



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

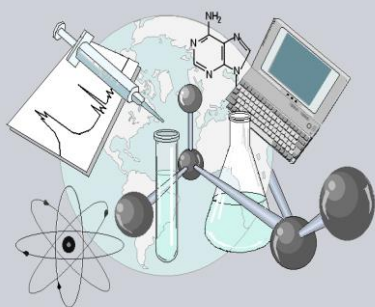
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Efeito do tratamento hidrotermal de sacarose na síntese
de carvões ativados-KOH: estudo de equilíbrio e cinética
de adsorção do corante Azul de Metileno.”**

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



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, Fevereiro de 2015.

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

KAREN CRISTINA BEDIN

**EFEITO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMAL DE SACAROSE NA SÍNTESE
DE CARVÕES ATIVADOS-KOH: ESTUDO DE EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE
ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO.**

Orientador: Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida

MARINGÁ, Fevereiro de 2015.

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

B412e Bedin, Karen Cristina
Efeito do tratamento hidrotermal de sacarose na síntese de carvões ativados-KOH : estudo de equilíbrio e cinética de adsorção do corante Azul de Metileno / Karen Cristina Bedin. -- Maringá, 2015.
[6], viii, 80 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.

1. Carvão esférico - Ativação química. 2. Carvão ativado - Porosidade. 3. Corantes - Azul de metileno. 4. Adsorção - Ajuste de modelos não lineares. 5. Adsorção - Azul de metileno. 6. Adsorção - Carvão ativado. 7. Tratamento hidrotermal - Carvão esférico. I. Almeida, Vitor de Cinque, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD 21.ed. 543

AMMA-003021



Universidade Estadual de Maringá

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

Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentada por **Karen Cristina Bedin**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 24 de fevereiro de 2015.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Jesuí Vergílio Visentainer
Membro - DQI/UEM

Prof. Dr. Cesar Ricardo Teixeira Tarley
Membro - UEL

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Valdir e Enizete, minha irmã Jéssica e
ao Heitor meu namorado.*

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, em primeiro lugar a Deus, pela vida, por estar sempre no meu caminho iluminando e guiando-me para as escolhas certas, e ainda, pela força e coragem concedidas durante este trajeto.

Aos meus pais, Valdir e Enizete, por sempre apoiarem minhas escolhas, confiando em minha capacidade para prosseguir na árdua caminhada de realização dos meus sonhos.

À minha irmã Jéssica e meu namorado Heitor, pela compreensão nos momentos de nervosismo, falta de tempo e impaciência durante o percurso.

Ao professor Dr. Vitor de Cinque Almeida pela orientação, incentivo e por despertar o gosto pela pesquisa científica.

Aos amigos e colegas de laboratório, por toda a ajuda, paciência e convivência diária.

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

À CAPES pelo suporte financeiro.

Agradeço todas as dificuldades que enfrentei, não fosse por elas, eu não teria saído do lugar.

“Não reduza o tamanho dos seus sonhos para caber em sua realidade, expanda sua realidade para comportar seus grandes sonhos!”

Augusto Cury

Sumário

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	III
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	IV
LISTA DE SÍMBOLOS	V
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Carvão ativado	6
2.1.1. <i>Propriedades químicas dos CAs</i>	8
2.1.2. <i>Propriedades físicas dos CAs</i>	9
2.1.2.1. <i>Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET)</i>	10
2.1.2.2. <i>Isotermas de adsorção</i>	12
2.2. Carvão esférico	14
2.3. Tratamento Hidrotermal	16
2.3.1. <i>Sacarose</i>	17
2.4. Adsorção	18
2.4.1. <i>Isoterma de Langmuir</i>	21
2.4.2. <i>Isoterma de Freundlich</i>	22
2.4.3. <i>Isoterma de Redlich-Peterson (R-P)</i>	23
2.4.4. <i>Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)</i>	24
2.5. Cinética de adsorção	25
2.5.1. <i>Modelo cinético de pseudo primeira ordem</i>	26
2.5.2. <i>Modelo cinético de pseudo segunda ordem</i>	27
2.5.3. <i>Modelo cinético de Elovich</i>	27
2.5.4. <i>Modelo cinético de difusão intrapartícula</i>	28
2.6. Azul de Metileno	29
3. OBJETIVOS	31
3.1. <i>Objetivo geral</i>	31
3.2. <i>Objetivos específicos</i>	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1. <i>Preparação dos carvões esféricos</i>	32

4.2. Processo de ativação dos CEs	33
4.3. Caracterização dos materiais	34
4.3.1. <i>Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	34
4.3.2. <i>Área superficial BET</i>	34
4.3.3. <i>Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)</i>	35
4.3.4. <i>Caracterização química da superfície do CE_A e CA_A</i>	35
4.3.5. <i>Análise termogravimétrica e termogravimétrica diferencial (TG-DTG)</i>	36
4.4. Estudos de adsorção do corante Azul de Metileno (AM)	36
4.4.1. <i>Efeito do pH na adsorção</i>	36
4.4.2. <i>Cinéticas de adsorção</i>	37
4.4.3. <i>Isotermas de adsorção</i>	38
4.4.4. <i>Ajustes dos modelos cinéticos e isotérmicos</i>	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. Morfologia, histogramas e caracterização textural dos CEs	39
5.2. Morfologia e caracterização textural dos CAs	41
5.3. Caracterização do CE_A e CA_A	46
5.3.1. <i>Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)</i>	46
5.3.2. <i>Método de Boehm</i>	48
5.3.3. <i>pH_{PCZ}</i>	49
5.3.4. <i>Análises de TG-DTG</i>	50
5.4. Estudos de adsorção	51
5.4.1. <i>Efeito do pH na adsorção</i>	51
5.4.2. <i>Cinética de adsorção</i>	52
5.4.3. <i>Isotermas de adsorção</i>	59
6. CONCLUSÃO	63
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do CA.....	9
Figura 2. Tipos de isotermas de adsorção..	13
Figura 3. Fórmula estrutural da sacarose.....	18
Figura 4. Ilustração do processo de adsorção.....	19
Figura 5. Estrutura do corante azul de metileno.....	29
Figura 6. Reator de aço inoxidável e teflon separados.....	32
Figura 7. Esquema do processo de ativação dos CEs.....	33
Figura 8. Micrografias dos CE _A (a), CE _B (c) e CE _C (e), obtidos através do TH de sacarose em diferentes condições de síntese e seus respectivos histogramas (b, d, f) ...	40
Figura 9. Micrografias dos carvões esféricos ativados CA _A (a,b), CA _B (c,d) e CA _C (e,f)	42
Figura 10. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (a) e distribuição de tamanho de poro (b) dos CAs..	43
Figura 11. Micrografia do CE _{term} (a) e seu histograma (b).....	44
Figura 12. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (a) e distribuição de tamanho de poro (b) do CE _{term} e SAC _{term}	45
Figura 13. Espectros de FT-IR para o CE _A e CA _A	47
Figura 14. Curva de <i>pH_{PCZ}</i> para o CE _A (a) e CA _A (b).	50

Figura 15. Termograma para o CE_A e CA_A (a) e respectivas derivadas (b).....	51
Figura 16. Quantidade adsorvida de AM em função do pH.....	52
Figura 17. . Cinética de adsorção e ajustes não lineares dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich para as concentrações iniciais de azul de metileno de 300 mg L^{-1} (a), 500 mg L^{-1} (b), 700 mg L^{-1} (c) e 900 mg L^{-1} (d).....	53
Figura 18. Ajustes lineares para o modelo cinético de difusão intrapartícula para as concentrações de 300 mg L^{-1} , 500 mg L^{-1} , 700 mg L^{-1} e 900 mg L^{-1}	56
Figura 19. Ajustes não lineares das isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich (a) e fator de separação do ajuste de Langmuir (b). 59	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições de síntese dos CEs.....	33
Tabela 2. Propriedades texturais dos CEs.....	41
Tabela 3. Propriedades texturais dos CAs, CE_{term} e SAC_{term}	46
Tabela 4. Quantificação dos grupos funcionais no CE_A e CA_A pelo método de Boehm....	48
Tabela 5. Parâmetros e coeficientes de determinação obtidos para os ajustes não lineares dos modelos cinéticos.....	55
Tabela 6. Parâmetros e coeficientes de determinação obtidos para o ajuste linear do modelo cinético de difusão intrapartícula.....	58
Tabela 7. Parâmetros, coeficientes de determinação e coeficiente de variação obtidos para os ajustes não lineares dos modelos isotérmicos	60
Tabela 8. Comparação da capacidade máxima de adsorção de azul de metileno em monocamada (q_m) para carvões ativados produzidos a partir de diferentes precursores.	62

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
BET	Brunauer, Emmet e Teller
CA	Carvão ativado
CA _A	Carvão ativado derivado do CE _A
CA _B	Carvão ativado derivado do CE _B
CA _C	Carvão ativado derivado do CE _C
CE	Carvão esférico
CE _A	Carvão esférico produzido nas condições A
CE _B	Carvão esférico produzido nas condições B
CE _C	Carvão esférico produzido nas condições C
CE _{term}	Carvão esférico termicamente tratado
DR	Dubinin-Raduschkevich
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
pH _{PCZ}	pH no ponto de carga zero
RP	Redlich-Peterson
SAC _{term}	Sacarose termicamente tratada
S _{BET}	Área superficial obtida pela isoterma de BET
TH	Tratamento hidrotermal
TG-DTG	Termogravimetria e termogravimetria diferencial

LISTA DE SÍMBOLOS

a_m	Área molecular do gás utilizado (nm^2)
a_{RP}	Constante de Redlich-Peterson (L mg^{-1})
α	Taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
β	Taxa de dessorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
c	Concentração (mol L^{-1})
C	Constante relacionada com os calores de adsorção e de liquefação do gás
C_0	Concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1})
C_d	Intercepto do eixo y, estima a espessura da camada limite (mg g^{-1})
C_e	Concentração do adsorbato na fase fluida (mg L^{-1})
$d_{\text{médio}}$	Diâmetro médio das esferas (μm)
d_p	Diâmetro médio dos poros (nm)
E	Energia livre média da adsorção por molécula do adsorbato (KJ mol^{-1})
ε	Potencial de Polanyi
g	Expoente da isoterma de Redlich-Peterson
h_0	Taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
k_1	Constante do modelo de pseudo primeira ordem (L min^{-1})
k_2	Constante do modelo de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
k_d	Constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)
K_{DR}	Constante referente a energia livre envolvida na adsorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$)
K_F	Constante de Freundlich (L mg^{-1})
K_L	Constante de Langmuir (L mg^{-1})
K_{RP}	Constante de Redlich-Peterson (L g^{-1})
m	Massa do adsorvente (g)

N	Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
n_F	Constante de Freundlich referente à intensidade da adsorção
P	Pressão na qual o gás é adsorvido (mmHg)
P_0	P_0 é pressão de saturação do adsorbato gasoso (mmHg)
P/P_0	Pressão relativa do adsorbato
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})
$q_{e,\text{exp}}$	Quantidade experimental adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})
q_m	Quantidade de adsorbato em monocamada adsorvida (mg g^{-1})
Q_m	Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
q_t	Quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1})
R	Constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
R^2	Coefficiente de determinação
R_L	Fator de separação de Langmuir
t	Tempo (h) e (min)
T	Temperatura (K) e ($^{\circ}\text{C}$)
V	Volume total da solução (L)
V_a	Volume do gás adsorvido (cm^3) à pressão P
V_m	Volume de gás adsorvido na monocamada (cm^3)
V_M	Volume de mesoporos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
V_T	Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
V_{μ}	Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)

RESUMO

A possibilidade de controlar a porosidade de carvões ativados (CA) com a utilização dos carvões esféricos (CEs) obtidos através do tratamento hidrotérmal (TH) é atrativa no meio científico. Este trabalho utilizou sacarose como precursor no TH e KOH como agente ativante para a produção de CAs. Três CEs foram preparados a partir de diferentes condições de síntese do TH, os quais foram ativados quimicamente com KOH na razão de impregnação 1:3 ($m_{CE}:m_{KOH}$). Os efeitos da morfologia e quantidades de esferas dos CEs no desenvolvimento de porosidade dos CAs foram investigados a partir das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinação da área superficial BET. O número de esferas formadas diminuiu com o aumento da concentração de sacarose utilizada no TH ($CE_A > CE_B > CE_C$). A maior área superficial ($1534,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume de microporos ($0,632 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) foram obtidos para o CA_A , resultante da ativação do CE_A . Estes dois materiais foram caracterizados por FT-IR, TG-DTG, método de Boehm e pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Ambos apresentaram $pH_{PCZ} = 3,0$ e predominância dos grupos ácidos carboxílicos e fenólicos. O CA_A foi utilizado em estudos de adsorção do corante azul de metileno, em que o modelo cinético de pseudo primeira ordem descreve o processo de adsorção na concentração de azul de metileno de 300 mg L^{-1} , e com o aumento da concentração, a cinética segue o modelo de pseudo segunda ordem e Elovich. Os dados experimentais de adsorção tiveram melhor ajuste na isoterma de Redlich-Peterson e a capacidade máxima de adsorção em monocamada foi de $704,2 \text{ mg g}^{-1}$.

Palavras chave: Carvão esférico, ativação química, porosidade, corantes, modelos de adsorção.

ABSTRACT

The possibility of porosity control of activated carbon (AC) by use of spherical carbons (SCs) obtained by hydrothermal treatment (HT) is attractive in scientific community. In this work, sucrose was used as a precursor in the HT and KOH as activating agent for the production of ACs. Three SCs were prepared from different synthesis conditions of HT, which were chemically activated with KOH in impregnation ratio 1: 3 ($m_{SC}: m_{KOH}$). The effect of morphology and amounts of spheres of SCs in the development porosity of the ACs were investigated from scanning electron microscopy analysis (SEM) and BET surface area. The number of spheres formed decreases with increasing sucrose concentration used in the HT ($SC_A > SC_B > SC_C$). The highest surface area ($1534.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), and micropore volume ($0.632 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) were obtained for AC_A , resulting from SC_A activation. Both materials were characterized by FT-IR, TG-DTG, Boehm's method, and PH at the point zero charge (pH_{PZC}) and presented $pH_{PZC} = 3.0$ with predominance of carboxylic acids and phenolic groups. The AC_A was used in adsorption studies for methylene blue dye removal, where the kinetic model of pseudo-first-order best described the adsorption process of methylene blue in the concentration of 300 mg L^{-1} and with increasing concentration, kinetics followed the pseudo-second-order model and Elovich. The Redlich-Peterson isotherm model was best fitted to adsorption experimental data and the maximum monolayer adsorption capacity was 704.2 mg g^{-1} .

Keywords: Spherical carbon, chemical activation, porosity, dyes, adsorption models.

1. INTRODUÇÃO

Carvão ativado (CA) é um material carbonáceo que possui elevada área superficial, rede interna de poros desenvolvida, ampla funcionalização da superfície e alta capacidade de adsorção de moléculas e íons. Devido suas características, os CAs têm sido largamente empregados em processos de tratamento de águas e efluentes, em sistema de purificação e armazenamento de gases (Nor et al., 2013; Jusoh et al., 2011).

As características texturais e químicas dos CAs estão diretamente relacionadas com o precursor selecionado e as condições de preparo. Os elevados valores de taxas de adsorção são decorrentes da funcionalização de sua superfície, o que melhora a interação adsorvente-adsorbato, e da estrutura de poros bem desenvolvida (ampla quantidade e tamanhos diversificados), a qual permite o acesso a sítios de adsorção internos (Unur, 2013). Estes poros podem ser classificados, de acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), em microporos (poros < 2,0 nm), mesoporos (2,0-50 nm) e macroporos (poros > 50,0 nm). Adicionalmente, os microporos podem apresentar sub-classes como ultramicroporos (poros < 0,8 nm) e supermicroporos (1,0-2,0 nm) (Pré et al., 2013; Poinern et al., 2011).

Nos últimos anos muitos estudos têm sido realizados com o intuito de sintetizar CAs de diferentes características químicas e texturais usando como precursores resíduos agroindustriais (Pezoti Jr. et al., 2014; Cazetta et al., 2013; Salman e Hameed, 2010). Os procedimentos de síntese consistem basicamente em uma etapa de carbonização, na qual o material precursor é carbonizado, seguida de uma etapa de ativação física ou química (Pré et al., 2013; Poinern et al., 2011), a qual promove o desenvolvimento de porosidade do material carbonizado (Hu et al., 2001). A produção de CAs utilizando precursores renováveis, abundantes e que não possuem disposição final apropriada é ambientalmente e economicamente vantajosa. Por outro lado, o produto final pode

apresentar impurezas provenientes do precursor, além da falta de controle do tamanho dos poros formados ao empregar procedimentos de síntese comuns (Romero-Anaya et al., 2014).

Diante do interesse em desenvolver novas metodologias e procedimentos de sínteses de materiais carbonáceos, o método de tratamento hidrotermal (TH) surgiu como uma alternativa para obtenção de carvões esféricos (CEs), que também são denominados hidrocarvões. O TH consiste no aquecimento, em temperaturas próximas de 200°C e tempos pré-definidos, de biomassas ricas em carbono ou carboidratos na presença de água, usando uma autoclave (Zheng et al., 2010). Diversos mecanismos e reações governam o método de TH. Inicialmente, a biomassa é convertida em monômeros, através da hidrólise, e em seguida, transformada em compostos orgânicos solúveis por reações de desidratação, descarboxilação e fragmentação. Posteriormente, ocorre o processo de polimerização e aromatização destes compostos, levando à supersaturação da solução e o crescimento das partículas (Pari et al., 2014; Unur, 2013).

Os hidrocarvões são obtidos quando o tratamento hidrotermal é empregado com precursores de alguns resíduos de biomassas tais como caule de girassol, cascas de nozes, caroço de azeitona (Romero-Anaya et al., 2014; Román et al., 2013) e sacarídeos como glicose (Romero-Anaya et al., 2014; Roldán et al., 2012; Li et al., 2011a; Zheng et al., 2010; Liu et al., 2010), frutose (Zhang et al., 2012; Ryu et al., 2010), sacarose (Romero-Anaya et al., 2014; Roldán et al., 2012; Armandi et al., 2010; Zheng et al., 2010; Tang et al., 2009; Wang et al., 2001), xilose (Ryu et al., 2010), celulose (Romero-Anaya et al., 2014; Sevilla e Fuertes, 2009) e amido (Roldán et al., 2012; Zheng et al., 2010). De maneira geral, estes materiais têm sido aplicados em estudos de adsorção de vários poluentes, como os corantes Laranja de Acridina, Rhodamine 6G (Parshetti et al.,

2014), Azul de Metileno, Verde de Malaquita (Chang et al., 2013) e íons Pb^{2+} e Cd^{2+} (Chen et al., 2011).

Em condições propícias, a solubilidade das partículas amorfas do precursor é significativamente aumentada e a etapa de cristalização pode ocorrer concomitantemente com processos de redissolução e reprecipitação, resultando no carvão com esferas de diâmetros que variam entre nanômetros a micrômetros (Zheng et al., 2010). Quando são utilizados carboidratos como precursores, o diâmetro das esferas formadas é menor para baixas concentrações do carboidrato e menor tempo de reação; ao passo que um aumento da concentração do carboidrato e do tempo reacional promove o aumento do diâmetro e conseqüente diminuição no número de esferas formadas (Romero-Anaya et al., 2014; Li et al., 2011b; Tang et al., 2009).

Os carboidratos são uma ótima escolha para obtenção de CE através do TH por serem precursores abundantes, renováveis e economicamente viáveis. A sacarose é também conhecida como açúcar de mesa e ganha destaque como precursor para o TH, levando em conta o baixo custo e a grande produção no Brasil, sendo o maior produtor mundial de açúcar a partir da cana-de-açúcar (Ministério da Agricultura, 2014).

