

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL – MG

LUANA APARECIDA DOS REIS GIUSTO

**OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE FULIGEM DE BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR PARA APLICAÇÕES AMBIENTAIS**

Alfenas/MG

2015

LUANA APARECIDA DOS REIS GIUSTO

**OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE FULIGEM DE BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR PARA APLICAÇÕES AMBIENTAIS**

Trabalho apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Inorgânica.
Orientador: Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti.
Coorientador: Prof. Dr. Fabiano Magalhães

Alfenas/MG

2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Giusto, Luana Aparecida dos Reis.

Obtenção de carvão ativado a partir de fuligem de bagaço de cana-de-açúcar para aplicações ambientais / Luana Aparecida dos Reis Giusto. -- Alfenas/MG, 2015.

93 f.

Orientador: Fábio Luiz Pissetti.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2015.

Bibliografia.

1. Resíduos agrícolas. 2. Carvão Vegetal. 3. Resíduos Orgânicos.
I. Pissetti, Fábio Luiz. II. Título.

CDD-546

LUANA APARECIDA DOS REIS GIUSTO

**OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE FULIGEM DE BAGAÇO
DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA APLICAÇÕES AMBIENTAIS**

A banca examinadora abaixo assinada aprova o trabalho apresentado como parte dos requisitos para aprovação da defesa do curso de mestrado em Química da Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Inorgânica

Aprovado em: 26/02/2015

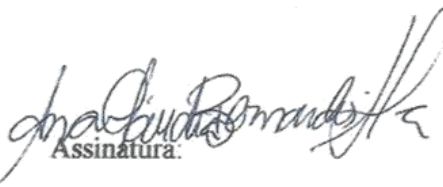
Prof.^o Dr. Fábio Luiz Pissetti

Instituição: Universidade Federal de Alfenas


Assinatura:

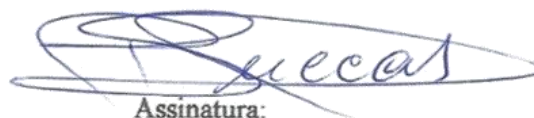
Prof.^o Dr.^a Ana Cláudia Bernardes Silva

Instituição: Universidade Federal de São João del-Rei


Assinatura:

Prof.^o Dr. Pedro Orival Luccas

Instituição: Universidade Federal de Alfenas


Assinatura:

AGRADECIMENTOS

“Gratidão é como luz na sua velocidade percorrendo os espaços e clareando todo o percurso, sem se dar conta, sem o propósito de diluir-se no facho incandescente que assinala a sua conquista.” – Joanna de Ângelis.

Ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Alfenas pela oportunidade oferecida e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida.

Aos meus orientadores Fábio L. Pissetti e Fabiano Magalhães por terem feito parte deste desafio, pelo apoio, amizade, dedicação, conhecimentos construídos e confiança depositada na realização deste trabalho.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras pelo espaço cedido para realização da parte experimental inicial deste trabalho. À Aline Marques, por ter me recebido tão bem em Lavras e aberto as portas de sua casa no início deste trabalho.

Aos companheiros do LabIQ, LFQM, Lacfar, professores e funcionários que de certa forma me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira e sua aluna Talita Souza (UFMG) por terem disponibilizado tempo para realização da análise superficial BET. À Maria Luiza Noronha por ter auxiliado na realização da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura na EEL-USP.

À minha mãe e aos meus amigos companheiros de jornada, Leonardo Henrique, Bianca Pinheiro, Maria Fernanda Mendonça, Giane Damas, Lidiane Franqui, João Paulo Faria, Leandro Rossi, Mateus Viza, Leandro Castilho, Fábio Belinelli, Tuanan Lourenço, Gabriela Costa e, em especial, ao meu namorado Diego Ramires.

Enfim, a todos que acompanharam/colaboraram na realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Gratidão!

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

- Albert Einstein

"Toda semente produz. A escolha é nossa."

-Emmanuel

RESUMO

As atividades industriais têm se intensificado nos últimos anos, bem como a demanda por novas tecnologias e processos que contribuem para a remediação dos diferentes tipos de contaminantes gerados. A obtenção de carvão ativado (CA) a partir de resíduos industriais é uma alternativa interessante que tem sido estudada para obtenção de novos produtos com maior valor agregado e que apresentem diversas aplicações. A obtenção do carvão ativado tendo como matéria prima a fuligem do bagaço de cana-de-açúcar (FBCA) e a avaliação de suas propriedades adsorptivas são os objetos deste trabalho, foram estudados os parâmetros relativos à temperatura e tempo de ativação na obtenção dos materiais. Os resultados das caracterizações indicaram que a FBCA possui 88% de carbono e os CAs obtidos, valores inferiores, uma vez que houve oxidação seletiva de uma parte do carbono superficial durante o processo de ativação. Além disso, de acordo com a difração de raios-X, os CAs e a FBCA, apresentam caráter amorfo com presença de óxidos de Si, Al, K, Ca e Mg sendo que SiO₂ na fase quartzo foi encontrado em maior proporção que os demais. A análise de área superficial BET mostrou a formação de poros nos CAs após ativação, com elevação da área superficial dos CAs até o máximo de 829 m² g⁻¹, observado para o carvão ativado a 900 °C por 1h. A avaliação dos CAs quanto a capacidade de adsorção dos corantes azul de metileno (AM) e Remazol black 5 (RB5) mostrou-se eficiente, em comparação com o carvão ativado comercial, atingindo cerca de 98% de adsorção para AM e 79% para RB5. O processo de adsorção pode ser descrito segundo o modelo de pseudosegunda ordem e o de Langmuir. Os resultados mostraram que o resíduo FBCA apresenta um potencial para ser utilizado para obtenção de carvões ativados com alta capacidade de adsorção.

Palavras chave: Fuligem de Bagaço de Cana-de-Açúcar. Ativação Física. Carvão Ativado. Contaminantes Orgânicos.

ABSTRACT

Industrial activities has been intensified in recent years, as well as the demand for new technologies and processes that contribute to the remediation of the different types of contaminants generated. To obtain activated carbon (CA) from industrial waste is an interesting alternative that has been studied in order to generate new products with higher added value and with a number of applications. The obtention of activated carbon, having as raw material the sugarcane bagasse soot (FBCA), and the evaluation of the adsorptive properties are the objectives of this work. The results of the characterization indicated that the SCBS has 88% carbon and the AC's obtained, lower values, since there was selective oxidation of carbon atoms of the surface during the activation process. Furthermore, according to x-rays diffraction, the CA's and the SCBS presents amorphous character with presence of Si, Al, K, Ca and Mg oxides with SiO₂ with quartz phase being found in higher proportion. The BET analysis showed the formation of pores in the AC's after activation, with elevation of the surface area up to 829 m² g⁻¹, observed to the activated charcoal at 900 °C by 1h. The CA's adsorptive capacity for methylene blue dyes (MB) and Remazol black 5 (RB5) proved be efficient when compared to the commercial activated carbon, reaching about 98% of adsorption for MB and 79% for RB5. The adsorption process can be described according to the model of pseudo-second order and Langmuir. The results showed that the SCBS residue presents a potential to be used for the obtention of activated charcoals with high adsorption capacity.

Keywords: Sugarcane bagasse soot. Physical activation. Activated carbono. Organic contaminants.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTA	Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios
AM	Azul de Metileno
BCA	Bagaço de Cana-de-açúcar
BET	Área superficial B.E.T. proposto por Brunauer, Emmett e Teller
CA	Carvão Ativado
CAC	Carvão Ativado Comercial
CHN	Análise Elementar
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DRX	Difração de Raios-X de pó
FBCA	Fuligem de Bagaço de Cana-de-açúcar
FTIR-ATR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier-Refletância Total Atenuada (Fourier Transform InfraRed spectroscopy - Attenuated Total Reflectance)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH _{pcz}	Potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero
RB5	Remazol Black 5
TGA	Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis)
UNICA	União da Indústria de cana-de-açúcar
UV-vis	Espectroscopia no ultravioleta visível (Ultraviolet-visible spectroscopy)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema representativo da ativação física por CO ₂ de uma amostra de carvão. ...	19
Figura 2 - Estrutura do corante azul de metileno.....	22
Figura 3 - Remazol Black 5 em sua forma não dissociada e dissociada, respectivamente. ...	23
Figura 4 - Principais etapas da metodologia de preparação dos CAs.....	29
Figura 5 - Esquema do forno utilizado para ativação da FBCA.....	29
Figura 6 - Nomenclatura para os carvões ativados.....	30
Figura 7 - Isoterma de adsorção de azoto (A) e distribuição dos poros (B) para FBCA.....	41
Figura 8 - TGA e DTA em A e DTG em B para FBCA e BCA.....	42
Figura 9 - DRX de pó para FBCA e suas cinzas.	43
Figura 10 - Espectro de infravermelho para as cinzas, BCA (A), CAC e FBCA.....	45
Figura 11 - <i>Burn-off</i> (%) em função da temperatura (A) e do tempo (B) de ativação.	47
Figura 12 - TGA (A) e DTA (B) para os carvões ativados, FBCA e CAC.....	48
Figura 13 - Difratogramas de Raios-X de pó dos carvões ativados a partir da FBCA.....	50
Figura 14 - Espectros de FTIR-ATR para os CAs.	51
Figura 15 - Isotermas de adsorção/dessorção de azoto para os CAs.....	52
Figura 16 - Distribuição dos poros dos carvões ativados, FBCA e CAC.....	54
Figura 17 - Micrografias para os carvões ativados a partir da FBCA.	55
Figura 18 - Varredura espectral UV-vis para os corantes AM e RB5.....	59
Figura 19 - Curva de calibração para AM (A) e para RB5 (B).	60
Figura 20 - Adsorção de AM e RB5 em função do tempo de contato com os CAs.....	62
Figura 21 - Constante de velocidade para adsorção de AM e RB5.....	63
Figura 22 - Quantidade adsorvida e o teor adsorvido dos corantes AM e RB5.	64
Figura 23 - Modelagem cinéticas de AM sobre os CAs.	65
Figura 24 - Modelagem cinéticas de RB5 sobre os CAs.....	68
Figura 25 - Adsorção de AM e RB5 (300 mg L ⁻¹) sobre os CAs.....	70
Figura 26 - Constantes de velocidade para adsorção de AM e RB5.	70
Figura 27 - Quantidade adsorvida e o teor adsorvido dos corantes AM e RB5.	71
Figura 28 - Modelagem cinéticas de AM sobre os CAs.....	72
Figura 29 - Modelagem cinéticas de RB5 sobre os CAs.....	74
Figura 30 - Isoterma de adsorção de FBCA e dos carvões ativados.	76
Figura 31 - Tipos mais comuns de isotermas de adsorção para soluções aquosas sobre CA...	77

Figura 32 - Área superficial BET e Área Superficial estimada (A) e a razão entre estas (B)..	78
Figura 33 - Isotermas de adsorção de AM sobre os CAs e FBCA.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ambiente gerador e destino dos resíduos gerados dentro da agroindústria.	16
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos processos de ativação de carvão.	19
Tabela 3 - Características dos contaminantes orgânicos AM e RB5.....	22
Tabela 4 - Análise elementar (CHN) e cinzas totais presentes no BCA e na FBCA.	40
Tabela 5 - Teores de C, H, N presentes nos carvões ativados a partir da FBCA.	47
Tabela 6 - Teor residual dos CAs obtidos a partir da análise térmica.	49
Tabela 7 - Área Superficial Específica dos materiais pelo método B.E.T. para os CAs.....	51
Tabela 8 - Ponto de carga zero (pH_{pcz}) para os CAs e FBCA.	61
Tabela 9 - Modelagem cinética para adsorção de AM (influência da temperatura de ativação).....	66
Tabela 10 - Modelagem cinética para adsorção de RB5 (influência da temperatura de ativação).....	68
Tabela 11 - Modelagem cinética para adsorção de AM (influência do tempo de ativação). ...	73
Tabela 12 - Modelagem cinética para adsorção de RB5 (influência do tempo de ativação). ..	75
Tabela 13 - Parâmetros obtidos a partir dos modelos de isothermas de adsorção.....	82

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	GERAÇÃO DA FULIGEM DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	16
2.2	PROCESSOS DE REAPROVEITAMENTO DA FBCA	17
2.3	CARVÃO ATIVADO (CA)	18
2.4	APLICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	20
2.5	EFLUENTE CONTAMINADO COM MATÉRIA ORGÂNICA	21
2.6	ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	23
2.6.1	Cinética de adsorção de AM e RB5	24
2.6.2	Isoterma de adsorção para o corante AM	25
2.6.3	Método para avaliação dos dados experimentais	25
3	OBJETIVOS	27
4	METODOLOGIA	28
4.1	REAGENTES.....	28
4.2	ATIVAÇÃO FÍSICA	28
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	30
4.4	PONTO DE CARGA ZERO (pH _{pcz}).....	33
4.5	ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	33
4.5.1	Cinética de Adsorção	33
4.5.1.1	Pseudoprimeira ordem.....	34
4.5.1.2	Pseudossegunda ordem.....	34
4.5.1.3	Elovich.....	35
4.5.1.4	Difusão Intra partícula	35
4.5.2	Isoterma de Adsorção	36
4.5.2.1	Isoterma de Langmuir	37
4.5.2.2	Isoterma de Freundlich	37
4.5.2.3	Isoterma de Sips.....	38
4.5.2.4	Isoterma de Khan	38
4.5.2.5	Isoterma de Redlich-Peterson.....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40

5.1	O PRECURSOR – FBCA	40
5.2	OS CARVÕES ATIVADOS	46
5.2.1	Ativação Física	46
5.2.2	Caracterizações dos Materiais	47
5.2.3	Caracterização dos contaminantes orgânicos AM e RB5	58
5.2.4	Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})	60
5.2.5	Cinética de adsorção dos contaminantes orgânicos AM e RB5	62
5.2.5.1	Influência da temperatura durante a ativação.....	62
5.2.5.2	Modelos cinéticos para adsorção de AM e RB5.	65
5.2.5.3	Influência do tempo de ativação	69
5.2.5.4	Modelos cinéticos para a adsorção de AM.....	72
5.2.6	Isoterma de adsorção do contaminante orgânico AM	76
5.2.6.1	Modelos de adsorção de AM	79
6	CONCLUSÃO	83
	REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) é uma planta de ampla distribuição e responsável por grande parte da produção de açúcar mundial (GEORGE et al., 2010). No Brasil, a maior região produtora sucroalcooleira é a Centro-Sul, em que vem ocorrendo um aumento de produção (UNICA, 2007). O volume processado para a safra de cana-de-açúcar foi de 41,47 milhões de toneladas para a primeira quinzena de junho de 2014, 16,32% acima do valor registrado neste período em 2013. A maior parcela é destinada a produção de álcool (57,54% - safra 2014/2015). Neste mesmo período, a moagem totalizou 158,95 milhões de toneladas, mesmo diante da persistência do clima seco, que favorece a colheita, porém prejudica o desenvolvimento da planta. A moagem total de cana-de-açúcar teve um aumento de 6,5% em relação à safra 2011/12 para 2012/13, em que o Brasil produziu aproximadamente 532 milhões de toneladas de cana-de-açúcar. Estes dados indicam que o plantio de cana-de-açúcar e a produção de etanol estão aumentando significativamente no decorrer do tempo (UNICA, 2014).

Nas indústrias sucroalcooleiras, a produção de açúcar e álcool em alta escala gera diferentes tipos de resíduos como: vinhaça, torta de filtro e fuligem, além de palha, água de lavagem de cana/máquinas (APTA, 2008), etc. Alguns destes resíduos muitas vezes são reutilizados pelas próprias indústrias, como é o caso da vinhaça e do vinhoto que podem ser utilizados como fertilizantes, bem como, a torta de filtro que também é utilizada como combustível juntamente com o bagaço de cana-de-açúcar (BCA) na geração de energia nas caldeiras (GEORGE et al., 2010; GIACHINI; FERRAZ, 2009). Uma alternativa para o BCA é ser utilizado na alimentação animal, cogeração de energia ou até mesmo para a obtenção de materiais mais nobres como plásticos biodegradáveis (NEGRÃO; URBAN, 2005). Vale ressaltar o seu uso em processos microbianos e na produção de etanol de 2ª geração, uma tecnologia nova que vem ganhando espaço nos últimos anos (PANDEY et al., 2000).

Em geral, o BCA é constituído, principalmente, de lignina, celulose, hemicelulose, lipídios, proteínas, açúcares simples dentre outros, em forma de fibras e partículas, provenientes, principalmente do caule, que após a moenda, são destinados às caldeiras (DRIEMEIER et al., 2011; PANDEY et al., 2000; SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008). Durante a queima do BCA, ocorre a geração da fuligem, constituído basicamente de carvão, sílica e impurezas adquiridas ao longo do processo, que não tem um destino diferente além do descarte. Dessa forma, esse material se torna interessante para ser estudado, uma vez que pode ser obtido um material com maior valor agregado com baixo custo de produção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica relata sobre a origem do material precursor utilizado neste trabalho, bem como, os processos de reaproveitamento. Métodos de obtenção de carvão ativado e processos de adsorção de contaminantes orgânicos, mais especificamente, corantes, também são relatados.

2.1 GERAÇÃO DA FULIGEM DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar é uma planta que se desenvolve em regiões propícias de clima favorável, bem como, solo e topografia adequados (GOMES, 2012). Após colheita, a cana é lavada e direcionada para as moendas onde é feita a extração do caldo, num processo denominado moagem, na qual ocorre a separação física entre caldo e bagaço de cana. A refinaria recebe o caldo de cana para clarificação, nesse momento tem-se a geração da torta de filtro. O caldo clarificado é evaporado e cristalizado, tendo a produção do açúcar em si, além do melaço final que passa pela destilaria onde é diluído, fermentado e destilado, obtendo álcool e vinhaça (DOS SANTOS et al., 2011). O valor de açúcar total recuperável é em torno de 138 kg/tonelada de cana-de-açúcar processada (CONAB, 2013). De modo geral, a cada tonelada de cana-de-açúcar processada são gerados cerca de 280 kg de BCA, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2011).

A Tabela 1 mostra o ambiente gerador do resíduo, como também, o destino deste dentro da agroindústria.

Tabela 1 - Ambiente gerador e destino dos resíduos gerados dentro da agroindústria.

Resíduo	Ambiente gerador	Destino do resíduo
Bagaço de cana	Moendas (extração do caldo)	Geração de energia nas caldeiras
Torta de filtro	Refinaria (purificação inicial do caldo)	Fertilizante na lavoura
Vinhaça/vinhoto	Destilaria (destilação do caldo fermentado)	Irrigação e fertilizante na lavoura de cana

Fonte: Do autor.

A queima do bagaço de cana produz a energia térmica necessária para o aquecimento das caldeiras, sendo extremamente vantajoso, uma vez que é utilizado em substituição aos combustíveis fósseis. A liberação do vapor de água das caldeiras impulsiona o funcionamento das turbinas, havendo assim, a geração de energia elétrica com cogeração de energia térmica, também denominada bio-eletricidade. O BCA recém-moído possui cerca de 50% de α -celulose, 30% de pentosanos e 2,4% de cinzas, é um material rico em hemicelulose, celulose e lignina que são responsáveis pelo seu elevado valor energético (DOS SANTOS et al., 2011; PANDEY et al., 2000). Neste processo, o resíduo BCA, além de ser utilizado como fonte de energia, contribui para a redução da emissão de óxidos de nitrogênio, enquanto elimina emissões de óxidos de enxofre (SZWARC, 2011).

A única emissão significava desse processo é a de particulados, junção de cinzas e carvão que são arrastados por vapores quentes e levados à chaminé. Essas partículas contêm grandes quantidades de carvão e óxidos de silício como os principais componentes, além da presença de metais como alumínio, cálcio, ferro, magnésio, em menores proporções (TEIXEIRA et al., 2008). Para minimizar e se adequar às normas do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) para emissão de particulados em caldeiras a bagaço, nas usinas utiliza-se um lavador de gases que retira a fuligem expelida pelas chaminés das caldeiras por arraste hidráulico que então é lavada com a reutilização da água da lavagem da cana, como citado acima (LEAL; CASTRO, 2007). O objeto de estudo deste projeto é exatamente a fuligem recuperada no lavador de gases, ou seja, a fuligem de bagaço de cana-de-açúcar (FBCA).

2.2 PROCESSOS DE REAPROVEITAMENTO DA FBCA

Novas tecnologias estão sendo estudadas para direcionar os resíduos gerados pelas agroindústrias minimizando o impacto ambiental. Dentre estas, encontram-se trabalhos que evidenciam o uso do BCA para geração de energia em termelétricas e/ou nas próprias usinas por reduzir impactos ambientais, sendo uma energia renovável. Além disso, há confecções utilizando o BCA na fabricação de calçados e outros acessórios (COSTA et al., 2009). Na literatura são encontrados trabalhos que relatam o uso do pó de carvão da cinza do BCA para produção de briquetes, como alternativa ao carvão vegetal e como material de revestimento em misturas asfálticas (fíler em concreto asfáltico) (LEAL; CASTRO, 2007; VASCONCELOS, 2010).

De acordo com Sadezky, a fuligem é tecnicamente definida como um produto sólido preto de combustão incompleta podendo ser também obtido por pirólise de materiais orgânicos ou combustíveis fósseis (SADEZKY et al., 2005). No entanto, este tipo de material, em grandes quantidades se transforma em objeto de poluição, quando não se tem um destino adequado devido ao montante gerado. Entretanto, o presente estudo, tem como enfoque principal a obtenção de carvão ativado a partir da FBCA, ainda não relatado como alternativa ao reaproveitamento deste resíduo.

2.3 CARVÃO ATIVADO (CA)

É um material que possui alta área superficial e superfície funcionalizada e, geralmente, é utilizado como adsorvente. Do ponto de vista ambiental, ele pode ser utilizado para remoção de contaminantes orgânicos e íons metálicos de efluentes industriais. Este material pode ser preparado a partir de diversas matérias-primas de origem biológica, dentre elas, erva-mate, caroço de buriti, café, babaçu, casca de coco, madeira Paulownia, casca de arroz, além do precursor do objeto de estudo deste projeto, o bagaço de cana (GIRGIS; KHALIL; TAWFIK, 1994; GONÇALVES et al., 2007; JAGUARIBE et al., 2005; KALDERIS et al., 2008; PINTO; SILVA; SARAIVA, 2012; QURESHI et al., 2008; RAMOS et al., 2009; SCHETTINO JR. et al., 2007; YORGUN; VURAL; DEMIRAL, 2009).

A obtenção de CA pode ser feita por dois principais processos: o físico e o químico. A ativação química é realizada pela impregnação de aditivos inorgânicos no carvão, denominados agentes ativantes, como o ácido fosfórico e cloreto de zinco que posteriormente é tratado em temperaturas que variam entre 400 e 600 °C. A ativação física pode ser realizada utilizando dióxido de carbono ou vapor de água como agentes de ativação, sendo feita em temperaturas mais altas que normalmente variam entre 700 a 900 °C (MANOCHA, 2003). A ativação química é a mais utilizada para ativar carvão de origem vegetal, a base de madeira e gera poros abertos o suficiente para adsorção de moléculas grandes, enquanto que a física é mais utilizada para carvões de origem mineral, como casca de coco já carbonizada, que gera poros mistos (denominados mesoporos) que posteriormente podem ser aplicados para adsorção de compostos orgânicos.

Além destes processos, um terceiro vem sendo estudado envolvendo a ativação química por impregnação de ferro em substituição ao cloreto de zinco e apresentando ótimos resultados

de área superficial e tamanho dos poros com alto potencial para adsorção de azul de metileno (AM) e fenol (OLIVEIRA et al., 2009; PEREIRA et al., 2008).

Neste trabalho, a ativação física foi escolhida baseada nas vantagens e na facilidade do processo, além de menor contaminação do ambiente e o não uso de reagentes corrosivos, visando o baixo custo do método de preparação de carvão ativado.

A Tabela 2 apresenta as vantagens e desvantagens dos processos de ativação encontrados na literatura.

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos processos de ativação de carvão.

Ativação	Vantagem	Desvantagem
Física	Não corrói equipamentos	Temperatura elevada
	Baixo custo	Maior tempo de ativação
Química	Menor contaminação do ambiente	Alto <i>burn-off</i>
	Baixa temperatura para pirólise	Uso de produtos corrosivos
	Maior rendimento (Baixo “ <i>burn-off</i> ”)	Contaminação do meio ambiente
	Maior área superficial	Necessidade de uma etapa extra de lavagem no produto final
	Controle de dimensão dos poros	

Fonte: Adaptado de (GIRGIS; KHALIL; TAWFIK, 1994; GUPTA; SUHAS, 2009; LILLO-RÓDENAS; CAZORLA-AMORÓS; LINARES-SOLANO, 2003; TENG; LIN, 1998).

A porosidade do CA pode ser modificada através da variação do método de preparação e sua quantificação é normalmente realizada por adsorção física de gases inertes.

A Figura 1 representa o processo de ativação física de um carvão. Este se faz necessário para que haja um aumento da área superficial deste carvão com a criação de poros em sua superfície, no qual são usados posteriormente no processo de adsorção (AHMEDNA; MARSHALL; RAO, 2000; GIRGIS; KHALIL; TAWFIK, 1994).

Figura 1 - Esquema representativo da ativação física por CO₂ de uma amostra de carvão.



Fonte: Adaptado de (MAGALHÃES, 2008).

Segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), um material poroso é um sólido com cavidades, ou seja, canais ou interstícios, que sejam mais profundos do que a largura. De forma geral, os poros podem ser classificados como microporos (< 2 nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm) ou macroporos (> 50 nm) (IUPAC, 1994). Uma característica dos carvões ativados é apresentar uma grande área superficial entre 300 e 4000 m² g⁻¹, dependendo da metodologia aplicada para a ativação (YANG, 2003).

2.4 APLICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Com o avanço e desenvolvimento de novas tecnologias, o uso de materiais com características adsorventes tem aumentado a cada ano, principalmente, os adsorventes de baixo custo, como é o caso dos diferentes tipos de carvão ativado disponíveis no mercado. Uma alternativa capaz de minimizar ainda mais o custo final do processo, é o uso de resíduos agroindustriais que são abundantes e muitas vezes não possuem um reaproveitamento adequado.

