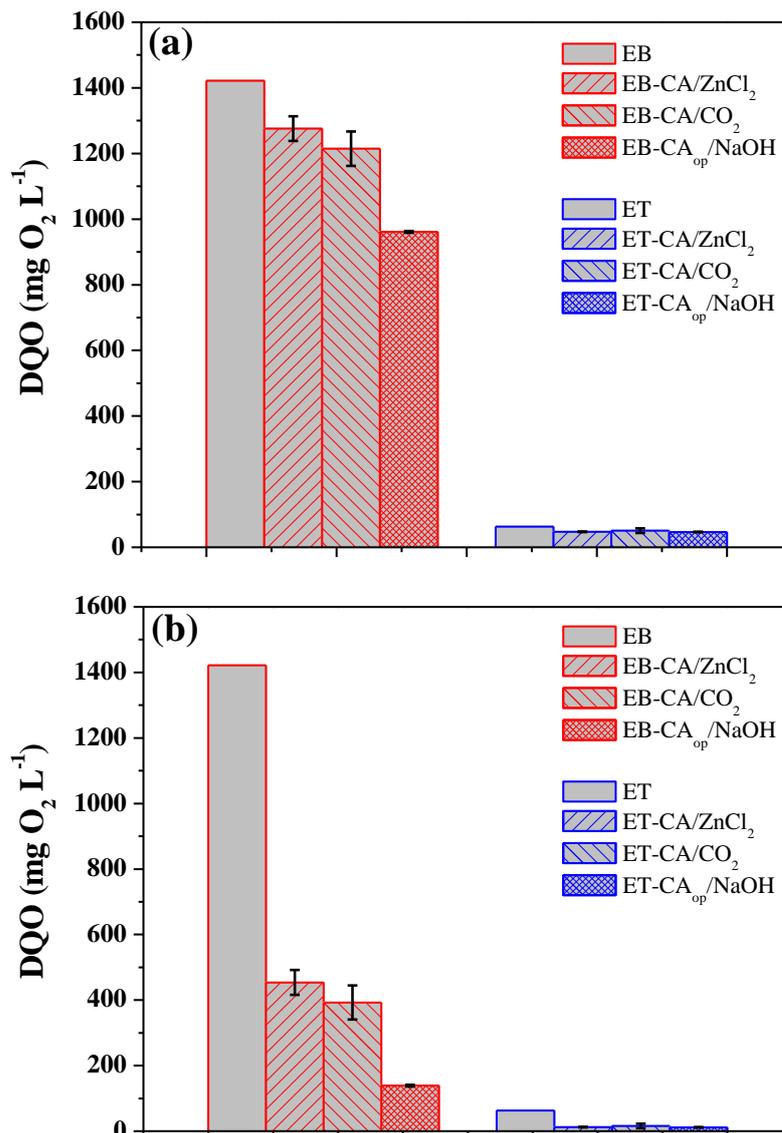


Figura 30. Valores de demanda química de oxigênio (DQO) sem (a) e com (b) a influência da membrana de filtração para os dois efluentes e os três carvões ativados.

A Figuras 28b, 29b e 30b permitem comparar as amostras ET (EB tratado pela indústria) e o EB-CA_{op}/NaOH (EB tratado com o CA_{op}/NaOH). Para as amostras ET e EB-CA_{op}/NaOH (com a influência da membrana), temos as seguintes comparações, respectivamente: (i) cor aparente, 42 e 26 mg Pt-Co L⁻¹; (ii) turbidez, 38 e 5 NTU e (iii) DQO, 63 e 139 mg O₂ L⁻¹.

Assim, levando em consideração a influência da membrana, uma maior remoção da cor aparente e da turbidez das amostras EB foi obtida quando tratadas com o CA_{op}/NaOH; enquanto que o tratamento realizado pela lavanderia mostrou-se mais adequado na remoção

da DQO das mesmas amostras. Por outro lado, no lado direito (azul) das Figuras 28b, 29b e 30b observou-se que os valores de cor aparente, turbidez e DQO diminuíram significativamente para as amostras ET, quando tratadas com os três tipos de CAs. Estes resultados indicam que os CAs podem ser utilizados em um processo de finalização (etapa final ou de limpeza) para tratamentos de efluentes previamente estabelecidos nas indústrias; assim como em iniciativas de reuso direto ou indireto dos efluentes.

A Figura 31 a e b mostra os resultados para a condutividade e o pH, respectivamente.

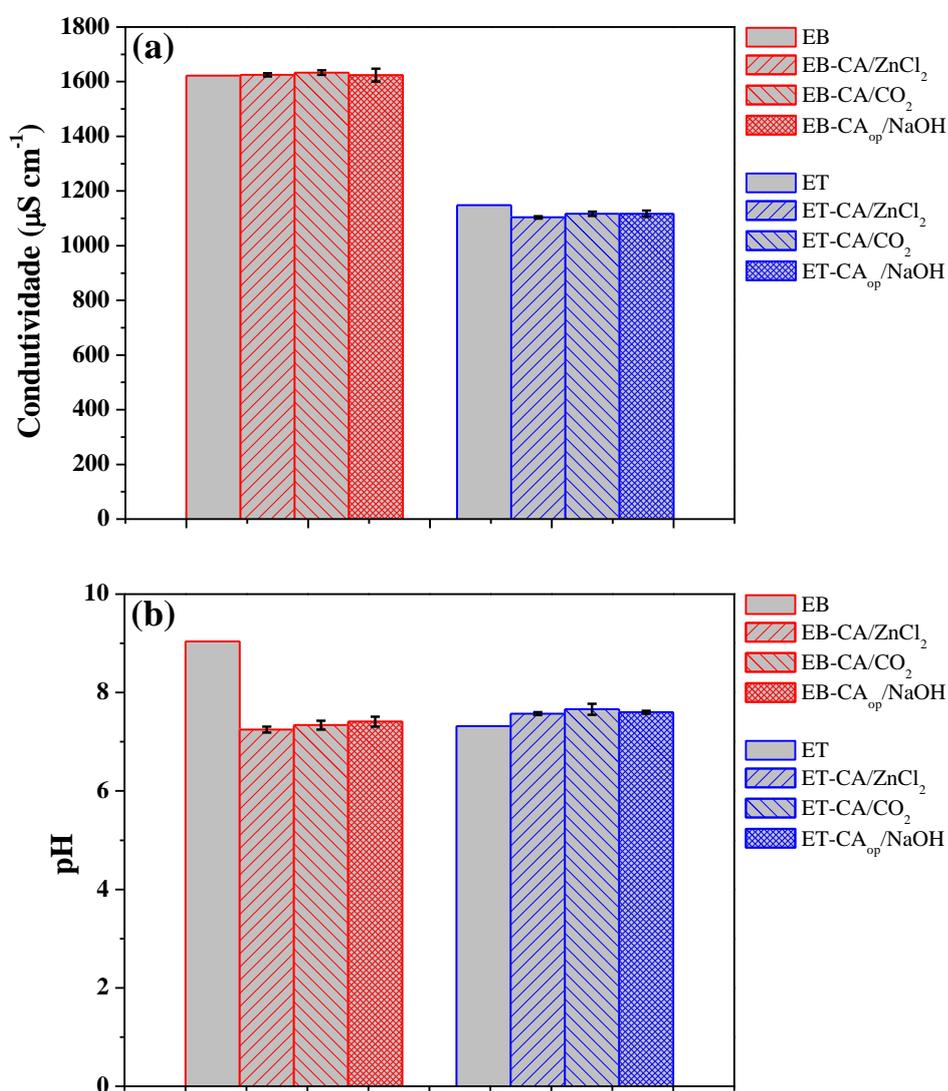


Figura 31. Valores de condutividade (a) e pH (b) para os dois efluentes e os três carvões ativados.