As esferas formadas com o TH são homogêneas, de elevada resistência, com núcleo altamente aromático, superfície hidrofílica (Zhang et al., 2012) e que apresenta grupos funcionais polares, tais como carboxílico, álcool ou quinona, que são acessíveis a reagentes e com potencial para adsorção ou catálise (Roldán et al., 2012). Devido a tais características os CEs possuem diversas aplicações: na área farmacêutica (Zhang et al., 2013; Zhao et al., 2012), como suporte catalítico (Cheng et al., 2014; Zhang et al., 2014a), em baterias de lítio (Li et al., 2011b; Shu et al., 2011), fotocatalise (Ouzzine et al., 2014; Baek et al., 2013), como adsorventes (Wang et al., 2012; Romero-Anaya et al., 2010; Liu et al., 2010), na encapsulação de metais (Unur, 2013; Roldán et al., 2012),

encapsulação de tintas e corantes, proteção de enzimas e proteínas, lubrificantes e suportes injetáveis para regeneração de tecido ósseo (Deshmukh et al., 2010).

O desenvolvimento de porosidade nos CEs, quando desejado, tem sido realizado usando reagentes químicos como KOH (Pari et al., 2014; Li et al., 2011a; Armandi et al., 2010), amônia (Zheng et al., 2013; Wang et al., 2012), H_3PO_4 (Romero-Anaya et al., 2012, Wiśniewski et al., 2011), ou tratamento térmico (Li et al., 2014; Liang et al., 2011; Chen et al., 2011). Em especial na ativação com KOH, com altas razões de impregnação do agente ativante, ocorre a destruição das esferas (Romero-Anaya et al., 2014). Contudo, a preservação ou destruição das esferas durante a etapa de ativação desperta interesse no estudo de sua relação com as características texturais do carvão esférico ativado, bem como na forma e uniformidade de distribuição dos poros. O uso do CE produzido através do tratamento hidrotermal consiste em uma rota alternativa para controlar a uniformidade da distribuição de poros e grupos funcionais da superfície do CA. Adicionalmente, de acordo com a literatura, não há relatos de estudos que investigaram a correlação entre a quantidade e morfologia das esferas do CE com o desenvolvimento de porosidade durante a etapa de ativação, a fim de produzir CAs peculiares para serem utilizados em estudos de adsorção.

Os corantes são amplamente utilizados por diversos seguimentos industriais, tais como: têxtil, papel e celulose, plástico, fármacos, madeira e alimentos. O Azul de Metileno (AM) é o corante catiônico mais utilizado para coloração e tem sido frequentemente estudado por pesquisadores por servir como um composto modelo em estudos de adsorção (Cazetta et al., 2011; Vargas et al., 2011).

Com isso, o trabalho busca a utilização de sacarose como precursor do TH, preparando um CE através de uma rota energeticamente econômica, o qual possa ser

utilizado em uma ativação química, a fim de obter um CA com propriedades texturais e químicas controláveis e alta capacidade de adsorção, avaliada nos estudos com AM.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um material carbonáceo que possui elevada área superficial, rede interna de poros desenvolvida e funcionalização química da superfície, o que melhora a interação adsorvente-adsorbato por permitir acesso aos sítios de adsorção internos, resultando em alta capacidade de adsorção de moléculas e íons, tanto em fase líquida como gasosa (Nor et al., 2013; Unur, 2013, Jusoh et al., 2011).

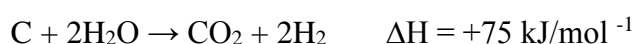
O processo de preparação usual de CAs envolve duas etapas: (i) carbonização do material de partida e (ii) ativação do produto carbonizado. A primeira etapa corresponde a pirólise do precursor, em temperaturas na faixa de 450-800°C (Li et al., 2011c; Poiner et al., 2011). Nestas condições, ocorre uma decomposição térmica do precursor, eliminando componentes voláteis (CO, H₂, CO₂, CH₄) e produzindo uma massa de carbono fixa de porosidade rudimentar. Os átomos de carbono residual são agrupados em camadas aromáticas lisas, reticuladas aleatoriamente e que acabam deixando interstícios livres entre elas, podendo ser preenchidos com produtos da decomposição ou parcialmente bloqueados por carbono desorganizado. Dessa forma, o material carbonizado é rico em poros muito finos e fechados, fornecendo uma pequena capacidade de adsorção (Poiner et al., 2011).

A etapa seguinte de ativação tem por objetivo aumentar o diâmetro dos poros e criar novos poros (Hu et al., 2001). Dentre os métodos de ativação, por sua vez, podem ser classificados em físicos ou químicos.

No processo de ativação química, o precursor carbonizado é misturado/impregnado com algum reagente químico, tais como: ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, NaOH e K₂CO₃ ou suas misturas e submetido ao processo de pirólise em temperaturas de aproximadamente 600°C (Pré et al., 2013). O desenvolvimento de porosidade dos

CAs pode variar alterando a razão de impregnação reagente/precursor (Arami-Niya et al., 2010). Durante o processo de pirólise o reagente é incorporado no interior das partículas do precursor e reage com os produtos da decomposição termal, reduzindo assim o desenvolvimento de compostos voláteis e resultando em alta conversão do precursor a carvão. O material carbonizado é lavado a fim de remover o agente ativante, deixando a estrutura porosa do material disponível para a aplicação em estudos de adsorção (Sekirifa et al., 2013; Prauchner e Rodríguez-Reinoso, 2012).

Na ativação física, o material previamente carbonizado é ativado em temperaturas elevadas (na faixa de 800 a 1100°C) na presença de gases oxidantes adequados tais como: dióxido de carbono, vapor d'água ou suas misturas (Sun e Jiang, 2010; Poinern et al., 2011). O processo envolve o transporte do gás/vapor para a superfície da amostra, difusão para os poros e adsorção na superfície destes, seguida da reação com componentes de carbono, dessorção dos produtos da reação e difusão de tais produtos para a atmosfera (Sekirifa et al., 2013). Nestas condições, as reações que podem ocorrer são:



Visto que todas as reações são endotérmicas é necessário fornecer energia externa suficientemente alta para que a ativação ocorra, fazendo com que a temperatura utilizada neste processo seja maior do que na ativação química. Como consequência do processo ocorre perda do material carbonizado (menor rendimento) devido à formação de óxidos de carbono gasosos. Por outro lado, a vantagem em relação ao processo químico é a ausência de impurezas nos CAs, provenientes dos reagentes químicos utilizados (Ould-Idriss et al., 2011; Mohamed et al., 2010).

Diversas pesquisas vêm sendo realizadas no intuito de encontrar novos materiais e procedimentos de síntese de CAs, visto que a utilização destes no tratamento dos mais diversos tipos de efluentes e remoção de poluentes é constantemente empregada. Neste âmbito, os CAs são aplicados na remoção de pesticidas (Moussavi et al., 2013; Tao e Fletcher, 2013; Fan et al., 2011; Njoku e Hameed, 2011; Salman et al., 2011), de compostos orgânicos voláteis (Shah et al., 2014; Liu et al., 2013; Nahm et al., 2012; Romero-Anaya et al., 2010), de surfactantes (Bautista-Toledo et al., 2014; Milenković et al., 2013), de íons metálicos (Sardella et al., 2015; Gonzáles e Pliego-Cuervo, 2014; Huang et al., 2014; Ismaiel et al., 2013; Wahid et al., 2013) e corantes (Ahmed e Theydan, 2014; Hassan et al., 2014; Pezoti Jr. et al., 2014; Zhang et al., 2014a; Chang et al., 2013; Foo e Hameed, 2012).

2.1.1. Propriedades químicas dos CAs

As propriedades químicas dos CAs estão diretamente relacionadas ao conteúdo de heteroátomos presentes na sua estrutura, bem como os grupos superficiais contendo oxigênio (Figura 1), desenvolvidos ou incorporados durante a etapa de ativação do precursor. Os grupos funcionais presentes na superfície dos CAs incluem carboxila, lactonas, fenóis, quinonas, álcoois e éteres, os quais conferem caráter ácido e hidrofílico, aumentando a densidade da carga superficial (Moreno-Castilla, 2004). Os CAs com propriedades superficiais ácidas são capazes de trocar cátions, ao passo que os que possuem propriedades superficiais básicas (grupos pirona, cromeno ou regiões ricas em elétrons π atuando como base de Lewis) têm comportamento de troca de ânions (Boehm, 1994).

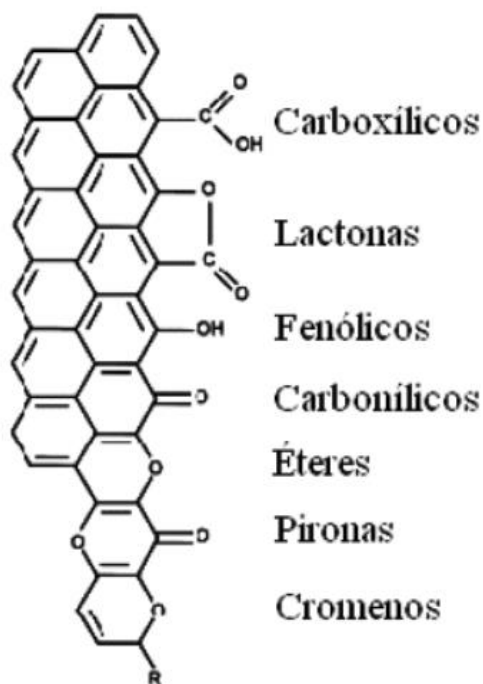


Figura 1. Grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do carvão ativado.

Fonte: Zago, 2010.

O conhecimento das características químicas de superfície dos CAs é importante para definir quais tipos de adsorbatos podem ser empregados em estudos de adsorção, e fornecer informações quanto aos mecanismos envolvidos. Dentre os métodos para determinação dos grupos funcionais presentes na superfície dos CAs pode-se citar: métodos clássicos de titulação ácido-base e técnicas instrumentais como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), entre outros (Guimarães, 2006; Boehm, 2002).

2.1.2. *Propriedades físicas dos CAs*

As propriedades físicas dos carvões ativados são descritas pela sua porosidade e área superficial desenvolvidas. A porosidade de materiais é classificada, de acordo

com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), em microporos (poros < 2,0 nm), mesoporos (2,0 - 50 nm) e macroporos (poros > 50,0 nm). Adicionalmente, os microporos podem apresentar sub-classes como ultramicroporos (poros < 0,8 nm) e supermicroporos (1,0 - 2,0 nm) (Pré et al., 2013; Poinern et al., 2011).

Os microporos constituem a maior parte da área interna de CAs, atingindo áreas superficiais de até 3000 m² g⁻¹ (Pré et al., 2013) e conseqüentemente são responsáveis pela alta capacidade de adsorção do material para uma ampla variedade de moléculas, gases e solventes comuns. Já os materiais que possuem mesoporos interagem com moléculas maiores, tais como corantes e, facilitando sua difusão interna e resultando em uma maior rapidez dos processos envolvendo os estudos de cinética de adsorção (Montagnaro et al., 2014; Rodriguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano, 2001). Desta maneira, dependendo da aplicação, faz-se necessário uma distribuição de poros peculiar, englobando mais de um tipo de poro, a qual pode ser conseguida através das condições de síntese do CA e do precursor selecionado.

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

As determinações de área superficial e volume de poros nos CAs são realizadas principalmente, através de medidas da quantidade de gás (nitrogênio ou argônio) adsorvido, à temperatura constante, em relação à pressão relativa (P/P_0). Mediante a isoterma de adsorção e dessorção obtida, aplica-se o modelo de Brunauer, Emmet e Teller (BET) que corresponde a uma extensão da isoterma de Langmuir para a adsorção em multicamadas. Para a construção da equação consideram-se algumas hipóteses (Alves, 2012; Guimarães 2006; Leofanti et al., 1998):

- O calor de adsorção da primeira monocada é constante (considerando a superfície uniforme);
- A adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis, atingindo o equilíbrio para cada camada;
- As interações laterais das moléculas adsorvidas são negligenciáveis;
- As moléculas adsorvidas podem atuar como nova superfície de adsorção, repetindo o processo continuamente;
- As moléculas adsorvidas após a primeira monocamada se comportam como líquido ordinário;
- Para todas as demais camadas, exceto a primeira, o calor de adsorção é aproximadamente igual ao calor de condensação.

Desta maneira, a equação que representa o modelo BET é expressada por:

$$\frac{P}{V_a(P-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1)$$

Em que: P é a pressão na qual o gás é adsorvido, V_a é o volume do gás adsorvido (cm^3) à pressão P , P_0 é pressão de saturação do adsorbato gasoso, na temperatura em que é efetuado o ensaio, V_m corresponde ao volume de gás adsorvido na monocamada (cm^3), C é uma constante relacionada com os calores de adsorção e de liquefação do gás e P/P_0 é a pressão relativa do adsorbato.

Os dados experimentais da isoterma são matematicamente ajustados à equação 2, encontrando os valores de C e V_m . A partir deste é possível estabelecer a relação para cálculo da área superficial (S_{BET}).

$$S_{BET} = \frac{V_m N}{22,414} a_m \quad (2)$$

Em que: S_{BET} corresponde à área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), N é o número de Avogadro, 22,414 é o volume molar de um gás ideal nas CNTP e a_m é a área molecular do gás utilizado (nm^2), comumente nitrogênio ($0,162 \text{ nm}^2$).

Contudo, o modelo sofre algumas críticas por fornecer conteúdo adsorvido infinito para $P/P_0 = 1$, de forma que a relação linear se limita a valores baixos de pressão relativa, na faixa de 0,05 a 0,35 para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorbato (Schmitt, 2009; Teixeira et al., 2001).

2.1.2.2. *Isotermas de adsorção*

A natureza da adsorção é compreendida por meio das isotermas de adsorção, as quais fornecem informações sobre a distribuição das moléculas na fase fluida e fase sólida por todo o processo, até o equilíbrio ser atingido. Os dados de equilíbrio são governados pelos princípios da termodinâmica e após ajustar os modelos isotérmicos cabíveis, obtêm-se as características da superfície do adsorvente (Silva, 2012; Fan et al., 2011). Existem seis tipos de isotermas de adsorção de sistemas sólido-gás de acordo com a classificação da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), representadas na Figura 2.

A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos nos quais o preenchimento dos poros se dá em monocamada. A forma da isoterma é côncava no eixo de pressão relativa, aproximando-se gradualmente da adsorção limite quando $P/P_0 \rightarrow 1$, devido ao processo ser governado pelo acesso do adsorbato aos microporos ao invés da área superficial interna. A isoterma do tipo II é típica de sólidos não porosos ou macroporosos, nos quais inicialmente ocorre o preenchimento completo da superfície do

adsorvente em monocamada, até o ponto de inflexão representado por B. A partir deste momento a adsorção em multicamadas se inicia. Relativamente incomum, a isoterma do tipo III é convexa no eixo de pressão relativa devido às fracas forças atrativas entre adsorvente-adsorbato, em comparação às interações intermoleculares do adsorbato.

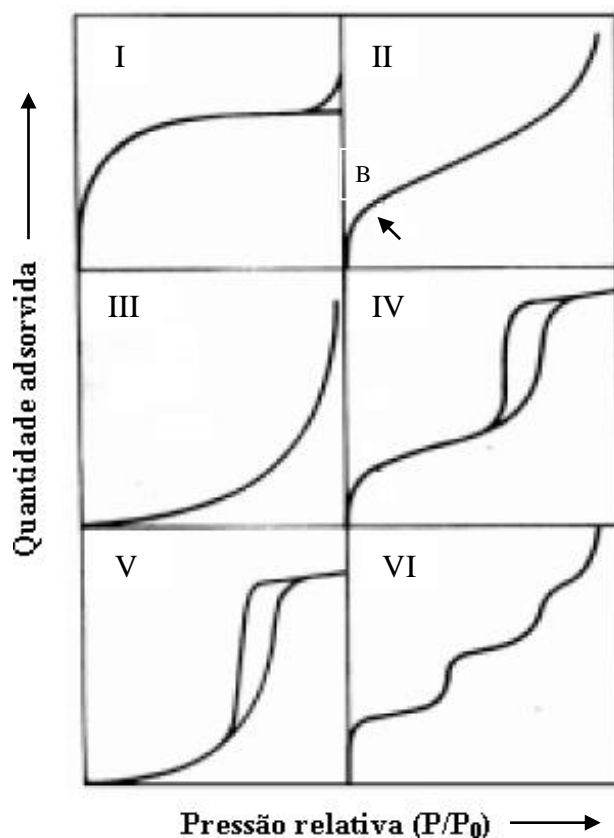


Figura 2. Tipos de isothermas de adsorção. Fonte: adaptado Teixeira et al., 2001.

A isoterma do tipo IV é característica de materiais mesoporosos, na qual a adsorção ocorre primeiramente em monocamada seguida de multicamadas, semelhante a isoterma do tipo II. A peculiaridade do tipo IV se encontra na histerese, representada pela não sobreposição das curvas de adsorção e dessorção e associada ao fenômeno de condensação capilar. A isoterma do tipo V é pouco comum, apresentando forma similar ao tipo III na região inicial da curva, devido à maior interação das

moléculas do adsorbato entre si do que com o adsorvente. Posteriormente, observa-se a formação de histerese e condensação capilar, indicando a presença de mesoporos. Por último, a isoterma do tipo VI é um caso especial envolvendo adsorção em multicamadas na superfície uniforme de sólidos não porosos, apolares e de simetria esférica. O perfil da isoterma é composto de degraus, onde cada degrau corresponde a uma camada adsorvida (Lowell et al., 2004; Sing et al., 1985).

2.2. Carvão esférico

O carvão esférico (CE) é um material carbonáceo de forma esférica regular formada durante a síntese. O processo ocorre para minimizar a energia de superfície devido à interação das ligações $\pi - \pi$ das camadas grafíticas (Deshmukh et al., 2010). Por assegurar o controle sobre a morfologia, tamanho e propriedades químicas (Romero-Anaya et al., 2014; Li et al., 2011a), o CE é um material funcional que pode ser utilizado na encapsulação de fármacos (Zhang et al., 2013; Zhao et al., 2012), como suporte catalítico (Cheng et al., 2014; Ouzzine et al., 2014; Zhang et al., 2014a; Baek et al., 2013), em baterias de lítio (Li et al., 2011b; Shu et al., 2011), na encapsulação de metais (Unur, 2013; Roldán et al., 2012), encapsulação de tintas e corantes, proteção de enzimas e proteínas, lubrificantes e suportes injetáveis para regeneração de tecido ósseo (Deshmukh et al., 2010) e como adsorventes (Wang et al., 2012; Romero-Anaya et al., 2010; Liu et al., 2010).

As metodologias de síntese para obtenção dos CEs estão diretamente relacionadas com a temperatura empregada no processo. Quando se recorre a altas temperaturas, ocorre a decomposição de materiais carbonáceos em atmosfera inerte, sendo os métodos empregados: deposição química em fase de vapor, ablação por laser e arco elétrico. Por outro lado, quando se faz uso de baixas temperaturas, o método

hidrotermal (TH) é empregado. Neste procedimento ocorre a decomposição catalítica/polimerização de compostos orgânicos provenientes do precursor (Romero-Anaya et al., 2014; Deshmukh et al., 2010).