Uma das principais características do CA é a presença de poros que contribuem efetivamente para seu uso, principalmente, como adsorvente. Na literatura são encontrados trabalhos referentes à utilização de carvão ativado como adsorvente em diversas aplicações. Adsorção de corantes ácidos e básicos em soluções aquosas, gases como dióxido de carbono, metais como níquel, cromo e cobre, dentre outras envolvendo processo adsorptivo (AINANE et al., 2014; ANOOP KRISHNAN; SREEJALEKSHMI; BAIJU, 2011; CAGLAYAN; AKSOYLU, 2013; CHANDRA et al., 2007; GARG et al., 2004; GOTTIPATI; MISHRA, 2010; GUPTA; RASTOGI; NAYAK, 2010; IQBAL; ASHIQ, 2007; SANTOS et al., 2010; SHAFEEYAN et al., 2010).

Segundo Marsh e Rodriguez-Reinoso, a adsorção de solutos orgânicos é tão importante quanto de inorgânicos, a partir do ponto de vista de controle ambiental. Isto ocorre, particularmente em compostos aromáticos, devido às interações eletrostáticas e dispersivas (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). A aplicação de CA em efluentes têxteis está voltada, principalmente, para a remoção da coloração e não para degradação da matéria orgânica. Processos complementares podem ser utilizados para esta finalidade, como associação de processo Fenton heterogêneo que utiliza radicais hidroxilas para degradação de matéria orgânica presente nos efluentes lançados no meio ambiente (COSTA et al., 2008).

Processos envolvendo reagente Fenton também podem ser utilizados para regeneração do carvão ativado, como é relatado na literatura, não tendo efeito significativo sobre as propriedades físico-químicas do material (MURANAKA et al., 2010; TOLEDO et al., 2003). Outros processos de regeneração de CA são baseados na dessorção térmica com água sob condições subcríticas ou com dióxido de carbono supercrítico obtendo total recuperação da capacidade de adsorção (SALVADOR; JIMÉNEZ, 1996).

Neste trabalho, o processo adsorptivo dos materiais foi avaliado quanto a remoção da coloração dos corantes Azul de Metileno e Remazol Black 5 (RB5), denominados como

contaminantes orgânicos por serem utilizados no tingimento de tecidos e apresentarem coloração persistente mesmo após tratamento físico-químico nas indústrias têxteis.

2.5 EFLUENTE CONTAMINADO COM MATÉRIA ORGÂNICA

A grande quantidade de efluente têxtil gerado por empresas contem corantes utilizados no processo de tintura, além de surfactantes e fixadores presentes nas etapas de lavagem dos tecidos (SANTHY; SELVAPATHY, 2006). Com o crescente aumento na demanda das indústrias têxteis, é importante utilizar métodos de baixo custo, alternativos aos usuais de coagulação e floculação, que sejam eficientes para remoção de contaminantes orgânicos de efluentes, uma vez que apresentam alta toxicidade em meio aquoso (WANG et al., 2005).

Os corantes são classificados conforme o tipo de fixação na fibra do tecido envolvendo interações como de Van der Waals, iônicas, de hidrogênio e covalentes. Desta forma, são conhecidos corantes reativos, diretos, azoicos, ácidos, básicos, dentre outros (GUARATINI; ZANONI, 2000; GUPTA; SUHAS, 2009). Segundo relatado na literatura, os carvões ativados são bons materiais para remoção de diferentes tipos de corantes de soluções aquosas (GUPTA; SUHAS, 2009).

A adsorção de solutos orgânicos, neste caso, corantes, por CA abrange vários sistemas de tratamento como de água potável e de águas residuais com grande aplicação em indústrias alimentícias, de bebidas e produtos farmacêuticos/químicos. Por outro lado, os mecanismos específicos pelos quais a adsorção ocorre ainda são incertos (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

Neste trabalho, os corantes AM e RB5 foram estudados e estão considerados como contaminantes orgânicos por serem de difícil descoloração pelos sistemas físico-químicos usuais (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A Tabela 3 apresenta as características dos contaminantes orgânicos azul de metileno e Remazol black 5.

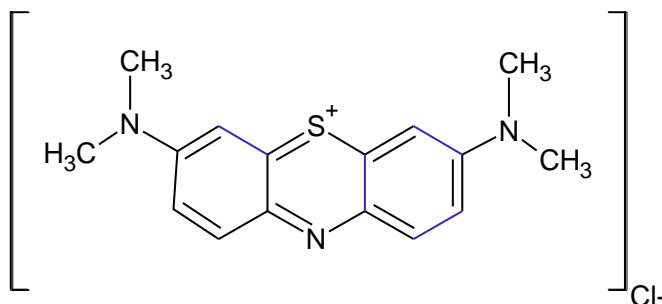
Tabela 3 - Características dos contaminantes orgânicos AM e RB5.

Características	Azul de Metileno	Remazol Black 5
Nomes usuais	Cloreto de Tetrametilitionina Azul básico	Preto Remazol B 133% Reactive Black 5
Classe química (Cromóforo)	Fenotiazinas (básico) Catiônico	Reativo (Diazo) Aniônico
Fórmula química	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Massa molecular ($g\ mol^{-1}$)	319,86	991,826
Absorbância $\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	665	598

Fonte: Adaptado de (BENADJEMIA et al., 2011)

A Figura 2 apresenta a estrutura do AM que é um corante orgânico, aromático, catiônico, solúvel em água ou álcool produzindo íons azuis quando em ambiente oxidante, devido à presença do grupo cromóforo com estrutura ressonante. Este corante é muito utilizado em diversas aplicações incluindo coloração de papéis, cabelo, tingimento de tecidos de algodão, madeira sendo muito estudado devido a sua forte adsorção em superfícies sólidas e utilizado como um corante modelo para remoção de cor (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013; YI; ZHANG, 2008). Ressalta-se que o tipo de interação deste corante é iônica, entre o centro positivo e a carga oposta presente na fibra do tecido (GUARATINI; ZANONI, 2000).

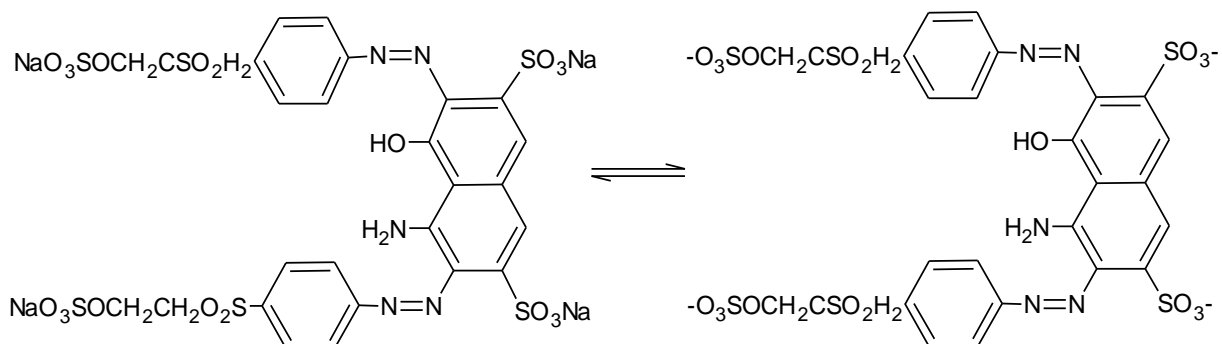
Figura 2 - Estrutura do corante azul de metileno.



Fonte: Adaptado de (EL QADA; ALLEN; WALKER, 2006).

A Figura 3 mostra a estrutura dissociada e não dissociada do corante Remazol Black 5. Este corante é muito utilizado em tingimento de fibras têxteis por se tratar de um corante azóico contendo ligações -N=N- responsáveis pela coloração da solução, dois grupos sulfonato e mais dois grupos vinilsulfona como grupo reativo (eletrofílico).

Figura 3 - Remazol Black 5 em sua forma não dissociada e dissociada, respectivamente.



Fonte: Do autor.

Destaca-se que este grupo eletrofílico é capaz de se ligar covalentemente aos grupos hidroxila, amino e tióis presentes nas fibras de tecidos (AL-DEGS et al., 2000; GUARATINI; ZANONI, 2000). Ressalta-se ainda que a estabilidade deste tipo de corante azo em condições aeróbicas dificulta a degradação deste tipo de contaminante orgânico (VANDEVIVERE, BIANCHI e VERSTRAETE, 1998).

2.6 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção envolve moléculas que são colocadas em contato com uma superfície sólida formando um complexo adsorvido (molécula-superfície) que pode ser representado como $A + B \longrightarrow AB$, onde A é o adsorbato, B é o adsorvente e AB é o composto adsorvido (GUILARDUCI et al., 2006). Desta forma, o adsorbato é a solução contendo corante e o adsorvente é o carvão ativado.

A intensidade da coloração da solução de corante é calculada a partir do valor de absorvância, segundo a Lei de Beer. Essa relação entre Absorvância – Concentração é diretamente proporcional ao caminho percorrido pela radiação através do meio (b), e a concentração da espécie absorvente (c). Dessa forma, a lei é descrita como: $A = abc$, tendo a constante de absorvância (a) como dependente da magnitude das unidades empregadas em (b) e (c). Entretanto, a Lei de Beer apresenta este comportamento para concentrações relativamente baixas do analito ($< 0,01 \text{ mol L}^{-1}$), sendo uma limitação da lei (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

Outro dado importante para as isotermas de adsorção é a quantidade de corante adsorvida (capacidade adsortiva) calculada segundo a Equação 1 (Bulut e Aydın, 2006).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

onde q_e (mg g^{-1}) é a capacidade adsortiva, C_o (mg L^{-1}) é a concentração inicial do adsorbato, C_e (mg L^{-1}), concentração de equilíbrio do adsorbato, V (L) é o volume experimental da solução do adsorbato e m (g), a massa de adsorvente utilizado.

O teor adsorvido (%) dos corantes pelos carvões ativados foi calculado segundo a Equação 2:

$$\text{Teor adsorvido (\%)} = 100 \times \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \quad (2)$$

onde C_o é a concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1}) e C_e a concentração de equilíbrio do adsorbato (mg L^{-1}).

Para o estudo de adsorção dois princípios foram utilizados: a cinética e a isoterma de adsorção. O primeiro para o estudo do mecanismo de velocidade de adsorção e o segundo para compreender o mecanismo de interação no processo de adsorção. Contudo, alguns fatores podem influenciar no processo de adsorção como, área superficial/porosidade, concentração inicial do soluto, temperatura, pH, múltiplos solutos, natureza do adsorvente/adsorbato e polaridade (GOTTIPATI; MISHRA, 2010; TERZYK, 2001).

2.6.1 Cinética de adsorção de AM e RB5

A cinética de adsorção é necessária para compreensão do sistema de adsorção sobre sólidos porosos. Os modelos mais utilizados para equacionar a relação estabelecida para o processo de adsorção sólido/líquido são os de Pseudoprimeira ordem (Lagergren em 1898) e de Pseudossegunda ordem (Ho em 1996), além de outros modelos como Difusão intrapartícula (Morris-Weber em 1963) e de Elovich (Roginsky e Zeldowitsch em 1943) (HO, 2006; LIU; LIU, 2008; VALDERRAMA et al., 2008). Embora vários modelos sejam relatados na literatura, o modelo de pseudossegunda ordem é o que mais representa os dados cinéticos experimentais para todo o tempo, sendo amplamente utilizado para representar vários sistemas adsorbato/adsorvente (KUMAR; SIVANESAN, 2006).

2.6.2 Isoterma de adsorção para o corante AM

A isoterma de adsorção expressa a relação entre a quantidade de adsorbato removido a partir da solução em equilíbrio por unidade de massa de adsorvente a temperatura constante, por definição (BEHNAMFARD; SALARIRAD, 2009). O equilíbrio de adsorção, ou seja, a razão entre a quantidade adsorvida e a quantidade restante da solução, se estabelece quando a solução contendo o adsorbato é colocada em contato com o adsorvente por um determinado tempo entrando, assim, em equilíbrio dinâmico (FOO; HAMEED, 2010a). A forma das isotermas é a primeira ferramenta experimental para compreender a natureza de adsorção, sendo conveniente para classificar nos tipos mais comuns (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). Por isso, alguns modelos têm sido propostos para descrever matematicamente essa relação, sendo os modelos mais estudados os de Langmuir e de Freundlich. Outros modelos encontrados na literatura são Khan, Sips, Redlich-Peterson e Toth dentre outros (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011; FOO; HAMEED, 2010b; LIU; LIU, 2008).

2.6.3 Método para avaliação dos dados experimentais

É comum na literatura encontrar trabalhos que utilizem a análise de regressão linear para avaliar o desempenho do processo de adsorção, devido, principalmente, a simplicidade das equações, como relatado por Foo e Hammeed. No entanto, uma forma de otimizar os dados experimentais seria utilizando a modelagem não linear visando minimizar os erros, uma vez que relações de equilíbrio, como cinéticas e isotermas de adsorção, possuem forma curva não linear, comportamento este, que o método de análise linear não assume (linha reta com distribuição de erro uniforme a partir da concentração residual) (FOO; HAMEED, 2010a). Diante do exposto, neste trabalho utilizou-se o método não linear para avaliação dos dados experimentais.

Os desvios padrões (SD) foram calculados para inferir sobre a validade dos modelos cinéticos utilizados, em termos de porcentagem, definido como a Equação 3. Sendo q_{teo} (quantidade teórica), q_{exp} (quantidade experimental) e n é o número de eventos (DURSUN et al., 2013).

$$SD = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(1 - \left(\frac{q_{teo}}{q_{exp}} \right) \right)^2}{n}} \quad (3)$$

Para o cálculo do q_{teo} , o valor dos parâmetros de cada modelo matemático, calculado pelo método não linear, foi substituído na equação de cada modelo cinético.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi utilizar o resíduo denominado fuligem do bagaço de cana-de-açúcar, de uma usina sucroalcooleira da região sul de Minas Gerais, como precursor para a obtenção de carvão ativado com potencial para aplicações ambientais.

Para tanto, os seguintes objetivos específicos são apresentados a seguir:

Estudar a influência da temperatura e do tempo na ativação física da FBCA utilizando CO_2 , com intuito de obter um carvão ativado com alta área superficial.

Caracterizar a FBCA e os CAs obtidos:

- a) Composição - Análise Elementar (CHN);
- b) Estabilidade Térmica - Análise Termogravimétrica (TGA);
- c) Porosidade - Área superficial B.E.T.;
- d) Estrutura - Difração de Raios-X de pó (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier/Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR);
- e) Morfologia - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Estabelecer a capacidade de adsorção dos materiais obtidos para remoção dos contaminantes azul de metileno e Remazol Black 5 em solução aquosa.

4 METODOLOGIA

A seguir a metodologia utilizada neste trabalho é apresentada. Os reagentes, o tipo de ativação da FBCA, as caracterizações e os estudos de adsorção estão detalhadamente relatados.

4.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: dióxido de carbono (CAS 124-38-9 – White Martins), Azul de Metileno (CAS 61-73-4, Azul de metileno PA – Synth Produtos Químicos), Remazol Black 5 (CAS 17095-24-8, Cedido por uma indústria têxtil) e Carvão Ativado Comercial (CAS 7440-44-0, Carvão ativo em pó PA (purificado) – Dinâmica Química Contemporânea Ltda, lote 31465). De acordo com Cardoso e colaboradores, o RB5 contém o teor de 55% de corante e neste trabalho foi utilizado sem purificação adicional (CARDOSO et al., 2011).

4.2 ATIVAÇÃO FÍSICA

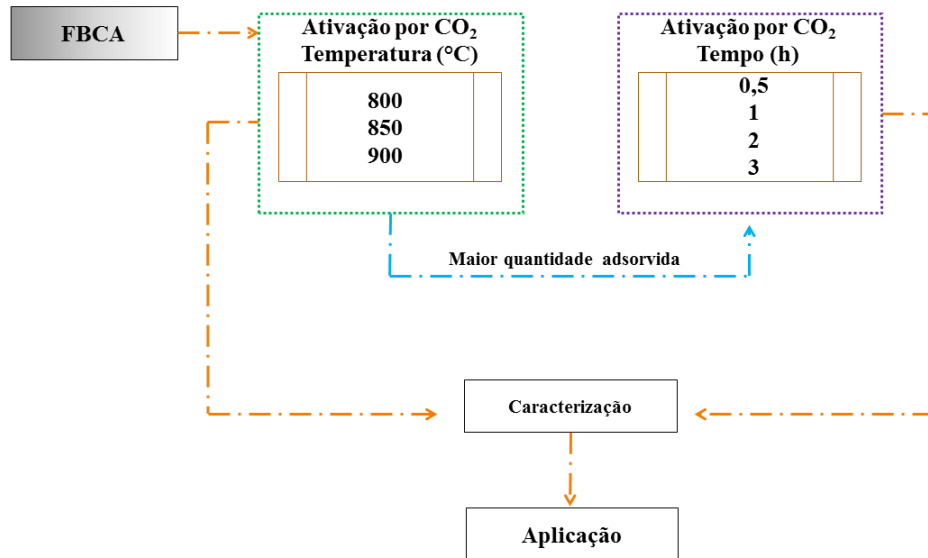
A FBCA foi gentilmente cedida por uma usina de álcool e açúcar próxima a cidade de Alfenas, MG. Como este resíduo foi gerado pela carbonização incompleta do bagaço de cana-de-açúcar, a etapa de pirólise que precede a ativação não é necessária. Antes de iniciar os trabalhos, o precursor foi lavado com água destilada para remoção de impurezas e neutralização do pH e, posteriormente seca a 110 °C durante 12 horas em estufa.

A obtenção de carvão ativado, a partir da FBCA, foi feita pela ativação física por gaseificação com dióxido de carbono, por ser de baixo custo e não gerar resíduos como na ativação química, além de não corroer os equipamentos utilizados (Valix, Cheung e McKay, 2004). Assim, a FBCA foi ativada em fluxo de CO₂ nas temperaturas de 800, 850 e 900 °C. A temperatura de ativação na qual o CA obtido apresentou maior área superficial foi mantida e o

tempo de ativação foi variado na segunda parte deste estudo. Dessa forma, todos os CAs, incluindo a FBCA, foram caracterizados e avaliados de acordo com processos de adsorção.

A Figura 4 apresenta um fluxograma ilustrando as etapas metodológicas que foram empregadas neste trabalho.

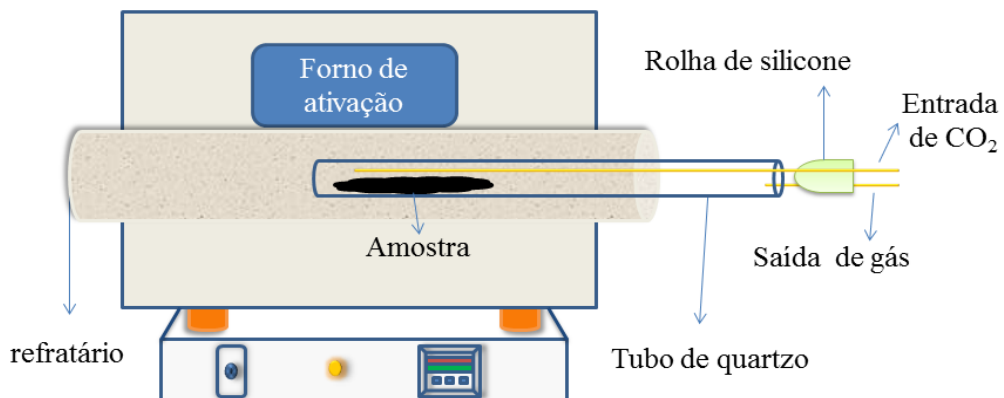
Figura 4 - Principais etapas da metodologia de preparação dos CAs.



Fonte: Do autor.

A Figura 5 apresenta um esquema representativo do forno tubular utilizado no processo de ativação física neste trabalho.

Figura 5 - Esquema do forno utilizado para ativação da FBCA.



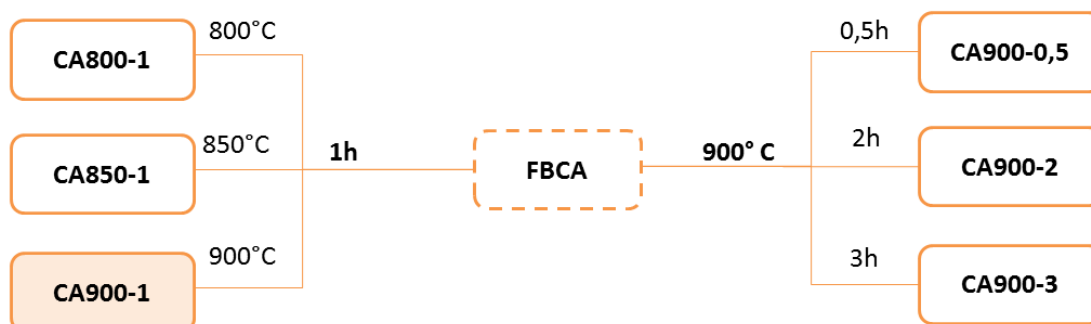
Fonte: Do autor.

No forno de ativação (SANCHIS fornos elétricos – FINEP – SEBRAE) foram acondicionados cerca de 1,5 g da FBCA no fundo de um tubo de quartzo de uma polegada de

diâmetro. O cilindro de CO₂ foi conectado ao tubo de quartzo por um tubo fino de cobre e a entrada/saída vedada por uma rolha de silicone, sendo que a saída de gás permanece aberta. A rampa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ até que fosse atingida a temperatura de 800 °C, mantendo o fluxo de CO₂ (150 cm³ min⁻¹). Após 1 h nesta temperatura, o forno foi desligado e o material retirado somente após atingir a temperatura ambiente ainda em fluxo de CO₂. O mesmo procedimento foi repetido para ativação do carvão nas temperaturas de 850 e 900 °C.

Para a segunda parte deste estudo, foi selecionada a temperatura de ativação de 900 °C, pelo CA obtido apresentar a maior quantidade adsorvida, ou seja, maior área superficial estimada. Mantendo esta temperatura foram realizadas ativações variando o tempo nas mesmas condições mencionadas. De modo geral, a Figura 6 apresenta a nomenclatura utilizada ao longo do texto conforme a temperatura e o tempo de ativação dos carvões ativados.

Figura 6 - Nomenclatura para os carvões ativados.



Fonte: Do autor.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As condições dos equipamentos utilizados na caracterização dos CAs obtidos e da FBCA, estão dispostas a seguir:

4.3.1 Análise Elementar

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados no Analisador Elementar da Leco Instrumentos LTDA – modelo TruSpec CHNS-O, utilizando porta amostra

de estanho. As medidas foram realizadas em duplicata no Laboratório Interdisciplinar de Química – LabiQ, localizado na Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG.

4.3.2 **Análise Termogravimétrica**

As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando uma termobalança – T.A. Instruments – SDTQ600 e cadinho de alumina. As análises foram realizadas com velocidade de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera oxidante (100 mL min^{-1}). As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Química – LabiQ, localizado na Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG.

4.3.3 **Área Superficial pelo método B.E.T.**

As medidas de adsorção e dessorção de N_2 foram realizadas em um equipamento Quantachrome AsiQwin 2.0, à 77K com 50 pontos coletados de adsorção e dessorção. As amostras (c.a. 100 mg) foram degaseificadas a temperatura de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 h antes da análise. Os valores de área superficial foram calculados pelo método BET e a distribuição de poros foi calculada pelo método BJH, em pressão relativa acima de 0,35. As medidas foram realizadas no grupo de Química Ambiental e Novos Materiais do departamento de Química, localizado na Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG.

4.3.4 **Difração de Raios-X de pó (DRX)**

Os difratogramas de raios-X de pó foram obtidos utilizando-se o equipamento Rigaku, modelo Última IV, com $\text{CuK}\alpha = 1,54051\text{ \AA}$ entre o intervalo (2θ): $10 - 80^{\circ}$ com velocidade

de varredura igual a $4\text{ }^\circ\text{min}^{-1}$. As medidas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia, localizado na Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG.

4.3.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

As análises espectroscópicas no Infravermelho foram feitas no Espectrofotômetro Thermo Scientific IS50 FT-IR, contato direto da amostra sob o cristal (feixe de infravermelho) com resolução 4 cm^{-1} , 128 scan e limites entre $4000\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$. As medidas foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas de Fármacos, localizado na Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG.

4.3.6 Espectroscopia UV-visível (UV-vis)

As análises de concentração dos corantes nos ensaios de adsorção foram determinadas na região do ultravioleta visível utilizando-se o equipamento Thermo Scientific™ Evolution 60S UV-Visible spectrophotometer, com o branco sendo água destilada. As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Química – LabIQ, localizado na Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG.

4.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram realizadas por um Microscópio eletrônico de varredura LEO 1450 VP Trademark LEO Co. Ltd. A amostra foi colocada sobre a superfície do *stub* coberta

com fita de carbono dupla face, sem necessidade de cobertura por ouro. As análises foram realizadas na EEL-USP (Escola de Engenharia de Lorena- Universidade de São Paulo).

4.4 PONTO DE CARGA ZERO (pH_{pcz})

A influência do pH foi testada segundo o cálculo do ponto de carga zero. O pH de uma solução salina (NaCl 0,01M) foi ajustado para valores entre 2 e 12 por adição de soluções de HCl e NaOH, ambas na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (diluídas conforme a necessidade para o ajuste de pH). Em frascos de penicilina foram colocados, separadamente, 10 mL de cada solução com o pH ajustado e adicionado 0,015g de CA e mantidos sob agitação por 48h. O valor do pH_{pcz} foi calculado graficamente pela variação do pH inicial e final contra o pH inicial (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2006), onde $\Delta\text{pH} = 0$, fornece o valor o pH_{pcz} . Esse procedimento foi repetido para todos os CAs, FBCA e carvão ativado comercial (CAC).