A variação nos valores remanescentes de condutividade não foi significativa nos testes de adsorções envolvendo os três CAs, tanto para as amostras do EB (na faixa de 1622 e 1633 $\mu\text{S cm}^{-1}$) quanto para o ET (na faixa de 1104 e 1148 $\mu\text{S cm}^{-1}$).

Cabe destacar que as amostras EB e ET já apresentavam valores iniciais de condutividade elevados porque geralmente grandes quantidades de diversos sais (carbonato de sódio, por exemplo) são utilizadas nos diversos processos da lavanderia industrial; os quais são difíceis de remover ao menos que sejam aplicados procedimentos de separação com membranas trocadoras de íons. Um teste de ecotoxicidade seria necessário para verificar o grau de contaminação que essas quantidades de sais poderiam causar em algum corpo receptor.

Da mesma forma, as variações nos valores de pH para os EB (na faixa entre 7 e 9) e os ET (mantidos na neutralidade) não foram significantes nos testes de adsorções envolvendo os três CAs. A diminuição no pH das amostras EB (de 9 para 7) após sofrerem o processo de adsorção pode ser devida à variação na degradação das amostras pela exposição ao ar e/ou absorção de CO_2 atmosférico ou devido às interações entre os grupos funcionais dos CAs com os componentes presentes nos efluentes.

Neste tipo de efluentes, podem estar presentes grandes quantidades de sabão, matéria orgânica, sais, metais, gordura e uma ampla variedade de corantes. Conforme indicado pela lavanderia, a maioria dos corantes presentes durante os processos correspondem aos do tipo reativos. Estes corantes possuem estruturas grandes e/ou massas molares elevadas com grupos reativos do tipo clorotriazinas e também grupos sulfônicos.

Quando analisamos as tendências dos três adsorventes em relação aos parâmetros - com e sem a influência da membrana - de cor aparente (Figuras 28 a-b), turbidez (Figuras 29 a-b) e DQO (Figuras 30 a-b), a eficiência de remoção segue a ordem decrescente $\text{CA}_{\text{op}}/\text{NaOH} > \text{CA}/\text{CO}_2 > \text{CA}/\text{ZnCl}_2$. A maior eficiência de remoção do $\text{CA}_{\text{op}}/\text{NaOH}$ em relação ao CA/CO_2 e CA/ZnCl_2 deve-se provavelmente à grande área superficial (Seção 6.1.2) e característica ácida (Tabela 6) deste adsorvente.

Além disso, os grupos contendo hidroxilas (por exemplo, ácidos carboxílicos ou fenóis) do $\text{CA}_{\text{op}}/\text{NaOH}$ podem reagir com os corantes reativos mediante uma reação de substituição dos grupos nucleofílicos das clorotriazinas pelos grupos hidroxilas presentes neste adsorvente (ALMEIDA, 2006; GUARATINI; ZANONI, 2000; HASSEMER, 2006; SILVA, 2006; TAM et al., 1997).

Por outro lado, apesar da menor S_{BET} do CA/CO₂ e CA/ZnCl₂ em relação ao CA_{op}/NaOH (Seção 6.1.2 e Tabela 5), assim como a similaridade nos dados de porosidade para CA/CO₂ e CA/ZnCl₂ (Tabela 5), há evidências de que tanto a maior quantidade de mesoporos destes dois últimos adsorventes quanto a característica básica do CA/CO₂ sejam as responsáveis pela remoção dos diversos componentes presentes nos efluentes. Isto indica a presença de compostos de caráter ácido, básico e com uma variedade de massas molares e/ou tamanhos nesses efluentes, que são capazes de penetrarem e adsorverem tanto em microporos como em mesoporos nos CAs.

- Legislação ambiental para efluentes

A resolução do CONAMA N° 357 (2005) - mencionada na Seção 2.10 - apresenta vários parâmetros importantes para o despejo seguro de efluentes, tais como DBO, materiais flutuantes, óleos e graxas, corantes, resíduos sólidos objetáveis, cor verdadeira (que é diferente da cor aparente), turbidez, pH, entre outros; no entanto, não apresenta valores padrão de lançamento para o parâmetro da DQO. Segundo esta resolução - para alguns dos parâmetros citados na mesma -, para águas doces de classe 1, os materiais flutuantes, resíduos sólidos e corantes devem estar ausentes, a turbidez deve atingir no máximo 40 unidades NTU e o pH deve estar entre 6,0 e 9,0. As águas doces de classe 2, 3 e 4 podem atingir uma turbidez de 100 NTU, porém, mantendo iguais os parâmetros mencionados para a classe 1 (CONAMA, 2005).

Em relação ao parâmetro da DQO, temos a resolução do CONSEMA N° 128 (2006) de padrões de emissão de efluentes líquidos de fontes poluidoras em águas superficiais, no estado do Rio Grande do Sul, que estabelece valores de DQO entre 150 e 400 mg O₂ L⁻¹, dependendo da faixa de vazão; quanto menor a vazão, maior a DQO permitida (CONSEMA, 2006). A deliberação normativa do COPAM N° 10 (1986) sobre os padrões de lançamento de efluentes líquidos, de forma direta ou indireta, nos cursos de água do Estado de Minas Gerais estabelece uma DQO máxima de 90 mg O₂ L⁻¹ (COPAM, 1986). As resolução do SEMA N° 001 (2007) do Paraná indica um valor de DQO igual a 225 mg O₂ L⁻¹ para o lançamento de efluentes das estações de tratamento de esgoto, lançados direta ou indiretamente nos corpos de água (SEMA, 2007); enquanto que a resolução N° 021 (2011), recomenda um valor de DQO inferior a 300 mg O₂ L⁻¹ para o lançamento de efluentes provenientes dos setores de lavagem de veículos e das áreas de serviços (SEMA, 2011).