O método escolhido, juntamente com o precursor, o uso de catalisador ou aditivos, taxa de fluxo de gás, pressão e design da autoclave para o TH, exercem grande influência nas propriedades finais do CEs, como nos valores de área superficial, grupos funcionais de superfície, tamanho e densidade das partículas esféricas preparadas (Deshmukh et al., 2010). Adicionalmente, o desenvolvimento de porosidade nos CEs, quando desejada, tem sido realizado a partir de processo de ativação química, usando reagentes químicos como KOH (Pari et al., 2014; Li et al., 2011a; Armandi et al., 2010), amônia (Zheng et al., 2013; Wang et al., 2012), H_3PO_4 (Romero-Anaya et al., 2012, Wiśniewski et al., 2011), ou processo físico, empregando apenas o tratamento térmico (Li et al., 2014; Liang et al., 2011; Chen et al., 2011).

Os CEs ativados apresentam vantagens quando comparados aos CAs granulares ou em pó, tais como: alta pureza, baixo teor de cinzas, elevadas áreas superficiais, grande volume de microporos e distribuição uniforme de tamanho dos poros, alta estabilidade térmica, resistência ao desgaste, resistência mecânica, ótimas condutividade e fluidez, grandes densidades de compactação e bom desempenho de adsorção. (Romero-Anaya et al., 2014; Roldán et al., 2012). Por esta razão, a produção de CA a partir do CE é atrativa, visto que a homogeneidade das partículas esféricas pode garantir o controle sobre os grupos químicos de superfície e porosidade desenvolvida com a etapa de ativação, produzindo um material funcional de alta capacidade de adsorção (Zhang et al., 2012).

2.3. Tratamento Hidrotermal

Pesquisas envolvendo tratamento hidrotermal datam das primeiras décadas do século XX, que surgiram a partir da procura do entendimento do processo de conversão de carboidratos em carvão (Sevilla e Fuertes, 2009). O TH consiste no aquecimento de biomassas ricas em carbono ou carboidratos na presença de água, usando uma autoclave em temperaturas próximas de 200°C e tempos pré-definidos, (Zheng et al., 2010). Pela necessidade do meio aquoso tem-se uma vantagem prática de eliminar os processos de secagem do precursor, usuais na carbonização tradicional. Desta forma, estende-se a escolha de matérias-primas para produção de carvão, visto que biomassas úmidas ou resíduos semi-sólidos, como lodo, podem ser utilizados (Parshetti et al., 2014).

O TH é considerado um método sustentável que apresenta baixo consumo de energia devido à pressão autógena gerada na autoclave (Roldán et al., 2012). Associado a tais vantagens, o material precursor após o TH pode apresentar grupos funcionais de superfície em maior quantidade quando comparado ao tratamento pirolítico (Wang et al., 2012).

Diversos mecanismos e reações governam a formação dos CES formados durante o tratamento hidrotermal. Inicialmente, o precursor é convertido em monômeros, através da hidrólise, e em seguida, transformado em compostos orgânicos solúveis por reações de desidratação, descarboxilação e fragmentação. Posteriormente, ocorre o processo de polimerização e aromatização destes compostos, levando à supersaturação da solução e o crescimento das partículas (Pari et al., 2014; Unur, 2013). Como resultado se formam esferas com diâmetros variando entre nanômetros a micrômetros, que são constituídas por núcleo altamente aromático e superfície hidrofílica, proveniente da presença de grupos carboxílicos e fenólicos (Wang et al., 2012; Zhang et al., 2012; Zheng et al., 2010).

Diversos precursores de CEs são empregados no TH, estendendo-se desde resíduos de biomassas tais como caule de girassol, cascas de nozes, caroço de azeitona (Romero-Anaya et al., 2014; Román et al., 2013) até sacarídeos como glicose (Romero-Anaya et al., 2014; Roldán et al., 2012; Li et al., 2011a; Zheng et al., 2010; Liu et al., 2010), frutose (Zhang et al., 2012; Ryu et al., 2010), sacarose (Romero-Anaya et al., 2014; Roldán et al., 2012; Armandi et al., 2010; Zheng et al., 2010; Tang et al., 2009), xilose (Ryu et al., 2010), celulose (Romero-Anaya et al., 2014; Sevilla e Fuertes, 2009) e amido (Roldán et al., 2012; Zheng et al., 2010).

Por serem precursores abundantes, renováveis e economicamente viáveis, os carboidratos são uma ótima escolha para obtenção de CEs através do TH. Entretanto, são poucas as pesquisas que investigam os efeitos e controle das condições de preparo de CEs de sacarose, bem como sua influência na morfologia, tamanho e funcionalidade química (Romero-Anaya et al., 2014).

2.3.1. Sacarose

Wang et al., (2001) foram os primeiros a utilizar o tratamento hidrotermal de sacarose para sintetizar microesferas de carbono de tamanho controlável. A sacarose, também conhecida como açúcar de mesa, classifica-se como um dissacarídeo formado por uma molécula de glicose e uma de frutose (Figura 3), resultante do processo de fotossíntese de plantas como beterraba (*Beta vulgaris*) e cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*).

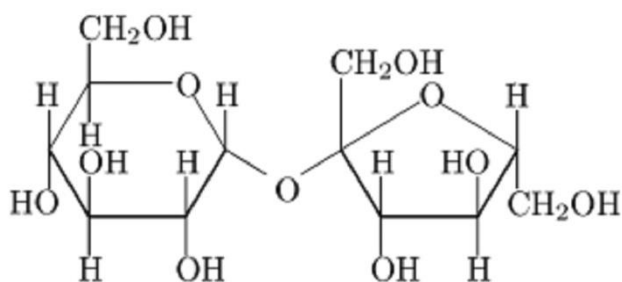


Figura 3. Fórmula estrutural da sacarose. Fonte: www.crq4.org.br/quimicaviva_acucar

A cana-de-açúcar foi descoberta desde séculos a.C. na região da Nova Guiné e durante o século X, os árabes introduziram seu cultivo no Egito, onde se desenvolveu o processo de clarificação do caldo da cana e a produção de açúcar. No Brasil, as mudas da cana-de-açúcar foram trazidas em 1532 por Martim Affonso de Souza e os engenhos de açúcar prosperaram inicialmente na região Nordeste, o que proporcionou ao Brasil ser o maior produtor e exportador de açúcar até o século XVII (www.udop.com.br; www.infoescola.com).

A sacarose provinda da cana ganha destaque como precursor de CEs, levando em conta o baixo custo e a grande produção no Brasil. Atualmente, o país é o maior produtor mundial de açúcar a partir da cana-de-açúcar (Ministério da Agricultura, 2014), com estimativa de produção de 675 milhões de toneladas para a safra 2014/2015 (Safras & Mercado, 2014). Além do mais, a presença de 99,5% de sacarose no açúcar cristal o torna ideal para manter CEs de alta pureza (Conselho Regional de Química – IV Região, 2011).

2.4. Adsorção

A adsorção é uma operação unitária espontânea que envolve transferência de massa de uma fase fluida (líquida ou gasosa) para a superfície de um sólido, permitindo

que ocorra a separação seletiva de uma ou mais substâncias contidas no fluido. Tais substâncias são denominadas adsorvato (ou adsorbato), enquanto o sólido recebe o nome de adsorvente (Silva, 2012; Schneider, 2008). Em contrapartida, o processo que envolve a remoção das espécies adsorvidas da superfície do adsorvente é denominado dessorção (da Silva, 2012; Sing et al., 1985).

Geralmente, o processo de adsorção se inicia com a migração das moléculas do adsorbato para a região que circunda o material adsorvente, conhecida como camada limite (Figura 4), através de difusão ou turbulência. Em seguida, as moléculas se difundem (difusão externa) desta camada até os poros da superfície do adsorvente. A partir deste momento, o transporte do adsorbato prossegue para o interior dos poros do sólido via difusão intrapartícula ou por difusão nos poros ao longo da superfície (difusão interna). O transporte cessa no momento em que ocorre a adsorção do adsorbato em um sítio ativo do adsorvente por meio de interações moleculares, eletrostáticas, troca iônica, precipitação ou complexação (Nethaji e Sivasamy, 2011; Zago, 2010).

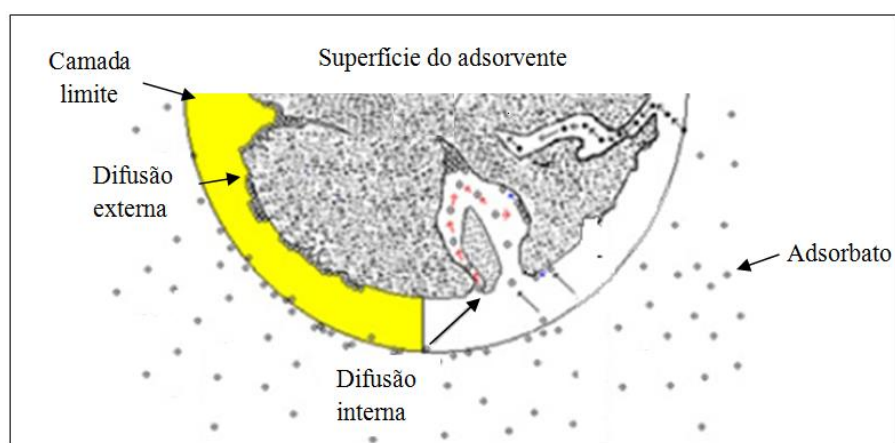


Figura 4. Ilustração do processo de adsorção. Fonte: adaptado Belaid et al., 2013.

Quando a adsorção ocorre por meio de interações moleculares fracas do tipo forças de van der Waals entre adsorvente-adsorbato, tem-se a adsorção física ou

fisissorção. Neste caso, as moléculas do adsorbato aderem-se fisicamente à superfície do adsorvente, formando multicamadas de moléculas adsorvidas até que se estabeleça um equilíbrio com a fase fluida remanescente (da Silva, 2012). O processo é reversível, pode ser lento ou rápido, libera energia relativamente baixa e preserva a estrutura do adsorvente, visto que não há transferência de elétrons ou quebra de ligações químicas (Teixeira et al., 2001).

A adsorção química ou quimissorção envolve interações eletrostáticas com transferência ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e adsorbato, equivalente a formação de ligações químicas e liberando quantidade de energia de até $200 \text{ kcal mol}^{-1}$. Contrariamente à fisissorção, ocorre apenas a formação de monocamadas de moléculas adsorvidas. O processo possui caráter instantâneo, irreversível e o adsorvente apresenta modificações em sua superfície (da Silva, 2012; Teixeira et al., 2001).

Alguns fatores exercem influência no processo de adsorção, dentre os quais se tem: a estrutura e o tamanho da molécula do adsorbato, que determinam o acesso aos poros do adsorvente; e o tipo, quantidade e localização dos grupos funcionais na superfície do adsorvente, os quais determinam a facilidade com que ocorrem as interações e adsorção das moléculas do adsorbato. As taxas de adsorção de sistemas sólido-líquido ainda sofrem influência negativa ou positiva conforme as condições experimentais, tais como: variação do tempo e velocidade de agitação do sistema, pH da solução, concentração do adsorbato e adsorvente, temperatura, presença de espécies competitivas e impurezas (Schneider, 2008; Aygün et al., 2003).

A fim de prever e interpretar as isotermas, diversas equações teóricas ou semi-empíricas foram desenvolvidas. Os modelos isotérmicos mais utilizados para a interpretação da adsorção em sistemas sólido-líquido são os de Langmuir e Freundlich

(da Silva, 2012), contudo outros modelos se aplicam, como os de Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich.

2.4.1. *Isoterma de Langmuir*

O modelo isotérmico proposto por Langmuir assume que a distribuição de energia na superfície do adsorvente é homogênea, de modo que a adsorção seja proporcional ao número de sítios ativos livres e à concentração da fase fluida (Nethaji e Sivasamy, 2011). As quatro hipóteses que o governam são:

- A superfície do adsorvente é uniforme, indicando a equivalência de todos os sítios de adsorção.
- As moléculas adsorvidas apresentam interação desprezível;
- O processo de adsorção ocorre pelo mesmo mecanismo;
- A capacidade máxima de adsorção ocorre apenas com a formação de monocamada. As moléculas do adsorbato não se depositam sobre as outras, cada uma ocupa um sítio livre da superfície (Ignatowicz, 2011).

A equação não linear da isoterma de Langmuir é definida pela Equação 3:

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Em que: q_e é quantidade do adsorbato sobre a superfície do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_m é a quantidade adsorbato adsorvida quando toda a superfície está coberta por monocamada (mg g^{-1}), C_e corresponde a concentração de adsorbato na fase fluida no equilíbrio (mg L^{-1}) e K_L é a constante de adsorção de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1}).

A equação do modelo de Langmuir se ajusta de forma razoável a muitos dados experimentais, contudo existem algumas limitações decorrentes da heterogeneidade da superfície do adsorvente (da Silva, 2012). As características essenciais da isoterma podem ser expressas mediante um parâmetro adimensional denominado fator de separação (R_L) (Fan et al., 2011), dado pela equação 4:

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (4)$$

Em que: R_L é o fator de separação adimensional, K_L é a constante de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$) e C_0 corresponde a concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1}).

O valor de R_L indica a forma da isoterma de adsorção e a favorabilidade do processo de ocorrer ($0 < R_L < 1$). A adsorção é desfavorável quando $R_L > 1$, a isoterma é linear para $R_L = 1$ e irreversível para $R_L = 0$ (Hameed et al., 2013).

2.4.2. *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich (1906) assume que a superfície do adsorvente é heterogênea e o mecanismo de adsorção ocorre em multicamadas (Fan et al., 2011). A Equação 5 sugere que a energia de adsorção diminui exponencialmente com a interação completa com os sítios do adsorvente (Nethaji e Sivasamy, 2011).

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (5)$$

Em que: q_e é a quantidade do adsorbato adsorvida na superfície do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e corresponde a concentração de adsorbato na fase fluida no equilíbrio (mg L^{-1}), K_F é a constante de Freundlich que representa a capacidade máxima

de adsorção em multicamadas ($L\ mg^{-1}$) e n_F é uma constante adimensional que mede a intensidade da adsorção.

As constantes K_F e n_F são constantes empíricas dependentes da temperatura. Assim, quando há um aumento da temperatura do sistema o valor das constantes mudam para descrever o aumento lento da quantidade adsorvida, além de ser necessário maior valor de pressão para saturar a superfície do adsorvente (Ignatowicz, 2011). Em relação à natureza do processo, para valores de $n_F < 1$ a adsorção química é favorável, para $n_F > 1$ o processo físico é favorável e para $n_F = 1$ a adsorção ocorre linearmente (Freundlich, 1906). A razão $1/n_F$ está relacionada à heterogeneidade da superfície do adsorvente, assim quanto mais próximo a zero o valor da razão, mais heterogênea será a superfície (Foo e Hameed, 2010).

2.4.3. Isoterma de Redlich-Peterson (R-P)

A isoterma proposta por Redlich-Peterson consiste de uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, a fim de proporcionar melhor ajuste aos dados experimentais, descrevendo a adsorção em superfícies homogêneas e heterogêneas (Hameed et al., 2013). A equação que descreve este modelo é dada por:

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + a_{RP}C_e^g} \quad (6)$$

Em que: q_e é a quantidade do adsorbato adsorvida na superfície do adsorvente no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$), K_{RP} ($L\ g^{-1}$) e a_{RP} ($L\ mg^{-1}$) são constantes de Redlich-Peterson, C_e corresponde a concentração de adsorbato na fase fluida no equilíbrio ($mg\ L^{-1}$) e g é o expoente da isoterma.

O modelo é linearmente dependente da concentração no numerador, ao passo que a fração no denominador representa a adsorção no equilíbrio ao longo de uma faixa de concentração (Foo e Hameed, 2012). O expoente g ajuda a entender este comportamento da adsorção, assumindo valores de 0 a 1. Quando g se aproxima de 0 a isoterma se assemelha ao modelo de Freundlich e quando g está próximo a 1 a isoterma se comporta como a de Langmuir (Rangabhashiyam e Selvaraju, 2014; Kumar et al., 2007).

2.4.4. *Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)*

A aplicação do modelo isotérmico de Dubinin-Radushkevich aos dados experimentais é importante quando se deseja definir se ocorre um processo de adsorção física ou química (da Silva, 2012). A Equação 7 representa a forma não-linear do modelo.

$$q_e = Q_m \exp^{-K\varepsilon^2} \quad (7)$$

Em que: q_e é quantidade do adsorbato sobre a superfície do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K é a constante referente a energia livre envolvida na adsorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) e ε simboliza o potencial de Polanyi, calculado pela Equação 8.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (8)$$

Sendo: R a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T a temperatura em Kelvin e C_e a concentração do adsorbato na fase fluida (mg L^{-1}). Desta forma pode ser

calculada a energia livre média da adsorção (E) por molécula do adsorbato (kJ mol^{-1}) da seguinte forma:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K}} \quad (9)$$

A magnitude da energia livre permite classificar a natureza da adsorção, a saber que as interações eletrostáticas envolvem forças do tipo íon-íon e íon-dipolo enquanto as interações químicas envolvem ligação covalente e de hidrogênio. Quando estão presentes interações de van der Waals, $E = 4-8 \text{ kJ mol}^{-1}$; para interações de hidrogênio, $E = 2-40 \text{ kJ mol}^{-1}$; em casos onde ocorre transferência de carga, troca de ligante e ligação iônica, $E = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$; interações íon-dipolo e dipolo-dipolo, $E = 2-29 \text{ kJ mol}^{-1}$ e para ligação covalente, $E = 60-80 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Site, 2001).

2.5. Cinética de adsorção

Os estudos de cinética de adsorção permitem conhecer a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente e o tempo de equilíbrio (velocidades de adsorção e dessorção iguais) do processo (Fan et al., 2011). A velocidade é dependente das características físico-químicas do adsorvente e adsorbato e das condições da fase fluida, as quais podem afetar a mobilidade das moléculas do adsorbato até os sítios ativos do adsorvente (Aygün et al., 2003).

A literatura apresenta diversos modelos cinéticos que podem ser ajustados aos dados experimentais de sistemas sólido-líquido. Dentre estes, destacam-se os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

2.5.1. Modelo cinético de pseudo primeira ordem

A cinética de adsorção de sistemas que envolvem a difusão externa do adsorbato, usualmente segue o modelo de pseudo primeira ordem, relatado por Langergren e Svenska (Foo e Hameed, 2012) e descrita pela Equação 10:

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (10)$$

Em que: q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem (L min^{-1}) e t é o tempo de adsorção (min). Adicionalmente, é possível estimar a taxa de adsorção inicial (h_0) ao considerar o tempo t tendendo a zero e por meio da relação (Equação 11):

$$h_0 = k_1 q_e \quad (11)$$

A taxa de adsorção de acordo com esta cinética é proporcional ao número de sítios livres (Rangabhashiyam e Selvaraju, 2014). Assim, o modelo se baseia na capacidade de adsorção do sólido, considerando que nos instantes iniciais da adsorção a concentração de sítios livres é muito maior que a concentração de adsorbato adsorvido. Conseqüentemente, ao utilizar essa aproximação na construção da equação têm-se algumas limitações, visto que o ajuste é bem adequado apenas aos instantes iniciais da adsorção (Schneider, 2008; Aksu e Tezer, 2000).