4.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

A seguir estão apresentadas as metodologias para a cinética de adsorção de AM e RB5 e para a isoterma de adsorção de AM. Dentro deste item, também são relatados alguns modelos teóricos reportados pela literatura, além de suas equações matemáticas e especificações dos parâmetros estudados.

4.5.1 Cinética de Adsorção

Nos testes de cinética de adsorção foram utilizados sete frascos de 15 mL contendo em cada, 10 mL de uma solução do corante (300 mg L^{-1}) e 20 mg do CA a temperatura ambiente. A retirada de alíquotas de 3 mL ocorreu de 1h em 1h de cada frasco conseguinte, via

centrifugação. Estas alíquotas foram diluídas em balões volumétricos de 50 mL. A cinética de adsorção foi acompanhada pela redução da concentração de corante no sobrenadante utilizando-se espectroscopia na região do UV-visível nos comprimentos de onda de 665 nm (AM) e 598 nm (RB5), e o volume corrigido segundo o fator de diluição. Esse procedimento foi repetido para todos os CAs, FBCA e CAC.

Os modelos de pseudoprimeira e de pseudossegunda ordens utilizam, em suas respectivas equações, dois parâmetros: q_e (quantidade de corante adsorvido no equilíbrio, mg g^{-1}) e k (constante de velocidade, $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$). O modelo de difusão intrapartícula utiliza k ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$) como constante da taxa de difusão intrapartícula e tem n como intercepto. O último modelo analisado é o de Elovich, na qual sua equação conta com a presença de k que é relacionada à extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação para a quimiossorção (g mg^{-1}) e n é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$).

Outras variáveis são q e t para a quantidade de corante adsorvido em qualquer tempo (mg g^{-1}) e para o tempo de contato (h), respectivamente. Os parâmetros foram calculados com o auxílio do *software* matemático, plotando os gráficos tendo como q_e (mg g^{-1}) no eixo das ordenadas e tempo (h) nas abcissas e as equações foram inseridas no programa pela “fitting function builder”. A variável t é independente, enquanto, q_e é a dependente.

4.5.1.1 Pseudoprimeira ordem

A equação cinética de pseudoprimeira ordem assume que a taxa de variação da adsorção das moléculas contidas na solução com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade que foi adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida com o tempo (SHAWABKEH E TUTUNJI, 2003) (KUMAR, 2006). O modelo de pseudoprimeira ordem pode ser expresso da seguinte forma (Equação 4):

$$q = q_e(1 - \exp^{-kt}) \quad (4)$$

4.5.1.2 Pseudossegunda ordem

Este modelo melhor se ajusta a metais traço e corantes em materiais adsorventes de natureza orgânica e inorgânica, expressando razoavelmente os valores de capacidade adsorptiva teóricos (KUMAR, 2006). Além disso, apresenta como vantagens a determinação da capacidade adsorptiva, constante da taxa de pseudossegunda ordem e a taxa de adsorção inicial a partir de sua equação, não necessitando de parâmetros prévios (HO, 2006). O modelo de pseudossegunda ordem pode ser expresso da seguinte forma (Equação 5)

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

4.5.1.3 Elovich

O modelo de Elovich descreve o processo de quimiossorção e é apropriado para superfícies heterogêneas. Embora seja mais utilizado para adsorção de gases sobre superfícies sólidas, Ho destaca o uso desta equação para descrever cinéticas na adsorção em soluções/sistemas sólidos e também para adsorção de poluentes, como corantes, a partir de soluções aquosas (HO, 2006; QIU et al., 2009; WU; TSENG; JUANG, 2009) (BEHNAMFARD; SALARIRAD, 2009). O modelo de Elovich pode ser expresso da seguinte forma (Equação 6):

$$q = k \ln(nkt) \quad (6)$$

4.5.1.4 Difusão Intra partícula

As moléculas de adsorbato podem ser transportadas de uma solução para a superfície do adsorvente por meio de um processo chamado de difusão intrapartícula (para o interior dos poros). O intercepto n descreve o mecanismo de adsorção que pode ocorrer em três etapas consecutivas: difusão externa, superficial e interna. O valor de $n=0,5$ indica a difusão interna ou intrapartícula, $n<0,5$, envolvimento de difusão e adsorção simultâneos e $n>0,5$, ocorre externamente (AIKPOKPODION et al., 2013; CARONI, 2009)(ARIVOLI; HEMA;

BARATHIRAJA, 2008). O modelo de difusão intrapartícula pode ser expresso da seguinte forma (Equação 7):

$$q = kt^n \quad (7)$$

4.5.2 Isoterma de Adsorção

Nestes experimentos foram utilizados 10 mL de soluções de diferentes concentrações (10, 20, 50, 100, 250, 500, 1000 mg L⁻¹) de AM que foram misturados 10 mg de CA a temperatura ambiente. Após 24h de contato, o sobrenadante foi separado por centrifugação. As alíquotas das soluções de concentração acima de 100 mg L⁻¹ foram diluídas em balões volumétricos de 50 mL. O teor de corante adsorvido foi obtido pela diferença de absorbância do corante antes e após a adsorção pelo CA. As medidas de absorbâncias foram realizadas por espectrofotometria na região do UV-vis no comprimento de onda de 665 nm (AM) e o volume corrigido segundo o fator de diluição. O mecanismo de adsorção do CA foi estudado aplicando os modelos matemáticos. Esse procedimento foi repetido para todos os CAs, FBCA e CAC.

Os modelos de Langmuir e de Freundlich utilizam, em suas respectivas equações, dois parâmetros: qm (capacidade adsortiva, mg g⁻¹) e k (constante de adsorção do modelo, L mg⁻¹), para Langmuir e, k e n (fator de heterogeneidade, adimensional), para Freundlich. Os demais modelos são expansões dos modelos de Langmuir e de Freundlich que utilizam três parâmetros já mencionados: qm (capacidade adsortiva), k (constante de adsorção do modelo) e n (fator de heterogeneidade) na mesma equação do respectivo modelo. O fator de heterogeneidade está relacionado à distribuição de energia de adsorção nos poros, isto implica que quanto menor este valor, maior é a heterogeneidade na superfície do adsorvente (GUILARDUCI et al., 2006). Este valor de n tem um valor máximo de 1, portanto, $n=1$ indica superfície homogênea, conforme o modelo de Langmuir.

Os parâmetros foram calculados com o auxílio do *software* matemático, plotando os gráficos tendo como qe (mg g⁻¹) no eixo das ordenadas e Ce (g L⁻¹) nas abcissas. O modelo que melhor se ajusta ao processo de adsorção ocorrido na isoterma é o que apresentar o coeficiente de correlação (r^2) mais próximo da linearidade ($r^2 = 1$).

4.5.2.1 Isoterma de Langmuir

Este modelo assume uma superfície homogênea com formação de uma monocamada de material adsorvido (a camada adsorvida de da espessura de uma molécula), sendo que a adsorção ocorre no limite dos sítios disponíveis que são como idênticos e equivalentes em termos de energia. Além disso, este modelo se refere à adsorção homogênea com interação específica entre a superfície e o adsorbato, sem interação lateral e impedimento estérico entre as moléculas adsorvidas, mesmo em locais adjacentes. Graficamente ocorre a formação de um platô indicando um ponto de saturação onde uma molécula ocupa um sítio, porém nenhuma adsorção pode estar acontecendo (FOO; HAMEED, 2010b; LIMOUSIN et al., 2007; LIU; LIU, 2008). A isoterma de Langmuir pode ser expressa da forma não linear (Equação 8):

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (8)$$

4.5.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é uma equação empírica com equação exponencial, amplamente empregada para descrever sistemas heterogêneos, principalmente de compostos orgânicos ou espécies altamente interativas com carvão ativado. Este modelo não se restringe somente a formação de monocamadas, mas sim em multicamadas, tendo como base a distribuição do adsorbato entre a fase sólida e a fase aquosa no equilíbrio, sendo que os sítios de maior energia são ocupados primeiro com diminuição da força de ligação (energia de adsorção) à medida que os sítios são ocupados. No caso deste tipo de isoterma, a quantidade adsorvida (q_e) é o somatório dos n sítios de adsorção presentes (FOO; HAMEED, 2010a) (LIU; LIU, 2008; NG et al., 2002) (BEHNAMFARD; SALARIRAD, 2009). A isoterma de Freundlich pode ser expressa da seguinte forma (Equação 9):

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (9)$$

Os próximos modelos são expansões dos modelos de Langmuir e de Freundlich que utilizam três parâmetros já mencionados: q_m (capacidade adsorptiva), k (constante d adsorção do modelo) e n (fator de heterogeneidade) na mesma equação do respectivo modelo.

4.5.2.3 Isoterma de Sips

O modelo Sips também é conhecido como Langmuir-Freundlich, por ser uma extensão destes dois outros modelos, sendo utilizada para estudos de adsorção em superfícies heterogêneas e contornar o limite de concentração de adsorbato imposta por Freundlich (GUILARDUCI et al., 2006) (FOO; HAMEED, 2010a). A isoterma de Sips pode ser expressa da seguinte forma (Equação 10):

$$q_e = \frac{q_m(KC_e)^n}{1+(KC_e)^n} \quad (10)$$

4.5.2.4 Isoterma de Khan

A isoterma de Khan é um modelo generalizado sugerido para soluções puras que descreve a adsorção de compostos aromáticos sobre carvão ativado (DONNAPERNA et al., 2009; FOO; HAMEED, 2010b; LIU; LIU, 2008). A isoterma de Khan pode ser expressa da seguinte forma (Equação 11):

$$q_e = \frac{q_mKC_e}{(1+KC_e)^n} \quad (11)$$

4.5.2.5 Isoterma de Redlich-Peterson

É um modelo de três parâmetros que apresenta alta precisão comparada aos modelos de Langmuir e Freundlich, por alterar imprecisões destes dois últimos. Quando o valor de n for igual a 1, a isoterma é igual a de Langmuir e quanto maior o valor da constante de Redlich-

Peterson, mais próximo está de Freundlich (WU et al., 2010). A isoterma linear deste modelo tem uma dependência da concentração do numerador em função do denominador (BELHACHEMI; ADDOUN, 2012)(WU et al., 2010). A isoterma de Redlich-Peterson pode ser expressa da seguinte forma (12):

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e^n} \quad (12)$$

4.5.2.6 Isoterma de Toth:

É um modelo derivado da teoria potencial e é aplicada para adsorção de sistemas heterogêneos assumindo uma energia de distribuição quase gaussiana. Sítios com baixa energia podem ter o máximo de energia de adsorção (ALLEN; MCKAY; PORTER, 2004). A isoterma de Toth pode ser expressa da seguinte forma (Equação 13):

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{\left[1 + (K C_e)^n\right]^{1/n}} \quad (13)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão deste trabalho são apresentados a seguir referentes ao precursor FBCA e aos carvões ativados.

5.1 O PRECURSOR – FBCA

A fuligem é um material carbonáceo particulado formado aleatoriamente podendo ser grosso, fino e/ou coloidal dependendo de sua origem. A caracterização da FBCA foi necessária, uma vez que, não foi encontrada na literatura trabalhos que investigam sua composição. Isto ocorre, provavelmente, por se tratar de um material gerado pela carbonização incompleta do bagaço de cana-de-açúcar e conter impurezas resistentes durante todo o processo de fabricação do açúcar e álcool, como compostos carbonáceos e inorgânicos. No entanto, há relatos de que é composta principalmente de carbono contendo partículas aglomeradas com diâmetros na ordem de 10 a 30 nm entre domínios cristalinos e amorfos, mas pode conter fragmentos de coque ou carvão (REINOSO; MARSH, 2006; SADEZKY et al., 2005).

A FBCA foi caracterizada por Análise Elementar para determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e cinzas totais, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise elementar (CHN) e cinzas totais presentes no BCA e na FBCA.

	%C	%H	%N	% Cinzas totais
BCA	31,04	3,20	0,09	65,69
FBCA	88,35	1,27	0,47	10,15

Fonte: Do autor.

O menor teor de carbono observado para BCA é devido à sua constituição rica em lignina, celulose, hemicelulose, outros compostos orgânicos e água. Por outro lado, a FBCA, apresentou teor de carbono fixo acima de 88%, por ser subproduto da combustão incompleta do BCA, há menor quantidade de hidrocarbonetos e impurezas e umidade, estando assim, de acordo com relatos da literatura (> 80% de carbono fixo) (SADEZKY et al., 2005).

A análise por área superficial B.E.T. é um importante parâmetro para determinação da área de projeção molecular, sendo a mais utilizada para determinar a área superficial específica

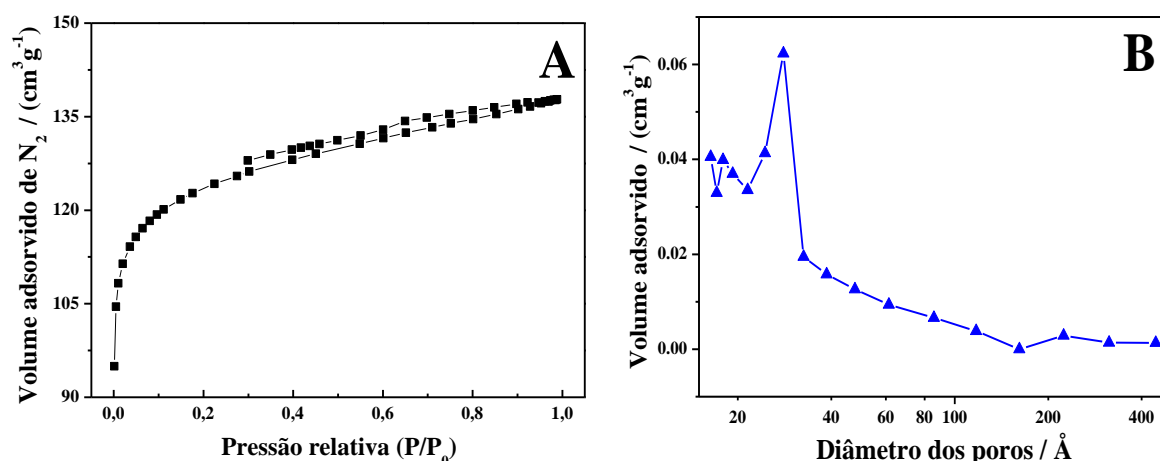
de um sólido e definida como a superfície interna presente no material por unidade de massa, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (SANTANA et al., 2012). Por outro lado, a área superficial específica é inversamente proporcional ao diâmetro médio do poro, ou seja, quanto maior a área superficial específica, menores são os poros presentes no material. A expressão desta isoterma de N_2 é mostrada na Equação 14 (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

$$\frac{p}{V(p^\circ - p)} = \frac{1}{V_{mc}} + \frac{(c-1)p}{V_{mcp}^\circ} \quad (14)$$

onde p é a pressão de vapor no equilíbrio (Pa), p° é a pressão de vapor na saturação (Pa), V é a quantidade adsorvida nas condições normais de temperatura e pressão ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), V_m é a capacidade da monocamada nas mesmas condições ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$).

Desta forma, a Figura 7A apresenta a isoterma de adsorção de N_2 e em B a relação entre volume e diâmetro dos poros, em escala logarítmica, para FBCA.

Figura 7 - Isoterma de adsorção de azoto (A) e distribuição dos poros (B) para FBCA.

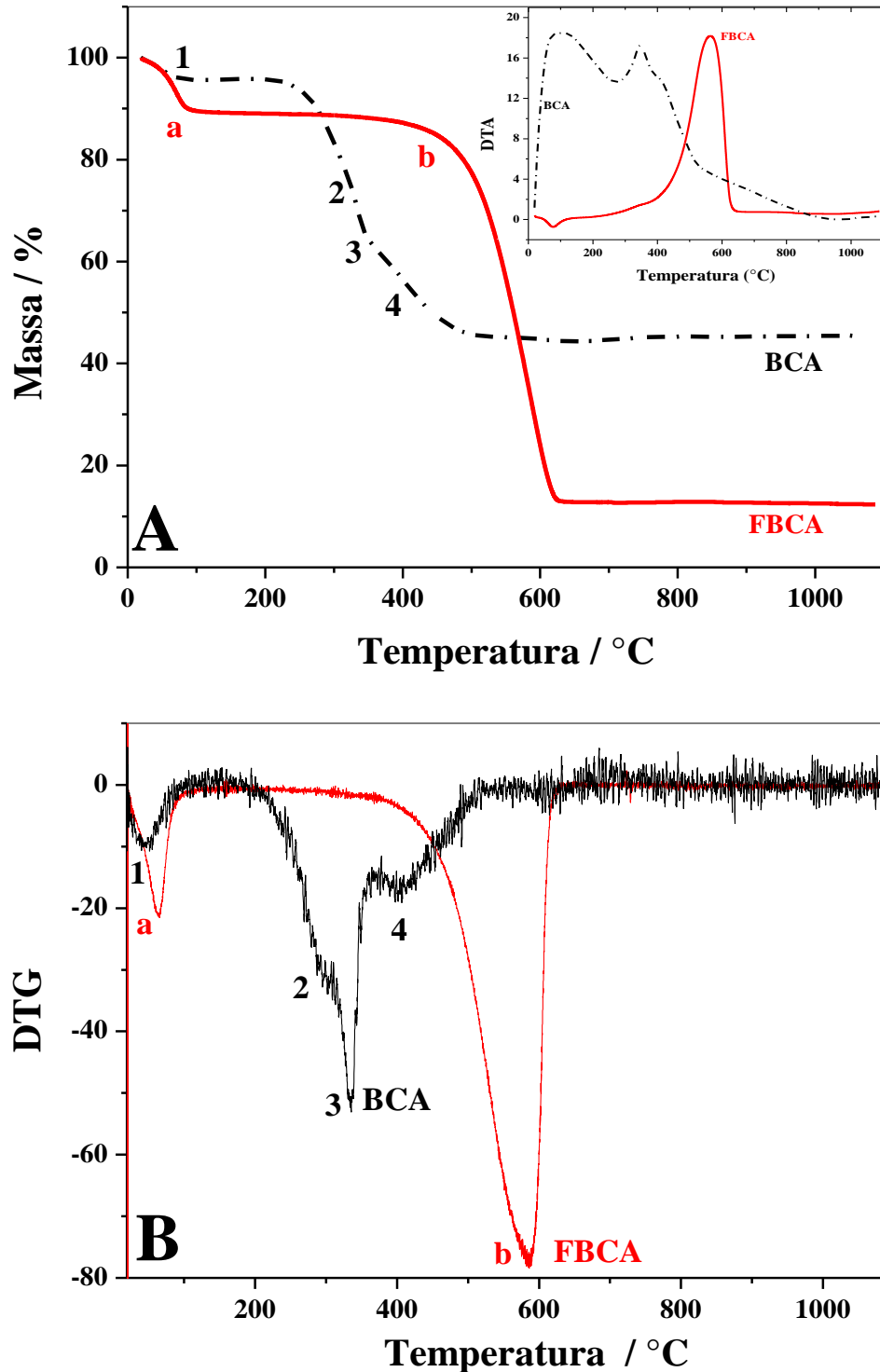


Fonte: Do autor.

A área superficial específica encontrada para FBCA foi de $478 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, mais alto do que o esperado para um resíduo de combustão incompleta. Este valor encontrado pode ser devido a uma possível ativação do carbono durante sua permanência no alto forno das caldeiras que possui CO_2 e alta temperatura. O diâmetro dos poros se encontra na faixa de 20 a 40 Å.

A Figura 8 A apresenta a TGA/DTA e a Figura 8B, a DTG para FBCA e BCA, de acordo com o comportamento térmico em ar sintético/ O_2 .

Figura 8 - TGA e DTA em A e DTG em B para FBCA e BCA.



Fonte: Do autor.

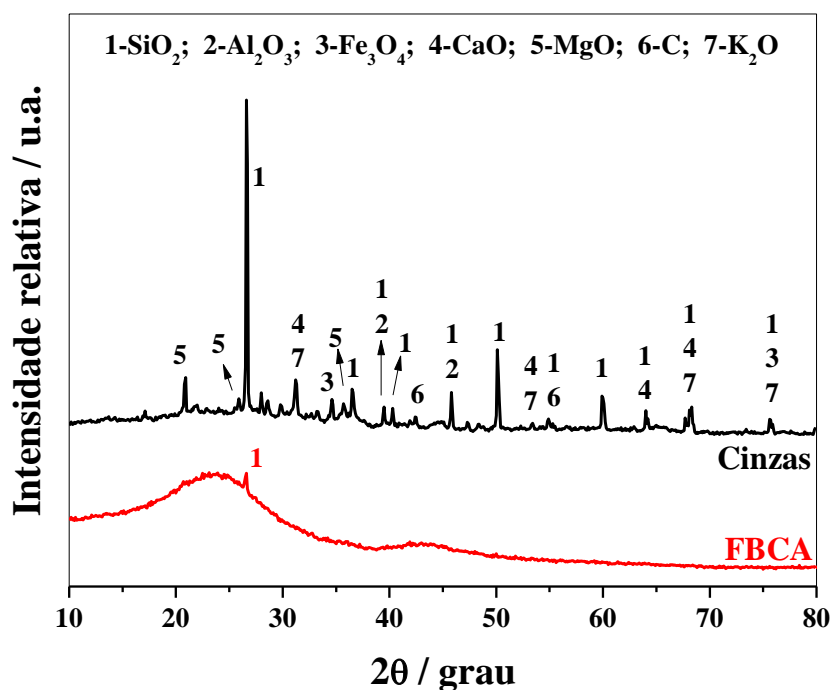
A primeira perda de massa observada para FBCA (Figura 8 A - a), é por volta de 100 °C devido à evaporação da umidade presente na amostra, o que caracteriza um evento endotérmico, conforme apresentado na DTA. A segunda perda de massa entre de 400 a 600 °C para FBCA (b), pode ser atribuída à decomposição do material carbonáceo (GHETTI; RICCA;

ANGELINI, 1996). O patamar observado após 600 °C indica o teor de cinzas nas amostras, sendo de 14 e 45% para FBCA e BCA, respectivamente.

O BCA é constituído por hemicelulose e celulose, dentre outros hidrocarbonetos, assim, ele apresenta mais de uma perda de massa referente a decomposição destes. Dessa forma, a Figura 8 B mostra que a temperatura máxima atingida para a decomposição térmica do BCA pelo DTG, foi em torno de 280 °C (2) com seu ápice em 330 °C (3) e outro pico máximo próximo a 400 °C (4). Estas temperaturas observadas como 2, 3 e 4 se devem a decomposição da hemicelulose (2) e celulose (3). Estes picos máximos não são observados para FBCA que apresentou a temperatura máxima de decomposição em torno de 580 °C, evidenciando que a FBCA não possui estes hidrocarbonetos em sua composição, pois foram completamente carbonizados durante o processo de queima do BCA nas caldeiras para geração de energia (DOS SANTOS et al., 2011).

A Figura 9 apresenta o difratograma obtido por Difração de Raios-X de pó (DRX) para a FBCA e suas cinzas resultantes da TGA. Referências: SiO₂ (2-458), Al₂O₃ (1-1303), Fe₃O₄ (16-895), CaO (17-912), MgO (4-770), C (2-456) e K₂O (2-460).

Figura 9 - DRX de pó para FBCA e suas cinzas.



Fonte: Do autor.

As linhas de difração para FBCA apresentam intervalos de picos alargados de 15-35 e 40-50 graus demonstrando o caráter amorfo deste resíduo. Com o auxílio do banco de dados de

um *software* cristalográfico, foi possível confirmar a presença de SiO₂ na fase quartzo e óxidos de Al, Fe, Ca, Mg e K, além de carbono grafite. As linhas de difração observadas em 26,6; 40,6 e 50,4 graus indicam a presença de SiO₂ (quartzo) nas amostras, conforme observado no difratograma das cinzas da fuligem.

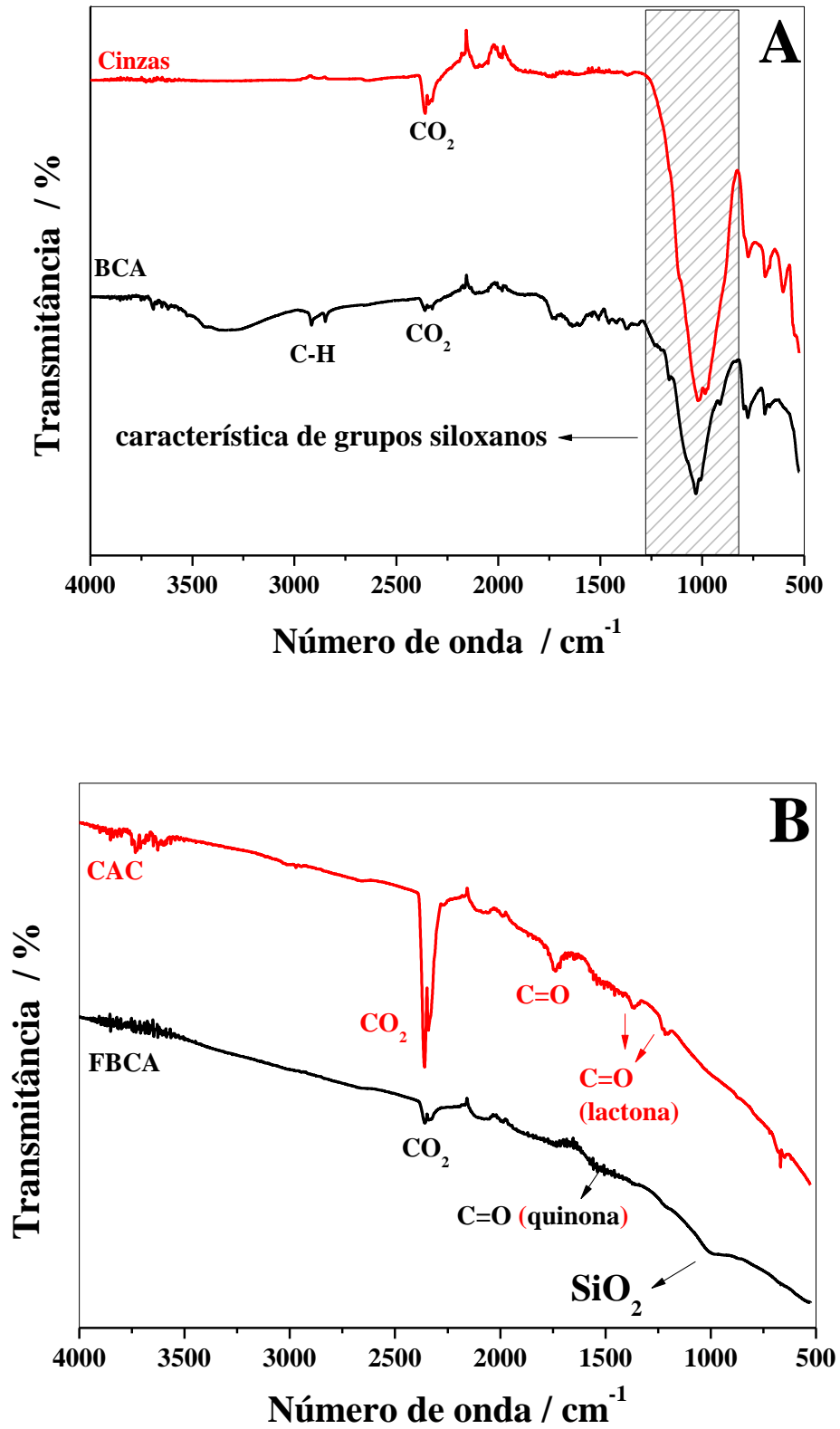
Segundo Ahmedna e colaboradores, carvões ativados podem conter heteroátomos derivados do material de partida que podem ser parte de sua estrutura química durante o processo de carbonização ou ativação que se integram ao material (AHMEDNA, MARSHALL E RAO, 2000). Para avaliar isto, a Espectroscopia no infravermelho por refletância atenuada (FTIR-ATR) foi escolhida, pois, as amostras são de coloração escura dificultando a passagem da luz por meio das pastilhas de KBr.