Para as normas indicadas anteriormente e os parâmetros de turbidez, DQO e pH citados, o tratamento de efluentes aplicado na empresa - as amostras ET - se enquadra nesses diversos parâmetros recomendados. Da mesma forma, considerando que o tratamento do EB com o $CA_{op}/NaOH$ - levando em conta a influência da membrana - seja um processo similar àquele onde CAs sejam aplicados em conjunto com outros tratamentos de efluentes industriais, é possível levantar a hipótese de que um método de tratamento utilizando o $CA_{op}/NaOH$ também se enquadraria dentro desses parâmetros recomendados pela legislação; conforme os dados das Figuras 29b, 30b e 31b.

É importante destacar neste ponto que tratamentos industriais que usam processos combinados proporcionam melhores eficiências de remoção/degradação dos diversos compostos presentes nos efluentes.

Finalmente, segundo Cavalcanti (2009), apesar de não existir uma legislação sobre valores padrões para o reuso de águas, alguns dados de referência para o reuso em águas de resfriamento seriam: (i) turbidez de 50 NTU; (ii) pH entre 6,9 e 9,0 e (iii) DQO de 75 mg O_2 L^{-1} (CAVALCANTI, 2009). Assim, caso haja necessidade na lavanderia, a possibilidade de reuso industrial também poderia ser levada em consideração.

- Espectros de UV-Vis dos efluentes

Como um complemento às análises dos cinco parâmetros mostrados anteriormente, os espectros UV-Vis das amostras EB e ET tratadas com os adsorventes $CA/ZnCl_2$, CA/CO_2 e $CA_{op}/NaOH$ foram obtidos e aparecem na Figura 32 a e b.

É importante lembrar que, neste caso, não há influência da membrana como nos casos mencionados anteriormente, já que os corantes ou seus produtos de degradação não são retidos pela mesma. A Figura 32a mostra quatro espectros correspondentes ao EB, EB- $CA/ZnCl_2$, EB- CA/CO_2 e EB- $CA_{op}/NaOH$. O espectro correspondente ao EB indica que dentre os vários componentes presentes no efluente, aqueles com absorções nos comprimentos de onda nas regiões entre 390 - 460 nm e 560 - 670 nm são os que provavelmente estão presentes em maior quantidade. Os corantes reativos - presentes nos processos realizados na lavanderia - geralmente são bastante coloridos e podem absorver nestas regiões. Observamos na Figura 32a, após o tratamento com os três CAs, uma diminuição das bandas espectroscópicas de absorção devido à remoção de parte destes corantes ou compostos capazes de absorver radiação UV-Vis.

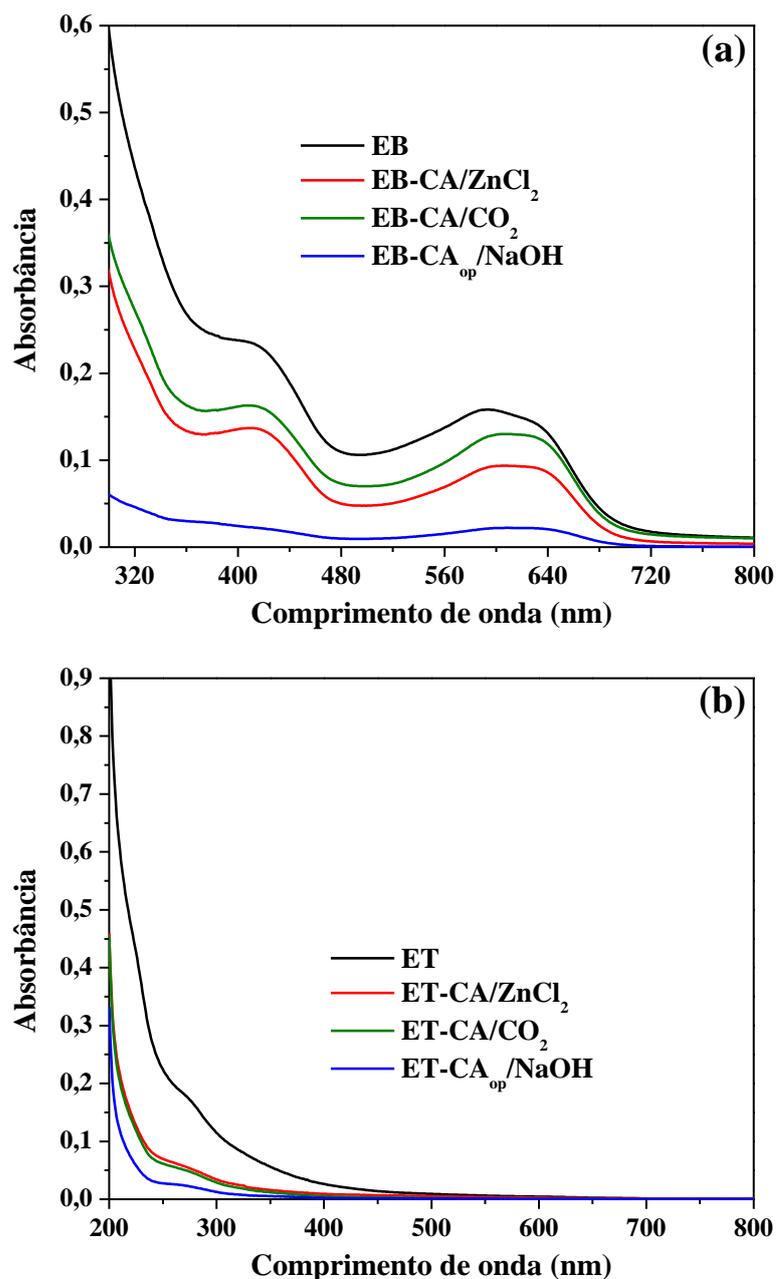


Figura 32. Espectros UV-Vis para o efluente bruto, EB (a) e efluente tratado, ET (b) iniciais e após o processo de adsorção nos três carvões ativados.

Considerando os λ_{\max} nos espectros iguais a 412 e 600 nm, as percentagens de diminuição dos sinais para os espectros do EB-CA/ZnCl₂, EB-CA/CO₂ e EB-CA_{op}/NaOH - em relação ao espectro inicial EB - foram iguais a 41,55, 30,57 e 90,35%, respectivamente, para $\lambda_{\max} = 412$ nm; enquanto que para $\lambda_{\max} = 600$ nm, na mesma sequência, foram iguais a 40,69, 17,74 e 86,08%.

Isto demonstra que o $CA_{op}/NaOH$ é um material eficiente na remoção da maior parte dos componentes que absorvem nas regiões citadas (390 - 460 nm e 560 - 670 nm), como por exemplo, corantes reativos remanescentes do processo industrial.

A Figura 32b mostra quatro espectros correspondentes ao ET, ET-CA/ $ZnCl_2$, ET-CA/ CO_2 e ET- $CA_{op}/NaOH$. O espectro inicial ET não apresentou sinais na região do visível porque o mesmo corresponde aos efluentes sem cor previamente tratados na lavanderia.