2.5.2. Modelo cinético de pseudo segunda ordem

O modelo cinético de pseudo segunda ordem (Equação 12) se baseia na adsorção no estado de equilíbrio, assumindo que a etapa limitante é a quimiossorção, envolvendo a troca ou compartilhamento de elétrons (Srivastava et al., 2008; Ho e McKay, 2000). Assim, a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados (Ho e McKay, 1999) e, ao contrário da equação de pseudo primeira ordem, o modelo de pseudo segunda ordem é capaz de prever o comportamento durante toda a extensão da adsorção, desde a difusão externa, difusão na superfície e difusão nos poros (Chen et al., 2014; Foo e Hameed, 2012).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (12)$$

Em que: q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g⁻¹), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹), k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹) e t é o tempo de adsorção (min). Para este modelo, a taxa inicial de adsorção (h_0) pode ser estimada através da seguinte relação:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (13)$$

2.5.3. Modelo cinético de Elovich

A equação de Elovich foi inicialmente utilizada em estudos cinéticos de adsorção de gases em superfícies sólidas, embora tenha sido aplicado com sucesso para adsorventes em fase líquida (Nethaji e Sivasamy, 2011). O modelo cinético apresenta melhor ajuste para processos que envolvam o mecanismo de quimiossorção, caso em que a taxa de adsorção diminui exponencialmente com o aumento da capacidade de

adsorção (Chen et al., 2014). No entanto, é capaz de descrever as cinéticas de adsorção e dessorção para vários materiais inorgânicos e adsorventes com superfícies heterogêneas, bem como superfícies catalíticas ativadas ou não (Bagherifam et al., 2014; Tao e Fletcher, 2013; Aksakal e Uçun, 2010). A forma linear da equação é representada por:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha\beta + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (14)$$

Em que: q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}), α corresponde a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), β é a taxa de dessorção relacionada a extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e t é o tempo de adsorção (min).

2.5.4. Modelo cinético de difusão intrapartícula

Como os modelos cinéticos anteriores não são capazes de identificar qual mecanismo de difusão governa o processo de adsorção, Weber e Moris propuseram o modelo de difusão intrapartícula. Este modelo descreve uma relação empírica presente na maioria dos sistemas de adsorção, na qual a remoção do adsorbato da fase fluida varia quase proporcionalmente à raiz quadrada do tempo (Fan et al., 2011; Salman e Hameed, 2010). A equação do modelo cinético pode ser expressa por:

$$q_t = k_d t^{\frac{1}{2}} + C \quad (15)$$

Em que: q_t é a quantidade adsorvida na superfície do adsorvente (mg g^{-1}) no tempo t (min), k_i é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) e C é uma

constante relacionada com a resistência à difusão, estimando a espessura da camada limite (mg g^{-1}).

Nos casos em que a difusão intrapartícula é a única etapa determinante no processo de adsorção, o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ é linear e a linha passa pela origem. Entretanto, a cinética pode ser influenciada por mais de um processo que governam simultaneamente a adsorção, sendo que neste caso a linha não passa pela origem (Xiao et al., 2015; Otero et al., 2013). A dependência matemática da equação considera que a difusão ocorre em geometrias cilíndricas ou esféricas, além de sofrer influência da difusão convectiva do adsorbato na fase fluida (Srivastava et al., 2006).

2.6. Azul de Metileno

O azul de metileno (AM) é um corante catiônico monovalente (Figura 5), pertencente à classe dos azo corantes. É uma das substâncias mais utilizadas para coloração na indústria, englobando o tingimento de papéis, madeira e principalmente de tecidos (El-Ashtoukhy et al., 2015; Xiao et al., 2015).

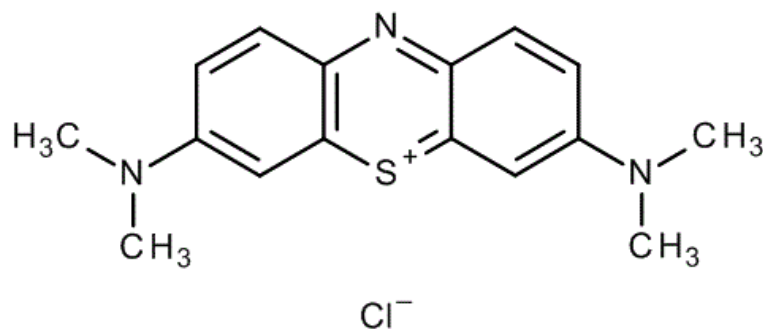


Figura 5. Estrutura do corante azul de metileno. Fonte: www.merckmillipore.com

O descarte de águas residuais sem tratamento adequado provoca um aumento da demanda química e biológica de oxigênio, levando a eutrofização de rios e/ou prejudicando os organismos aquáticos e seres humanos (Shestakova et al., 2015).

Quando estes são submetidos à exposição aguda ao AM, o corante passa a competir com o oxigênio molecular na transferência de elétrons das flavoenzimas (Kanter et al., 2015), além de poder causar outros efeitos como irritação na pele e nos olhos, taquicardia, dispnéia, cianose, vômitos, icterícia, convulsões e necrose tecidual (El-Ashtoukhy et al., 2015; Xiao et al., 2015).

Pela toxicidade ambiental e à saúde causada pelo azo corante, diversos métodos físicos, químicos e biológicos foram estudados para removê-lo de águas residuais, entretanto, pela complexa estrutura aromática há dificuldades na degradação e remoção eficaz (Xiao et al., 2015). O AM tem sido frequentemente estudado por ser um composto modelo para aplicação em estudo de remoção de contaminantes em meio aquoso (Cazetta et al., 2011; Vargas et al., 2011).

A adsorção de AM em carvão ativado é um método utilizado para sua remoção de águas residuais e, dentre os demais, destaca-se por apresentar os melhores resultados, visto que o corante possui forte interação com os sítios ativos presentes no CA (Li et al., 2011c; Rafatullah et al., 2010).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O objetivo geral consistiu em investigar o efeito do tratamento hidrotermal na síntese de CAs ativados quimicamente com KOH e aplicar o material obtido no estudo de adsorção do corante azul de metileno.

3.2. Objetivos específicos

- Preparar CEs através de tratamento hidrotermal utilizando sacarose como precursor.
- Preparar três CEs a partir de diferentes condições que forneçam diferentes quantidades de esferas.
- Realizar a ativação química dos CEs com KOH a fim de comparar o desenvolvimento de porosidade nos materiais.
- Caracterizar os materiais a partir de isotermas de adsorção e dessorção de N₂, MEV, FT-IR, TG-DTG, método de Boehm e pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}).
- Realizar estudos de equilíbrio e cinética de adsorção do corante Azul de Metileno (AM) sobre o CA de maior área superficial.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação dos carvões esféricos

Os CEs foram preparados a partir da dissolução de certa quantidade de sacarose em água destilada para obter concentrações molares de 0,44, 0,65 e/ou 0,86 mol L⁻¹. Em seguida, 35 mL de cada uma das soluções foram transferidos para a mini-autoclave (Figura 6), constituída de tubo cilíndrico de Teflon (volume de 62 cm³) e tubo de aço inoxidável com tampa rosqueável. A autoclave contendo a solução de sacarose foi submetida a aquecimento usando um forno mufla (*EDG Equipamentos EDG3P-S 7000*) por períodos de tempo e temperaturas estabelecidos a partir de testes prévios (Tabela 1). Após o período de aquecimento, a autoclave foi retirada do forno e resfriada a temperatura ambiente. O produto sólido obtido (CE) foi recuperado usando um sistema de filtração com membrana *Millipore* e lavado com água destilada em abundância e etanol. Os CEs obtidos foram secos em estufa a 110°C por 12 horas e identificados de acordo com as concentrações e condições de síntese em CE_A, CE_B e CE_C (Tabela 1).



Figura 6. Reator de aço inoxidável e teflon separados.

Tabela 1. Condições de síntese dos CEs.

	CE_A	CE_B	CE_C
T (°C)	190	190	190
c (mol L⁻¹)	0,44	0,65	0,86
t (h)	11	16	21

4.2. Processo de ativação dos CEs

O processo de ativação química é esquematizado na Figura 7. Quantidades dos CEs foram misturados com KOH, na razão de impregnação 1:3 (massa_{CE}:massa_{KOH}) em reator vertical de aço inoxidável. Em seguida o reator contendo a mistura foi introduzido dentro do forno mufla e conectado ao sistema para passagem de N₂.

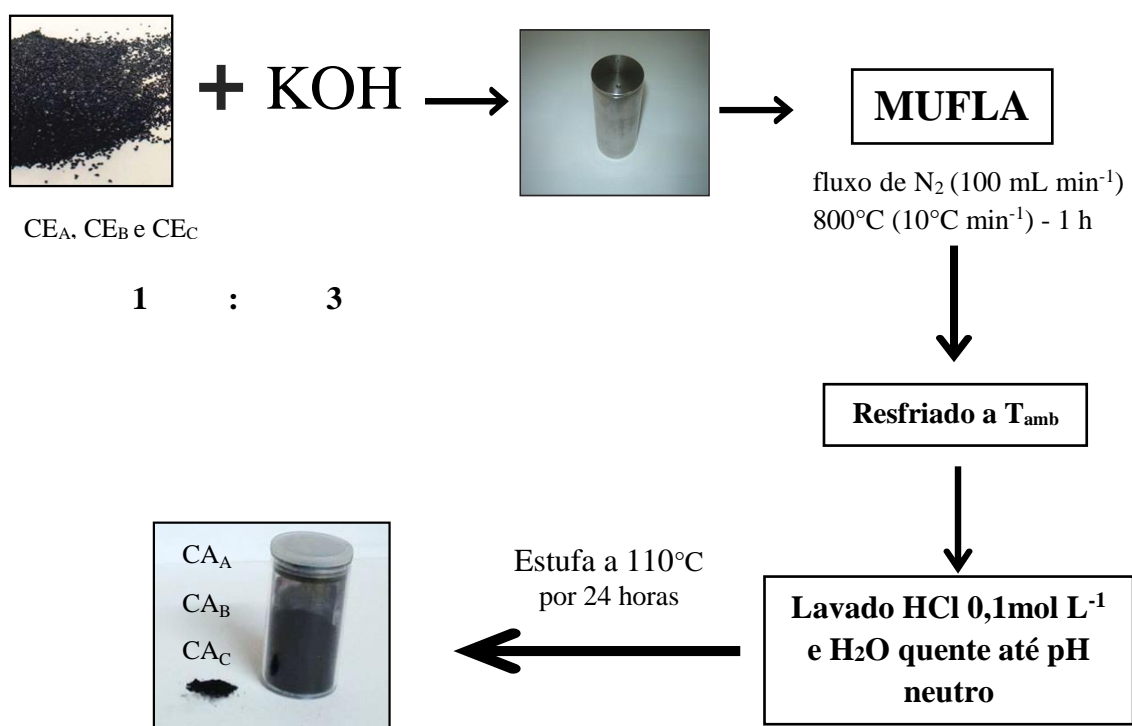


Figura 7. Esquema do processo de ativação dos CEs.

A mistura resultante foi submetida a um processo de pirólise sob fluxo de N₂ de 100 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ até a temperatura de 800°C, mantendo nesta temperatura por um período de 1 hora. Em seguida, o reator foi resfriado a temperatura ambiente e o produto obtido foi lavado com HCl 1,0 mol L⁻¹ e água quente, até pH neutro da solução. Posteriormente o material foi seco a 110°C em estufa por 24 h e devidamente armazenado.

Com o propósito de comparar o efeito da ativação química e do tratamento térmico realizado sobre o desenvolvimento de porosidade dos materiais, certa quantidade (4,0 g) do CE_A e 4,0 g de sacarose foram submetidas ao mesmo processo de pirólise esquematizado, sem KOH, os quais foram identificados como CE_{term} e SAC_{term}, respectivamente.

4.3. Caracterização dos materiais

4.3.1. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As morfologias dos materiais foram examinadas mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico *Shimadzu, model SS 550*. A partir das imagens MEV foi possível identificar os tamanhos e a distribuição das microesferas de carbono nos CEs. Inicialmente, as esferas de cada micrografia foram medidas utilizando o analisador de imagem *Image-Pro Plus* e em seguida, os valores dos diâmetros foram plotados em forma de distribuição de frequência.

4.3.2. Área superficial BET

As características texturais dos materiais foram determinadas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K utilizando um adsortômetro *Nova 1200* da marca *QuantaChrome®*. As amostras foram pré-aquecidas a vácuo por 3 horas,

utilizando a temperatura de 150°C para os CEs e 300°C para os CAs. Os valores de área superficial (S_{BET}) dos CEs e CAs foram determinadas pelo software QuantaChrome™ NovaWin, a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio (N_2) a 77 K e aplicação da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) aos dados de pressão relativa P/P_0 entre 0,050 a 0,125. O volume total de poros (V_T) foi definido como a quantidade máxima de nitrogênio adsorvida na pressão relativa $P/P_0 = 0,99$; o volume de microporos (V_μ) foi determinado utilizando o método DeBoer (Schneider, 1995) e o volume de mesoporos (V_M) calculado pela diferença entre o volume total de poros e o volume de microporos ($V_T - V_\mu$). O diâmetro de poro médio (d_P) foi determinado pela relação $4V_T/S_{BET}$ e a distribuição de tamanho dos poros calculado a partir da Teoria de Densidade Funcional (DFT) (Landers et al., 2013).

4.3.3. Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Os grupos de superfície dos CE_A e CA_A foram investigados a partir da análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} e uma taxa de aquisição de 20 scans min^{-1} numa faixa de varredura de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. As amostras foram preparadas juntamente com KBr e as pastilhas obtidos foram analisadas em um equipamento *Bomem MB-100 Spectrometer*.

4.3.4. Caracterização química da superfície do CE_A e CA_A

A quantidade de grupos ácidos oxigenados do CE_A e CA_A foi determinada usando o método Boehm (Boehm, 1994). Inicialmente foram preparadas soluções de HCl $0,0250\text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,0250\text{ mol L}^{-1}$, Na_2CO_3 $0,0125\text{ mol L}^{-1}$ e $NaHCO_3$ $0,0250\text{ mol L}^{-1}$. Quantidades de $0,250\text{ g}$ do CE_A e CA_A foram colocadas em contato com 25 mL

de cada solução e submetidas à agitação mecânica por 24 horas. Em seguida, os carvões foram separados por filtração e as soluções resultantes foram tituladas potenciométricamente com solução de HCl (0,0250 mol L⁻¹) e com NaOH (0,0250 mol L⁻¹). A metodologia é baseada no princípio de que o HCl neutraliza todos os grupos básicos; o NaOH neutraliza ácidos carboxílicos, lactonas e grupos fenólicos; o Na₂CO₃ neutraliza ácidos carboxílicos e lactonas e NaHCO₃ somente ácidos carboxílicos (Boehm, 1994).

O pH de superfície do CE_A e CA_A foi determinado utilizando a metodologia do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) (Noh e Schwarz, 1989). Inicialmente, valores de pH de soluções de NaCl (0,010 mol L⁻¹) foram ajustados entre 3,0 à 10,0, utilizando soluções de HCl e NaOH 0,10 mol L⁻¹. Em seguida, alíquotas de 25 mL das soluções foram transferidas para tubos de polietileno juntamente com 0,10 g do CE_A e CA_A. Os tubos devidamente vedados foram submetidos à agitação mecânica por 24 horas e o pH das soluções foram medidos (pH_{final}). O pH_{PCZ} foi determinado no ponto em que houve a menor variação entre o pH inicial e pH final .

4.3.5. Análise termogravimétrica e termogravimétrica diferencial (TG-DTG)

A estabilidade térmica do CE_A e CA_A foi analisada utilizando um sistema de análise térmica simultânea (STA) *Netzsch STA 409 PC* com fluxo de N₂ de 30 mL min⁻¹ a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ partindo da temperatura ambiente até 1000°C.

4.4. Estudos de adsorção do corante Azul de Metileno (AM)

4.4.1. Efeito do pH na adsorção

O efeito do pH da solução na adsorção do corante AM foi investigada usando

soluções com concentração de 500 mg L⁻¹, os quais tiveram os valores de pH ajustados de 3,0 a 10,0, usando soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹. Alíquotas de 25 mL das soluções foram colocadas em contato com 20 mg do CA_A e submetidas a agitação mecânica por 4 horas, a temperatura ambiente. Após agitação as soluções foram filtradas com membranas *Millipore* e as concentrações remanescentes do AM foram determinadas usando um espectrofotômetro UV-Vis (*Varian Cary 50 UV/Vis*) no comprimento de onda (λ) de 664 nm. A quantidade de AM adsorvida (q_m) foi determinada aplicando a Equação 16.

$$q_m = q_e = q_t = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (16)$$

Em que: q_m , q_e e q_t = quantidade máxima do corante adsorvida no carvão ativado, quantidade do corante adsorvida no carvão ativado no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g⁻¹); C_0 = concentração inicial do corante (mg L⁻¹); C_e = concentração do corante remanescente (mg g⁻¹); V = volume total da solução (L); m = massa de carvão ativado utilizada (g).

4.4.2. Cinéticas de adsorção

Os estudos cinéticos foram realizados em duplicata para alíquotas de 25,0 mL de solução de AM nas concentrações iniciais de 300, 500, 700 e 900 mg L⁻¹, as quais foram colocadas em contato com 0,020 g do CA_A em cada tubo de polietileno. Os tubos foram submetidos à agitação mecânica por tempos de: 2,5, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos. Após cada tempo de agitação, as soluções foram filtradas com membranas *Millipore* e as concentrações remanescentes do AM foram determinadas espectrofotometricamente no comprimento de onda de 664 nm. A quantidade do corante

adsorvida no tempo t (q_t) foi obtida utilizando a equação 16. Os modelos cinéticos não lineares de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula foram ajustados aos dados experimentais

4.4.3. *Isotermas de adsorção*

Os estudos de equilíbrio de adsorção foram realizados em duplicata para alíquotas de 25,0 mL de solução de AM nas concentrações iniciais de 100 a 900 mg L⁻¹, juntamente com 0,020 g do CA_A em cada tubo de polietileno. Os tubos foram colocados sob agitação mecânica por 3 horas. Logo após, as soluções foram filtradas com membranas *Millipore* e as concentrações remanescentes do AM foram determinadas espectrofotometricamente no comprimento de onda de 664 nm. A quantidade adsorvida do corante no equilíbrio (q_e) foi determinada utilizando a equação 16. Os modelos isotérmicos não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich foram ajustados aos dados experimentais.

4.4.4. *Ajustes dos modelos cinéticos e isotérmicos*

Os modelos cinéticos e isotérmicos foram ajustados aos dados experimentais de adsorção do AM no CA_A através do software Origin 6.1[®]. Os ajustes dos modelos foram avaliados a partir da análise dos coeficientes de determinação (R^2) e dos desvios padrões normalizados (Δq_e), os quais foram calculados através da seguinte equação:

$$\Delta q_e(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum[(q_{e,exp} - q_{e,cal})/q_{e,exp}]^2}{n-1}} \quad (17)$$

Em que: Δq_e corresponde ao desvio padrão normalizado (%); $q_{e,exp}$ é a capacidade de adsorção experimental (mg g^{-1}); $q_{e,cal}$ é a capacidade de adsorção calculada pelo modelo (mg g^{-1}) e n corresponde ao número de experimentos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Morfologia, histogramas e caracterização textural dos CEs

A morfologia dos CEs obtidos nas diferentes condições de síntese e os histogramas de distribuição de tamanhos de esferas são apresentados na Figura 8. De acordo com as imagens MEV, pode ser observado que as diferentes condições do tratamento hidrotermal propostas levaram a obtenção CEs com diferentes tamanhos e quantidades de esferas. As condições de preparo do CE_A (Figura 8a) produziu esferas em maior quantidade e de menor diâmetro. O histograma do CE_A apresentou uma distribuição de esferas que variou de 1,5 à 5,5 μm e diâmetro médio ($d_{\text{médio}}$) de 2,86 μm (Figura 8b). A Figura 8c apresenta a imagem MEV para CE_B, no qual pode ser visto esferas definidas e maiores quando comparado às esferas do CE_A. Adicionalmente, pode ser considerado que as esferas foram mais homogêneas, tendo seu tamanho distribuído entre 5,0 e 19,0 μm e $d_{\text{médio}}$ de 12,51 μm (Figura 8d). A imagem de MEV do CE_C (Figura 8e) mostra a presença de esferas que não foram completamente fragmentadas e interconectadas, devido possivelmente às condições de preparo, na qual foram empregados maiores valores de concentração de sacarose e tempo de tratamento. O resultado aqui obtido está em concordância com os trabalhos de Li et al., (2014) e Romero-Anaya et al., (2014), os quais relataram que aglomeração de esferas está relacionada com a maior concentração de carboidrato e tempo de tratamento hidrotermal. O histograma do CE_C apresentou uma distribuição de esferas que variou de 4,0 a 22,0 μm e diâmetro médio ($d_{\text{médio}}$) de 12,29 μm (Figura 8f).