A Figura 10, na próxima página, apresenta os espectros infravermelhos para as cinzas, BCA (A) CAC e FBCA (B).

A banda característica do grupo siloxano evidenciada pelo sinal de maior intensidade próxima a 1000 cm⁻¹ (em destaque na Figura 10A) é observada tanto no BCA quanto nas cinzas. Este fato indica que o grupo silano permanece na estrutura do material mesmo após o processo de combustão. Além disso, esta banda confirma a presença de SiO₂, como indicado pelo DRX e também aparece na FBCA (Figura 10B), porém com menor definição. O estiramento CH presente na BCA confirma a presença de impurezas na forma de hidrocarbonetos em sua composição, sendo estas, eliminadas no processo de queima deste nas caldeiras, pois, não foi observado na FBCA (DOS SANTOS et al., 2011; PRADO; FARIA; PADILHA, 2005).

Os espectros da Figura 10B também foram utilizados para caracterização dos grupos contendo oxigênio superficial. Assim, o resultado indica que a FBCA apresenta C=O de grupos quinona (entre 1550- 1680 cm⁻¹) em sua superfície, enquanto que CAC, apresenta estiramento vibracional de grupos lactona e carboxila (entre 1675-1790 cm⁻¹). Geralmente estes são os principais grupos encontrados na superfície de carvões ativados, além de fenóis, álcoois, pironas e carboxilatos (NABAIS et al., 2008). Estes grupos contendo oxigênio podem proporcionar natureza polar, ou seja, basicidade ou acidez na superfície dos materiais (TSAI et al., 2001).

Figura 10 - Espectro de infravermelho para as cinzas, BCA (A), CAC e FBCA.



Fonte: Do autor.

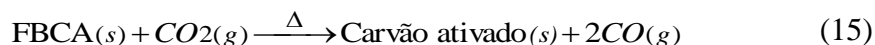
Nota: Destaque para o grupo siloxano em A.

5.2 OS CARVÕES ATIVADOS

A seguir são apresentados os resultados de ativação física da FBCA para obtenção de carvões ativados, suas caracterizações e estudos de adsorção.

5.2.1 Ativação Física

A porosidade de um carvão ativado depende, principalmente, do material precursor e do método de ativação utilizado (RODRIGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO; GONZALEZ, 1995). A ativação física por CO₂ promoveu a oxidação do carvão de modo a oxidar seletivamente a superfície da partícula, gerando poros de diferentes formas, aumentando o volume dos já existentes e/ou o diâmetro dos poros formados, conforme a Equação 15 e já representado na Figura 1 (pág.19).



Deste modo, a relação estequiométrica mostra que para cada átomo de carbono consumido, duas moléculas de monóxido de carbono são formadas, removendo carbono da matéria prima. Este processo ocorre repetidamente durante a ativação física com formação de poros na superfície do carvão ativado (MOHAMMAD-KHAH; ANSARI, 2009).

Um modo de avaliar a ativação é utilizando um fator importante chamado *burn-off*, que informa a porcentagem da quantidade de carbono consumido, que corresponde ao desenvolvimento da estrutura porosa dos carvões, expresso segundo a Equação 16 (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). Assim, 40% de *burn-off* indica que 40% do carbono original foi consumido durante a ativação.

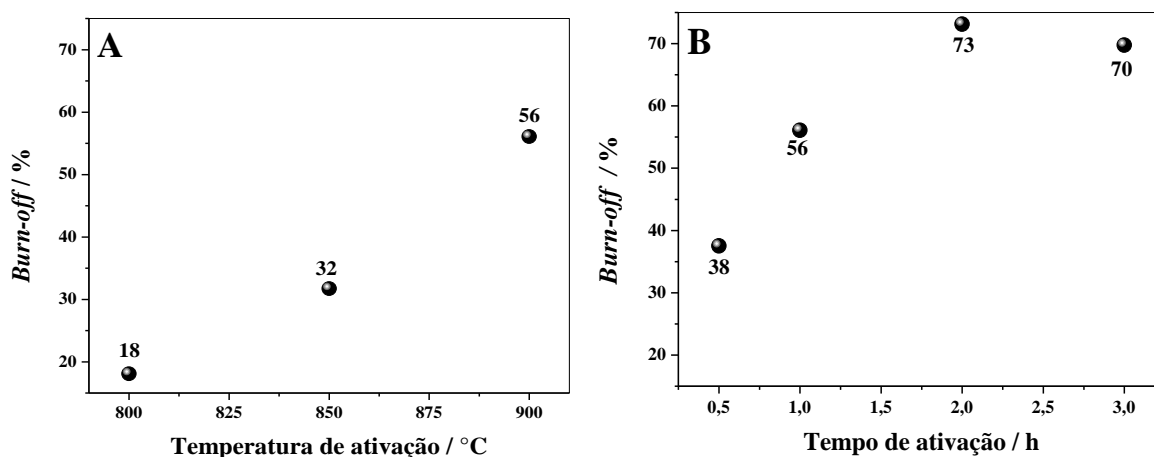
$$\text{burn-off} (\%) = 100 - \left[\left(\frac{\text{massa após ativação}(g)}{\text{massa original}(g)} \right) \times 100\% \right] \quad (16)$$

Como pode ser observado na Figura 11A, o grau de *burn-off* do carbono varia proporcionalmente com a temperatura de ativação, chegando a 56% para a ativação a 900 °C, e conforme relatado na literatura, é um resultado esperado para uma ativação física em temperaturas diferentes, na qual ocorre um aumento da área superficial para maiores temperatura de ativação (CHATTOPADHYAYA et al., 2006). No entanto, a Figura 11B mostra

o estudo da influência do tempo de ativação a 900 °C, o *burn-off* também aumentou até 2h de ativação apresentando uma pequena diminuição após este tempo.

De acordo com a IUPAC, valores de *burn-off* abaixo de 50% sugerem a formação de microporos (< 20 Å), acima de 75%, de macroporos (> 500 Å) e valores intermediários, mesoporos (IUPAC, 1994). Desta forma espera-se que os carvões obtidos neste trabalho apresentem micro e mesoporos, uma vez que os valores de *burn-off* variaram entre 18 e 70%.

Figura 11 - *Burn-off* (%) em função da temperatura (A) e do tempo (B) de ativação.



Fonte: Do autor.

5.2.2 Caracterizações dos Materiais

A Tabela 5 apresenta os teores de C, H, N e cinzas totais dos CAs por análise elementar.

Tabela 5 - Teores de C, H, N presentes nos carvões ativados a partir da FBCA.

	%C	%H	%N	% Cinzas totais
FBCA	88,35	1,27	0,47	10,15
CA800-1	82,05	1,23	0,32	16,55
CA850-1	79,09	1,50	0,30	19,25
CA900-0,5	86,53	1,34	0,35	11,95
CA900-1	75,49	1,90	0,45	22,36
CA900-2	71,78	2,02	0,62	25,84
CA900-3	68,46	2,13	0,40	29,18

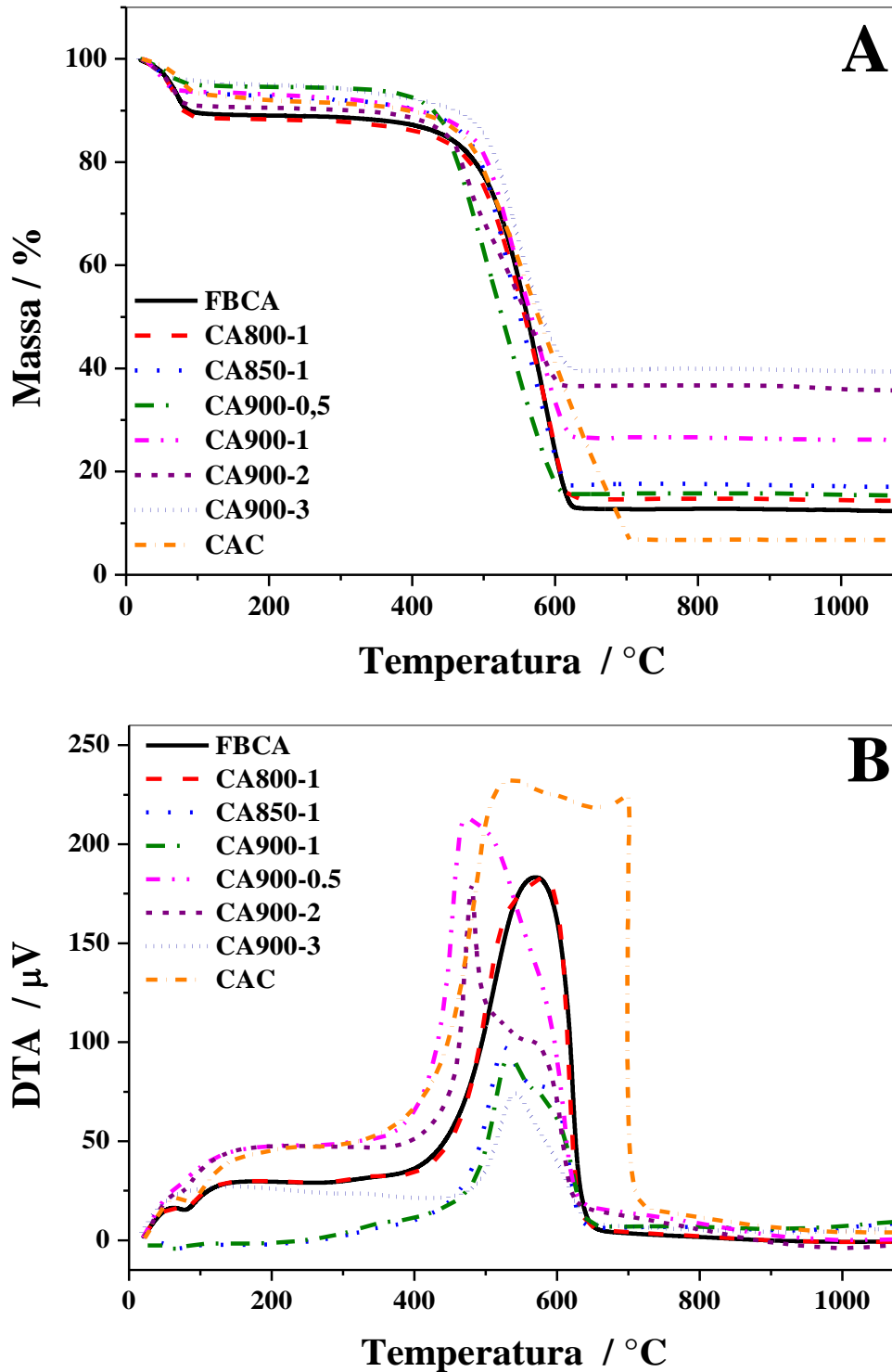
Fonte: Do autor.

Estes resultados mostram que o teor de carbono diminui com o aumento da temperatura e tempo de ativação, indicando que ocorreu a oxidação seletiva de parte do carbono durante a

ativação, o que é condizente com a relação estequiométrica demonstrada na Equação 4 (pág. 46). A porcentagem de cinzas totais varia de 10 a 29%.

A Figura 12 apresenta as curvas de TGA em atmosfera oxidante (O_2 /ar sintético).

Figura 12 - TGA (A) e DTA (B) para os carvões ativados, FBCA e CAC.



Fonte: Do autor.

De forma geral, é possível observar claramente a presença de dois decaimentos na Figura 12A. O primeiro, em aproximadamente 100° C, é devido à perda de massa referente à umidade inicial da amostra, em torno de 8%. O segundo decaimento teve início próximo a 400 °C, devido à combustão do material carbonáceo que se encerra após 600°C, restando apenas a parte inorgânica (GHETTI, RICCA E ANGELINI, 1996). O mesmo comportamento é observado também para o CAC, porém a perda de massa entre 400 e 600 °C foi mais acentuada do que os CAs, isso devido à presença de resíduos inorgânicos como óxidos de silício e outros.

A Figura 12B apresenta DTA para os CAs, FBCA e CAC. É possível observar o evento exotérmico que ocorre em atmosfera oxidante no intervalo de 400-600 °C (aumento na temperatura diferencial), enquanto que para CAC este intervalo se estende até cerca de 700 °C, evento associado ao processo de combustão para os CAs e FBCA. Nota-se ainda um evento endotérmico discreto em temperaturas abaixo de 100 °C, identificadas a partir da diminuição na temperatura diferencial, associadas à eliminação de água nos poros dos CAs.

A Tabela 6 apresenta os teores de resíduos (cinzas) obtidos pelas curvas TGAs apresentadas na Figura 12A.

Tabela 6 - Teor residual dos CAs obtidos a partir da análise térmica.

	FBCA	CA800-1	CA850-1	CA900-0,5
Teor Residual / %	14,25	16,51	18,84	16,57
	CA900-1	CA900-2	CA900-3	CAC
	28,48	40,34	41,51	7,40

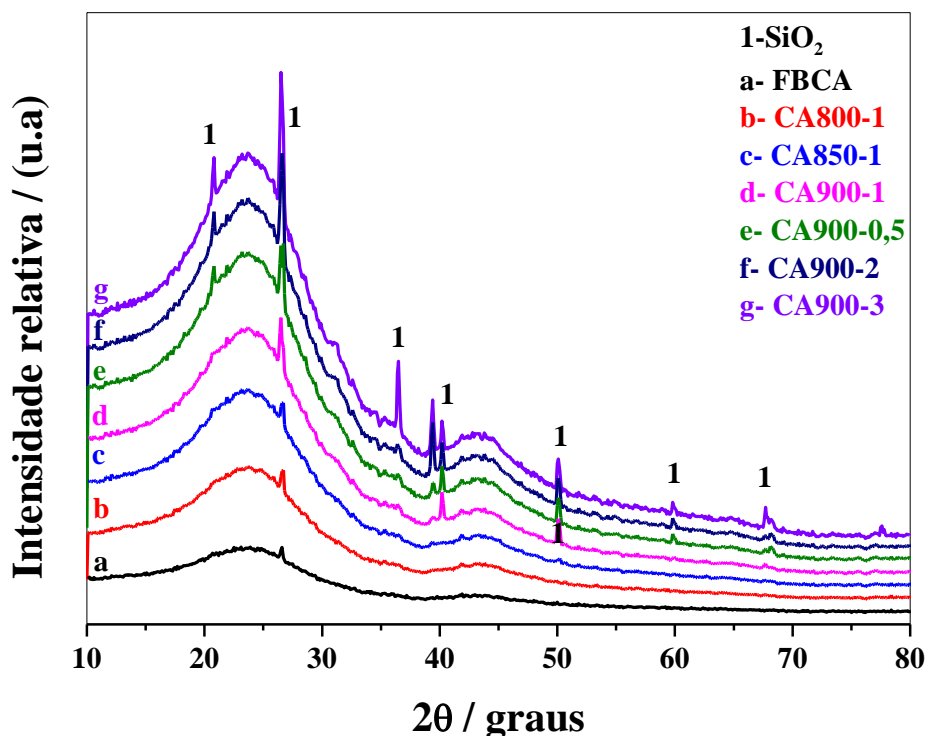
Fonte: Do autor.

É interessante observar o aumento do teor residual de cinzas com o aumento da temperatura e do tempo de ativação. Isto se deve a oxidação seletiva do carbono presente na FBCA na ativação, na qual consumiu uma parte do material orgânico não removendo a parte inorgânica. Estes resultados estão em acordo com aqueles obtidos pela análise elementar apresentados na Tabela 5.

A Figura 13 apresenta a comparação entre os difratogramas de Raios-X de pó dos carvões ativados.

Os CAs apresentam picos alargados nos intervalos com linhas de difração de 15-35 e 40-50 graus indicando o caráter amorfo destes materiais. Nota-se ainda a presença, principalmente, de picos referentes a óxido de Silício na fase quartzo (identificados como 1, no difratograma) com linhas de difração de 26,6; 40,6 e 50,4 graus com maior intensidade.

Figura 13 - Difratogramas de Raios-X de pó dos carvões ativados a partir da FBCA.



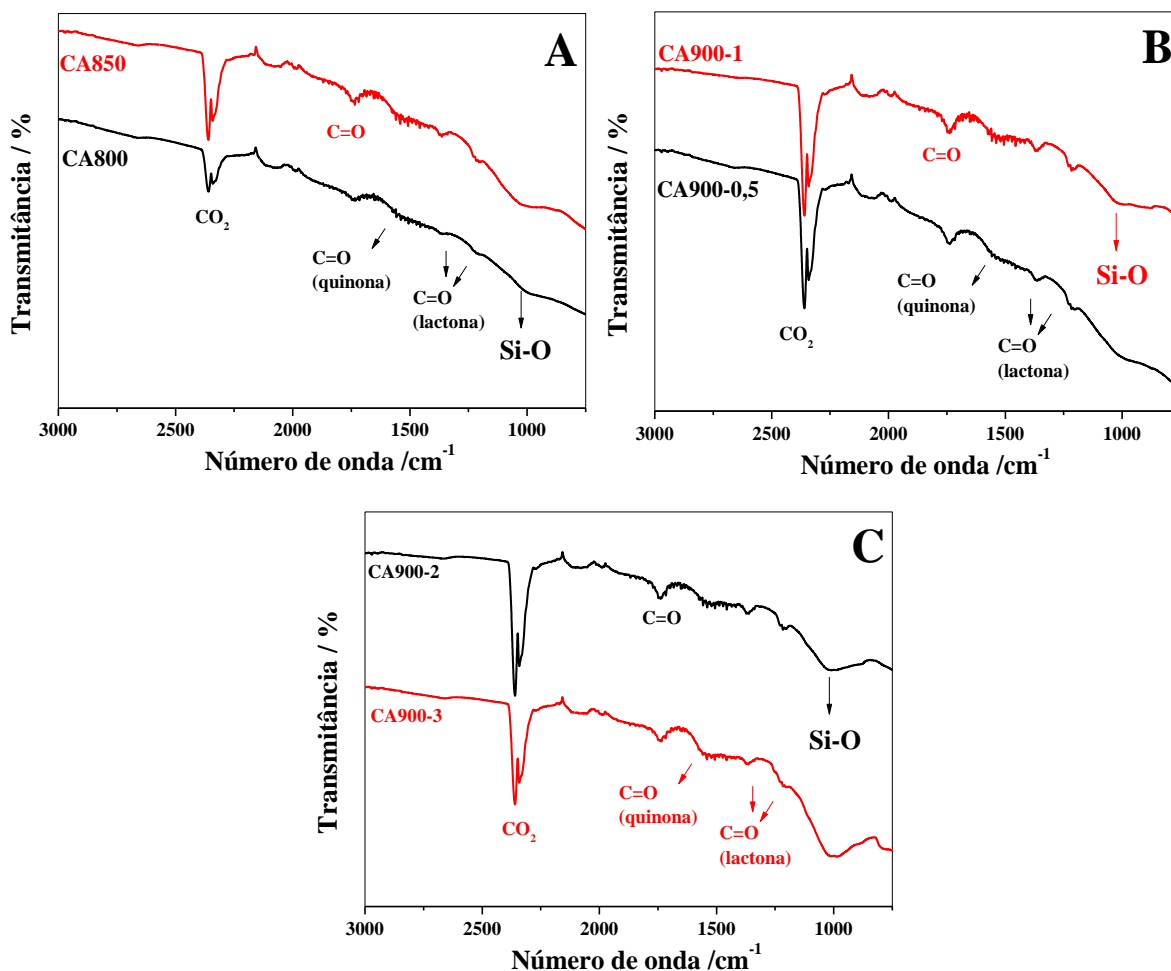
Fonte: Do autor.

A Figura 14 na próxima página apresenta os espectros de FTIR-ATR para os CAs identificados com as principais bandas observadas.

De modo geral, os espectros mostraram que não houve alteração química significativa na superfície dos materiais ativados em temperaturas e tempos distintos, com apenas variações na intensidade, porém, mantendo as principais bandas.

Na Figura 14 A, B e C é possível observar a presença de grupos fenóis e álcool suportados pelas bandas entre $1400-1300\text{ cm}^{-1}$ atribuídos à deformação O-H. O óxido de silício também foi observado pela banda próxima a 1020 cm^{-1} . Grupos carbonila são observáveis devido ao estiramento de quinonas (entre $1550 - 1680\text{ cm}^{-1}$) e de lactonas (entre $1675 - 1790\text{ cm}^{-1}$ e em torno de 1220 cm^{-1}), considerado por alguns autores devido ao estiramento C-O-C (SHIN et al., 1997). Nota-se ainda a presença da banda em torno de 2300 cm^{-1} , em todos os espectros, referente à CO_2 nas amostras. Outras bandas de intensidade moderada podem ser atribuídas a grupos funcionais contendo C=O e C=C como cetonas, ésteres, aldeídos e ácidos carboxílicos. Embora não esteja muito nítido, grupos pironas podem estar presentes no material entre 1450 e 1420 cm^{-1} , e segundo Nabais e colaboradores, não influenciam no ponto de carga zero das amostras devido à presença deste grupo em todas as amostras (CHEN et al., 2003; NABAIS et al., 2008).

Figura 14 - Espectros de FTIR-ATR para os CAs.



Fonte: Do autor.

Todos estes grupos fornecem aos carvões ativados a basicidade da superfície por serem grupos com alta densidade negativa, logo, tem um papel predominante na adsorção de corantes (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

A Tabela 7 apresenta a Área superficial BET dos materiais encontrada a partir do método BET.

Tabela 7 - Área Superficial Específica dos materiais pelo método B.E.T. para os CAs.

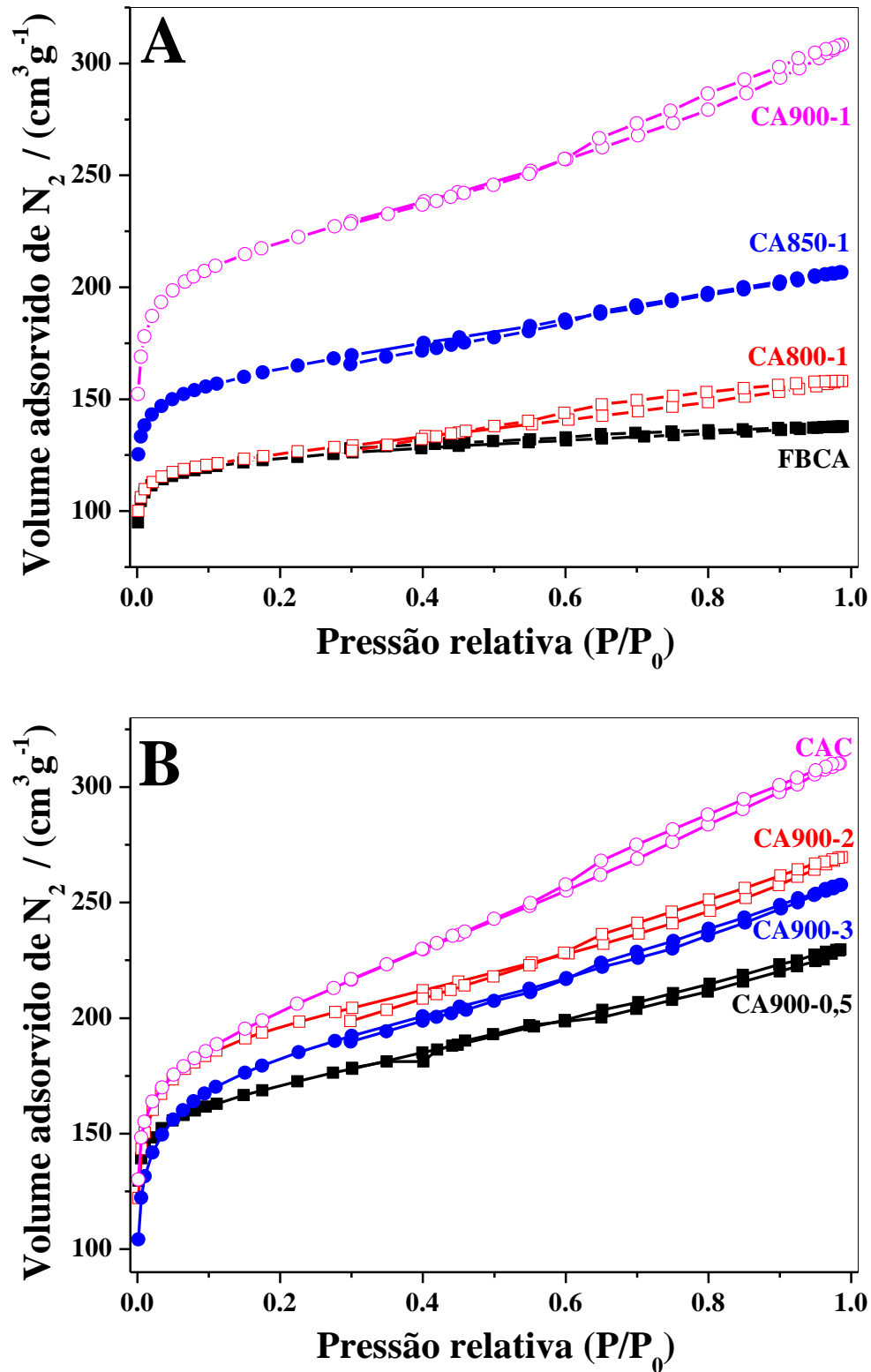
	FBCA	CA800-1	CA850-1	CA900-0,5
Área Superficial B.E.T. / (m ² g ⁻¹)	478	484	619	643
	CA900-1	CA900-2	CA900-3	CAC
	829	740	656	744

Fonte: Do autor.