No entanto, a ausência de coloração não é evidência de total ausência de compostos nos efluentes, já que devido aos tratamentos industriais, muitos dos corantes ou compostos de massa molar elevada são degradados e seus fragmentos podem permanecer nos efluentes tratados; mesmo em efluentes sem nenhuma coloração aparente. Embora não haja mudanças visuais nas amostras dos ET tratados com os três CAs, a Figura 32b mostra que houve uma diminuição do sinal na região entre 200 e 350 nm.

Devido a que os corantes reativos utilizados nos processos da lavanderia contêm vários grupos aromáticos presentes na sua estrutura que podem ser degradados/fragmentados após o tratamento realizado na lavanderia, é possível que diversos fragmentos de grupos aromáticos - de diversos tamanhos e heteroátomos ligados aos mesmos - estejam presentes nos efluentes ET. É possível observar nos espectros da Figura 32b que a banda na região entre 200 e 350 nm cai praticamente à metade para as amostras EB-CA/ $ZnCl_2$ e EB-CA/ CO_2 ; enquanto que esta diminuição é ainda mais pronunciada para a amostra EB- $CA_{op}/NaOH$. Novamente constata-se que o $CA_{op}/NaOH$ é o material mais eficiente na remoção de compostos que absorvem nessa região do espectro (200 e 350 nm).

Por outro lado, mesmo que o estudo de compostos aromáticos a partir da análise de espectros na região UV-Vis seja bastante limitado, um estudo detalhado das regiões entre 203,5 e 268,5 nm permite fazer uma discriminação - pelo menos qualitativa e tomando alguns cuidados - entre diversos compostos aromáticos com diferentes substituintes no anel aromático que sejam doadores ou retiradores de elétrons (PAVIA et al., 2009). A remoção de compostos aromáticos presentes nos efluentes é importante na minimização da toxicidade dos mesmos, já que diversos compostos análogos ao benzeno são considerados cancerígenos (AKHTAR et al., 2005; HASSEMER, 2006; KAMMRADT, 2004).

Adicionalmente, a Figura 33 mostra uma comparação entre o espectro de absorção UV-Vis do ET (EB tratado pela indústria) e o EB- $CA_{op}/NaOH$ (EB tratado com o $CA_{op}/NaOH$). Os dois gráficos são semelhantes, no entanto, referem-se unicamente à eficiên-

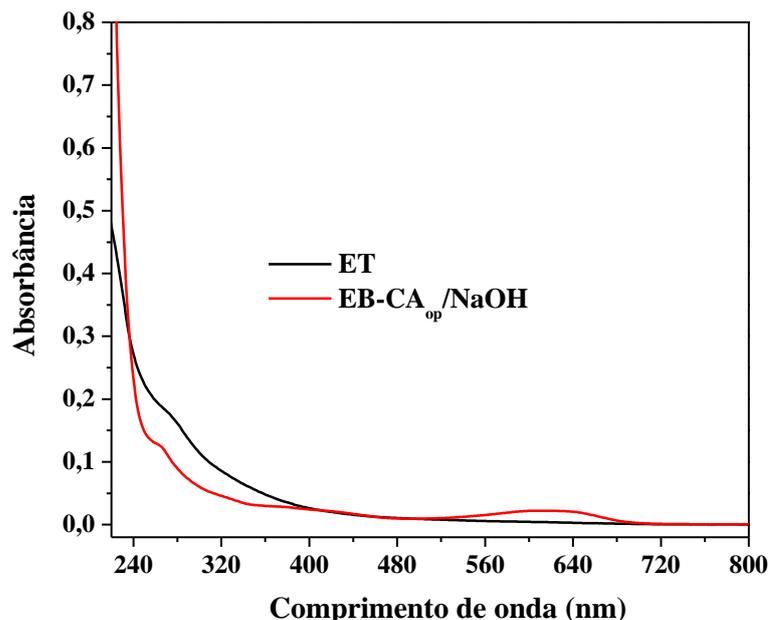


Figura 33. Espectros de UV-Vis para o efluente tratado inicial, ET (em preto) e após o processo de adsorção no carvão ativado com NaOH (em vermelho).

cia de remoção de compostos (e seus possíveis fragmentos) que absorvem nessas regiões do espectro.

É importante destacar que a remoção desses compostos coloridos (corantes) ou não (fragmentos aromáticos sem cor), mostrados nas Figuras 32 e 33, não corresponde a um parâmetro definitivo quando se avalia a eficiência de um determinado tratamento de efluentes, constituindo somente um indicativo a mais do mesmo.

Apesar da eficiência dos tratamentos de efluentes e o enquadramento dos mesmos dentro dos padrões de lançamento específicos, os efluentes tratados geralmente ainda possuem uma quantidade de carga orgânica, sólidos sedimentáveis e/ou coloração que podem alterar as características do corpo receptor.

Conforme mencionado na Seção 5.7.1, o tratamento realizado na lavanderia consiste em um método de lodo ativado utilizando bactérias aeróbicas. Este tipo de tratamento é muito comum e geralmente apresenta resultados eficientes nas diversas indústrias no qual é aplicado. No entanto, dependendo da carga orgânica e composição dos efluentes, diversos compostos do tipo refratários podem prejudicar o tratamento com lodos ativados. Como já mencionado na Seção 2.10.1, a combinação de CAs com lodos ativados pode resolver este problema, já que esses compostos refratários são removidos/adsorvidos durante o processo, o que facilita a ação biológica dos microorganismos.

Assim, para efluentes contendo compostos difíceis de remover ou refratários, os CAs podem ser utilizados em conjunto com tratamentos biológicos para melhorar a eficiência dos tratamentos de efluentes aplicados nas indústrias. Da mesma forma, caso o tratamento biológico seja suficiente para o enquadramento dos parâmetros de remoção nas legislações ambientais, os CAs podem ser utilizados nas etapas de limpeza final dos efluentes (após os tratamentos de efluentes convencionais) com objetivos de reuso ou outras utilizações dessas águas tratadas.

7 CONCLUSÕES

Diversos CAs foram obtidos mediante ativações químicas (com NaOH e ZnCl₂) e físicas (com CO₂), a partir das vagens de Flamboyant. As três condições de ativação produziram CAs com diferentes valores de rendimentos e áreas superficiais. O CA_{op}/NaOH apresentou a maior área superficial entre todos os CAs, uma estrutura microporosa e uma característica ácida. O CA/ZnCl₂ mostrou uma área superficial inferior ao CA_{op}/NaOH, uma maior percentagem de mesoporos e também uma característica ácida devido, provavelmente, ao método de ativação similar para ambos.