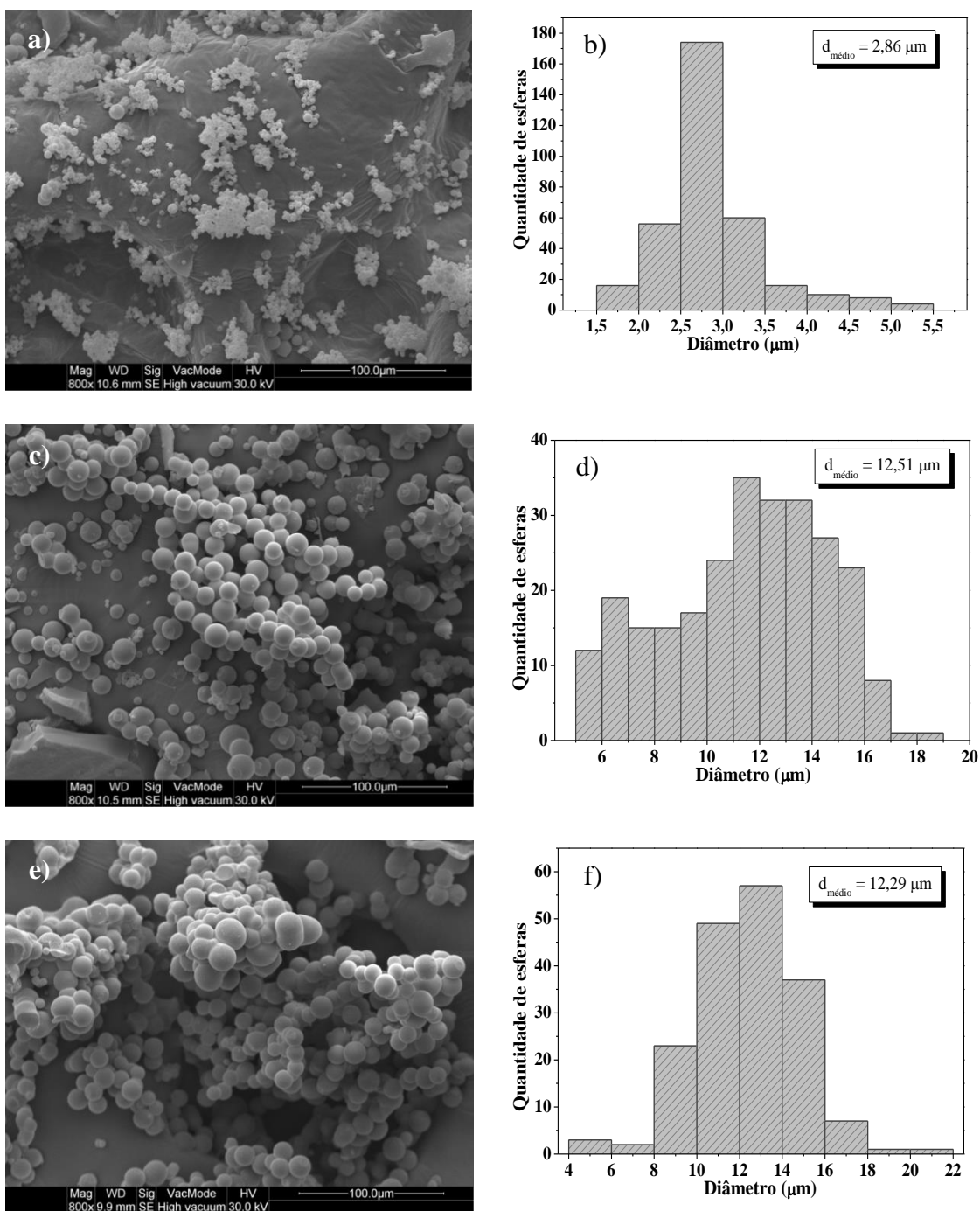


Figura 8. Micrografias dos CE_A (a) ($T = 190^{\circ}\text{C}$; $c = 0,44 \text{ mol L}^{-1}$; $t = 11 \text{ h}$), CE_B (c) ($T = 190^{\circ}\text{C}$; $c = 0,65 \text{ mol L}^{-1}$; $t = 16 \text{ h}$) e CE_C (e) ($T = 190^{\circ}\text{C}$; $c = 0,86 \text{ mol L}^{-1}$; $t = 21 \text{ h}$), obtidos através do TH de sacarose em diferentes condições de síntese e seus respectivos histogramas (b, d, f).

Os três CEs sintetizados apresentaram rendimento variando de 33 a 40%. Os resultados da caracterização textural dos CEs são mostrados na Tabela 2. Como pode ser visto, os CEs apresentaram características de materiais de baixa porosidade, com valores de áreas superficiais de 11,7; 23,4 e 24,4 m² g⁻¹ para o CE_C, CE_B e CE_A, respectivamente. Adicionalmente, os baixos valores de volume total de poro e de microporo, comprovam a característica de material não poroso.

Tabela 2. Propriedades texturais dos CEs.

	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_T (cm ³ g ⁻¹)	V_μ (cm ³ g ⁻¹)	$(V_\mu/V_T)x$ 100 (%)	V_M (cm ³ g ⁻¹)	d_p (nm)
CE _A	24,4	0,030	0,002	6,67	0,028	4,92
CE _B	23,4	0,027	0,000	0,00	0,027	3,10
CE _C	11,7	0,009	0,003	33,33	0,006	7,04

S_{BET} = área superficial BET, V_T = volume total de poros, V_μ = volume de microporos, $(V_\mu/V_T)x100$ = percentual de microporos, V_M = volume de mesoporos, d_p = diâmetro médio do poro.

5.2. Morfologia e caracterização textural dos CAs

A Figura 9 mostra as imagens MEV do CAs obtidos a partir do CE_s. Como pode ser observado, após o processo de ativação as esferas de carbono foram destruídas e os materiais desenvolveram uma superfície porosa peculiar com características de poros esferoidais. Estes por sua vez, apresentaram tamanhos que variaram de 3 à 10 µm, provenientes da destruição de aglomerados de esferas. O rendimento dos CAs variou de 13 a 19%, ligeiramente maior do que obtido em pesquisa semelhante (Romero-Anaya et al., 2014).

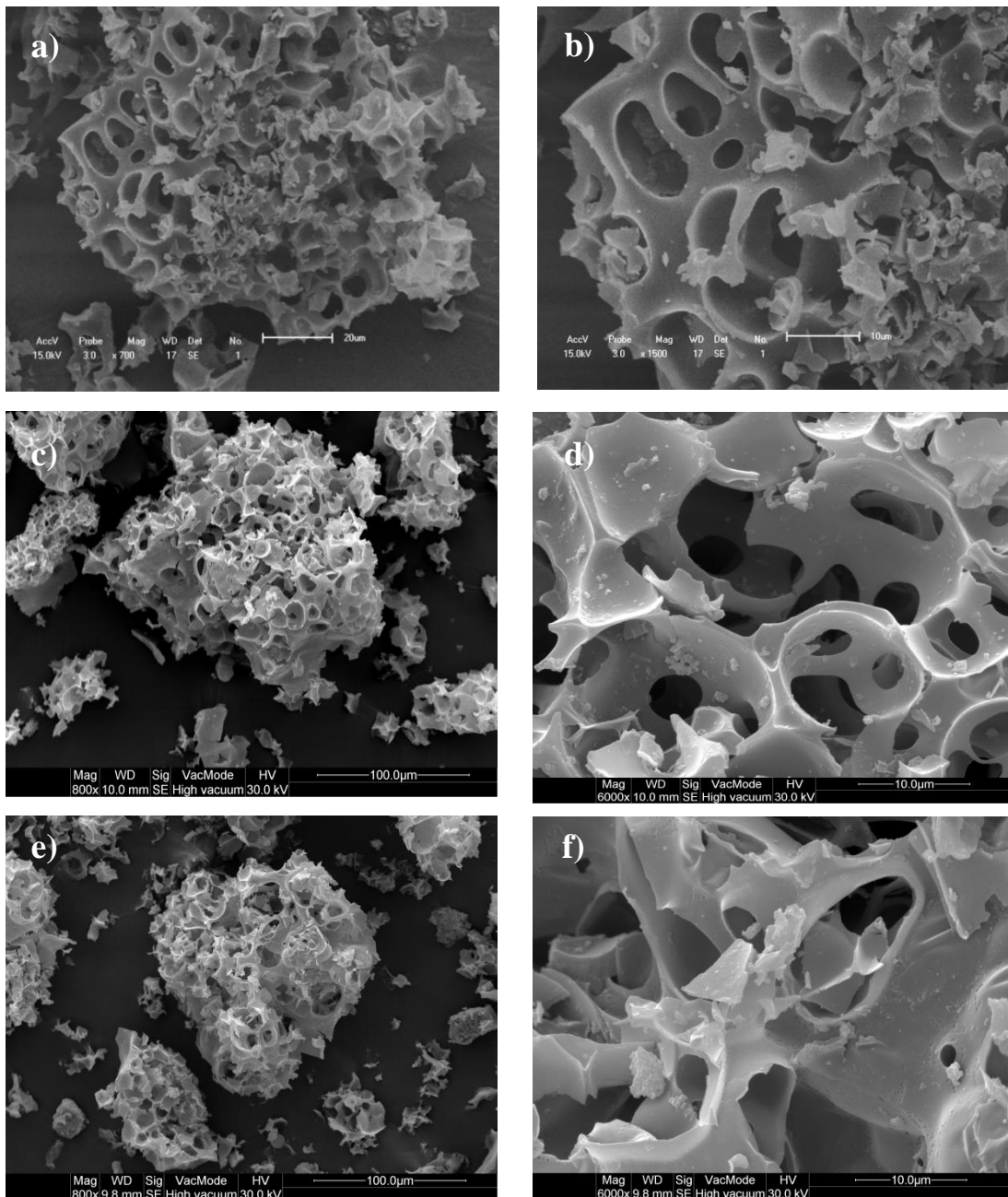


Figura 9. Micrografias dos carvões esféricos ativados CA_A (a,b), CA_B (c,d), CA_C (e,f).

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos CAs são mostrados na Figura 10a. Os resultados mostram que as isotermas dos CAs são classificadas como sendo isotermas do Tipo I, de acordo com a IUPAC, que é característica de material microporoso. A forma da isoterma apresenta alta inclinação a valores de razões de pressão relativa (P/P_0) de até 0,4, o que indica grande volume de N₂ adsorvido na

superfície do material (Teixeira et al., 2001; Sing et al., 1985). Os maiores volumes iniciais da razão P/P_0 foram observados para o CA_A , CA_B e CA_C , respectivamente. A Figura 10b mostra a distribuição de poros dos CAs. De acordo com os resultados, os CAs possuem majoritariamente diâmetro de poros menores do que 20 Å, comprovando suas características de materiais microporosos como mostrado nos perfis das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 .

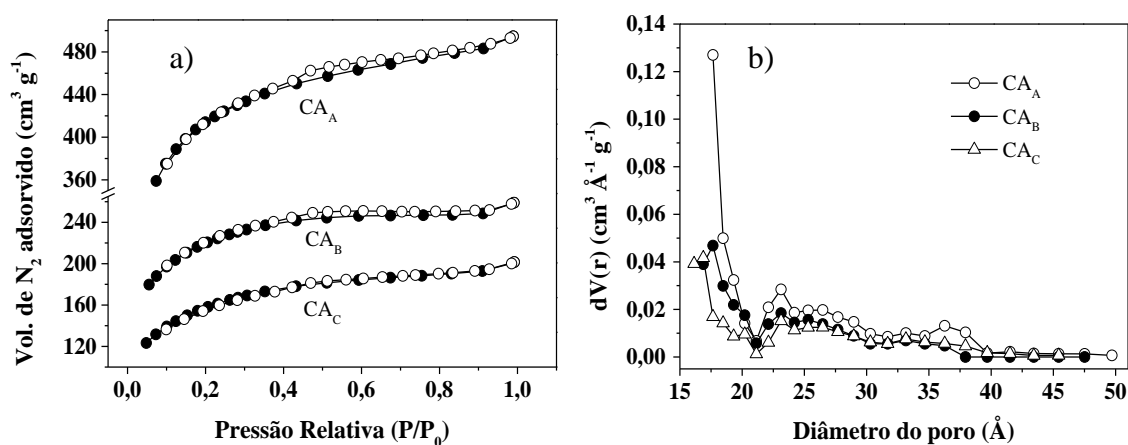


Figura 10. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (a) e distribuições de tamanho de poro (b) dos CAs.

Objetivando comprovar a influência do pré tratamento hidrotérmal (TH) e do processo de ativação química sobre as características texturais dos CAs, o material precursor (sacarose) e CE_A foram submetidos ao processo de pirólise, isento de KOH.

O efeito do tratamento térmico no CE_A pode ser avaliado através da Figura 11, a qual mostra a micrografia do CE_{term} e a distribuição de tamanho das esferas. Verifica-se que a alta temperatura não afetou a morfologia do material ou o diâmetro médio das esferas, o qual foi de 2,8 μm , indicando que o carvão esférico apresenta alta estabilidade térmica.

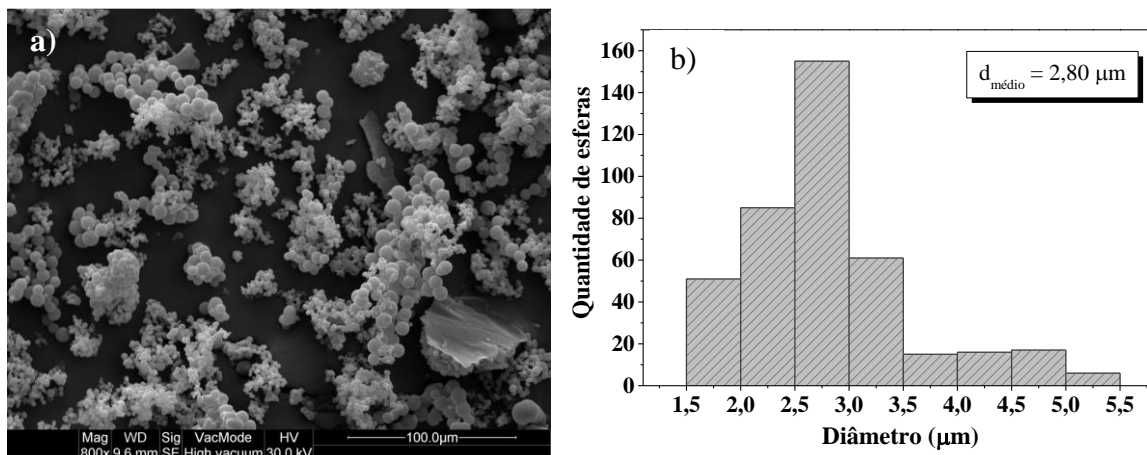


Figura 11. Micrografia do CE_{term} (a) e seu histograma (b).

A Figura 12a mostra as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 do precursor pirolisado (sacarose) (SAC_{term}) e CE_A pirolisado (CE_{term}). Aquela apresentou rendimento 10%, enquanto o CE_{term} de 34%. A SAC_{term} apresentou isotermas do Tipo II, na qual inicialmente o preenchimento ocorre em monocamadas no interior dos microporos e em seguida nos mesoporos, apresentando um perfil de histerese. Com a formação múltiplas camadas adsorvidas e posterior condensação capilar, ocorreu um aumento da quantidade de N_2 adsorvida a altas razões de P/P_0 (Teixeira et al., 2001; Sing et al., 1985). O CE_{term} apresentou isotermas do Tipo I semelhante a dos materiais CA_B e CA_C , que é característica de materiais microporosos. As distribuições de tamanhos de poros da SAC_{term} e CE_{term} são apresentadas na Figura 12b. A SAC_{term} possui poros distribuídos em uma faixa mais ampla de tamanho, indicando a presença significativa de mesoporos. Por outro lado, o CE_{term} apresentou uma distribuição de poros que indica a presença essencialmente de microporos, com diâmetro de poros inferiores a 20 \AA .

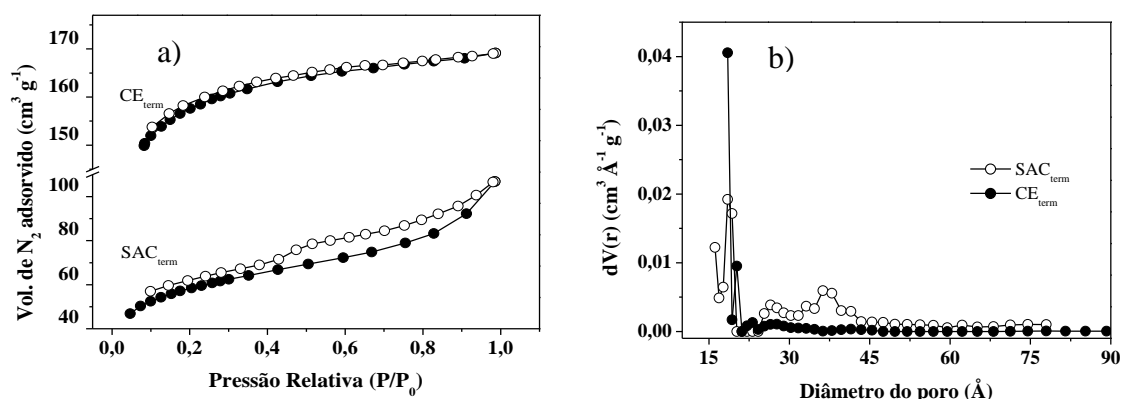


Figura 12. Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 (a) e distribuições de tamanho de poro (b) do CE_{term} e SAC_{term} .

As características texturais dos CAs, CE_{term} e SAC_{term} são apresentadas na Tabela 3. Os resultados mostram que os valores de S_{BET} do CA_A , CA_B e CA_C foram de 1534, 808,3 e 576,2 $m^2 g^{-1}$, respectivamente, percentagens de microporos superiores a 75% e valores de d_p próximos de 2,0 nm. A partir dos resultados pode ser visto que o desenvolvimento de porosidade dos CAs, a partir do método de ativação, está diretamente relacionado com a quantidade de esferas presentes no precursor (CE). As condições dos THs empregados produziram esferas de tamanhos variados e números significativamente diferentes. A maior formação de esferas no CE_A , quando comparado ao CE_B (Figura 8) levou a uma maior desagregação das mesmas a partir do precursor, possibilitando uma maior superfície de contato com o reagente ativante e consequentemente forneceu maiores valores S_{BET} . Por outro lado, apesar do CE_C apresentar um número de esferas semelhantes ao do CE_B , a características de esferas interconectadas presentes na sua superfície possibilitou um menor contato com o agente ativante e consequentemente um menor valor de S_{BET} . Esta observação está em concordância com os valores de S_{BET} dos CEs apresentados na Tabela 2.

O CE_{term} apresentou S_{BET} semelhantes ao do CA_C , no entanto com menor valor de d_p , o que mostra a eficiência do método de ativação química e do tratamento térmico no desenvolvimento dos materiais. Adicionalmente, o menor valor S_{BET} para o SAC_{term} quando comparado ao CE_{term} mostra que o tratamento TH prévio realizado para obtenção dos CEs fornece condições para o maior desenvolvimento de porosidade durante o procedimento de ativação química.