Logo, para os materiais obtidos ocorre a variação entre 484 a 829 m² g⁻¹ que está dentro dos valores relatados na literatura, uma vez que, a área superficial para carvões ativados está entre 500 e 4000 m² g⁻¹ (GUPTA; SUHAS, 2009).

A Figura 15 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de azoto para os CAs, nas quais são mostradas as curvas da quantidade de gás adsorvido e dessorvido durante o aumento/diminuição da pressão relativa, respectivamente.

Figura 15 - Isotermas de adsorção/dessorção de azoto para os CAs.



Fonte: Do autor.

Como pode ser observado na Figura 15, houve um aumento no volume de N₂ utilizado nas isotermas de adsorção devido ao aumento da área superficial dos materiais. O FBCA apresentou a menor área superficial de todos, o que já era esperado. O CA900-1 se destacou pela área superficial de 829 m² g⁻¹, valor acima do CAC (744 m² g⁻¹) e, em seguida, a do CA900-2 sendo bem próxima ao CAC. Uma possível explicação para CA900-2 e CA900-3 não terem apresentado a tendência de aumento da área superficial pode estar relacionado ao maior tempo de ativação que resultou um maior consumo de carbono. No CA900-3, isto ficou mais evidente, pois, ao retirar a amostra do forno de ativação, a mesma apresentava coloração acinzentada, sugerindo que grande parte do carvão foi consumido pelo CO₂ até a intensificação (aparecimento) da cor dos óxidos presentes.

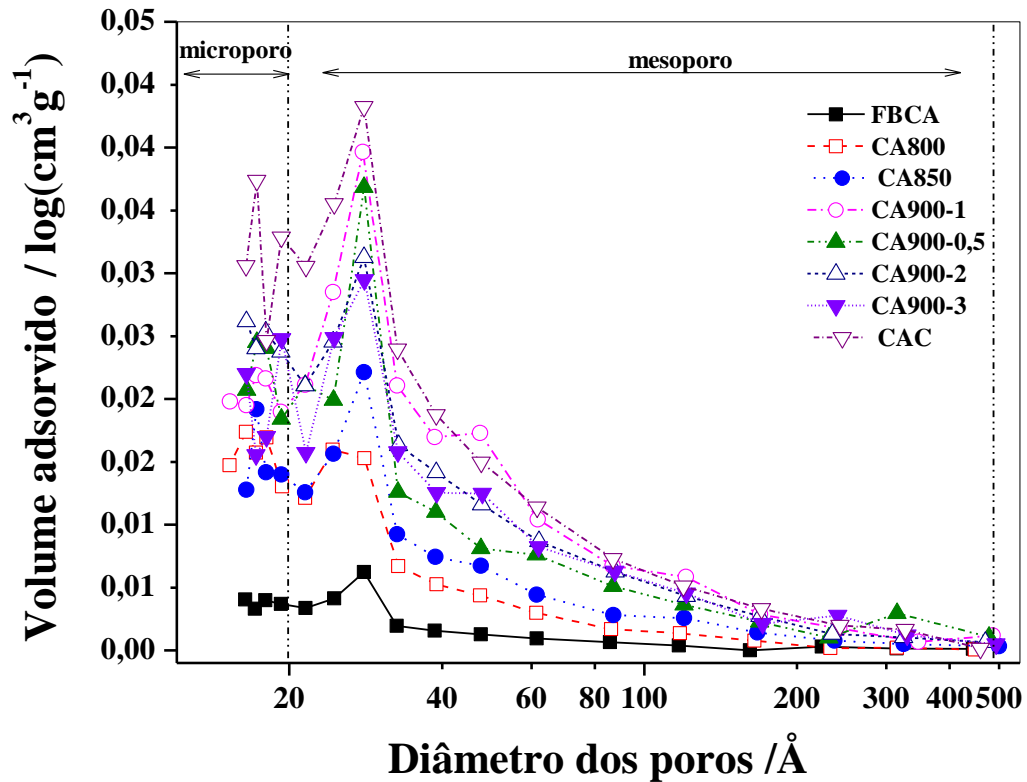
Segundo Marsh e Rodriguez-Reinoso, quando o material apresenta mesoporos, o modelo provoca histerese entre as isotermas de adsorção e dessorção de azoto, devido as diferenças de pressões que ocorrem por uma série de acontecimentos locais a condensação (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). Esse fenômeno é observado em todas as isotermas dos materiais, embora de forma discreta (Figura 15B). O tipo de isoterma observado é o IV que se assemelha as isotermas de Tipo II, que descreve adsorção em mesoporos, sendo comum para carvões ativados por não apresentarem um patamar na região de pressão relativamente alta.

Sendo assim, a ativação física produziu mesoporosidade nos materiais, no entanto, isto pode ser entendido de três maneiras: (i) a mesoporosidade é acessível à microporosidade por meio de atalhos; (ii) mesoporosidade por uma rede de mesoporos independentes (< 50 nm de diâmetro), acessível por meio de microporos ou (iii) mesoporosidade em formato de cone e sendo parte da superfície do carvão ativado formado por escavação dos átomos de carbono (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

A Figura 16, na próxima página, apresenta a relação entre o diâmetro e o volume dos poros dos materiais.

De modo geral, todos os carvões ativados possuem grande semelhança nas distribuições de tamanho e volume de poros. Logo, os CAs apresentam maior volume de poros com diâmetros abaixo de 50 Å, indicando a presença de micro e mesoporosidade. Nota-se ainda que nas regiões abaixo de 20 Å existem diferenças indicando estruturas microporosas distintas nos CAs, sendo que na FBCA a presença de poros nesta faixa é menor (YENISOY-KARAKAŞ et al., 2004). Estes resultados concordam com o tipo da isoterma e com os valores de *burn-off* em que foram obtidos carvões ativados com micro e mesoporos.

Figura 16 - Distribuição dos poros dos carvões ativados, FBCA e CAC.



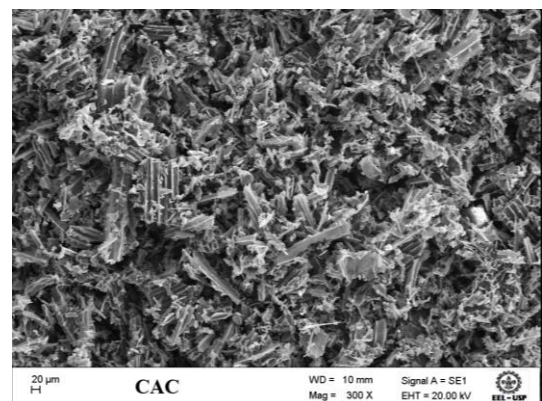
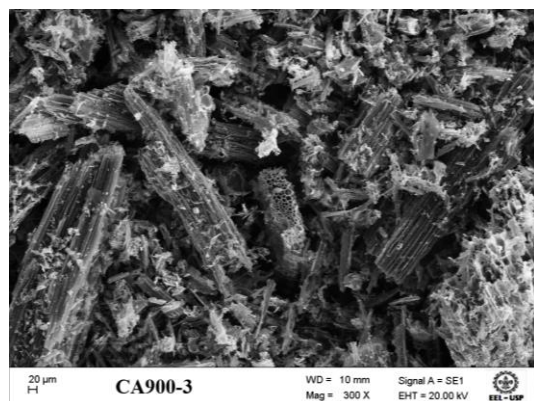
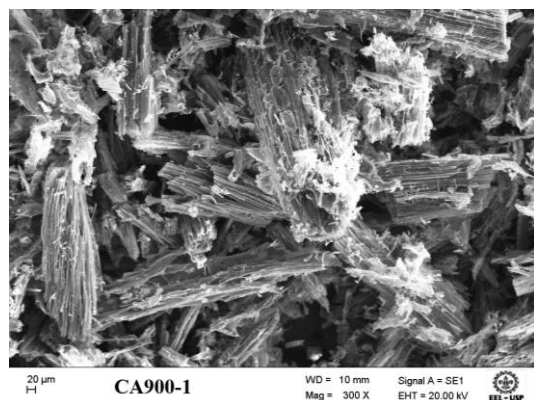
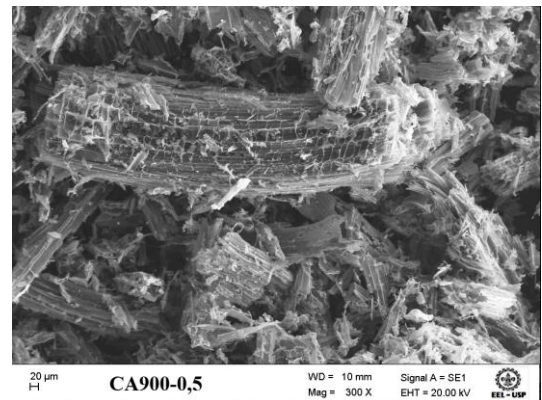
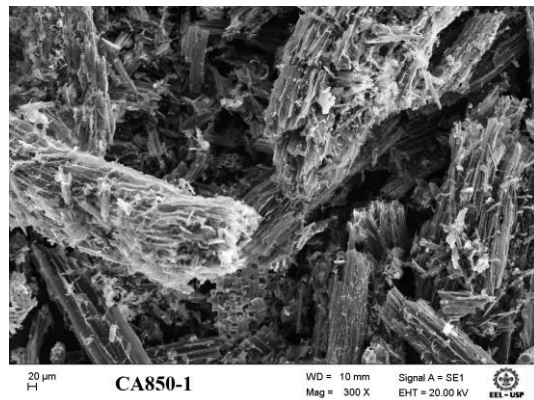
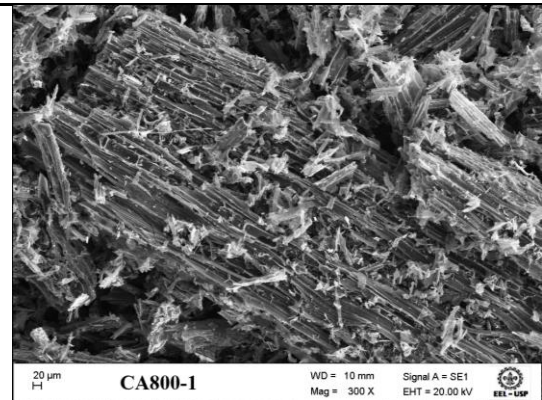
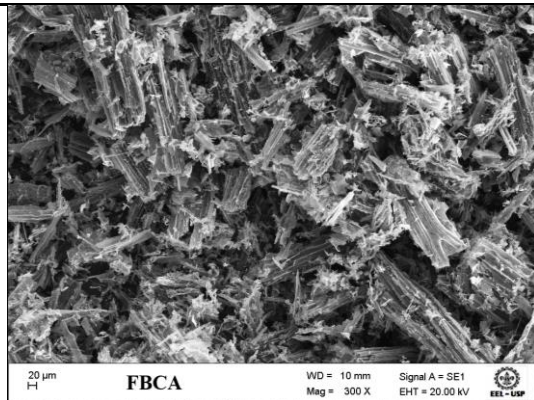
Fonte: Do autor.

A distribuição dos poros para CA900-1 apresentou o maior volume de poro, em torno de $0,396 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, porém ainda menor em relação ao CAC ($\sim 0,430 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), na região de c.a 28 \AA . O processo de ativação se mostrou eficiente para aumentar o volume e o diâmetro dos poros. A variação do diâmetro dos poros está intimamente ligada à área superficial dos materiais, sendo que a relação entre volume e diâmetro dos poros é importante para o processo de adsorção que será relatado mais adiante. De acordo com Nieto-Delgado e colaboradores, carvões ativados com estrutura microporosa apresentam vantagens comerciais por serem capazes de adsorver moléculas pequenas e maior capacidade de adsorção significa que o CA terá sua vida útil prolongada (NIETO-DELGADO; TERRONES; RANGEL-MENDEZ, 2011).

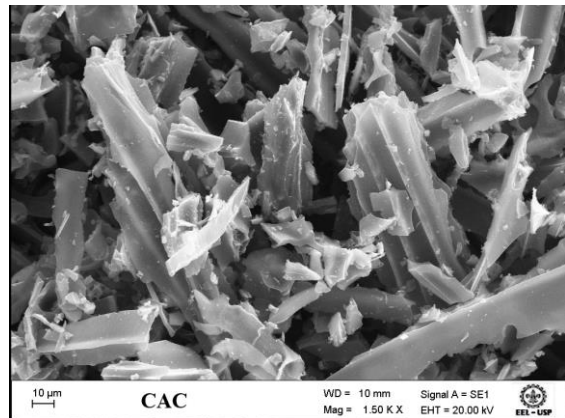
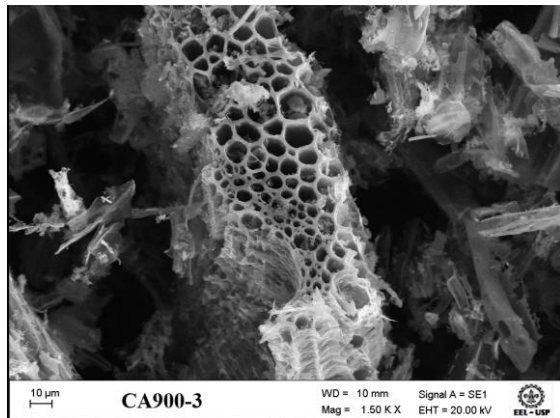
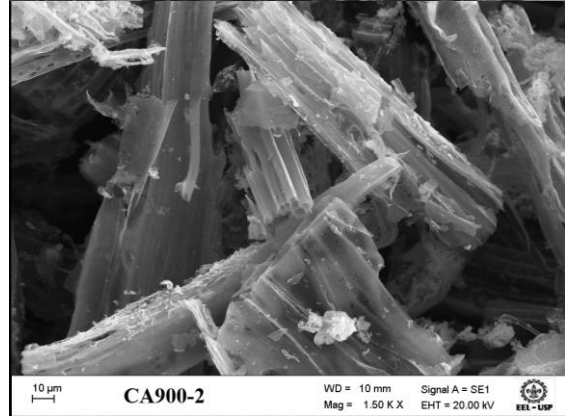
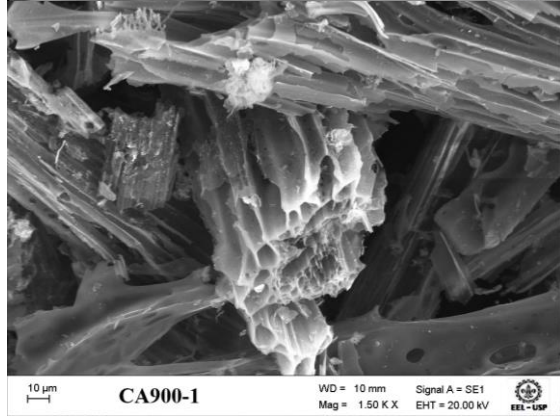
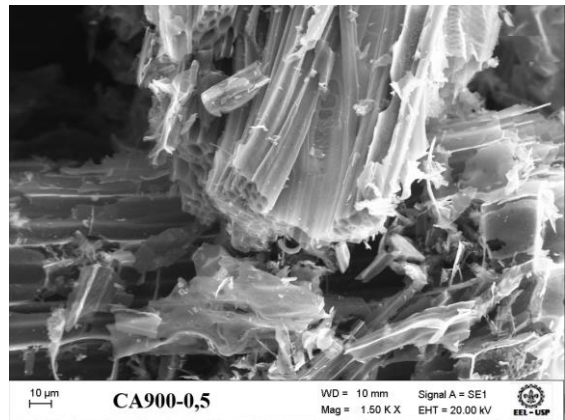
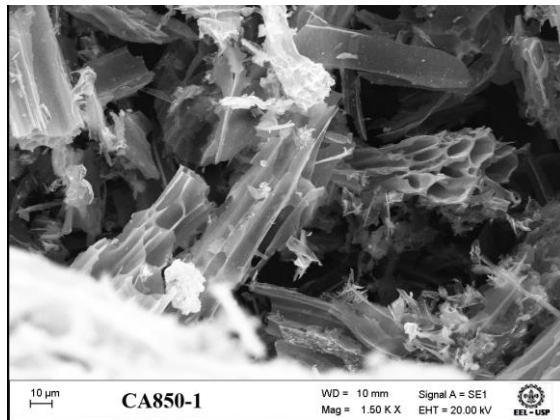
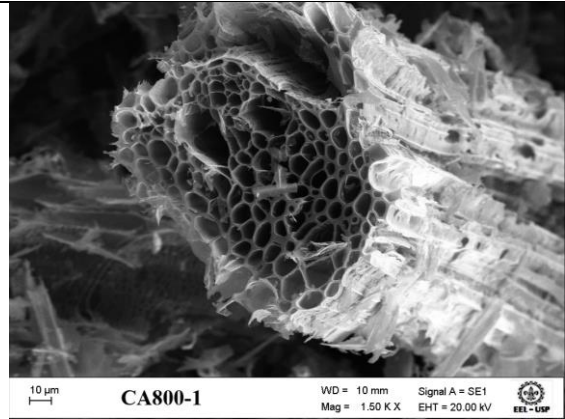
A morfologia dos carvões ativados foi analisada por MEV (Figura 17). É possível observar a modificação da superfície dos carvões ativados com a formação de poros, principal objetivo do processo de ativação.

Figura 17 - Micrografias para os carvões ativados a partir da FBCA.

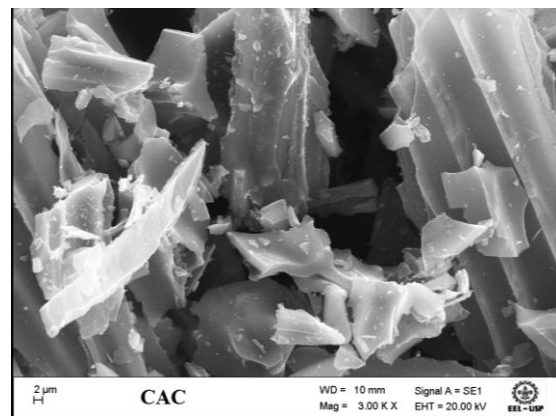
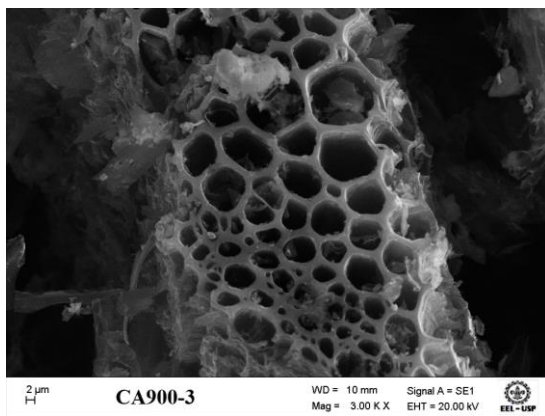
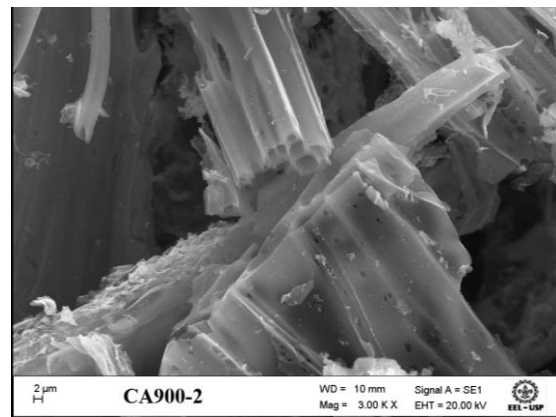
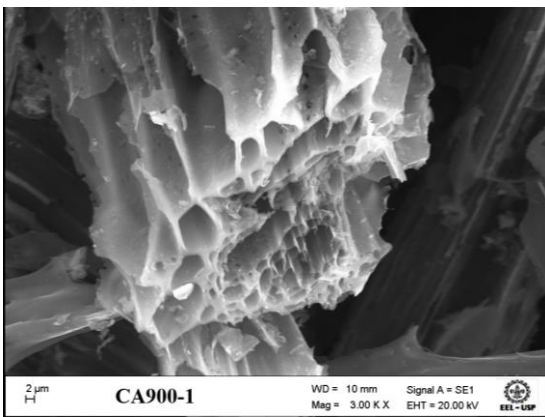
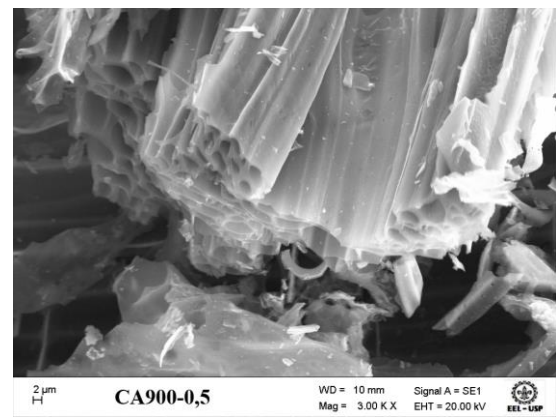
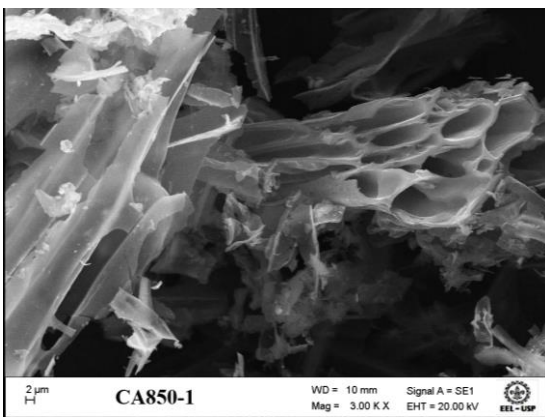
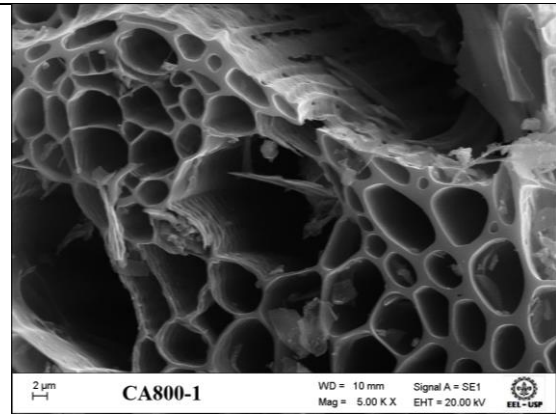
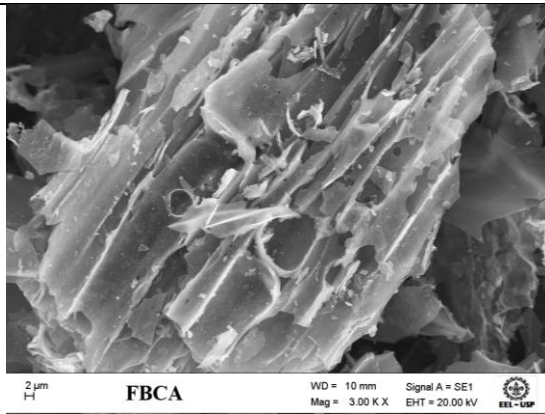
20µm



10µm



2µm



Nas micrografias com 20 μm de ampliação observa-se que após a queima incompleta do BCA, a FBCA manteve a estrutura fibrosa do BCA, uma vez que BCA é resíduo fibroso cilíndrico (PANDEY et al., 2000) e o mesmo foi observado para os demais CAs. Nas ampliações de 10 e 2 μm evidencia-se a formação de poros nos carvões ativados, mesmo na menor temperatura de 800° C, com formação de poros de diferentes diâmetros e formas. Nota-se também que os poros foram formados preferencialmente nas extremidades, porém no CAC não foi possível à visualização com tanta nitidez de poros quanto para os materiais preparados pela ativação da FBCA, muito provavelmente, devido a diferença do método de obtenção e do material precursor deste.