Por outro lado, o CA/CO₂ mostrou uma característica básica devido, provavelmente, à ação oxidante do gás ativante CO₂; no entanto, tanto a área superficial quanto a quantidade de mesoporos foram similares àsquelas do CA/ZnCl₂.

O CA_{op}/NaOH foi aplicado em diversos estudos de adsorção envolvendo diferentes corantes em solução aquosa; enquanto que para os estudos com amostras de efluentes reais foram aplicados o CA_{op}/NaOH, CA/ZnCl₂ e CA/CO₂.

As análises do melhor pH de adsorção para o AM indicaram que pode ser utilizado um pH na região neutra na remoção deste corante a partir das soluções. Nos estudos da melhor isoterma de adsorção, a isoterma de Tóth mostrou-se a mais adequada entre todas as isotermas estudadas. O modelo cinético de Avrami apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais e o mesmo indica que ordens de reação fracionárias podem estar envolvidas no sistema AM-CA_{op}/NaOH.

Os espectros no infravermelho, assim como as imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram a presença do AM adsorvido no CA_{op}/NaOH. Vários mecanismos de adsorção podem acontecer no sistema AM-CA_{op}/NaOH, como por exemplo, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, acceptor ou doador de elétrons e interações de dispersão π - π .

Todos os resultados para o AM indicam que o CA_{op}/NaOH apresenta uma grande afinidade por este corante e, conseqüentemente, uma grande capacidade de removê-lo das soluções aquosas.

Para os estudos de adsorções individuais do AC, AT e VP-4R; a isoterma de Vieth-Sladek foi a mais adequada para explicar o processo de adsorção destes corantes no CA_{op}/NaOH. As cinéticas de adsorção dos modelos de pseudo segunda ordem, Elovich e Avrami ajustaram-se bem aos dados experimentais; o que indica que o processo de adsorção

dos três corantes no CA_{op}/NaOH acontece através de uma taxa de pseudo segunda ordem e quimissorção, com prováveis mudanças na ordem das reações durante o processo. As quantidades removidas de cada corante individualmente foram superiores a diversos trabalhos encontrados na literatura envolvendo esses corantes e outros adsorventes.

Nos estudos de adsorção da mistura ternária dos três corantes mencionados anteriormente, as derivadas de segunda ordem dos espectros de absorção e os cálculos subsequentes permitiram determinar as concentrações de cada um deles. Além disso, o estudo quimimétrico mostrou que os fatores que mais influenciaram durante a adsorção ternária foram: (i) para o AC, a concentração inicial; (ii) para o AT, o pH e (iii) para o VP-4R, o tempo de adsorção e a concentração inicial. Assim, quantidades significativas do AC, AT e VP-4R foram removidas da mistura ternária, apesar da competição desses corantes pelos sítios de adsorção do CA_{op}/NaOH.

Os estudos envolvendo as amostras reais de efluentes industriais mostraram que os adsorventes CA_{op}/NaOH, CA/ZnCl₂ e CA/CO₂ possuem diferentes eficiências de adsorção e conseqüente remoção dos compostos presentes nesses efluentes. Os resultados de cor aparente, turbidez e DQO indicaram que o CA_{op}/NaOH foi o adsorvente mais eficiente na diminuição desses parâmetros. A condutividade e o pH não sofreram alterações importantes durante o processo de adsorção dos efluentes.

Considerando a influência das membranas de filtração para a adsorção dos efluentes no CA_{op}/NaOH e diversas resoluções de órgãos ambientais, os resultados dos parâmetros avaliados se enquadram dentro daqueles recomendados. Por outro lado, os espectros de UV-Vis mostraram que também houve a remoção de diversos compostos que apresentam absorção nas regiões do visível (corantes ou outros compostos coloridos) e ultravioleta (compostos aromáticos ou fragmentos de corantes).

Todos estes resultados indicam que o CA_{op}/NaOH é um material adsorvente muito eficiente na adsorção e conseqüente remoção dos corantes AM, AC, AT e VP-4R a partir de soluções aquosas, assim como para os compostos presentes nas amostras dos efluentes reais estudados; o que sugere a viabilidade de estudos em escala piloto ou industrial com o objetivo de utilizar estes CAs dentro das etapas de tratamento industrial de efluentes.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th ed. New York: J. Wiley, c1997. 784 p.
- AHMAD, A. L.; LOH, M. M.; AZIZ, J. A. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption. *Dyes and Pigments*, v. 75, p. 263-272, 2007.
- AKHTAR, S.; KHAN, A. A.; HUSAIN, Q. Potential of immobilized bitter melon (*Momordica charantia*) peroxidases in the decolorization and removal of textile dyes from polluted wastewater and dyeing effluent. *Chemosphere*, v. 60, p. 291-301, 2005.
- ALCAÑIZ-MONGE, J.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C. Upper limit of hydrogen adsorption on activated carbons at room temperature: A thermodynamic approach to understand the hydrogen adsorption on microporous carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 112, p. 510-520, 2008.
- ALCAÑIZ-MONGE, J.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Fundamentals of methane adsorption in microporous carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 124, p. 110-116, 2009.
- AL-GHOUTI, M. A.; KHRAISHEH, M. A. M.; AHMAD, M. N. M.; ALLEN S. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, p. 589-598, 2009.
- ALMEIDA, Vitor de Cinque. *Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação e extração de corantes têxteis em efluentes industriais*. Tese (Doutorado em Química)-Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- ALMEIDA, C. A. P.; DEBACHER, N. A.; DOWNS, A. J.; COTTET, L.; MELLO, C. A. D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 332, p. 46-53, 2009.
- ALMEIDA, V. C.; VARGAS, A. M. M.; GARCIA, J. C.; LENZI, E.; OLIVEIRA, C. C.; NOZAKI, J. Simultaneous Determination of the Textile Dyes in Industrial Effluents by First-Order Derivative Spectrophotometry. *Analytical Sciences*, v. 25, p. 487-492, 2009.
- ALTENOR, S.; CARENE, B.; EMMANUEL, E.; LAMBERT, J.; EHRHARDT, J.-J.; GASPARD, S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, p. 1029-1039, 2009.
- ALTINIŞIK, A.; GÜR, E.; SEKI, Y. A natural sorbent, *Luffa cylindrica* for the removal of a model basic dye. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p. 658-664, 2010.

ANA, Agência Nacional de Águas. *Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos*. Brasília, DF, 2011.

APHA-AWWA-WEF, American Public Health Association-American Water Works Association- Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd ed.* Washington, D.C., 2012. Disponível em: <http://www.standardmethods.org/>. Acesso em: 10 dez. 2013.

ARANA, J. M. R. R.; MAZZOCO, R. R. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto black stone cherries prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 180, p. 656-661, 2010.

AZARGOHAR, R.; DALAI, A. K. Production of activated carbon from Luscar char: Experimental and modeling studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 85, p. 219-225, 2005.