Tabela 3: Propriedades texturais dos carvões ativados CA_s , CE_{term} e SAC_{term} .

	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_T ($cm^3 g^{-1}$)	V_μ ($cm^3 g^{-1}$)	$(V_\mu/V_T) \times 100$ (%)	V_m ($cm^3 g^{-1}$)	D_p (nm)
CA_A	1534	0,765	0,632	82,61	0,133	2,00
CA_B	808,3	0,400	0,343	85,75	0,057	1,98
CA_C	576,2	0,312	0,236	75,64	0,076	2,16
CE_{term}	562,7	0,262	0,244	93,13	0,018	1,86
SAC_{term}	213,3	0,165	0,081	49,09	0,084	3,10

CA = carvão ativado, CE_{term} = carvão esférico submetido ao tratamento térmico, SAC_{term} = sacarose submetida ao tratamento térmico, S_{BET} = área superficial BET, V_T = volume total de poros, V_μ = volume de microporos, $(V_\mu/V_T) \times 100$ = percentual de microporos, V_m = volume de mesoporos, d_p = diâmetro médio do poro.

5.3. Caracterização do CE_A e CA_A

Com o propósito de obter materiais adsorventes de elevada capacidade de adsorção, o CA_A foi selecionado para os estudos de adsorção do corante azul de metileno. Assim sendo, este material e o CE_A foram caracterizados mediante os seus grupos de superfície, pH_{PCZ} e análise térmica.

5.3.1. Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

A Figura 13 mostra os espectros de FT-IR do CE_A e CA_A . De acordo com os resultados, podem ser observadas diferenças entre os materiais analisados, indicando que o processo de ativação promoveu mudanças significativas nas superfícies dos

materiais. O espectro do CE_A apresenta picos característicos de grupos funcionais que não são observados no espectro do CA_A . Este fato é devido à quebra de ligações durante o processo de ativação, o que levou a liberação de compostos voláteis.

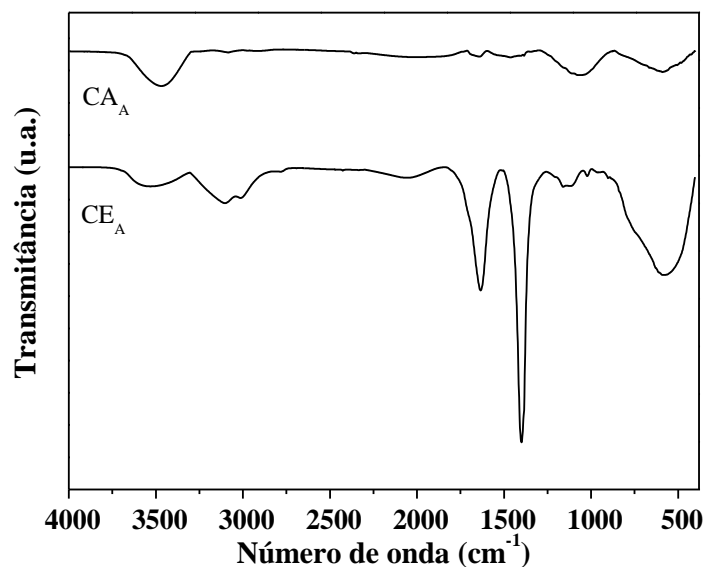


Figura 13. Espectro de FT-IR para o CE_A e CA_A .

O pico em aproximadamente 3500 cm^{-1} corresponde à frequência vibracional típica de grupos funcionais O–H, incluindo interações de hidrogênio, que foram observados em ambos os materiais. Os picos em $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, característico do espectro do CE_A , correspondem às frequências vibracionais das ligações C=O e C–H em alifáticos (Li et al., 2011a; Njoku e Hameed, 2011). A banda em torno de 1630 cm^{-1} observada no espectro do CE_A é atribuída ao estiramento vibracional C=O de grupos carboxílicos não-aromáticos, resultantes da desidrogenação parcial durante o TH, a qual desapareceu após o processo de ativação. O pico em 1400 cm^{-1} corresponde à vibração assimétrica –COO– de grupos carboxílicos, presente apenas no espectro do CE_A (Konicki et al., 2013; Liu et al., 2010). As bandas em torno de 1100 cm^{-1} no espectro do CE_A e pouco mais intensa em 1060 cm^{-1} , no espectro do CA_A , condizem com as

vibrações da ligação C–O em álcoois, fenóis, ácidos, éteres ou ésteres (Li et al., 2011a; Salman et al., 2011; Liu et al., 2010). A banda larga na região de 500-800 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional de C–H e =CH₂ em aromáticos, com maior intensidade no espectro do CE_A por ser decorrente do conjunto de reações pela qual a sacarose é convertida a carvão esférico no TH (Unur, 2013; Li et al., 2011a).

5.3.2. Método de Boehm

O método de Boehm foi aplicado para determinar a quantidade de grupos funcionais presentes na superfície dos materiais carbonáceos (Boehm, 1994). Os resultados da quantidade desses grupos em mmol g^{-1} são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Quantificação dos grupos funcionais no CE_A e CA_A pelo método de Boehm.

	Ácidos mmol g^{-1}	Básicos mmol g^{-1}	Carboxílicos mmol g^{-1}	Lactônicos mmol g^{-1}	Fenólicos mmol g^{-1}	Total mmol g^{-1}
CE _A	1,841	0,012	0,856	0,000	0,985	1,853
CA _A	1,710	0,721	0,856	0,000	0,854	2,431

De acordo com os resultados, os CE_A e CA_A possuem em suas superfícies a predominância dos grupos ácidos; carboxílicos e fenólicos, o que está em concordância com as análises de FT-IR e com literatura (Chen et al., 2011). Adicionalmente, é possível observar um aumento de grupos básicos com a ativação química realizada para obtenção do CA_A a partir do CE_A, conseqüentemente, promovendo um aumento de cerca de 31% no conteúdo de grupos funcionais totais. Estes grupos funcionais oxigenados atuam como sítios ativos, passíveis de interagir e imobilizar outras moléculas, a partir de seus grupos funcionais específicos (Pradhan e Sandle, 1999).

5.3.3. pH_{PCZ}

A metodologia utilizada para determinação do pH_{PCZ} assume que as espécies H^+ e OH^- são íons determinantes de potencial, as quais reagem frente a mudança de potencial da interface carvão-água decorrente da variação na concentração de espécies ácidas ou básicas. O pH da superfície do carvão apresentará carga zero (pH_{PCZ}) quando a concentração de cargas no meio aquoso for igual aquela na superfície. Os grupos de superfície podem dissociar ou associar um próton adicional da solução, por intermédio do eletrólito forte (NaCl) que auxilia na dissipação de cargas no meio, dependendo da funcionalização da superfície e do pH da solução. A superfície do carvão se torna carregada positivamente ($pH < pH_{PCZ}$) quando reage com prótons da solução, em meio ácido, ou negativamente carregada ($pH > pH_{PCZ}$) quando perde prótons sob condições alcalinas (Álvarez-Merino et al., 2008; Cerović et al., 2007).

A Figura 14 apresenta o gráfico de determinação pH_{PCZ} do CE_A (a) e CA_A (b). O valor de pH_{PCZ} é determinado quando a correlação entre os valores de pH inicial e ΔpH for igual a zero (Prahas et al., 2008). A partir da figura, pode ser visto que o valor determinado foi de 3,0 para ambos os materiais, indicando característica ácida dos mesmos, o que está em concordância com as análises de FT-IR e titulação de Boehm. Desta forma, os materiais apresentam superfície positiva quando o pH da solução for menor que 3,0 e negativa para valores maiores que 3,0.

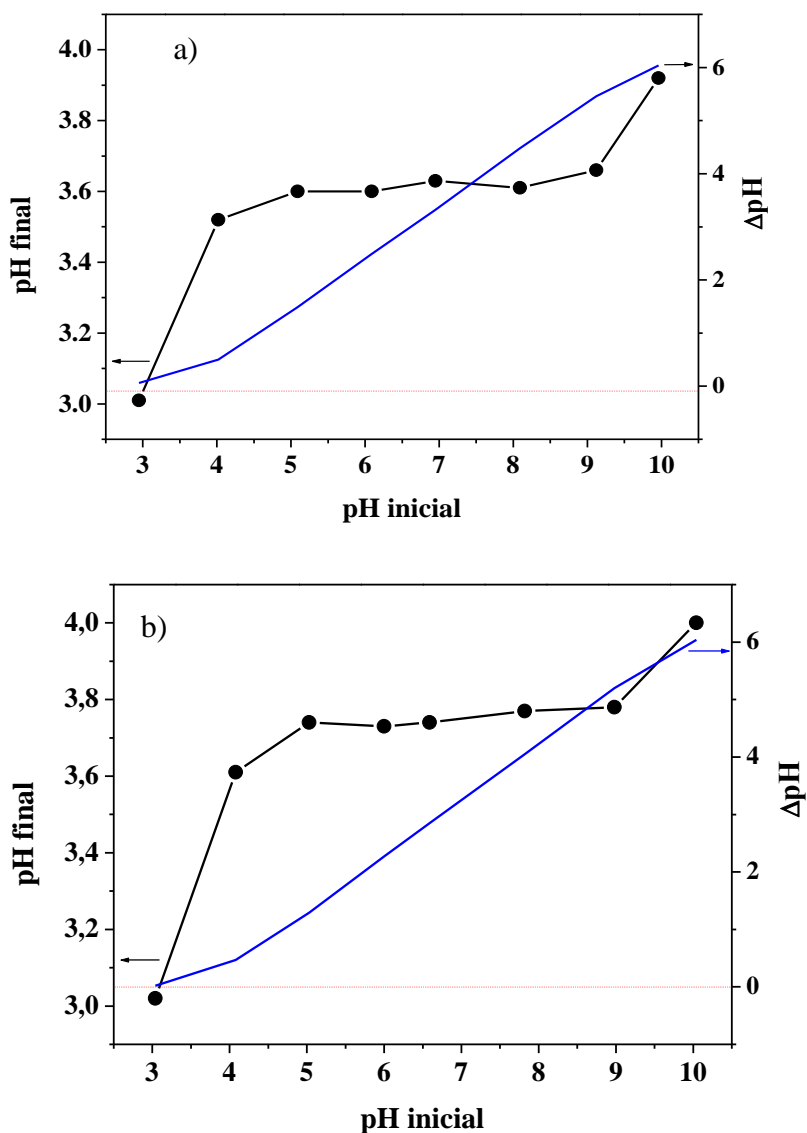


Figura 14. Curva de pH_{PCZ} para o CE_A (a) e CA_A (b).

5.3.4. Análises de TG-DTG

A Figura 15 apresenta as análises de TG e DTG do CE_A e CA_A . A partir da figura, pode ser observada perda de massa próxima a 100°C , que corresponde à umidade dos materiais. Em valores de temperatura de 200 a 600°C , o CE_A apresentou uma perda de massa de 61% e o CA_A de 12%. A perda de massa na temperatura de 400°C é devido ao desprendimento de CO_2 provenientes de grupos carboxílicos. A menor perda de massa do CA_A quando comparado ao CE_A é devido ao tratamento

térmico realizado durante a etapa de ativação química. Em temperaturas próximas a 800°C ocorre perda de massa nos dois materiais, referente à decomposição dos grupos fenólicos e carbonílicos, produzindo CO e CO₂ (Alves, 2012). De acordo com os resultados, desta temperatura até 1000°C, ambos os materiais apresentaram uma menor taxa de variação de massa, resultando em valores de massa residual de 13% e 66% para o CE_A e CA_A, respectivamente. Isto indica que carvão ativado obtido possui uma boa estabilidade térmica em altas temperaturas.

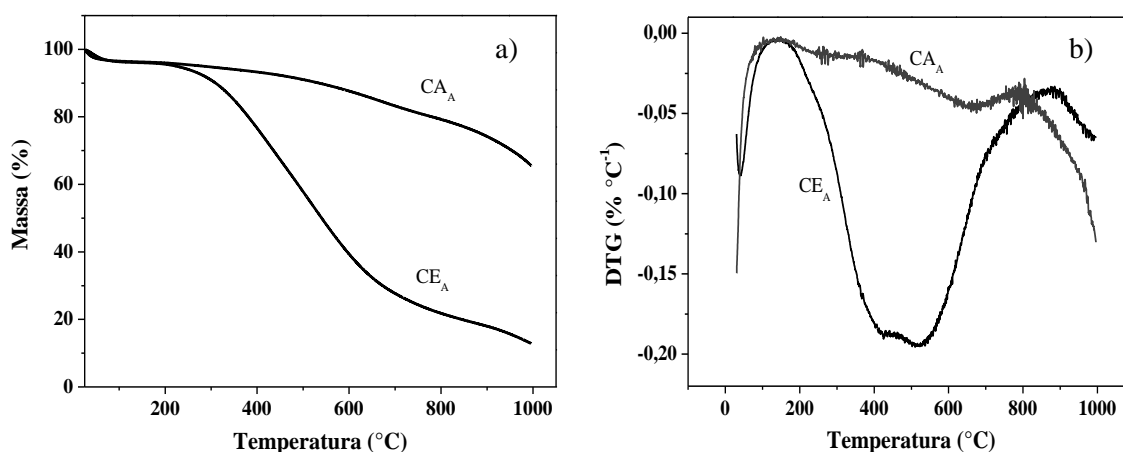


Figura 15. Termograma para o CE_A e CA_A (a) e respectivas derivadas (b).

5.4. Estudos de adsorção

5.4.1. Efeito do pH na adsorção

A Figura 16 mostra o efeito do pH na adsorção do corante AM em solução aquosa pelo CA_A. Como pode ser visto, o CA_A apresentou altos valores de capacidade de adsorção (q_m), os quais praticamente não variaram com o pH do meio, indicando o efeito tamponante do adsorvente (Liu et al., 2012). Adicionalmente, os resultados mostram que os mecanismos envolvidos no processo de adsorção podem ser preferencialmente formação de interações de hidrogênio, aceitor doador de elétrons e interação de dispersão de ligações π - π (Vargas et al., 2011). Desta forma, foi

selecionado o valor de pH solução do corante (5,50) para os estudos de adsorção subsequentes.

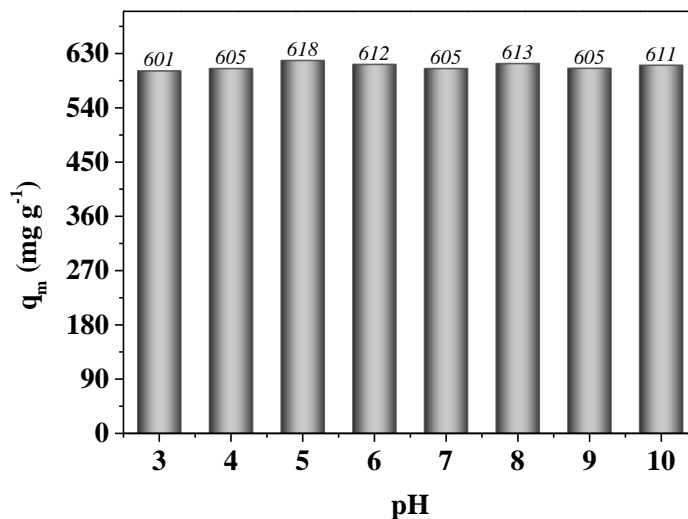


Figura 16. Quantidade adsorvida de AM em função do pH.

5.4.2. Cinética de adsorção

Os dados experimentais da cinética de adsorção do AM, em diferentes concentrações, sobre o CAA e os ajustes não lineares dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich são mostrados na Figura 17. É possível observar que para solução de menor concentração do AM (300 mg L^{-1}) o equilíbrio de adsorção foi alcançado nos instantes iniciais (Figura 17a), ao passo que, aumentando a concentração ocorreu um aumento no tempo de equilíbrio (Figuras 17b-d).

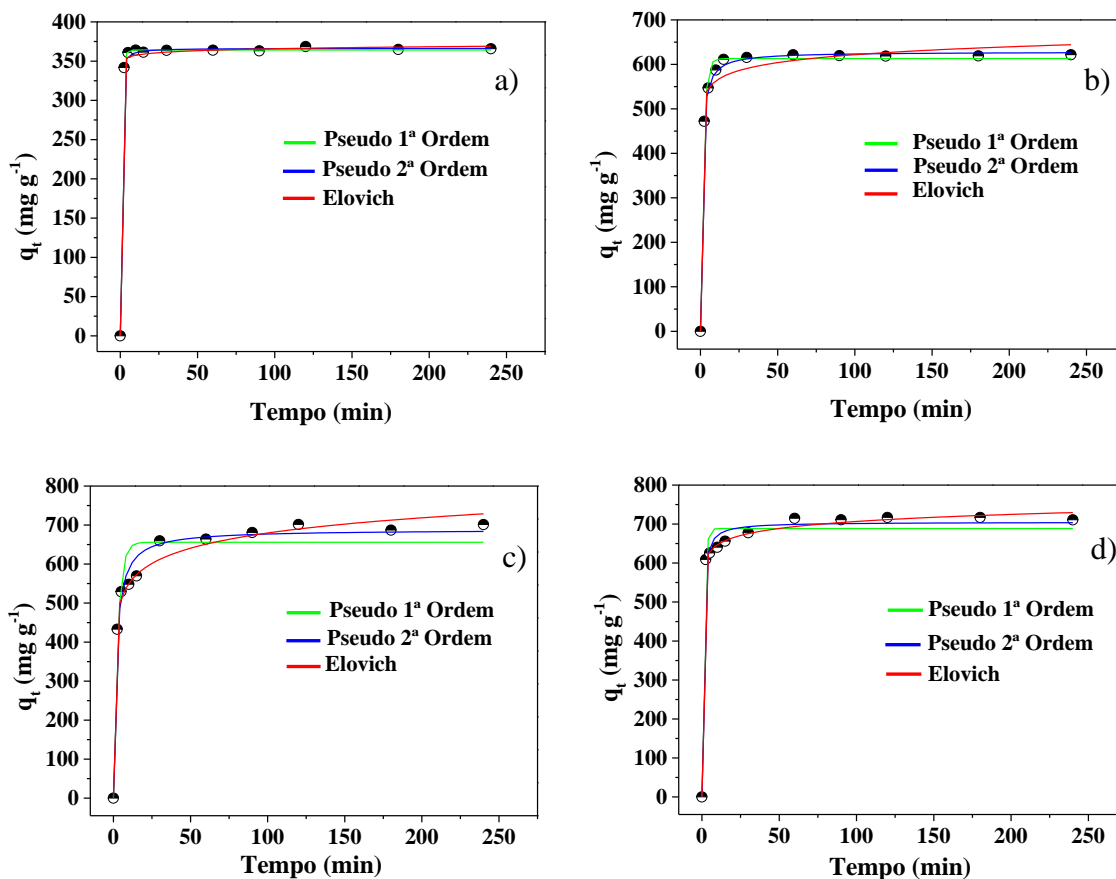


Figura 17. Cinética de adsorção e ajustes não lineares dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich para as concentrações iniciais de azul de metileno de 300 mg L⁻¹ (a), 500 mg L⁻¹(b), 700 mg L⁻¹ (c) e 900 mg L⁻¹ (d).

Os parâmetros cinéticos, coeficientes de determinação e Δq_e dos ajustes dos modelos aos dados experimentais são apresentados na Tabela 5. Para a cinética de concentração inicial de 300 mg L⁻¹, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo primeira ordem, o qual apresentou maior valor de R² (0,9997) e menor valor de Δq_e . Além disso, o valor da capacidade máxima de adsorção (q_e) determinada foi próximo do obtido experimentalmente ($q_{e,exp}$). Tal modelo indica que o número de sítios livres é significativamente maior do que o número de moléculas do corante adsorvidas na concentração estudada.