Na micrografia do CA800-1 e CA900-3 (2 μm) é possível ver claramente a formação da mesoporos em formato de cones fazendo parte da superfície do CA. Em outros como CA900-0,5 e CA900-2, a mesoporosidade pode ser alcançada por microporos da superfície externa. O CA900-1 apresenta tanto acessos por atalhos micro quanto mesoporos na superfície externa. Essas diferenças de formação de poros tem um papel importante no processo de adsorção, principalmente, devido ao tamanho das moléculas dos corantes (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

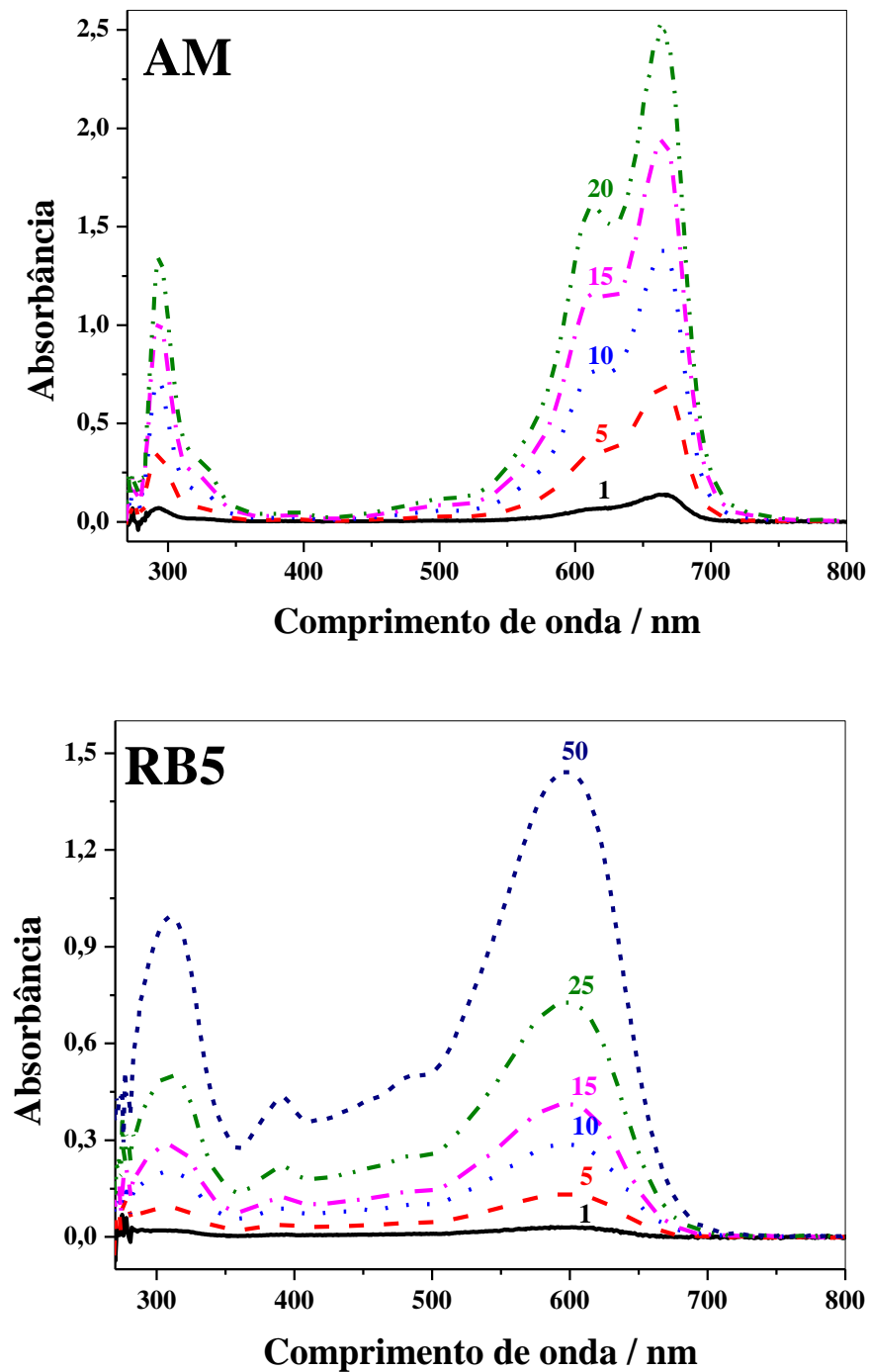
5.2.3 Caracterização dos contaminantes orgânicos AM e RB5

Os corantes AM e RB5 foram caracterizados por espectroscopia UV na região do visível com o objetivo de obter os comprimentos de onda de maior absorção para conversão de absorbância em concentração, segundo a lei de Beer.

A Figura 18 apresenta o espectro UV visível obtido para soluções de AM (concentrações variando de 1 a 20 mg L^{-1}) e RB5 (concentrações variando de 1 a 50 mg L^{-1}).

Nota-se que o espectro UV-vis do AM apresenta três bandas de absorção: uma com maior intensidade (~665 nm) correspondente à forma monomérica do corante. Um ombro em torno de 610 e outra banda em 293 nm, que diminuem de intensidade com a redução da concentração do corante (NEUMANN et al., 2000). O espectro UV-vis para RB5, se caracteriza pela presença de 4 bandas: uma de maior intensidade na região do visível (598nm), um ombro em torno de 485 nm e outras duas bandas na região ultravioleta (390 e 310 nm).

Figura 18 - Varredura espectral UV-vis para os corantes AM e RB5.

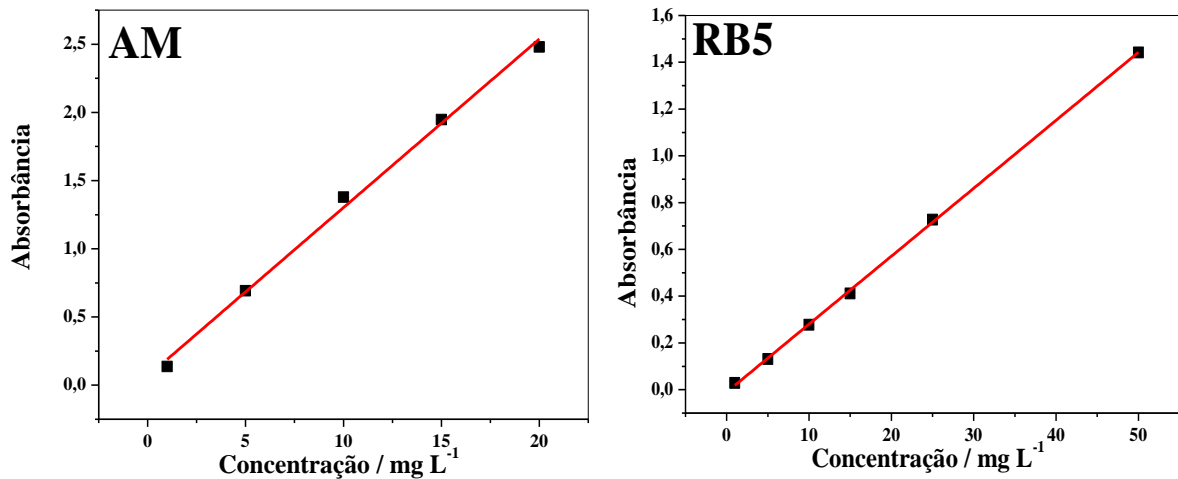


Fonte: Do autor.

Utilizando os valores de adsorção no comprimento de onda 665 nm para AM e 598 nm para RB5, foram construídas as curvas analíticas apresentadas na Figura 19.

A regressão linear apresentou a equação da reta $A = 0,06628 + 0,1236Ce$ com coeficiente de regressão linear de correlação (r^2) de 0,9952 para AM, enquanto que para RB5 ($A = -0,01032 + 0,02906Ce$) com r^2 de 0,9996.

Figura 19 - Curva de calibração para AM (A) e para RB5 (B).



Fonte: Do autor.

5.2.4 Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

Os carvões ativados são materiais que apresentam caráter anfótero sendo dependentes do pH da solução. Durante o processo de ativação, dependendo da extensão da oxidação da superfície da fonte rica em carbono, duas formas de carvão ativado pode se formar: H ou L. O tipo H assume uma carga positiva sobre a água, podendo adsorver substâncias ácidas e são hidrofóbicos; já do tipo L, assumem carga negativa em água podendo neutralizar bases fortes e são hidrofílicos, no entanto, esta remoção é de valor qualitativo (CORAPCIOGLU; HUANG, 1987).

A influência do pH na adsorção de soluções sobre sólidos adsorventes é avaliada a partir do valor de pH em que a carga é nula, ou seja, é o ponto em que a carga líquida do adsorvente é zero, sendo denominado ponto de carga zero (pH_{pcz}). O conhecimento sobre a carga da superfície é importante para determinar a capacidade do material para trocas iônicas, em geral, o valor inicial de pH influencia na adsorção (EL QADA; ALLEN; WALKER, 2006; YANG, 2003). De acordo com Marsh e Rodriguez-Reinoso, para carbonos anfóteros típicos, a superfície está carregada positivamente, ou seja, pH < pH_{pcz} (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

A Tabela 8 apresenta os valores de pH_{pcz} obtidos para os carvões ativados e FBCA.

Tabela 8 - Ponto de carga zero (pH_{pcz}) para os CAs e FBCA.

	FBCA	CA800-1	CA850-1	CA900-0,5
pH_{pcz}	8,57	10,35	10,10	9,91
	CA900-1	CA900-2	CA900-3	CAC
	9,68	10,22	9,50	9,81

Fonte: Do autor.

Dessa forma, os valores mostram que a ativação da FBCA promoveu um aumento no pH_{pcz} dos carvões obtidos, ou seja, aumento da basicidade destes, sendo próximos ao do CAC. Segundo a literatura, os valores de pH_{pcz} para carvões ativados comerciais podem variar de 6 a 10, dependendo do material de origem e do processo de ativação utilizado (KOSMULSKI, 2009) (AL-AOH et al., 2013) (ANOOP KRISHNAN; SREEJALEKSHMI; BAIJU, 2011). Ressalta-se ainda que os materiais apresentam outros componentes como óxidos de silício, dentre outros identificados pela Difração de Raios-X que podem influenciar no ponto de carga zero.

Os estudos de adsorção foram realizados com soluções de AM e RB5 nos pHs de 5,94 e 5,65, respectivamente, ou seja, $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$. Conforme AL-DEGS e colaboradores, o pH_{pcz} indica a capacidade de uma superfície ser carregada positiva ou negativamente. Caso o pH for menor que o pH_{pcz} a superfície do carvão ativado pode se comportar como positiva e quando $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$, como negativa. Logo, no caso dos corantes estudados há um favorecimento para adsorção de corantes com carga negativa, que é o caso de RB5 (corante aniônico que é negativamente carregado quando em solução aquosa), uma vez que em pH ácido há uma tendência de que grupos funcionais permaneçam protonados, como hidroxilas por exemplo, resultando no aumento da densidade de carga na superfície (AL-DEGS et al., 2000; EL QADA; ALLEN; WALKER, 2006).

À medida que o pH_{pcz} aumenta, a densidade eletrônica da superfície dos carvões também e, com isso, a interação eletrostática entre as moléculas do corante, principalmente, os catiônicos e a superfície dos carvões acontece com maior efetividade. Outro ponto até então desconsiderado é a presença de íons de sódio residuais dispersos em solução, já que foi utilizada água destilada. Estes cátions podem contribuir para inibir a adsorção de RB5 (STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005).

5.2.5 Cinética de adsorção dos contaminantes orgânicos AM e RB5

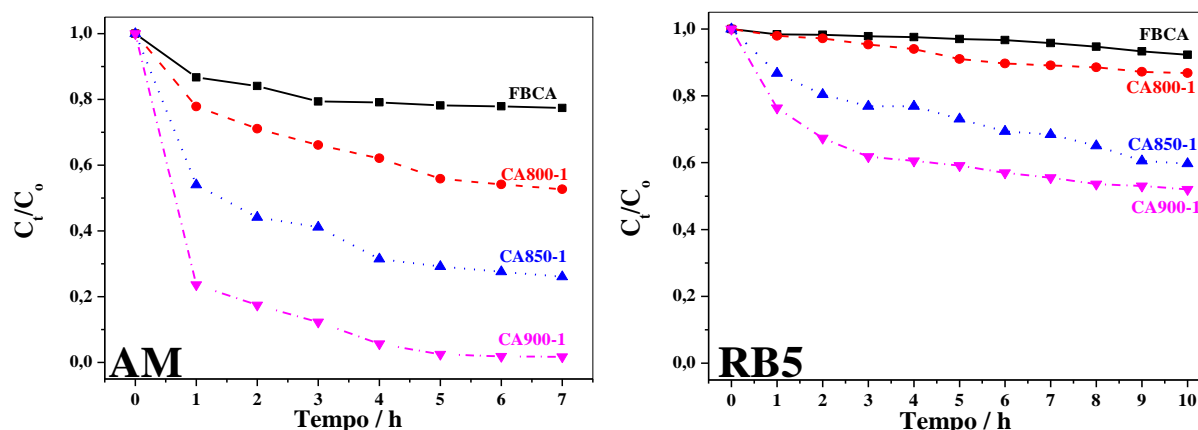
Os próximos subitens destacam a influência da temperatura e do tempo de ativação física da FBCA e sua avaliação diante dos corantes AM e RB5.

5.2.5.1 Influência da temperatura durante a ativação

A temperatura de ativação do carvão tem grande influência, principalmente, no teor de carbono fixo, teor de cinzas e nos rendimentos/*burn-off*, além da área superficial específica, conforme resultados obtidos neste trabalho, embora haja redução no rendimento final pelo aumento na taxa de liberação de gases e assim, diminuição da matéria volátil (TENG; LIN, 1998; NOR et al., 2013; VIEIRA et al., 2013).

A Figura 20, na próxima página, apresenta a razão entre C_t (concentração no tempo “t”) e C_o (concentração inicial) em função do tempo de contato dos corantes estudados (AM e RB5) sobre os CAs.

Figura 20 - Adsorção de AM e RB5 em função do tempo de contato com os CAs.



Fonte: Do autor.

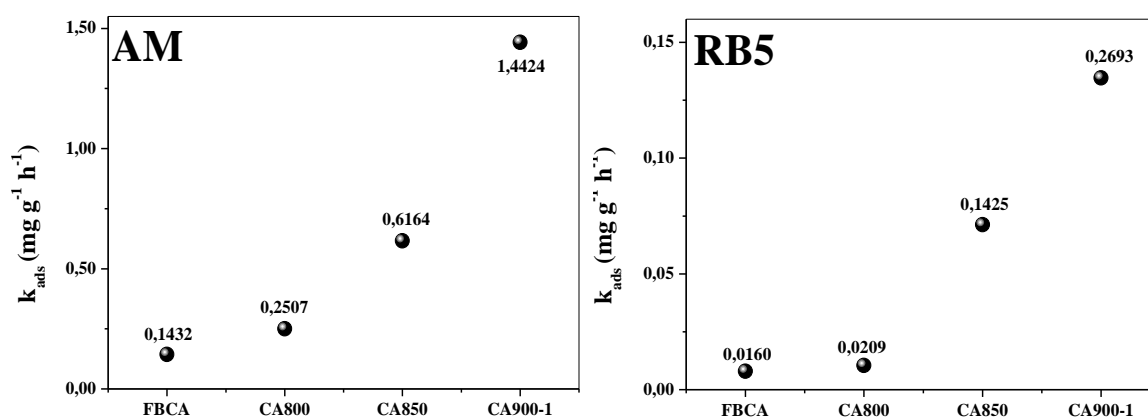
Nota-se que houve um aumento significativo de adsorção dos corantes AM e RB5 em relação a temperatura de ativação da FBCA. O CA ativado a 900 °C por 1h apresentou 99% de remoção de cor da solução de AM a 300 mg L⁻¹ em 7 h de contato e 48 % de RB5 em 10 h de contato na mesma concentração inicial. Segundo Limousin, a interação entre a molécula do

corante e a superfície do adsorvente é dependente do número de sítios disponíveis, ou seja, a adsorção ocorre mais rapidamente nos 60 min iniciais de contato (Figura 20). Com a maioria dos sítios disponíveis já ocupados pelo corante, há uma menor concentração do mesmo sendo adsorvido com o tempo até atingir a saturação (equilíbrio) da superfície do CA, proporcionando esta curva experimental observada na Figura 20 (LIMOUSIN et al., 2007).

A constante de velocidade de adsorção ($k_{\text{adsorção}}$) foi calculada a partir do número neperiano (\ln) de (C_t/C_o) no tempo $t = 1\text{h}$, sendo o valor de $k_{\text{adsorção}}$, o coeficiente angular da equação da reta obtida por linearização de $\ln(C_t/C_o)$ pelo tempo (h).

A Figura 21 apresenta as constantes de velocidade de adsorção de AM e RB5 nos 60 min iniciais. Os pontos são as constantes de velocidade, em $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$, para cada material obtido.

Figura 21 - Constante de velocidade para adsorção de AM e RB5.

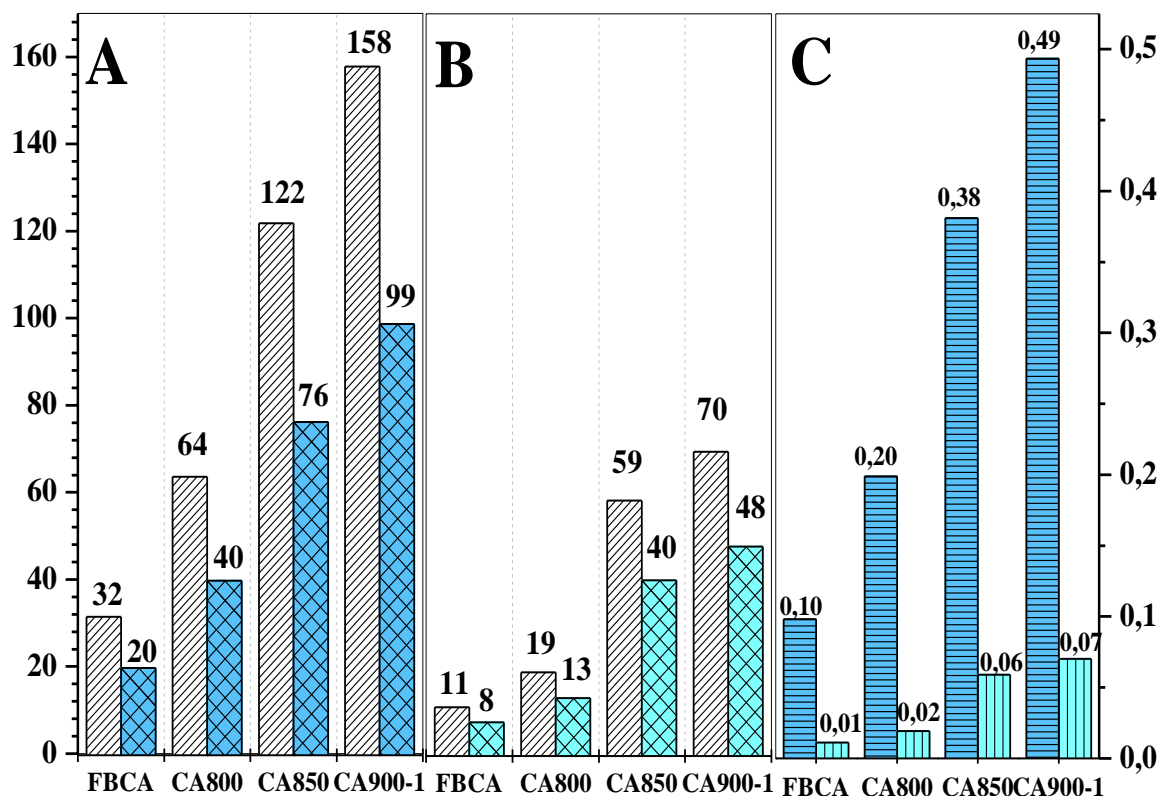


Fonte: Do autor.

Observa-se que os valores de $k_{\text{adsorção}}$ aumentam com a temperatura de ativação dos carvões ativados estudados. Isso ocorre devido à maior área superficial dos carvões ativados a maiores temperaturas. Nota-se também que a adsorção de AM foi na ordem de dez vezes mais rápida que de RB5, isto pode ser devido ao maior tamanho da molécula de RB5.

A Figura 22 apresenta a relação entre o teor adsorvido (%) e a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) de AM e RB5 durante 7 e 10h de contato, respectivamente, calculados segundo as Equações 1 e 2.

Figura 22 - Quantidade adsorvida e o teor adsorvido dos corantes AM e RB5.



Fonte: Do autor.

Nota: Quantidade adsorvida (listras diagonais) e o teor (%) (listras cruzadas) dos corantes AM (A) e RB5 (B), em mg L⁻¹. Quantidade adsorvida em número de mols de AM (listas horizontais) e RB5 (listas verticais) (C).

Nota-se que na Figura 22 A e B que o carvão ativado a 900°C por 1h apresentou melhores resultados, sendo capaz de adsorver cerca de 99% de AM e 48% de RB5, mostrando a eficiência na taxa de descoloração das soluções de corante por parte destes carvões ativados. É interessante ressaltar que a massa molar de RB5 é cerca de três vezes maior que a de AM, além da molécula de RB5 ser de tamanho maior que o AM. Logo, a Figura 22 C mostra essa relação entre a adsorção destes dois corantes. A diferença na ordem de dez vezes continua e indica o impedimento estérico da molécula de RB5.

Contudo, CA900-1 foi o CA que apresentou maior velocidade tanto para AM quanto para RB5. Isto possivelmente se refere a maior área superficial deste CA.

Outro ponto importante é a interação eletrostática. Como já foi mencionado, o AM é catiônico e o RB5 possui grupos sulfônicos que apresentam carga negativa mesmo em soluções ácidas por apresentar pKa menor que zero. De acordo com o pH_{pcz} , seu valor é superior ao pH das soluções de AM e RB5 (5,94 e 5,65, respectivamente), indicando que durante o processo de adsorção os carvões possuem carga superficial positiva ($pH < pH_{pcz}$) (LIMA et al., 2008).

Desta maneira, era esperado que o corante aniônico RB5 fosse adsorvido de forma mais eficiente do que o AM, porém os resultados mostram o inverso. Isto ocorre porque a adsorção não depende somente da carga superficial do adsorvente, mas também de outras propriedades tanto do adsorvente (área superficial, volume e diâmetro médio do poro), quanto do corante (tamanho, interações). Por outro lado, há relatos que a adsorção de AM é dependente das propriedades químicas e de somente uma pequena extensão da estrutura porosa da superfície dos carvões ativados (DENG et al., 2011) (BELHACHEMI; ADDOUN, 2012).

Conforme já apresentado na Figura 16 (pág. 54), a maioria dos poros se encontra entre 20 e 40 Å. O AM possui um volume menor que o RB5, portanto, este último terá maior limitação para ser adsorvido no interior dos poros.

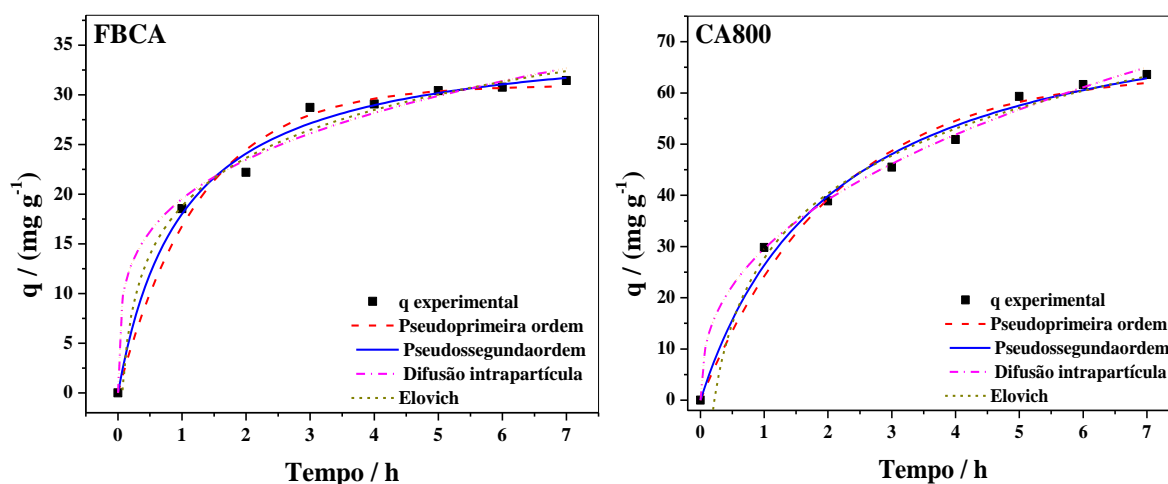
5.2.5.2 Modelos cinéticos para adsorção de AM e RB5.

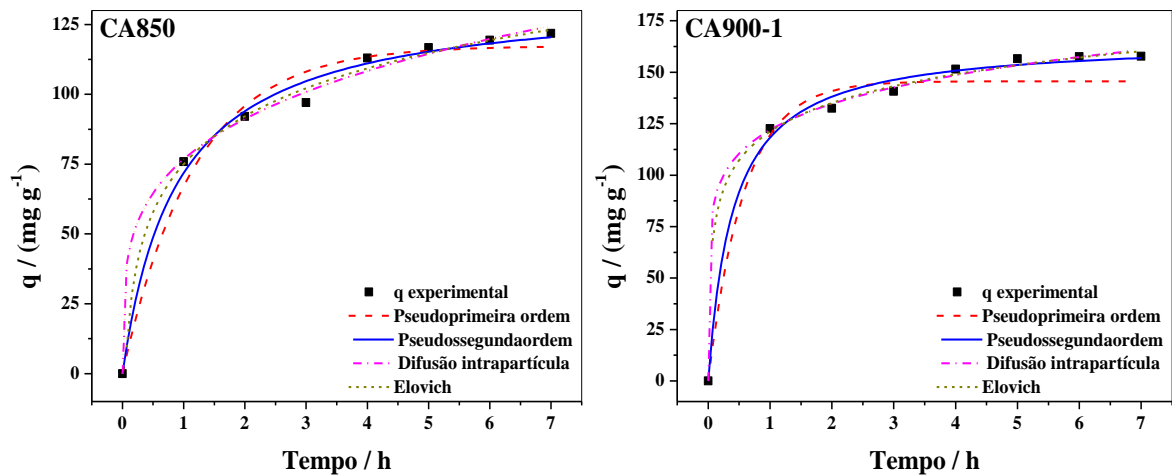
Os gráficos obtidos pelo método não linear, utilizado neste trabalho, são apresentados para AM e RB5, respectivamente.

A Figura 23 apresenta graficamente os ajustes matemáticos segundo os modelos matemáticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, elovich e difusão intrapartícula para a adsorção de AM.

Figura 23 – Modelagem cinéticas de AM sobre os CAs.

(Continua)





Fonte: Do autor.

A Tabela 9 apresenta os parâmetros calculados a partir das equações não lineares dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, elovich e difusão intrapartícula na adsorção de AM.