AZARGOHAR, R.; DALAI, A. K. Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 110, p. 413-421, 2008.

BACCAR, R.; BOUZID, J.; FEKI, M.; MONTIEL, A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 1522-1529, 2009.

BANDOSZ, T. J. *Activation Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. 1st ed. Massachusetts: Academic Press, c2006. 588 p.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2. ed. São Paulo: Unicamp, c2001. 401 p.

BASTA, A. H.; FIERRO, V.; EL-SAIED, H.; CELZARD, A. 2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high-performance activated carbons. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 3941-3947, 2009.

BENAMOR, M.; AGUERSSIF, N. Simultaneous determination of calcium and magnesium by derivative spectrophotometry in pharmaceutical products. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 69, p. 676-681, 2008.

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*, v. 76, p. 965-977, 2008.

BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes and Pigments*, v. 65, p. 51-59, 2005.

BIOMASSA Florestal. [200-]. Disponível em:

<<http://www.biodieselbr.com/energia/biomassa/biomassa.htm>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

BLANCO, C. C.; CAMPAÑA, A. M. G.; BARRERO, F. A. Derivative spectrophotometric resolution of mixtures of the food colourants Tartrazine, Amaranth and Curcumin in a micellar medium. *Talanta*, v. 43, p. 1019-1027, 1996.

BORBA, Roberto Ferrari. *Carvão mineral*. 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/carvao.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, 1938.

BURILLO-PUTZE, G.; MAS, P. M. Carbón activado en las intoxicaciones agudas: ¿está todo dicho?. *Medicina Clínica*, v. 135, p. 260-262, 2010.

BUTT, H-J; GRAF, K.; KAPPL, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, c2003. 361 p.

CAPITÁN-VALLVEY, L. F.; IGLESIAS, N. N.; PAYÁ, I. DE O.; CASTANEDA, R. A. Simultaneous Determination of Tartrazine and Sunset Yellow in Cosmetic Products by First-derivative Spectrophotometry. *Microchimica Acta*, v. 126, p. 153-157, 1997.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; PINTO, R. B.; ALENCAR, W. S.; PEREIRA, S. F. P. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 1237-1247, 2011.

CAVALCANTI, J. E. W. DE A. *Manual de Tratamento de Efluentes Industriais*. 1. ed. São Paulo: ABES, 2009. 453 p.

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.; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 174, p. 117-125, 2011.

CAZETTA, A. L.; JUNIOR, O. P.; VARGAS, A. M. M.; SILVA, A. P. da; ZOU, X.; ASEFA, T.; ALMEIDA, V. C. Thermal regeneration study of high surface area activated carbon obtained from coconut shell: Characterization and application of response surface methodology. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 101, p. 53-60, 2013.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; VIEIRA, G. S.; ALMEIDA, L. E. The removal of anionic dyes from aqueous solutions in the presence of anionic surfactant using aminopropylsilica-a kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. B138, p. 133-141, 2006.

CHATTERJEE, S.; KUMAR, A.; BASU, S.; DUTTA, S. Application of Response Surface Methodology for Methylene Blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, v. 181-182, p. 289-299, 2012.

CHÁVEZ-GUERRERO, L.; RANGEL-MÉNDEZ, R.; MUÑOZ-SANDOVAL, E.; CULLEN, D. A.; SMITH, D. J.; TERRONES, H.; TERRONES, M. Production and detailed characterization of bean husk-based carbon: Efficient cadmium (II) removal from aqueous solutions. *Water Research*, v. 42, p. 3473-3479, 2008.

CHEN, H.; ZHAO, J.; ZHONG, A.; JIN Y. Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, v. 174, p. 143-150, 2011.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução N° 357, de 17 de março de 2005*. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 10 dez. 2013.

CONSEMA, Conselho Estadual do Meio Ambiente. *Resolução N° 128, de 2006*. Disponível em: http://www.sema.rs.gov.br/conteudo.asp?cod_menu=216&cod_conteudo=7206. Acesso em: 10 dez. 2013.

COPAM, Conselho Estadual de Política Ambiental. *Deliberação Normativa N° 010, de 1986*. Disponível em: <http://www.ufv.br/dea/lqa/padroes.htm>. Acesso em: 10 dez. 2013.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 1061-1085, 2006.

DĄBROWSKI, A.; PODKOŚCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. *Chemosphere*, v. 58, p. 1049-1070, 2005.

DE CELIS, J.; AMADEO, N. E.; CUKIERMAN, A. L., 2009. *In situ* modification of activated carbons developed from a native invasive wood on removal of trace toxic metals from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 217-223, 2009.

DELONIX regia. *Wikipédia*. [201-]. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Delonix_regia . Acesso em: 10 jan. 2014.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p. 1-9, 2009.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 85, p. 833-846, 2007.

DOĞAN, M.; ABAK, H.; ALKAN, M. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 172-181, 2009.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, v. 187, p. 164-170, 2011.

EL-ASHTOUKHY, E. -S. Z.; AMIN, N. K.; ABDELWAHAB, O. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, v. 223, p. 162-173, 2008.

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*, v. 250, p. 208-213, 2010.

EL-HENDAWY, A. A.; ALEXANDER, A. J.; ANDREWS, R. J.; FORREST, G. Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 82, p. 272-278, 2008.

EL-KHAIARY, M. I. Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from aqueous solution by nitric-acid treated water-hyacinth. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 28-36, 2007.

EL QADA, E.N.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, v. 124, p. 103-110, 2006.

FIERRO, V.; SZCZUREK, A.; ZLOTEA, C.; MARÊCHÉ, J. F.; IZQUIERDO, M.T.; ALBINIAK, K.; LATROCHE, M.; FURDIN, G.; CELZARD, A. Experimental evidence of an upper limit for hydrogen storage at 77 K on activated carbons. *Carbon*, v. 48, p. 1902-1911, 2010.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, v. 37, p. 1379-1389, 1999.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters*, v. 7, p. 79-84, 2009.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 2-10, 2010.

FUENTE, E.; MENÉNDEZ, J. A.; SUÁREZ, D.; MONTES-MORÁN, M. A. Basic Surface Oxides on Carbon Materials: A Global View. *Langmuir*, v. 19, p. 3505-3511, 2003a.

FUENTE, E.; MENÉNDEZ, J. A.; DíEZ, M. A.; SUÁREZ, D.; MONTES-MORÁN, M. A. Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 6350-6359, 2003b.

GIRALDO-GUTIÉRREZ, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Pb (II) and Cr (VI) adsorption from aqueous solution on activated carbon obtained from sugar cane husk and sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 81, p. 278-284, 2008.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London: Academic Press, c1967. 371 p.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v. 23, p. 71-78, 2000.

GUMUS, G.; FILIK, H.; DEMIRATA, B. Determination of bismuth and zinc in pharmaceuticals by first derivative UV-Visible spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 547, p. 138-143, 2005.