Com o aumento da concentração inicial de AM, valores de 500 e 700 mg L⁻¹, o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo segunda ordem, apresentando valores de R^2 de 0,9988 e 0,9864, respectivamente, e baixos valores de Δq_e . Isto infere que a taxa de adsorção é controlada pela quimiossorção, envolvendo forças de valência decorrentes do compartilhamento de elétrons entre as moléculas de azul de metileno e o carvão ativado (Foo e Hameed, 2012). Para a concentração inicial do AM de 900 mg L⁻¹, o melhor ajuste foi encontrado para o modelo cinético de Elovich ($R^2 = 0,9978$ e $\Delta q_e = 1,4214$). Isto evidencia que o processo ocorre por adsorção química em superfície energeticamente heterogênea do CAA (Aksakal e Uzun, 2010). O valor de α corresponde a taxa de adsorção inicial e β a taxa de dessorção. Como pode ser visto na Tabela 5, o alto valor de α ($1,68 \times 10^{11}$) comparado a β (0,039) mostra a viabilidade do processo de adsorção (Khan et al., 2015), conferindo caráter praticamente irreversível (Vargas et al., 2012).

Tabela 5. Parâmetros e coeficientes de determinação obtidos para os ajustes não lineares dos modelos cinéticos.

	Concentrações Iniciais (mg L⁻¹)			
	300	500	700	900
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	361,391	619,807	692,720	713,942
Pseudo 1^a ordem				
q_e (mg g ⁻¹)	364,231	613,076	655,972	688,540
k_1 (min ⁻¹)	1,110	0,548	0,360	0,799
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	404,624	355,782	235,691	550,005
R^2	0,9997	0,9950	0,9454	0,9782
Δq_e (%)	0,5053	1,3711	7,71981	4,4540
Pseudo 2^a ordem				
q_e (mg g ⁻¹)	366,424	628,199	688,478	704,996
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,018	0,002	0,001	0,002
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	2376,520	808,999	402,902	1381,715
R^2	0,9994	0,9988	0,9864	0,9922
Δq_e (%)	0,9284	1,6670	4,6255	2,3801
Elovich				
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	4,28x10 ⁴²	8,80x10 ⁹	1,00x10 ⁵	1,68x10 ¹¹
β (g mg ⁻¹)	0,277	0,039	0,018	0,039
R^2	0,9980	0,9802	0,9860	0,9978
Δq_e (%)	1,0758	3,4536	3,8109	1,4214

A taxa de adsorção e a consequente velocidade são governadas pelas três etapas sequenciais do mecanismo de adsorção: (i) a difusão externa do adsorbato através da camada limite da superfície do adsorvente, (ii) difusão dos poros ou difusão intrapartícula e (iii) adsorção do adsorbato nos sítios ativos do material (Nethaji e Sivasamy, 2011; Fan et al., 2011). A investigação da importância dessas etapas no processo foi realizada através do ajuste linear do modelo de difusão intrapartícula.

Quando o gráfico é linear e a reta passa pela origem a adsorção segue o mecanismo de difusão intrapartícula, sendo controlada apenas pela difusão interna (Xiao et al., 2015).

O gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ para as diferentes concentrações iniciais de azul de metileno é apresentado na Figura 18 e os respectivos parâmetros e coeficiente de correlação são mostrados na Tabela 6.

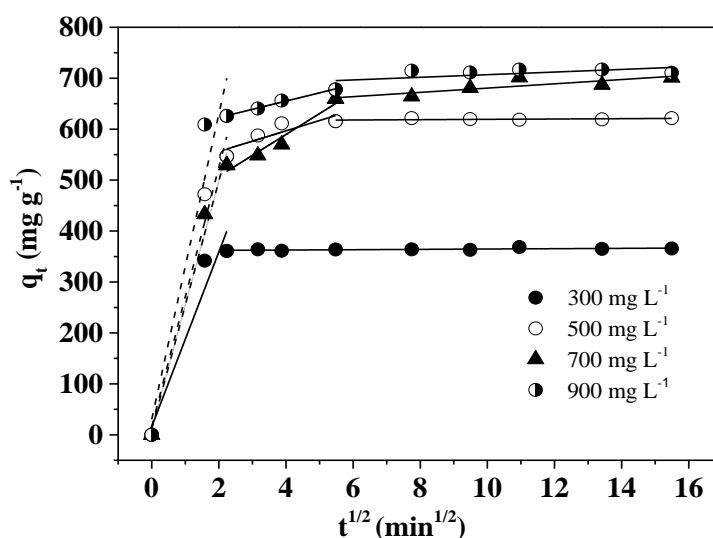


Figura 18. Ajustes lineares para o modelo cinético de difusão intrapartícula para as concentrações de 300 mg L⁻¹, 500 mg L⁻¹, 700 mg L⁻¹ e 900 mg L⁻¹.

Conforme demonstrado na Figura 18, com exceção do ajuste para 300 mg L⁻¹, as demais concentrações apresentam três estágios definidos. O primeiro estágio, de maior inclinação (k_{d1}) para todas as concentrações, representa a difusão externa e adsorção instantânea do corante na superfície do CA_A, a qual é alcançada em menos de 5 minutos para a concentração de 300 mg L⁻¹. O segundo estágio linear é atribuído à difusão intrapartícula, havendo diminuição da inclinação (k_{d2}) devido ao aumento gradual da taxa de adsorção, o qual não foi observado para a concentração de 300 mg L⁻¹. O terceiro estágio representa o equilíbrio do processo de adsorção, sendo quase linear

(k_{d3}) para as menores concentrações (300 e 500 mg L⁻¹) ao passo que para 700 e 900 mg L⁻¹ a difusão intrapartícula é atenuada e o equilíbrio é alcançado devido a diminuição da concentração do corante na solução (Salman e Hameed, 2010; Dhaouadi et al., 2010).

A Figura 18 mostra que não é obedecida a relação de linearidade do modelo de difusão intrapartícula, por haver mais de um estágio no processo. As linhas correspondentes aos segundo e terceiro estágios não passam pela origem, indicando que a difusão intrapartícula está envolvida no processo de adsorção, porém não é a única etapa dominante do mecanismo, de modo que outros fatores influenciam a cinética de adsorção (Xiao et al., 2015; Fan et al., 2011).

A resistência à difusão é avaliada através do intercepto C de cada estágio (Tabela 6), de forma a obter a relação $C_1 < C_2 < C_3$. Isto significa que nos instantes iniciais a resistência à difusão externa é baixa e, com o passar do tempo o número de moléculas de adsorbato livres diminui, já que boa parte ficou retida no carvão ativado através da adsorção instantânea. Ao passo que os sítios de adsorção vão sendo preenchidos, a mobilidade das moléculas é dificultada e, conseqüentemente, há maior resistência à difusão no estágio posterior do que no anterior.

Tabela 6. Parâmetros e coeficientes de determinação obtidos para o ajuste linear do modelo cinético de difusão intrapartícula.

	1º estágio			2º estágio			3º estágio		
	k_{d1}	C_1	R^2	k_{d2}	C_2	R^2	k_{d3}	C_3	R^2
300 mg L ⁻¹	171,502	16,005	0,9709				0,331	361,403	0,6828
500 mg L ⁻¹	254,602	15,758	0,9869	20,245	515,737	0,8806	0,325	616,036	0,5469
700 mg L ⁻¹	243,576	10,862	0,9931	41,049	425,356	0,9749	4,2002	638,614	0,8605
900 mg L ⁻¹	299,347	30,759	0,9650	16,196	590,364	0,9958	2,578	681,182	0,6291

k é a constante de difusão intrapartícula (mg g⁻¹ min^{-1/2}) e C corresponde ao intercepto e relacionada a resistência à difusão (mg g⁻¹).

5.4.3. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção permitem avaliar a aplicabilidade do processo de adsorção como uma operação unitária, estimando a capacidade máxima de adsorção do adsorvente. O ajuste dos modelos isotérmicos, por sua vez, fornece informações a respeito da natureza da adsorção (Alves, 2012). Os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich foram ajustados aos dados experimentais da adsorção do AM sobre o CA_A mostrados na Figura 19a. Os parâmetros e coeficientes de determinação (R^2) são listados na Tabela 7.

A partir dos valores do coeficiente de determinação (R^2), pode ser constatado que o modelo de Redlich-Peterson apresenta o melhor ajuste aos dados experimentais de adsorção. No entanto, este modelo consiste de uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo possível distingui-los através do expoente g . Considerando o valor g determinado (1,013), conclui-se que a isoterma comporta-se de acordo com o modelo de Langmuir e que a adsorção ocorre em superfície homogênea (Rangabhashiyam e Selvaraju, 2014).

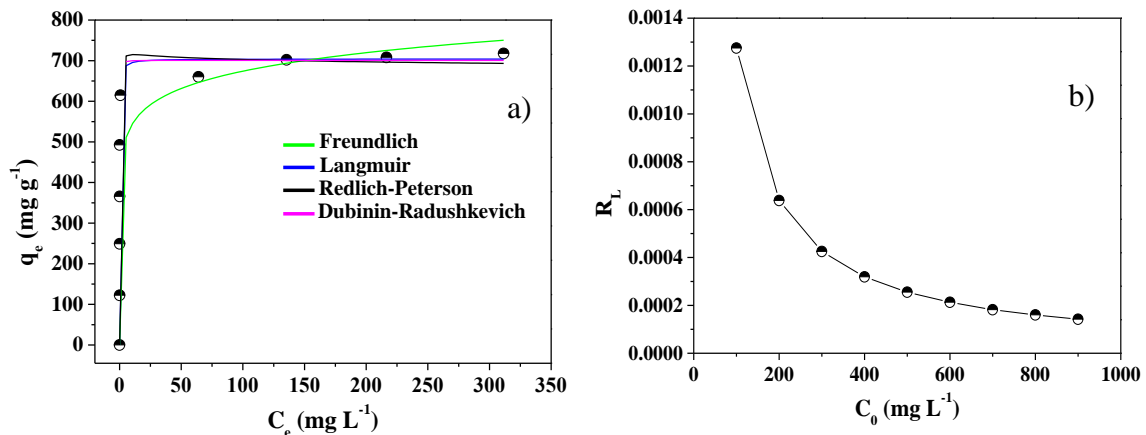


Figura 19. Ajustes não lineares das isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich (a) e fator de separação do ajuste de Langmuir (b).

A fundamentação teórica da isoterma de Langmuir permite inferir que a superfície do CA_A é homogênea, com sítios de adsorção energeticamente equivalentes, onde cada molécula do adsorbato ocupa um sítio livre, adsorvendo-se em monocamada e apresentando interação desprezível a partir deste momento (Ignatowicz, 2011). O valor de q_m calculado a partir do modelo foi de 704,203 mg g⁻¹, o qual está em concordância com o valor de q_{exp} encontrado (709,357 mg g⁻¹). Adicionalmente, a análise do parâmetro R_L (Figura 19b) mostra que o processo de adsorção do corante sobre o CA_A é favorável ($0 < R_L > 1$) e praticamente irreversível, visto que os valores de R_L encontram-se muito próximos a zero, variaram de 0,0001 a 0,0013.

Tabela 7. Parâmetros, coeficientes de determinação e coeficiente de variação obtidos para os ajustes não lineares dos modelos isotérmicos.

Langmuir	Freundlich	Redlich-Peterson	D.R
$q_m = 704,203$	$K_F = 436,682$	$K_{RP} = 5105,087$	$q_m = 700,652$
$K_L = 7,835$	$n_F = 10,607$	$a_{RP} = 8,834$	$K_{DR} = 0,00024$
$R_L = 0,0001-0,0013$		$g = 1,013$	$E = 45,64 \text{ kJ mol}^{-1}$
$R^2 = 0,9213$	$R^2 = 0,8166$	$R^2 = 0,9227$	$R^2 = 0,8809$
$\Delta q (\%) = 2,3889$	$\Delta q (\%) = 2,0101$	$\Delta q (\%) = 2,8159$	$\Delta q (\%) = 2,3520$

A utilização do modelo isotérmico de Dubinin-Radushkevich é importante por fornecer informações referentes à natureza da adsorção, por meio da magnitude da energia livre obtida (Rangabhashiyam e Selvaraju, 2014). O ajuste do modelo apresentou valor de R^2 menor que os modelos de Redlich-Peterson e Langmuir, porém compreende a maioria dos dados experimentais, conforme demonstrado pela Figura 19a. Através da constante K_{DR} foi possível

calcular a energia livre de adsorção (E), a qual apresentou valor de $45,64 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando que a quimiossorção é dominante no processo de adsorção do AM sobre o CA_A.

O modelo de Freundlich evidentemente não apresenta bom ajuste aos dados experimentais (Figura 19a), apresentando o menor valor do coeficiente de correlação dentre todos os modelos isotérmicos ajustados. Fato este que concorda com as características de adsorção representadas pelos três modelos melhores ajustados, visto que a isoterma de Freundlich é baseada na formação de multicamadas em superfícies heterogêneas, ao contrário do que realmente ocorre na adsorção estudada.

A Tabela 8 apresenta uma comparação dos valores de capacidade máxima de adsorção de Lagmuir (q_m) do AM sobre o CA_A, com carvões ativados obtidos a partir de outros precursores, submetidos ou não ao tratamento hidrotermal. Cabe ressaltar que não há relatos na literatura de trabalhos que propuseram o uso de CEs provenientes de sacarose como precursores de CAs, que foram aplicados no estudo de adsorção do corante AM. Como pode ser visto na Tabela 8, o CA obtido apresentou alta capacidade de adsorção (q_m) do corante AM quando comparado à outros carvões ativados. Desta forma, o uso de sacarose como precursor do tratamento hidrotermal, seguido da ativação química com KOH, proporciona a obtenção de um carvão ativado com alta capacidade de adsorção.

Tabela 8. Comparação da capacidade máxima de adsorção de azul de metileno em monocamada (q_m) para carvões ativados produzidos a partir de diferentes precursores.

Precursor	Agente ativante	S_{BET} (m² g⁻¹)	q_m (mg g⁻¹)	Referência
Sacarose (TH)	KOH	1534,1	704,2	Presente trabalho
Casca de arroz (TH)	H ₃ PO ₄	2028,0	578,0	Chen et al., 2013
Casca de avelã (TH)	KOH	1700,0	524,0	Unur, 2013
Resíduos de semente (data stones)	ZnCl ₂	1045,6	398,2	Ahmed e Dhedan, 2012
Resíduos de bambu	Vapor H ₂ O	1210,0	330,0	Zhang et al., 2014b
Casca de pomelo	NaOH	1335,0	501,1	Foo e Hameed, 2011
Casca de avelã	ZnCl ₂	1369,0	476,2	Karaçetin et al., 2014
Resíduo de batata	ZnCl ₂	1485,0	540,0	Zhang et al., 2014c
Vagens de <i>Albizia lebbek</i>	KOH	1824,9	381,2	Ahmed e Theydan, 2014
Folhas de alcachofra	H ₃ PO ₄	2038,0	780,0	Benadjemia et al., 2011

TH corresponde ao tratamento hidrotermal, S_{BET} é a área superficial, q_m é a capacidade máxima de adsorção em monocamada do modelo isotérmico de Langmuir.

6. CONCLUSÃO

O tratamento hidrotermal (TH) possibilitou a preparação de carvões esféricos (CEs). Os CAs obtidos a partir do CEs apresentaram características texturais que estão diretamente relacionadas com a distribuição e quantidade de esferas formadas. Os CAs apresentaram altos valores de área superficial BET (S_{BET}) e características de material microporosos, com superfície ácida e de alta estabilidade térmica. O efeito no pH na adsorção do AM mostrou que o CA_A obtido possui alta capacidade de adsorção a qual não é influenciada pelo pH da solução. O modelo cinético de pseudo primeira ordem descreve o processo de adsorção na concentração de AM de 300 mg⁻¹, e com o aumento da concentração, a cinética segue o modelo de pseudo segunda ordem e Elovich, demonstrando que ocorre a quimiossorção do corante na superfície do CA, de forma praticamente irreversível. Os estudos de equilíbrio de adsorção mostraram que o modelo de Reclich-Peterson apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais e a capacidade máxima de adsorção em monocamada foi de 704,2 mg g⁻¹. O estudo demonstrou que o TH de sacarose em conjunto com uma ativação química subsequente é uma alternativa para produção de CA com alta capacidade de adsorção.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmed, M.J., Dhedan, S.K. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria* 317 (2012) 9-14.
- Ahmed, M.J., Theydan, S.K. Optimization of microwave preparation conditions for activated carbon from *Albizia lebeck* seed pods for methylene blue dye adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 105 (2014) 199-208.
- Aksakal, O., Ucun, H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. *Journal of Hazardous Materials* 181 (2010) 666-672.
- Aksu, Z., Tezer, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochemistry* 36 (2000) 431-439.
- Álvarez-Merino, M.A., Fontecha-Cámara, M.A., López-Ramón, M.V., Moreno-Castilla, C. Temperature dependence of the point of zero charge of oxidized and non-oxidized activated carbons. *Carbon* 46 (2008) 778-787.
- Alves, C.C.O. Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado por resíduo agrícola. Tese de Doutorado, 209 f. Faculdade de Farmácia da UFMG, 2012.
- Arami-Niya, A., Daud, W.M.A.W., Mjalli, F.S. Using granular activated carbon prepared from oil palm shell by $ZnCl_2$ and physical activation for methane adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89 (2010) 197-203.

- Armandi, M., Bonelli, B., Geobaldo, F., Garrone, E. Nanoporous carbon materials obtained by sucrose carbonization in the presence of KOH. *Microporous and Mesoporous Materials* 132 (2010) 414-420.
- Aygün, A., Yenisoy-Karakaş, S., Duman, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 66 (2003) 189-195.
- Baek, M.-H., Jung, W.-C., Yoon, J.-W., Hong, J.-S., Lee, Y.-S., Suh, J.-K. Preparation, characterization and photocatalytic activity evaluation of micro- and mesoporous TiO₂/spherical activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 469-477.
- Bagherifam, S., Komarneni, S., Lakzian, A., Fotovat, A., Khorasani, R., Huang, W., Ma, J., Wang, Y. Evaluation of Zn-Al-SO₄ layered double hydroxide for the removal of arsenite and arsenate from a simulated soil solution: Isotherms and kinetics. *Applied Clay Science* 95 (2014) 119-125.
- Bautista-Toledo, M.I., Rivera-Utrilla, J., Méndez-Díaz, J.D., Sánchez-Polo, M., Carrasco-Marín, F. Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulfonate from water by processes based on adsorption/bioadsorption and biodegradation. *Journal of Colloid and Interface Science* 418 (2014) 113-119.
- Belaid, K.D., Kacha, S., Kameche, M., Derriche, Z. Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 496-503.

- Benadjemia, M., Millière, L., Reinert, L., Benderdouche, N., Duclaux, L. Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 1203-1212.
- Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 32 (1994) 759-769.
- Boehm, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon* 40 (2002) 145-149.
- Cazetta, A.L., Vargas, A.M.M., Nogami, E.M., Kunita, M.H., Guilherme, M.R., Martins, A.C., Silva, T.L., Moraes, J.C.G., Almeida, V.C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal* 174 (2011)117-125.
- Cazetta, A.L., Junior, O.P., Vargas, A.M.M., Da Silva, A.P., Zou, X.-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* 101 (2013) 53-60.
- Čerović, Lj.S., Milonjić, S.K., Todorović, M.B., Trtanj, M.I., Pogozhev, Y.S., Blagoveschenskii, Y., Levashov, E.A. Point of zero charge of different carbides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 297 (2007) 1-6.
- Chang, B., Guan, D., Tian, Y., Yang, Z., Dong, X. Convenient synthesis of porous carbon nanosphere with tunable pore structure and excellent adsorption capacity. *Journal of Hazardous Materials* 262 (2013) 256-264.