Tabela 9 - Modelagem cinética para adsorção de AM (influência da temperatura de ativação).

Amostra/modelo		FBCA	CA800-1	CA850-1	CA900-1
Pseudoprimeira ordem	q_e	30,9749	64,2801	117,3283	145,6353
	K	0,7793	0,4724	0,8483	1,7160
	n	-	-	-	-
	R^2	0,9861	0,9776	0,9749	0,9724
	SD	5,4823	8,1805	6,5738	5,5671
Pseudossegunda ordem	q_e	36,3055	81,7509	135,7746	165,9619
	K	0,0271	0,0058	0,0083	0,0149
	n	-	-	-	-
	R^2	0,9903	0,9883	0,9911	0,9943
	SD	4,0475	5,5365	3,8047	2,6744
Elovich	q_e	-	-	-	-
	K	6,9910	18,2389	24,7613	20,0622
	n	2,1001	0,2509	0,8341	20,9568
	R^2	0,9869	0,9916	0,9953	0,9979
	SD	4,2169	4,1886	2,5096	1,7055
Difusão intrapartícula	q_e	-	-	-	-
	K	19,5153	29,5916	76,7566	121,9719
	n	0,2648	0,4047	0,2486	0,1423
	R^2	0,9819	0,9916	0,9949	0,9979
	SD	5,0057	2,1147	2,4946	1,7003

Fonte: Do autor.

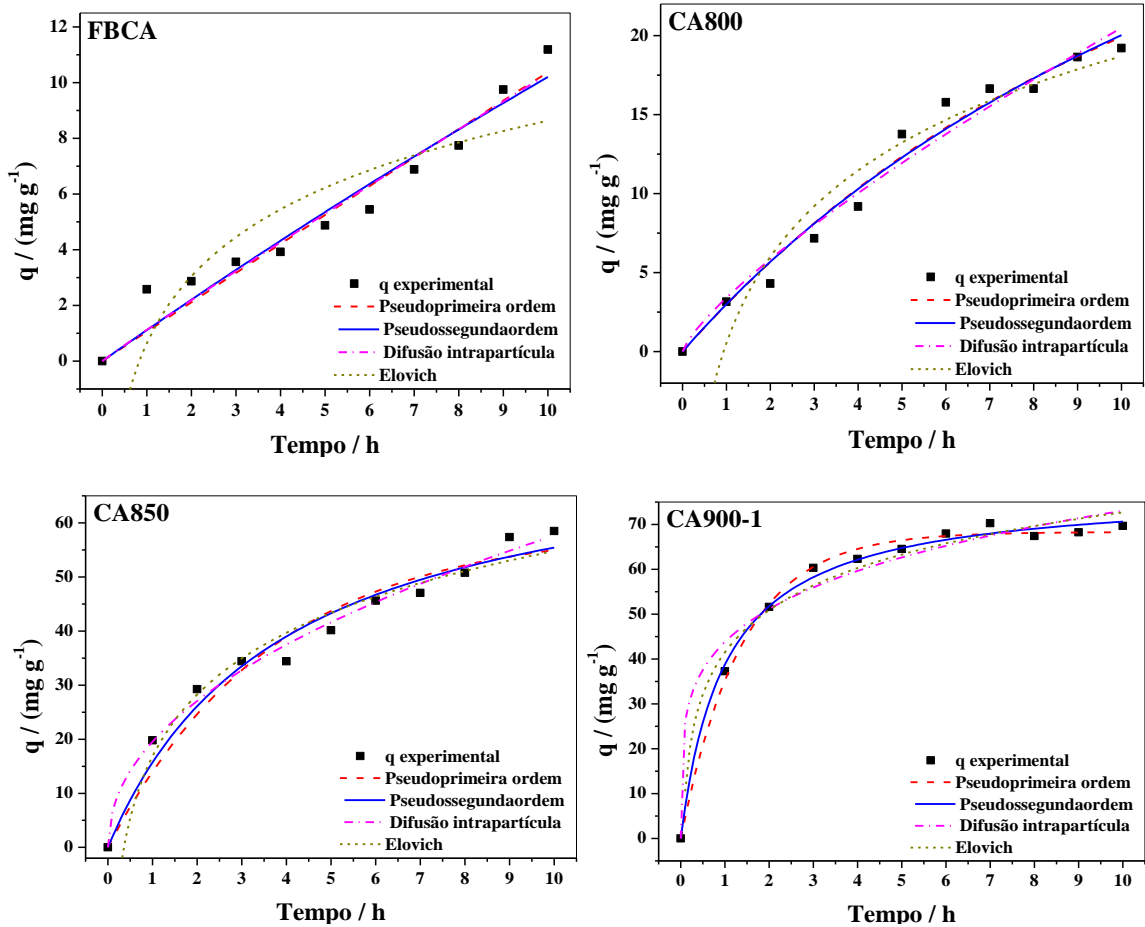
A modelagem cinética não linear para o primeiro corante analisado, AM, é mais bem representada pelos modelos de pseudossegunda ordem, Elovich e Difusão intrapartícula por apresentarem coeficientes de correlação (r^2) $\sim 0,99$. De acordo com os desvios padrões (SD) os modelos não apresentaram discrepância acentuada entre cada carvão ativado estudado, sendo sempre abaixo de 8%. No entanto, os valores de SD de pseudoprimeira ordem foram maiores do que para os demais modelos concluindo que este modelo se mostrou inadequado aos dados experimentais com baixos valores de r^2 comparados aos demais.

Dessa forma, os mecanismos predominantes no processo indicam que a velocidade de adsorção é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no tempo, com adsorção em dois ou mais sítios disponíveis (pseudossegunda ordem). Além disso, é possível que possa estar ocorrendo adsorção química (quimiossorção) entre as moléculas de corante e os grupos funcionais encontrados por FTIR-ATR (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010) (HO, 2006).

Num caso específico, se o parâmetro n para o modelo de difusão intrapartícula for igual a 0,5, indica que a difusão interna ocorre e pode ser a etapa limitante. No entanto, valores de $n < 0,5$ inferem sobre a possibilidade do envolvimento dos processos de difusão e de adsorção simultâneos, fato observado para todos os carvões ativados incluindo FBCA (MCLAUGHLAN; AL-MASHAQBEH, 2009). Além disso, segundo Arivoli e colaboradores, a relação entre a concentração de AM e a quantidade adsorvida para o modelo de pseudoprimeira ordem não é linear, confirmando que o processo de difusão é o passo limitante do processo de adsorção (ARIVOLI; HEMA; BARATHIRAJA, 2008).

A modelagem cinética também foi feita para o corante aniônico **RB5**, segundo os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, sendo apresentada a seguir, conforme a Figura 24. A Tabela 10 apresenta os parâmetros calculados a partir das equações não lineares dos modelos mencionados.

Figura 24 - Modelagem cinéticas de RB5 sobre os CAs.



Fonte: Do autor.

Tabela 10 - Modelagem cinética para adsorção de RB5 (influência da temperatura de ativação).

Amostra/modelo		FBCA	CA800-1	CA850-1	CA900-1
Pseudoprimeira ordem	q_e	214,9999	31,8135	58,9098	68,3069
	K	0,0049	0,0982	0,2707	0,7248
	n	-	-	-	-
	R^2	0,9514	0,9752	0,9513	0,9945
	SD	20,9632	12,2364	11,7854	2,5533
Pseudossegun da ordem	q_e	108,7561	54,2371	77,0772	77,7084
	K	9,1565E-5	0,0012	0,0033	0,0128
	n	-	-	-	-
	R^2	0,9485	0,9739	0,9669	0,9950
Elovich	SD	20,6333	17,7388	9,0579	2,2699
	q_e	-	-	-	-
	K	3,4695	7,8900	16,4715	13,5336
	n	0,3467	0,1355	0,1688	1,5882
Difusão intrapartícula	R^2	0,7995	0,9469	0,9684	0,9817
	SD	30,2838	30,1855	7,6830	4,8555
	q_e	-	-	-	-
	K	1,1217	3,4043	19,5611	43,8393
Difusão intrapartícula	n	0,9638	0,7798	0,4691	0,2219
	R^2	0,9473	0,9652	0,9886	0,9715
	SD	20,0419	13,5479	4,3988	6,5809

Fonte: Do autor.

Os coeficientes de correlação para adsorção de RB5 sobre os carvões ativados em temperaturas diferentes não se mostraram tão altos quanto para o AM, e não puderam ser descritos por apenas um modelo específico. A FBCA e o CA800 se ajustaram melhor ao modelo de pseudoprimeira ordem, enquanto que CA850 e CA900-1, pseudossegunda ordem. Nota-se que os desvios padrões (SD) foram altos, variando de 30 a 11%, com exceção de CA900-1 (abaixo de 7%), para os modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem e Elovich, além disso, o modelo Elovich se mostra inadequado para FBCA e CA800, devido ao alto valor de desvio padrão.

Os modelos de pseudossegunda ordem e de Elovich indicam que pode estar ocorrendo interação química entre o corante e os grupos funcionais presentes em CA900-1, porém nos demais, essa interação é menor devido aos baixos valores de n para Elovich. Este fato pode ser relacionado ao aumento da área superficial durante o processo de ativação a temperaturas maiores (850 e 900 °C). Como FBCA e CA800 melhor se ajustaram ao modelo de pseudoprimeira ordem e este, se apresenta de forma linear graficamente, é possível dizer que a difusão não é a etapa limitante destes dois materiais (ARIVOLI; HEMA; BARATHIRAJA, 2008). Segundo o modelo de difusão intrapartícula, FBCA e CA800-1 apresentam $n > 0,5$ indicando adsorção superficial. Este fato é explicado baseado no impedimento estérico do RB5, como já mencionado anteriormente. Além disso, $n < 0,5$ para o modelo de difusão indica que pode ocorrer adsorção e difusão simultaneamente.

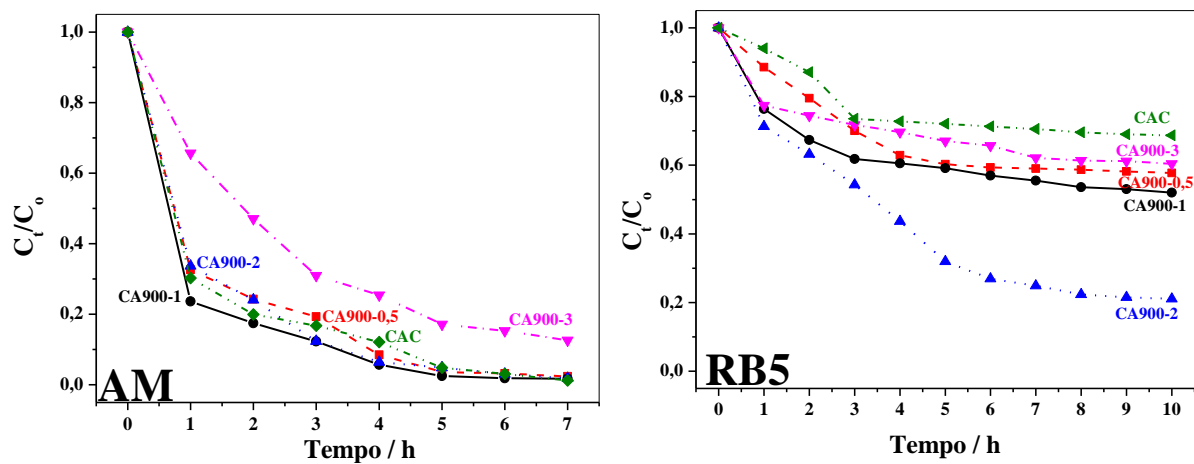
Estes resultados mostram que a temperatura de ativação teve forte influência na área superficial dos CAs obtidos e a capacidade de adsorção dos corantes seguiu a seguinte ordem crescente: FBCA > CA800-1 > CA850-1 > CA900-1, tanto para a adsorção de AM quanto para RB5. Este fato indica que 900 °C é a temperatura adequada com resultados para adsorção de AM (99%) e RB5 (48%). Logo esta temperatura foi mantida para ativação da FBCA em tempos diferentes para a segunda parte deste trabalho.

5.2.5.3 Influência do tempo de ativação

A Figura 25 apresenta a razão entre a concentração no tempo “ t ” e a concentração inicial para os corantes estudados (AM e RB5) sobre os carvões ativados a 900°C por 0,5, 1, 2 e 3h, nas mesmas condições já estabelecidas na metodologia.

O teor de AM adsorvido é muito semelhante para os carvões CA900-0,5, CA900-1, CA900-2 e CAC, que adsorvem aproximadamente 100% do corante. No entanto, CA900-3 adsorveu menor quantidade, com cerca de 80%. Por outro lado, CA900-2 foi o que se destacou no processo de adsorção de RB5, possivelmente, por apresentar poros de maior volume. Em comparação com o CAC, os materiais apresentaram maior quantidade adsorvida que este, devido principalmente ao tamanho da molécula de RB5 em comparação ao tamanho do poro da partícula de CAC.

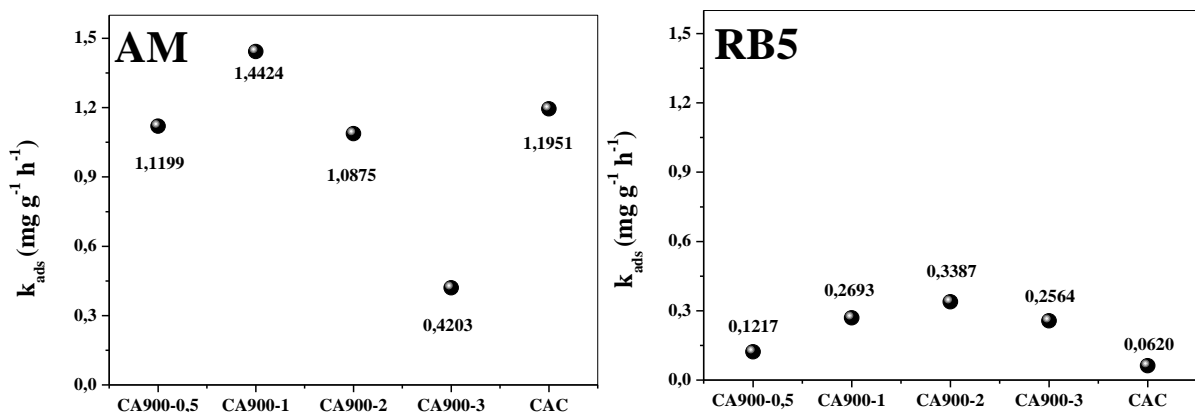
Figura 25 - Adsorção de AM e RB5 (300 mg L⁻¹) sobre os CAs.



Fonte: Do autor.

A Figura 26 apresenta as constantes de velocidade de adsorção para AM e RB5.

Figura 26 - Constantes de velocidade para adsorção de AM e RB5.



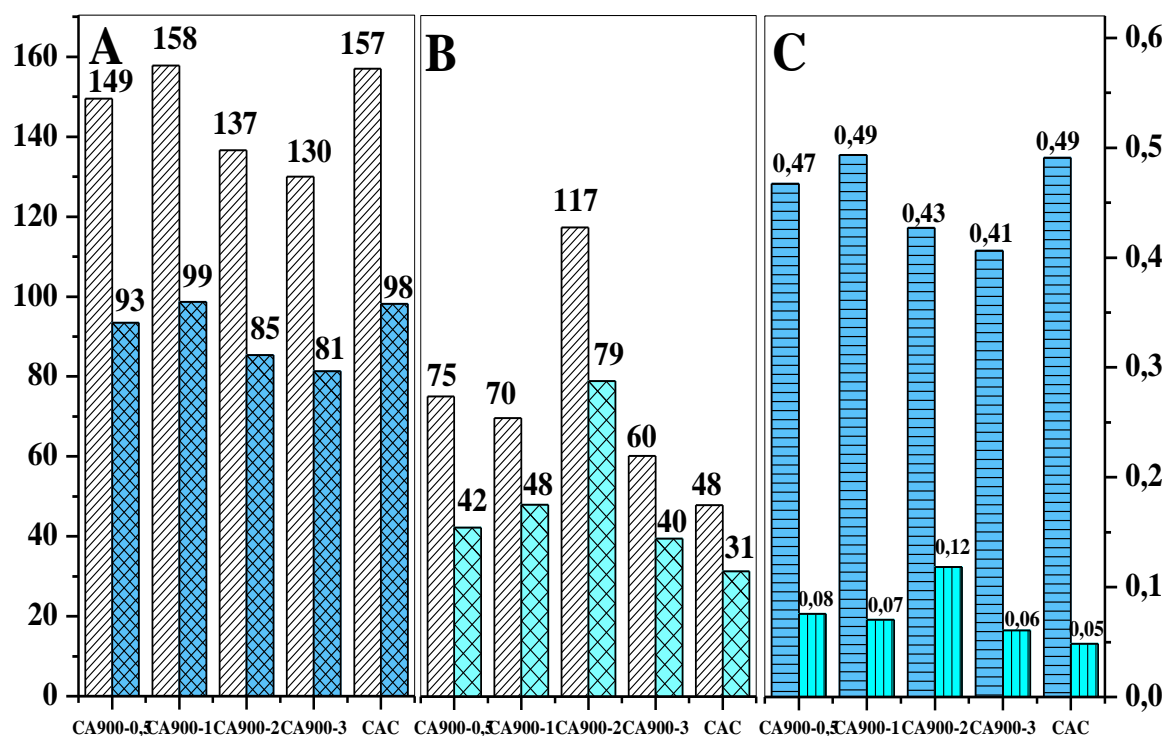
Fonte: Do autor.

A velocidade de adsorção de AM por CA900-1 foi maior do que os demais, incluindo CAC, no entanto, para RB5, a velocidade de adsorção foi maior para o CA900-2. Isto indica que o início do processo de adsorção é a etapa mais importante (MOHAN; PITTMAN, 2006).

O CA900-3 apresentou a menor constante de adsorção e quantidade adsorvida de AM; já para RB5, o mesmo é observado para CAC.

A Figura 27 apresenta a relação entre o teor adsorvido (%) e a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) de AM e RB5 durante 7 e 10h de contato, respectivamente, calculados segundo as Equações 1 e 2.

Figura 27 - Quantidade adsorvida e o teor adsorvido dos corantes AM e RB5.



Fonte: Do autor.

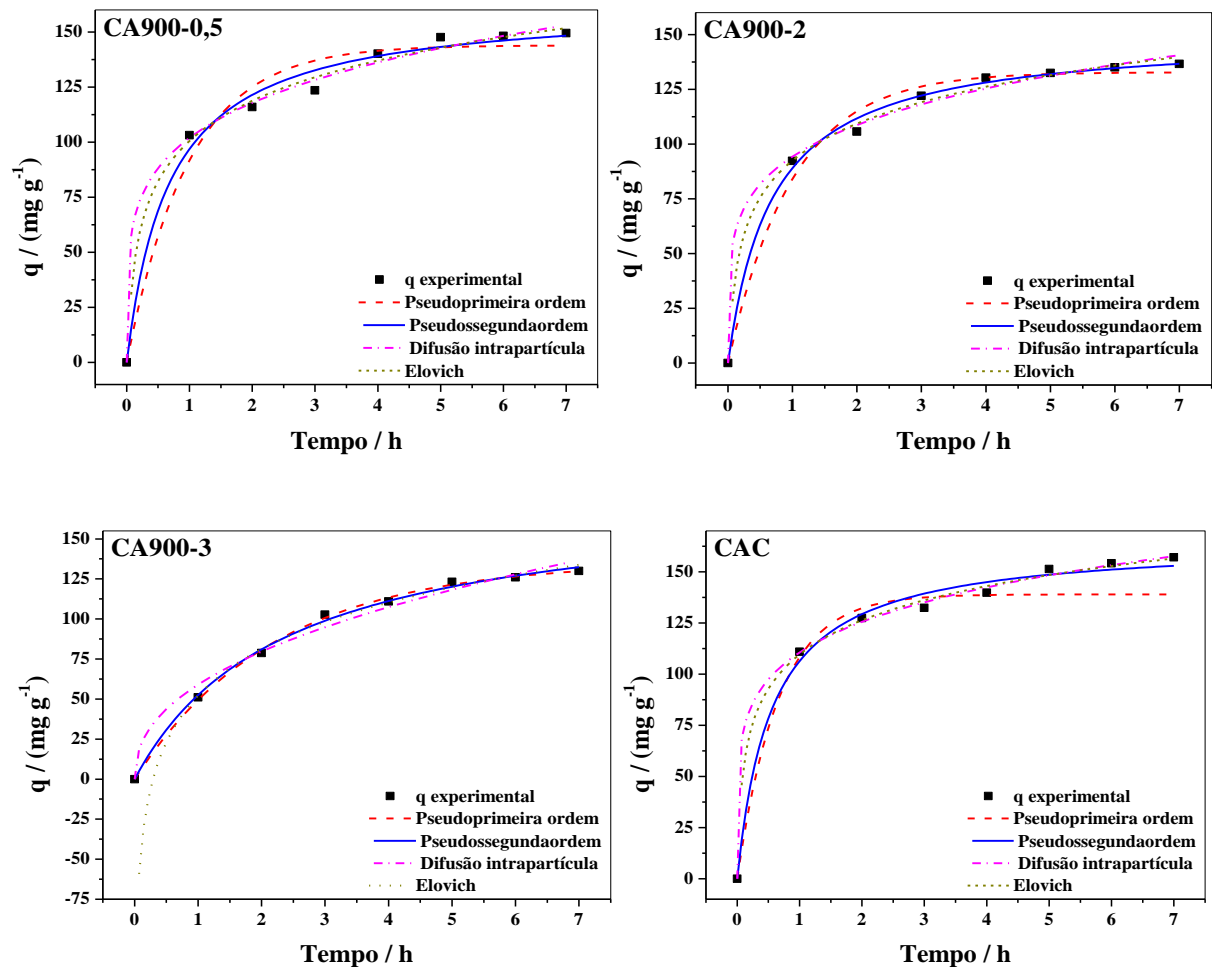
Nota: Quantidade adsorvida (listras diagonais) e o teor (%) (listras cruzadas) dos corantes AM (A) e RB5 (B), em mg L^{-1} . Quantidade adsorvida em número de mols de AM (listas horizontais) e RB5 (listas verticais) (C).

Em termos de quantidade de matéria (número de mols), a Figura 27 C mostra a relação uma diferença na ordem de dez vezes continua. Além disso, de acordo com o pH_{pcz} , seu valor médio é de 9,96, portanto, $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, e a mesma tendência observada na influência da temperatura de ativação é observada. Logo, é possível inferir sobre a não dependência somente da carga superficial dos materiais e sim de características físicas como área superficial, volume e diâmetro médio do poro.

5.2.5.4 Modelos cinéticos para a adsorção de AM

A Figura 28 apresenta graficamente os ajustes matemáticos segundo os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, elovich e difusão intrapartícula.

Figura 28 - Modelagem cinéticas de AM sobre os CAs.



Fonte: Do autor.

A Tabela 11 apresenta os parâmetros ajustados segundo os modelos matemáticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

Tabela 11 - Modelagem cinética para adsorção de AM (influência do tempo de ativação).

Amostra/modelo		CA900-0,5	CA900-2	CA900-3	CAC
Pseudoprimeira ordem	<i>q_e</i>	143,9521	132,8274	135,4104	138,9838
	<i>K</i>	1,0132	1,0018	0,4541	18,5357
	<i>n</i>	-	-	-	-
	<i>R</i> ²	0,9684	0,9848	0,9983	0,8948
	<i>SD</i>	6,9546	5,0593	1,9982	12,2177
Pseudossegunda ordem	<i>q_e</i>	162,6935	150,0509	177,3345	164,9539
	<i>K</i>	0,0091	0,0097	0,0024	0,011
	<i>n</i>	-	-	-	-
	<i>R</i> ²	0,9881	0,9959	0,9974	0,9915
	<i>SD</i>	4,2364	2,6239	2,6029	3,2814
Elovich	<i>q_e</i>	-	-	-	-
	<i>K</i>	26,3226	24,2654	41,9794	24,1269
	<i>n</i>	1,7303	1,8644	0,0824	3,8936
	<i>R</i> ²	0,9942	0,9961	0,9954	0,9976
	<i>SD</i>	2,7420	2,1866	2,7086	1,6949
Difusão intrapartícula	<i>q_e</i>	-	-	-	-
	<i>K</i>	101,9131	94,2607	59,0119	110,6200
	<i>n</i>	0,2090	0,2055	0,4318	0,1821
	<i>R</i> ²	0,9947	0,9944	0,9827	0,9982
	<i>SD</i>	2,4789	2,5999	7,1665	1,4428

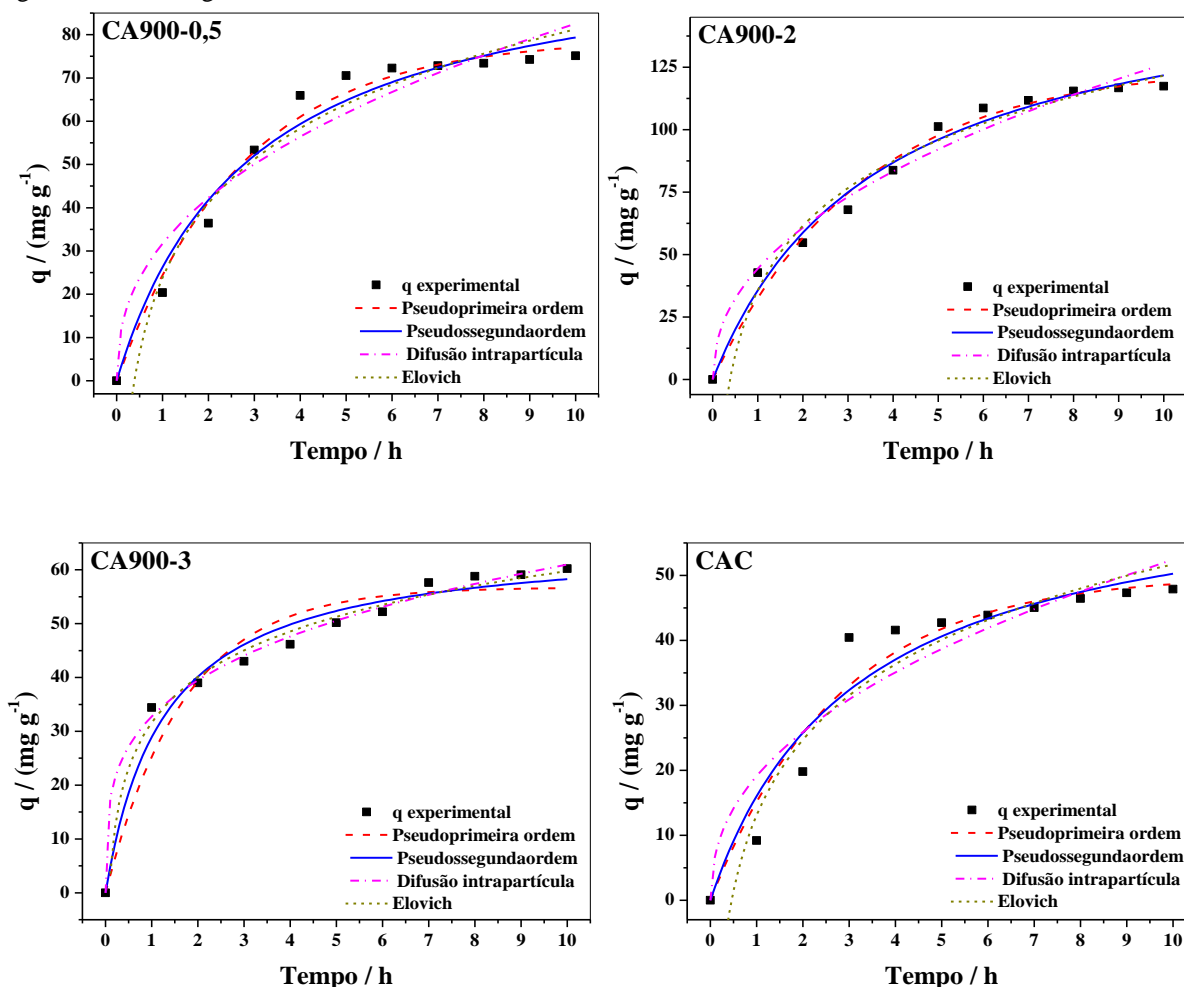
Fonte: Do autor.