GÜRSES, A.; DOĞAR, Ç.; YALÇIN, M.; AÇIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R.; KARACA, S. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials*, v. B131, p. 217-228, 2006.

HADI, M.; SAMARGHANDI, M. R.; McKAY, G. Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: Study of residual errors. *Chemical Engineering Journal*, v. 160, p. 408-416, 2010.

HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, p. 819-825, 2007a.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L.; LATIFF, K. N. A. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments*, v. 75, p. 143-149, 2007b.

HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 144, p. 235-244, 2008a.

HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L. Optimization of basic dye removal by oil palm fibre-based activated carbon using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 324-332, 2008b.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 870-875, 2009.

HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L. Preparation of oil palm empty fruit bunch-based activated carbon for removal of 2,4,6-trichlorophenol: Optimization using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 1316-1324, 2009.

HAMEED, B. H.; AUTA, M. Optimized waste tea activated carbon for adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 dyes using response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, v. 175, p. 233-243, 2011.

HARRISON, R. M. 1999. *Understanding Our Environment: An Introduction to Environmental Chemistry and Pollution*. 3rd ed. Cambridge: RSC, c1999. 463 p.

HASSEMER, Maria Eliza Nagel. *Oxidação fotoquímica - UV/H₂O₂ - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil*. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental)- Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. B136, p. 681-689, 2006.

HO, Y. S.; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.

HU, Z.; GUO, H.; SRINIVASAN, M. P.; YAMING, N. A simple method for developing mesoporosity in activated carbon. *Separation and Purification Technology*, v. 31, p. 47-52, 2003.

IMMICH, Ana Paula Serafini. *Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente*. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 1966-2005, 2007.

JAIN, R.; BHARGAVA, M.; SHARMA, N. Electrochemical Studies on a Pharmaceutical Azo Dye: Tartrazine. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, p. 243-247, 2003.

KAMMRADT, Patricia Bastos. *Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada*. 2004. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

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*, v. 27, p. 1212-1218, 2007.

KARA, D. Spectrophotometric Determination of Tartrazine, Riboflavine and Carmoisine in Drinks by Zero-order Spectrophotometric Method using Determinant Calculation and First Derivative Spectrophotometric Method. *Asian Journal of Chemistry*, v. 17, p. 743-754, 2005.

KARPIŃSKA, J. Derivative spectrophotometry - recent applications and directions of developments, *Talanta*, v. 64, p. 801-822, 2004.

KARPIŃSKA, J.; SMYK, J.; WOLYNIEC, E. A spectroscopic study on applicability of spectral analysis for simultaneous quantification of L-dopa, benserazide and ascorbic acid in batch and flow systems. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 62, p. 213-220, 2005.

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 14-21, 2007.

KHALILI, N. R.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAS, J. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge I. Effect of zinc chloride activation. *Carbon*, v. 38, p. 1905-1915, 2000.

KOPAC, T.; TOPRAK, A. Preparation of activated carbons from Zonguldak region coals by physical and chemical activations for hydrogen sorption. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 5005-5014, 2007.

KUMAR, K. V. Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p. 1538-1544, 2006.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K. Relation between some two- and three-parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel. *Journal of Hazardous Materials*, v. 138, p. 633-635, 2006.

KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SENTHAMARAI, C.; NIRANJANAA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SIVANESAN, S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, v. 261, p. 52-60, 2010.

LATA, H.; GARG, V. K.; GUPTA, R. K. Adsorptive removal of basic dye by chemically activated *Parthenium* biomass: equilibrium and kinetic modeling. *Desalination*, v. 219, p. 250-261, 2008a.

LATA, H.; GARG, V. K.; GUPTA, R. K. Sequestration of nickel from aqueous solution onto activated carbon prepared from *Parthenium hysterophorus* L. *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, p. 503-509, 2008b.

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*, v. 263, p. 542-547, 2003.

LÓPEZ-DE-ALBA, P. L.; LÓPEZ-MARTINEZ, L.; MICHELINI-RODRIGUEZ, L. I.; WRÓBEL, K.; WRÓBEL, K.; AMADOR-HERNÁNDEZ, J. Extraction of Sunset Yellow and Tartrazine by Ion-pair Formation With Adogen-464 and Their Simultaneous Determination by Bivariate Calibration and Derivative Spectrophotometry. *Analyst*, v. 122, p. 1575-1579, 1997.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; CALO, J. M.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. *Carbon*, v. 45, p. 2529-2536, 2007.

MACIÁ-AGULLÓ, J. A.; MOORE, B. C.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon*, v. 42, p. 1367-1370, 2004.

MALASH, G. F.; EL-KHAIARY, M. I. Methylene blue adsorption by the waste of Abu-Tartour phosphate rock. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 348, p. 537-545, 2010.

MARSH, H.; REINOSO, F. R. *Activated Carbon*. Amsterdam: Elsevier, c2006. 554 p.

MICHAILOF, C.; STAVROPOULOS, G. G.; PANAYIOTOU, C. Enhanced adsorption of phenolic compounds, commonly encountered in olive mill wastewaters, on olive husk derived activated carbons. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6400-6408, 2008.

MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. *Journal of Hazardous Materials*, v. B135, p. 280-295, 2006.

MONTAZER-RAHMATI, M. M.; RABBANI, P.; ABDOLALI, A.; KESHTKAR, A. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, p. 401-407, 2011.

MONTES-MORÁN, M. A.; SUÁREZ, D.; MENÉNDEZ, J. A.; FUENTE, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. *Carbon*, v. 42, p. 1219-1225, 2004.

MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. 5th ed. New York: J. Wiley, c2001. 684 p.

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

MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L. Adsorption of copper from aqueous solution by activated carbons obtained by pyrolysis of cassava peel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 87, p. 188-193, 2010.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. New York: J. Wiley, c1995. 700 p.

NABAIS, J. V.; CARROTT, P.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L.; LUZ, V.; ORTIZ, A. L. Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 7224-7231, 2008.

NCIBI, M. C. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 207-212, 2008.

NEVADO, J. J. B.; FLORES, J. R.; CABANILLAS, C. G.; LLERENA, M. J. V.; SALCEDO, A. C. Resolution of ternary mixtures of Tartrazine, Sunset yellow and Ponceau 4R by derivative spectrophotometric ratio spectrum-zero crossing method in commercial foods. *Talanta*, v. 46, p. 933-942, 1998.

NOWICKI, P.; PIETRZAK, R.; WACHOWSKA, H. Siberian anthracite as a precursor material for microporous activated carbons. *Fuel*, v. 87, p. 2037-2040, 2008.

OŚCIK, J.; COOPER, I. L. *Adsorption*. Warszawa: John Wiley & Sons, c1982. 206 p.