- Chen, J., Cao, F., Chen, S., Ni, M., Gao, X., Cen, K. Adsorption kinetics of NO on ordered mesoporous carbon (OMC) and cerium-containing OMC (Ce-OMC). *Applied Surface Science* 317 (2014) 26-34.
- Chen, Y., Zhai, S.-R., Liu, N., Song, Y., An, Q.-D., Song, X.-W. Dye removal of activated carbons prepared from NaOH-pretreated rice husks by low-temperature solution-processed carbonization and H₃PO₄ activation, *Bioresour. Technol.* 144 (2013) 401-409.
- Chen, Z., Ma, L., Li, S., Geng, J., Song, Q., Liu, J., Wang, C., Wang, H., Li, J., Qin, Z., Li, S. Simple approach to carboxyl-rich materials through low-temperature heat treatment of hydrothermal carbon in air. *Applied Surface Science* 257 (2011) 8686-8691.
- Cheng, J., Wang, Y., Teng, C., Shang, Y., Ren, L., Jiang, B. Preparation and characterization of monodisperse, micrometer-sized, hierarchically porous carbon spheres as catalyst support. *Chemical Engineering Journal* 242 (2014) 285-293.
- Conselho Regional de Química – IV Região, Química Viva – A química do açúcar, 2011. http://www.crq4.org.br/quimicaviva_acucar. Acessado em 06/11/2014.
- Da Silva, N.C. Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado. Dissertação de Mestrado, 95 f. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2012.
- Deshmukh, A.A., Mhlanga, S.D., Coville, N.J. Carbons pheres. *Materials Science and Engineering R* 70 (2010) 1-28.
- Dhaouadi, A., Monser, L., Adhoum, N. Removal of rotenone insecticide by adsorption onto chemically modified activated carbons. *Journal of Hazardous Materials* 181 (2010) 692-699.

- El-Ashtoukhy, E.-S.Z., Fouad, Y.O. Liquid-liquid extraction of methylene blue dye from aqueous solutions using sodium dodecylbenzenesulfonate as an extractant. *Alexandria Engineering Journal* (2015), doi:10.1016/j.aej.2014.11.007
- Fan, J., Zhang, J., Zhang, C., Ren, L., Shi, Q. Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solution onto activated carbon derived from loosestrife. *Desalination* 267 (2011) 139-146.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K_2CO_3 activation. *Bioresource Technology* 104 (2012) 679-686.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 2-10.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H. Microwave assisted preparation of activated carbon from pomelo skin for the removal of anionic and cationic dyes. *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 385-390.
- Freundlich, H.M.F. Über die adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.* 57(A) (1906) 385-470.
- González, P.G., Pliego-Cuervo, Y.B. Adsorption of Cd(II), Hg(II) and Zn(II) from aqueous solution using mesoporous activated carbon produced from *Bambusa vulgaris striata*. *Chemical Engineering Research and Design* 92 (2014) 2715-2724.
- Guimarães, I.S. Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO_3 e uma investigação sobre o método de Boehm. Dissertação de Mestrado, 63 f. Universidade Federal da Paraíba, 2006.
- Hameed, K.S., Muthirulan, P., Sundaram, M.M. Adsorption of chromotrope dye onto activated carbons obtained from the seeds of various plants: Equilibrium and kinetics studies. *Arabian Journal of Chemistry* (2013), doi:10.1016/j.arabjc.2013.07.058

- Hassan, A.F., Abdel-Mohsen, A.M., Fouda, M.M.G. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydrate Polymers* 102 (2014) 192-198.
- Ho, Y.S., McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34 (1999) 451-465.
- Ho, Y.S., McKay, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research* 34 (2000) 735-742.
- Hu, Z., Srinivasan, M.P., Yaming, N. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon* 39 (2001) 877-886.
- Huang, F.-C., Lee, C.-K., Han, Y.-L., Chao, W.-C., Chao, H.-P. Preparation of activated carbon using micro-nano carbon spheres through chemical activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2014) 2805-2812.
- Ignatowicz, K. A mass transfer model for the adsorption of pesticide on coconut shell based activated carbon. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 54 (2011) 4931-4938.
- InfoEscola, Cana-de-açúcar, disponível em <www.infoescola.com/plantas/cana-de-acucar/> - Acessado em 28 de outubro de 2014.
- Ismail, A.A., Aroua, M.K., Yusoff, R. Palm shell activated carbon impregnated with task-specific ionic-liquids as a novel adsorbent for the removal of mercury from contaminated water. *Chemical Engineering Journal* 225 (2013) 306-314.
- Jusoh, A., Hartini, W.J.H., Ali, N., Endut, A. Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon. *Bioresource Technology* 102 (2011) 5312-5318.

- Kanter, M., Sahin, S.H., Basaran, U.N., Ayvaz, S., Aksu, B., Ergoba, M., Colak, A. The effect of methylene blue treatment on aspiration pneumonia. *Journal of Surgical Research* 193 (2015) 909-919.
- Karaçetin, G., Sivrikaya, S., Imamoğlu, M. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 110 (2014) 270-276.
- Khan, T.A., Chaudhry, S.A., Ali, I. Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids* 202 (2015) 165-175.
- Konicki, W., Cendrowski, K., Chen, X., Mijowska, E. Application of hollow mesoporous carbon nanospheres as an high effective adsorbent for the fast removal of acid dyes from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 228 (2013) 824-833.
- Kumar, K.V., Porkodi, K., Rocha, F. Comments on “Removal of lead from aqueous solution using *Syzygium cumini* L.: Equilibrium and kinetic studies”. *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 677-678.
- Landers, J., Gor, G.Y., Neimark, A.V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 437 (2013) 3-32.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.
- Liang, J., Liu, Y., Zhang, J. Effect of Solution pH on the Carbon Microsphere Synthesized by Hydrothermal Carbonization. *Procedia Environmental Sciences* 11 (2011) 1322-1327.
- Li, M., Li, W., Liu, S. Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose *Carbohydrate Research* 346 (2011a) 999-1004.

- Li, W., Chen, M., Wang, C. Spherical hard carbon prepared from potato starch using as anode material for Li-ion batteries. *Materials Letters* 65 (2011b) 3368-3370.
- Li, W., Yue, Q., Gao, B., Ma, Z., Li, Y., Zhao, H. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011c) 320-327.
- Li, S., Yan, X., Yang, Z., Yang, Y., Liub, X., Zou, J. Preparation and antibacterial property of silver decorated carbon microspheres. *Applied Surface Science* 292 (2014) 480- 487.
- Liu, P., Liu, W.-J., Jiang, H., Chen, J.-J., Li, W.-W., Yu, H.-Q. Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresource Technology* 121 (2012) 235-240.
- Liu, S., Sun, J., Huang, Z. Carbon spheres/activated carbon composite materials with high Cr(VI) adsorption capacity prepared by a hydrothermal method. *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) 377-383.
- Liu, Z.-S., Chen, J.-Y., Peng, Y.-H. Activated carbon fibers impregnated with Pd and Pt catalysts for toluene removal. *Journal of Hazardous Materials* 256-257 (2013) 49-55.
- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, 16 ed. (2004) 12-14.
- Merck Millipore, 159270 | Methylene blue (C.I. 52015), disponível em <www.merckmillipore.com> - Acessado em 28 de outubro de 2014.
- Milenković, D.D., Bojić, A.Lj., Veljković, V.B. Ultrasound-assisted adsorption of 4-dodecylbenzene sulfonate from aqueous solutions by corn cob activated carbon. *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 955-962.

- Ministério da Agricultura, disponível em <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>> - Acessado em 08 de maio de 2014.
- Mohamed, A.R., Mohammadi, M., Darzi, G.N. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 1591–1599.
- Montagnaro, F., Silvestre-Albero, A., Silvestre-Albero, J., Rodríguez-Reinoso, F., Erto, A., Lancia, A., Balsamo, M. Post-combustion CO₂ adsorption on activated carbons with different textural properties. *Microporous and Mesoporous Materials* (2014) doi:10.1016/j.micromeso.2014.09.037.
- Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42 (2004) 83-94.
- Moussavi, G., Hosseini, H., Alahabadi, A. The investigation of diazon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 214 (2013) 172-179.
- Nahm, S.W., Shim, W.G., Park, Y.-K., Kim, S.C. Thermal and chemical regeneration of spent activated carbon and its adsorption property for toluene. *Chemical Engineering Journal* 210 (2012) 500-509.
- Nethaji, S., Sivasamy, A. Adsorptive removal of an acid dye by lignocellulosic waste biomass activated carbon: Equilibrium and kinetic studies. *Chemosphere* 82 (2011) 1367-1372.
- Njoku, V.O., Hameed, B.H. Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H₃PO₄ for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption. *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 391-399.

- Noh, J.S., Schwarz, J.A. Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration. *Journal of Colloid and Interface Science* 130 (1989) 157-164.
- Nor, N.M., Chung, L.L., Teong, L.K., Mohamed, A.R. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 658-666.
- Otero, R., Fernández, J.M., González, M.A., Pavlovic, I., Ulibarri, M.A. Pesticides adsorption-desorption on Mg-Al mixed oxides. Kinetic modeling, competing factors and recyclability. *Chemical Engineering Journal* 221 (2013) 214-221.
- Ould-Idriss, A., Stitou, M., Cuerda-Correa, E.M., Fernández-González, C., Macías-García, A., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V. Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. II. Physical activation with air. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 266-270.
- Ouzzine, M., Romero-Anaya, A.J., Lillo-Ródenas, M.A., Linares-Solano, A. Spherical activated carbon as an enhanced support for TiO₂/AC photocatalysts. *Carbon* 67 (2014) 104-118.
- Pari, G., Darmawan, S., Prihandoko, B. Porous Carbon Spheres from Hydrothermal Carbonization and KOH Activation on Cassava and Tapioca Flour Raw Material. *Procedia Environmental Sciences* 20 (2014) 342-351.
- Parshetti, G.K., Chowdhury, S., Balasubramanian, R. Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters. *Bioresource Technology* 161 (2014) 310-319.
- Pezoti Jr., O., Cazetta, A.L., Souza, I.P.A.F., Bedin, K.C., Martins, A.C., Silva, T.L., Almeida, V.C. Adsorption studies of Methylene Blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from

- Buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). Journal of Industrial and Engineering Chemistry - Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry 20 (2014) 4401-4407.
- Poinern, G.E.J.; Senanayake, G.; Shah, N.; Thi-Le, X.N.; Parkinson, G.M.; Fawcett, D. Adsorption of the aurocyanide, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ complex on granular activated carbons derived from macadamia nut shells – A preliminary study. Minerals Engineering 24 (2011) 1694-1702.
- Pradhan, B.K., Sandle, N.K., Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. Carbon 37 (1999) 1323-1332.
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. Chemical Engineering Journal 140 (2008) 32-42.
- Prauchner, M.J., Rodríguez-Reinoso, F. Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. Microporous and Mesoporous Materials 152 (2012) 163-171.
- Pré, P., Huchet, G., Jeulin, D., Rouzaud, J., Sennour, M., Thorel, A. A new approach to characterize the nanostructure of activated carbons from mathematical morphology applied to high resolution transmission electron microscopy images. Carbon 52 (2013) 239-258.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. Journal of Hazardous Materials 177 (2010) 70-80.
- Rangabhashiyam, S., Selvaraju, N. Evaluation of the biosorption potential of a novel *Caryota urens* inflorescence waste biomass for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 47 (2015) 59-70.

- Rodríguez-Reinoso, F., Sepúlveda-Escribano, A. Chapter 9 – Porous Carbons in Adsorption and Catalysis. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, Volume 5: Biomolecules, Biointerfaces, and Applications (2001) 309-355.
- Roldán, L., Santos, I., Armenise, S., Fraile, J.M., García-Bordeje, E. The formation of a hydrothermal carbon coating on graphite microfiber felts for using as structured acid catalyst. Carbon 50 (2012) 1363-1372.
- Román, S., Valente Nabais, J.M., Ledesma, B., González, J.F., Laginhas, C., Titirici, M.M. Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. Microporous and Mesoporous Materials 165 (2013) 127-133.
- Romero-Anaya, A.J., Lillo-Ródenas, Linares-Solano, A. Spherical activated carbons for low concentration toluene adsorption. Carbon 48 (2010) 2625-2633.
- Romero-Anaya, A.J., Lillo-Ródenas, M.A., Salinas-Martínez, L.C., Linares-Solano, A. Hydrothermal and conventional H₃PO₄ activation of two natural biofibers. Carbon 50 (2012) 3158-3169.
- Romero-Anaya, A.J., Ouzzine, M., Lillo-Ródenas, M.A., Linares-Solano, A. Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes. Carbon 68 (2014) 296-307.
- Ryu, J., Suh, Y., Suh, D.J., Ahn, D.J., Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds. Carbon 48 (2010) 1990-1998.
- Safras & Mercado, disponível em <<http://agricultura.ruralbr.com.br/noticia/2014/01/producao-de-cana-de-acucar-deve-crescer-de-forma-menos-acelerada-na-safra-2014-2015-4396938.html>> - Acessado em 08 de julho de 2014.

- Salman, J.M., Hameed, B.H. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. *Desalination* 256 (2010) 129-135.
- Salman, J.M., Njoku, V.O., Hameed, B.H. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 174 (2011) 41-48.
- Sardella, F., Gimenez, M., Navas, C., Morandi, C., Deiana, C., Sapag, K. Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 253-260.
- Schmitt, M. Caracterização do Sistema Poroso de Rochas Selantes combinando-se Adsorção de Nitrogênio e Intrusão de Mercúrio. Dissertação de Mestrado, 106 f. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.
- Schneider, E.L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Dissertação de Mestrado, 79 f. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.
- Schneider, P. Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. *Applied Catalysis A: General* 129 (1995) 157-165.
- Sekirifa, M.L., Hadj-Mahammeda, M., Pallier, S., Baameura, L., Richard, D., Al-Dujaili, A.H. Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 99 (2013) 155-160.
- Sevilla, M., Fuertes, A.B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon* 47 (2009) 2281-2289.
- Shah, I.K., Pre, P., Alappat, B.J. Effect of thermal regeneration of spent activated carbon on volatile organic compound adsorption performances. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2014) 1733-1738.

- Shestakova, M., Vinatoru, M., Mason, T.J., Sillanpää, M. Sonoelectrocatalytic decomposition of methylene blue using Ti/Ta₂O₅-SnO₂ electrodes. *Ultrasonics Sonochemistry* 23 (2015) 135-141.
- Shu, J., Shui, M., Xu, D., Gao, S., Li, X., Ren, Y., Hou, L., Cui, J., Xu, J., Zhu, Z. Preparation of nano-sized hard carbon spherule and its electrochemical property. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 657 (2011) 187-191.
- Silva, M.V.R. Adsorção de cromo hexavalente por carvão ativado granulado comercial na presença de surfactante aniônico (LAS). Dissertação de Mestrado, 80 f. Universidade Federal do Pará, 2012.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- Site, A.D., Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *Journal Phys. Chem.* 30 (2001) 187-439.
- Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon: Study of sorption behaviour through characterization and kinetics. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47 (2008) 1269-1280.
- Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Mall, I.D., Prasad, B., Mishra, I.M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 272 (2006) 89-104.
- Sun, K., Jiang, J.C. Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam. *Biomass and bioenergy* 34 (2010) 539-544.

- Tang, S., Tang, Y., Vongehr, S., Zhao, X., Meng, X. Nanoporous carbon spheres and their application in dispersing silver nanoparticles. *Applied Surface Science* 255 (2009) 6011-6016.
- Tao, B., Fletcher, A.J. Metaldehyde removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto activated carbon and polymeric sorbents. *Journal of Hazardous Materials* 244–245 (2013) 240-250.
- Teixeira, V.G., Coutinho, F.M.B., Gomes, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quim. Nova* 24 (2001) 808-818.
- União dos produtores de bioenergia (UDOP), A História da Cana-de-açúcar - Da Antiguidade aos Dias Atuais, disponível em <www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod993> - Acessado em 28 de outubro de 2014.
- Unur, E. Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification. *Microporous and Mesoporous Materials* 168 (2013) 92-101.
- 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* 168 (2011) 722-730.
- Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Martins, A.C., Moraes, J.C.G., Garcia, E.E., Gauze, G.F., Costa, W.F., Almeida, V.C. Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. *Chemical Engineering Journal* 181-182 (2012) 243-250.

- Wahid, F., Mohammadzai, I.U., Khan, A., Shah, Z., Hassan, W., Ali, N. Removal of toxic metals with activated carbon prepared from *Salvadora persica*. *Arabian Journal of Chemistry* (2013), doi:10.1016/j.arabjc.2013.07.054.
- Wang, Q., Li, H., Chen, L., Huang X. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. *Carbon* 39 (2001) 2211-2214.
- Wang, X., Liu, J., Xu, W. One-step hydrothermal preparation of amino-functionalized carbon spheres at low temperature and their enhanced adsorption performance towards Cr(VI) for water purification. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 415 (2012) 288-294.
- Wiśniewski, M., Pacholczyk, A., Terzyk, A.P., Rychlicki, G. New phosphorus-containing spherical carbon adsorbents as promising materials in drug adsorption and release. *Journal of Colloid and Interface Science* 354 (2011) 891-894.
- Xiao, X., Zhang, F., Feng, Z., Deng, S., Wang, Y. Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite. *Physica E* 65 (2015) 4-12.
- Zago, J.F. Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas. Tese de Doutorado, 182 f. Universidade de Brasília, 2010.
- Zhang, M., Yang, H., Liu, Y., Sun, X., Zhang, D., Xue, D. Hydrophobic precipitation of carbonaceous spheres from fructose by a hydrothermal process. *Carbon* 50 (2012) 2155-2161.
- Zhang, Y., Wang, H., Gao, C., Li, X., Li, L. Highly ordered mesoporous carbon nanomatrix as a new approach to improve the oral absorption of the water-insoluble drug, simvastatin. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 49 (2013) 864-872.

- Zhang, H., Dai, B., Li, W., Wang, X., Zhang, J., Zhu, M., Gu, J. Non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination over spherical activated-carbon-supported Au–Co(III)–Cu(II) catalysts. *Journal of Catalysis* 316 (2014a) 141–148.
- Zhang, Y.-J., Xing, Z.-J., Duan, Z.-K., Li, M., Wang, Y. Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste. *Applied Surface Science* 315 (2014b) 279-286.
- Zhang, Z., Luo, X., Liu, Y., Zhou, P., Ma, G., Lei, Z., Lei, L. A low cost and highly efficient adsorbent (activated carbon) prepared from waste potato residue. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 000 (2014c) 1-6.
- Zhao, P., Wang, L., Sun, C., Jiang, T., Zhang, J., Zhang, Q., Sun, J., Deng, Y., Wang, S. Uniform mesoporous carbon as a carrier for poorly water soluble drug and its cytotoxicity study. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 80 (2012) 535-543.
- Zheng, M., Liu, Y., Jiang, K., Xiao, Y., Yuan, D. Alcohol-assisted hydrothermal carbonization to fabricate spheroidal carbons with a tunable shape and aspect ratio. *Carbon* 48 (2010) 1224-1233.
- Zheng, J.-W., Wang, Z.-l., Chen, J., Jiang, L.-q., Qiao, Liang. One-step syntheses and properties of carbon microspheres with amino groups. *Materials Letters* 104 (2013) 21-23.