PAN, X.; QIN, P.; LIU, R.; WANG, J. Characterizing the Interaction between Tartrazine and Two Serum Albumins by a Hybrid Spectroscopic Approach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 59, p. 6650-6656, 2011.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. *Introduction to Spectroscopy*. 4th ed. Belmont: Cengage Learning, c2009. 656 p.

PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, v. 38, p. 1423-1436, 2000.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes Artificiais em Alimentos. *Alimentos e Nutrição - Brazilian Journal of Food and Nutrition*, v. 14, p. 237-250, 2003.

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*, v. 140, p. 32-42, 2008.

PRAUCHNER, M. J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 152, p. 163-171, 2012.

RAWAT, D. S.; MIGONE, A. D.; RICCARDO, J. L.; RAMIREZ-PASTOR, A. J.; ROMÁ, F. J. Surface Area Measurements with Linear Adsorbates: An Experimental Comparison of Different Theoretical Approaches. *Langmuir*, v. 25, p. 9227-9231, 2009.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. An overview of methods for the characterization of activated carbons. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, v. 61, p. 1859-1866, 1989.

ROJAS, F. S.; OJEDA, C. B. Recent development in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2004-2008 A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 635, p. 22-44, 2009.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*, v. 66, p. 1739-1758, 1994.

SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 240, p. 252-258, 2001.

SAYAR, S.; ÖZDEMİR, Y. First-derivative spectrophotometric determination of Ponceau 4R, Sunset Yellow and Tartrazine in confectionery products. *Food Chemistry*, v. 61, p. 367-372, 1998.

SEMA, Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. *Resolução N° 001, de 2007*. Disponível em:

<http://www.legislacao.pr.gov.br/legislacao/listarAtosAno.do?action=iniciarProcesso&tipoAto=13&orgaoUnidade=6900&retiraLista=true&site=1>. Acesso em: 10 dez. 2013.

SEMA, Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. *Resolução N° 021, de 2011*. Disponível em:

<http://www.legislacao.pr.gov.br/legislacao/listarAtosAno.do?action=iniciarProcesso&tipoAto=13&orgaoUnidade=6900&retiraLista=true&site=1>. Acesso em: 10 dez. 2013.

SENTHILKUMAAR, S.; VARADARAJAN, P. R.; PORKODI, K.; SUBBHURAAM, C. V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, p. 78-82, 2005.

SHARMA, V. K.; AULAKH, J. S.; MALIK, A. K. Fourth derivative spectrophotometric determination of fungicide thiram (tetramethyldithiocarbamate) using sodium molybdate and its application. *Talanta*, v. 65, p. 375-379, 2005.

SHOKOOHI, R.; VATANPOOR, V.; ZARRABI, M.; VATANI, A. Adsorption of Acid Red 18 (AR18) by Activated Carbon from Poplar Wood - A Kinetic and Equilibrium Study. *E-Journal of Chemistry*, v. 7, p. 65-72, 2010.

SILVA, Alessandra Cristina. *Degradação de corante em meio salino por ozonização*. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, c2006. 490 p.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, p. 603-619, 1985.

SOLEIMANI, M.; KAGHAZCHI, T. Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones - An agricultural waste. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5374-5383, 2008.

SÖZGEN, K.; TÜTEM, E. Second derivative spectrophotometric method for simultaneous determination of cobalt, nickel and iron using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol. *Talanta*, v. 62, p. 971-976, 2004.

TAM, K. Y.; SMITH, E. R.; BOOTH, J.; COMPTON, R. G.; BRENNAN, C. M.; ATHERTON, J. H. Kinetics and Mechanism of Dyeing Processes: The Dyeing of Cotton Fabrics with a Procion Blue Dichlorotriazinyl Reactive Dye. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 186, p. 387-398, 1997.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Preparation of activated carbon from coconut husk: Optimization study on removal of 2,4,6-trichlorophenol using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 709-717, 2008a.

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*, v. 137, p. 462-470, 2008b.

THINAKARAN, N.; PANNEERSELVAM, P.; BASKARALINGAM, P.; ELANGO, D.; SIVANESAN, S. Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 142-150, 2008.

TÓTH, J. A uniform interpretation of gas/solid adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 79, p. 85-95, 1981.

TSENG, R. L. Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 1020-1027, 2007.

TURABIK, M. Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 52-64, 2008.

UBAGO-PÉREZ, R.; CARRASCO-MARÍN, F.; FAIRÉN-JIMÉNEZ, D.; MORENO-CASTILLA, C. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 92, p. 64-70, 2006.

UEM. Universidade Estadual de Maringá (Maringá, PR). Alexandro Manolo De Matos Vargas, Vitor de Cinque Almeida, Ervim Lenzi, Willian Ferreira da Costa. **Carvão ativado microporoso de elevada área superficial obtido da vagem de Flamboyant (*Delonix regia*)**. BR n. PI 1004382-9, 5 nov. 2010.

VARGAS, Alexandro Manolo de Matos. *Preparação e caracterização de carvões ativados obtidos a partir de vagens de Flamboyant (*Delonix regia*) mediante ativação química com NaOH*. 2010. Dissertação (Mestrado em Química)-Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

VARGAS, A. M. M.; GARCIA, C. A.; REIS, 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*, v. 162, p. 43-50, 2010.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; 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*, v. 92, p. 178-184, 2011a.

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 kinetic models. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 722-730, 2011b.

VARGAS, A. M. M.; MARTINS, A. C.; ALMEIDA, V. C. Ternary adsorption of acid dyes onto activated carbon from flamboyant pods (*Delonix regia*): Analysis by derivative spectrophotometry and response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, v. 195-196, p. 173-179, 2012a.

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*, v. 181-182, p. 243-250, 2012b.

VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. Espectrofotometria derivativa: Uma estratégia simples para a determinação simultânea de corantes em alimentos. *Química Nova*, v. 29, p. 230-233, 2006.

VIETH, W. R.; SLADEK, K. J. A model for diffusion in a glassy polymer. *Journal of Colloid Science*, v. 20, p. 1014-1033, 1965.

WANG, S.; ZHU, Z. H.; COOMES, A.; HAGHSERESHT, F.; LU, G. Q. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, p. 440-446, 2005.

WENG, C-H.; PAN, Y-F. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, p. 355-362, 2007.

WIBOWO, N.; SETYADHI, L.; WIBOWO, D.; SETIAWAN, J.; ISMADJI, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 237-242, 2007.

WU, F-C.; TSENG, R-L.; JUANG, R-S. Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water. *Separation and Purification Technology*, v. 47, p. 10-19, 2005a.

WU, F-C.; TSENG, R-L.; JUANG, R-S. Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 283, p. 49-56, 2005b.

WU, F-C.; TSENG, R-L.; JUANG, R-S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, p. 366-373, 2009.

YIN, C. Y.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, v. 52, p. 403-415, 2007.

YORGUN, S.; VURAL, N.; DEMIRAL, H. Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl₂ activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 122, p. 189-194, 2009.