Nesta segunda parte do estudo de adsorção de AM, a modelagem cinética (Figura 28 e parâmetros na Tabela 11) indica o ajuste ao modelo de pseudossegunda ordem, com exceção de CA900-3 que melhor se ajusta ao modelo de pseudoprimeira ordem, com baixos valores de desvio padrão e altos coeficientes de correlação. Além disso, os carvões ativados a 900°C possuem valores de r^2 acima de 0,99 para o modelo de Elovich indicando a quimiossorção entre os carvões ativados e as moléculas de AM com difusão e adsorção ocorrendo simultaneamente ($n < 0,5$, segundo difusão intrapartícula), também observado para o CAC. Outro ponto que confirma a interação a favor da quimiossorção é o gráfico iniciar na origem, com exceção de CA900-3.

Em relação ao CA900-3, o valor de n para Elovich foi de 0,08 indicando a diminuição da adsorção com o tempo em comparação com os demais, devido à adsorção ocorrer em apenas um sítio disponível (modelo de pseudoprimeira ordem).

A Figura 29 apresenta graficamente os ajustes matemáticos segundo os modelos matemáticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, elovich e difusão intrapartícula para a adsorção de **RB5**.

Figura 29 - Modelagem cinéticas de RB5 sobre os CAs.



Fonte: Do autor.

A modelagem cinética para o segundo corante, RB5, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 12 e graficamente na Figura 29, mostrou que os carvões ativados se ajustaram melhor ao modelo de pseudoprimeira ordem, enquanto que CA900-3, ao modelo de pseudossegunda ordem.

De forma geral, o processo de adsorção de RB5 sobre os carvões ativados a 900 °C por 0,5 e 2h, além do CAC, ocorreu em apenas um sítio de adsorção e CA900-3 em dois ou mais sítios disponíveis.

Estes resultados de adsorção de AM e RB5 mostraram a alta dependência entre a temperatura e o tempo de ativação da FBCA em relação à capacidade em adsorver corantes têxteis. Porém, um fator importante até agora não destacado é o tipo de interação que pode estar ocorrente entre o corante e a superfície dos carvões ativados, uma vez que, houve quimiossorção conforme a modelagem cinética.

Tabela 12 - Modelagem cinética para adsorção de RB5 (influência do tempo de ativação).

Amostra/modelo		CA900-0,5	CA900-2	CA900-3	CAC
Pseudoprimeira ordem	<i>q_e</i>	79,007	125,7976	56,7745	50,0262
	<i>K</i>	0,3696	0,3001	0,5884	0,3602
	<i>n</i>	-	-	-	-
	<i>R</i> ²	0,9844	0,9847	0,9348	0,9460
	<i>SD</i>	7,9044	8,1186	9,9557	22,3984
Pseudossegunda ordem	<i>q_e</i>	102,3809	166,2134	65,6833	65,9168
	<i>K</i>	0,0034	0,0017	0,0120	0,0049
	<i>n</i>	-	-	-	-
	<i>R</i> ²	0,96964	0,9842	0,9713	0,9365
	<i>SD</i>	11,1378	6,9411	6,4319	25,5844
Elovich	<i>q_e</i>	-	-	-	-
	<i>K</i>	24,9496	37,2936	12,2368	16,7904
	<i>n</i>	0,1039	0,0698	1,0798	0,1297
	<i>R</i> ²	0,9642	0,9783	0,9888	0,9313
	<i>SD</i>	8,6136	7,9497	3,8173	17,0855
Difusão intrapartícula	<i>q_e</i>	-	-	-	-
	<i>K</i>	31,6926	44,3954	32,7426	19,1121
	<i>n</i>	0,4157	0,4537	0,2700	0,4380
	<i>R</i> ²	0,9243	0,9748	0,9946	0,8775
	<i>SD</i>	18,9821	6,1718	2,4659	35,3045

Fonte: Do autor.

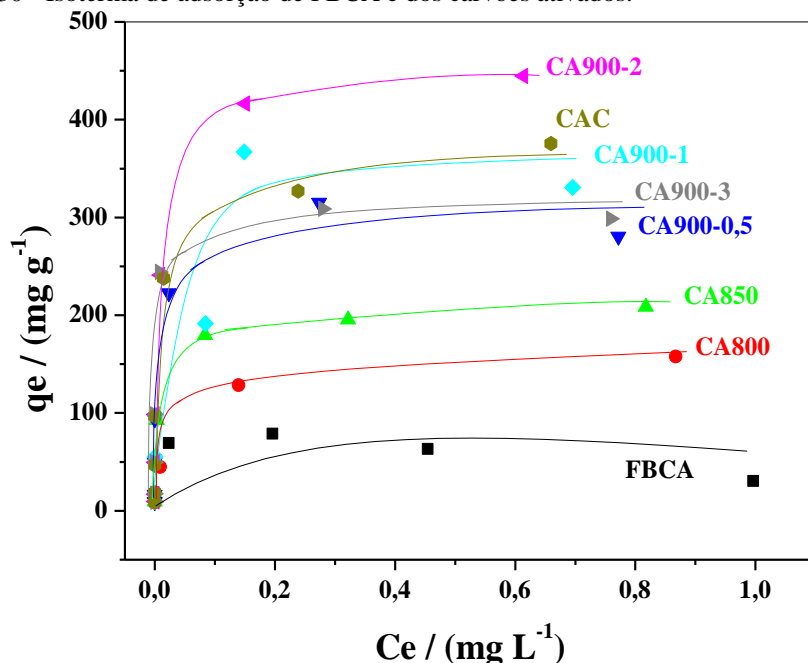
Como já relatado na literatura, o centro positivo do AM interage ionicamente com a carga oposta presente no material, no entanto, o RB5 possui um grupo reativo eletrofílico (dois grupos sulfonato e mais dois grupos vinilsulfona) capaz de ligar-se covalentemente a grupos nucleofílicos como hidroxila, amino e tióis (AL-DEGS et al., 2000) (GUARATINI E ZANONI, 2000). Logo, como podem ocorrer interações covalentes entre o RB5 e o CA, quando o grupo eletrofílico deste corante, encontra um sítio propício a interação, ele pode se ligar covalentemente a este sítio impedindo que outras moléculas interajam, assim, a quantidade adsorvida deste tende a ser menor. Por outro lado, ocorrem interações iônicas entre o AM e o CA, assim, um sítio pode se ligar enquanto um vizinho pode repelir a o centro positivo da molécula de AM gerando mobilidade (difusão) dentro dos poros, até o momento em que a molécula se liga a um determinado sitio. Desta forma, a probabilidade deste corante ser mais adsorvido é maior, como foi observado nos resultados de adsorção.

5.2.6 Isoterma de adsorção do contaminante orgânico AM

A adsorção ocorre em nível microscópico com aderência das moléculas de adsorbato sobre os átomos presentes na superfície do adsorvente, porém na prática é raro que todos os sítios de adsorção sejam ocupados pelas moléculas, sendo a cobertura apenas fracionária. O termo “isoterma” pode tanto inferir sobre a fração total de locais ocupados pelo adsorbato a temperatura constante, tendo o símbolo grego θ (teta), quanto ao gráfico da proporção θ contra a concentração de equilíbrio (C_e) (MONK, 2004). No caso deste trabalho, o símbolo θ se refere à quantidade adsorvida, ou seja, q_e .

A Figura 30 apresenta a relação entre a quantidade adsorvida de AM por unidade de massa de CA (calculada pela Equação 1 (pág. 24)) em função da concentração de equilíbrio (C_e) em g L^{-1} . Graficamente a quantidade adsorvida (q_e) pode ser relacionada à concentração de equilíbrio (C_e) que é a concentração da solução que não foi adsorvida durante do processo de adsorção, dada em g L^{-1} .

Figura 30 - Isoterma de adsorção de FBCA e dos carvões ativados.



Fonte: Do autor.

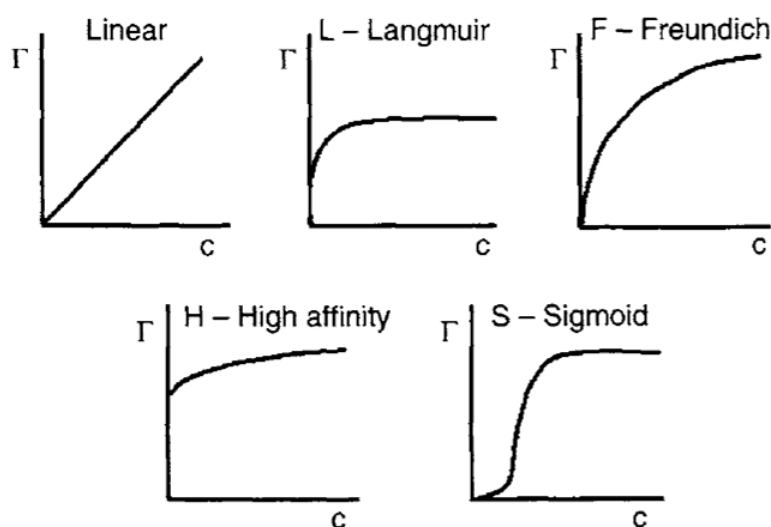
Nota: Concentrações iniciais de AM: 10, 20, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg L^{-1} .

Na Figura 30 é possível observar que a quantidade adsorvida dos CAs preparados foi superior à da FBCA. Os menores valores de q_e , como para FBCA, indicam que uma pequena

proporção dos possíveis locais de adsorção foi ocupada pelas moléculas adsorvidas de AM, e os maiores valores, como observado para CA900-2, significa que as moléculas de AM aderem a uma maior proporção dos sítios de adsorção. (MONK, 2004). Em termos numéricos, o carvão ativado a 900° C por 2h foi o que apresentou maior capacidade adsortiva (444,579 mg g⁻¹), sendo superior ao carvão ativado comercial (375,527 mg g⁻¹).

A forma da isoterma de adsorção é determinada pelo processo de adsorção e pode ser utilizada para determinar o tipo de adsorção entre o adsorvato e o adsorvente. Sendo assim, segundo Giles et al., as isotermas de adsorção podem ser classificadas conforme sua forma em grupos, por convenção como Linear, L (“Langmuir”), F (“Freundlich”), H (“High Affinity”) e S (“Sigmoid”) e subgrupos (1, 2, 3 e 4) (GILES; SMITH; HUITSON, 1974) (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006), como pode ser observado na Figura 31.

Figura 31 - Tipos mais comuns de isotermas de adsorção para soluções aquosas sobre CA.



Fonte: (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

A forma das isotermas dos CAs neste trabalho, mostram aumento da adsorção com a concentração do AM até atingir o equilíbrio (saturação). A forma destas isotermas sugere um comportamento concordante com classificação tipo L2, que indica afinidade relativamente forte entre adsorvato e adsorvente e um processo de quimissorção (GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

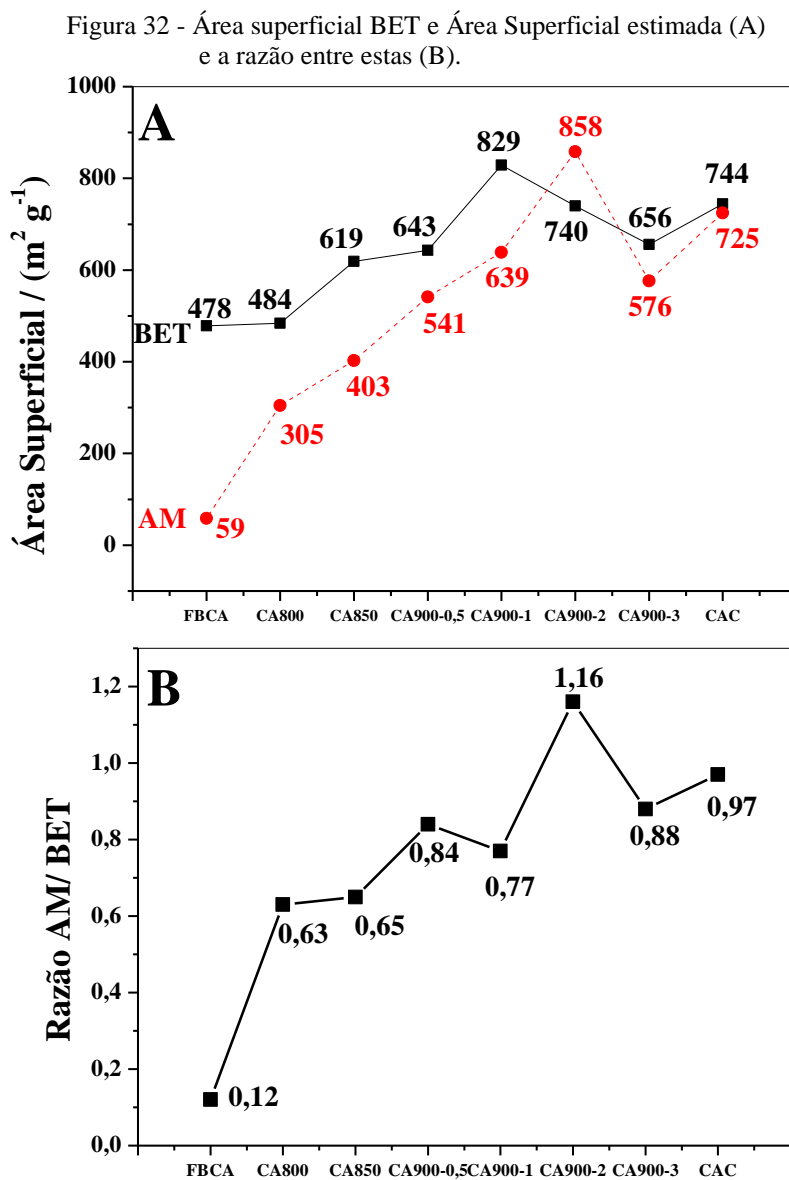
A adsorção é um fenômeno de superfície, portanto, a extensão da adsorção é proporcional à área superfície específica do material. Quanto menor o diâmetro da partícula, maior é a área superficial e, conseqüentemente, maior é a capacidade adsortiva do CA (EL

QADA; ALLEN; WALKER, 2006). A área superficial pode ser estimada a partir da isoterma de adsorção do corante AM, utilizando a Equação 17 (BRUM et al., 2008) (STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005):

$$S_{AM} = S_{AM}^{\circ} \times b \quad (17)$$

onde S_{AM}° é a área superficial do AM ($1,93 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e b (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção de AM nos carvões ativados e S_{AM} a área superficial estimada.

A Figura 32, na próxima página, apresenta a área superficial calculada pelo método B.E.T. em comparação com a Área superficial estimada a partir da isoterma de adsorção de AM e a razão entre elas.



Fonte: Do autor.

É possível observar grande diferença entre a área pelo método BET por adsorção de azoto e a área estimada pela isoterma de adsorção de AM, sendo um dos principais motivos o tamanho das moléculas adsorvidas. A secção transversal de AM é cerca de 0,8 nm e a de N₂ é muito menor, logo, as moléculas de azoto podem penetrar não somente mesoporos, mas também microporos mais facilmente que as de AM. E ainda segundo Stravropoulos e Zabaniotou, os valores de área superficial por adsorção de azoto apresentam valores mais elevados que a área de superfície estimada por isotermas de adsorção, por exemplo, de Langmuir (BAÇAOUI et al., 2001; STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005).

A razão da área superficial estimada e a área superficial BET é uma indicação da fração da porosidade acessível a AM (STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005). A Figura 32B mostra que a molécula de AM teve menor acesso à FBCA com 12% do volume total dos poros, confirmando a microporosidade presente na FBCA, uma vez que o AM é adsorvido em mesoporos. As demais porcentagens de acesso de AM variaram entre 63 e 88% do volume total de poros dos materiais e para o CAC foi de 97%.

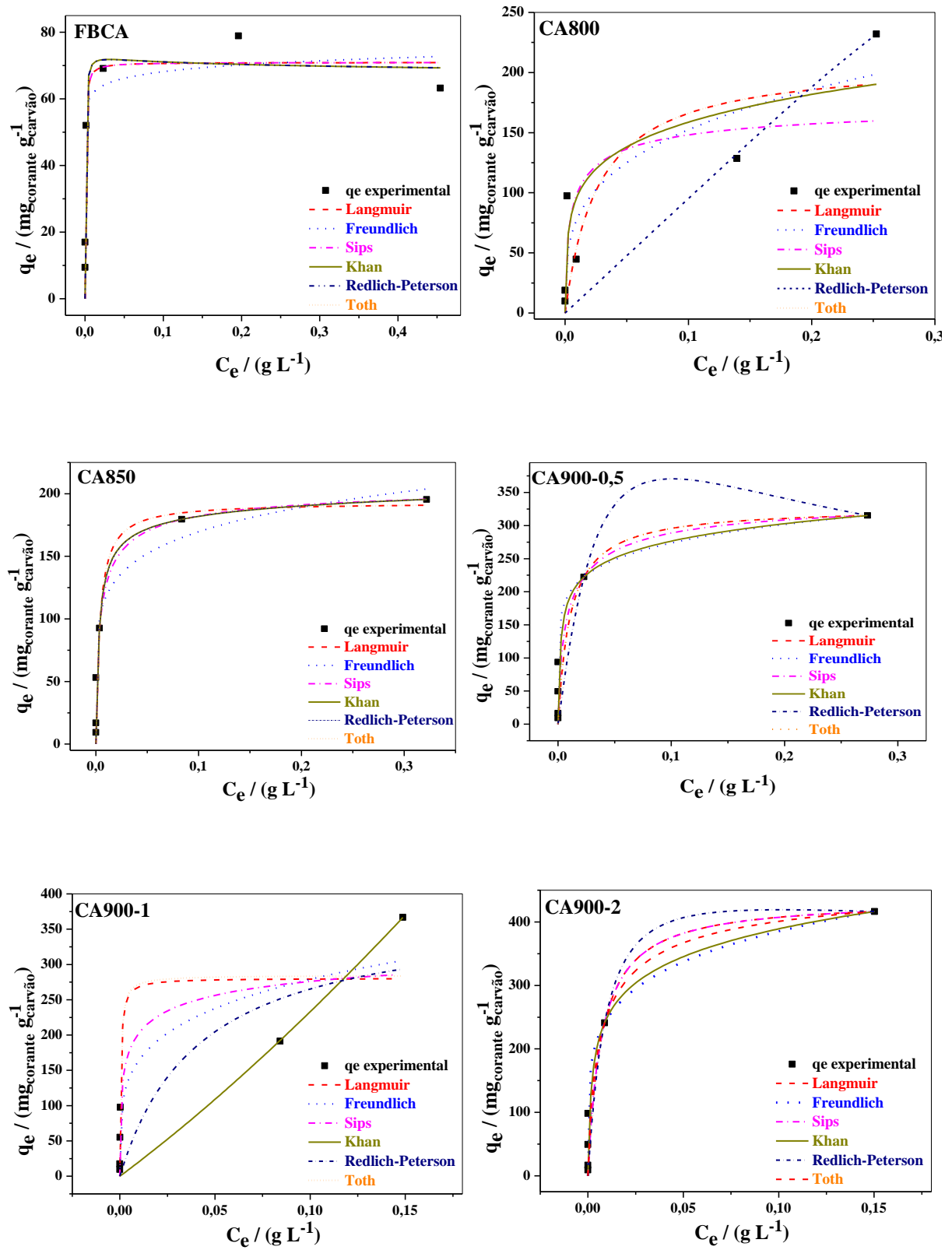
O CA900-2 teve a maior razão observada (116%) mostrando uma alta cobertura da área de superfície externa com maior acesso à interna que os demais carvões ativados. Este fato pode confirmar a diferença na formação dos poros neste carvão, como já mencionado nas micrografias, sendo que os mesoporos pode ser acessada por microporos (até 2 nm) presentes na superfície externa, o que favoreceu o aumento do valor da área superficial estimada pela isoterma de adsorção de AM. Outra hipótese seria a formação de múltiplas camadas na superfície deste carvão, para além da adsorção intrapartícula com aumento da quantidade adsorvida sugerindo uma maior área superficial estimada.

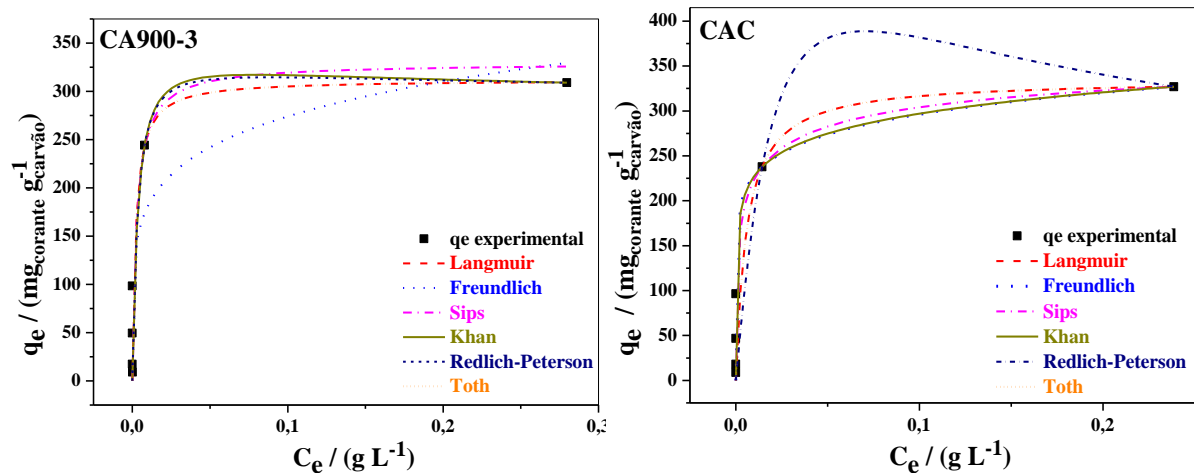
5.2.6.1 Modelos de adsorção de AM

A Figura 33 apresenta a comparação entre a quantidade adsorvida experimental e segundo os modelos matemáticos para todos os CAs e FBCA. Os parâmetros obtidos graficamente pela análise não linear foram substituídos nas suas respectivas equações dos modelos matemáticos.

Figura 33 - Isotermas de adsorção de AM sobre os CAs e FBCA.

(Continua)





Fonte: Do autor.

Analisando primeiramente os modelos de Langmuir e Freundlich que apresentam características distintas entre si, é possível observar que os coeficientes de correlação (Tabela 13), não apresentam muita discrepância de valores. Os demais modelos, sendo expansões destes dois primeiros modelos mencionados, também apresentam a mesma tendência. Os modelos de Khan e Redlich-Peterson não se mostraram adequados para descrever estas isotermas por apresentarem baixos valores de r^2 numericamente semelhantes.

Como os valores de r^2 estão muito próximos, a distinção do modelo que melhor se ajusta passa a ser de acordo com a forma adquirida da isoterma (Figura 33). Logo, os CAs seguem o modelo de Langmuir, como também, FBCA e CAC, indicando a homogeneidade da superfície destes materiais, com sítios considerados idênticos e retenção de uma molécula em cada local disponível.

A Tabela 13 apresenta os valores de r^2 e dos parâmetros de cada isoterma analisada para adsorção de AM.

Tabela 13 - Parâmetros obtidos a partir dos modelos de isotermas de adsorção.

Amostra		Langmuir	Freundlich	Sips	Khan	Redlich	Toth
FBCA	<i>qm</i>	70,9477	-	70,9477	79,3574	68,3715	70,9477
	<i>K</i>	2226,8900	75,2047	2226,8897	1626,0579	1834,329	2226,8897
	<i>n</i>	-	23,4014	1,0000	1,0203	1,0194	1,0000
	<i>R</i> ²	0,8775	0,8561	0,8469	0,8493	0,8492	0,8469
CA800-1	<i>qm</i>	210,5503	-	180,2999	59,7921	57,4046	210,5503
	<i>K</i>	37,3309	294,4092	16,9472	1633,5463	16,5894	37,3138
	<i>n</i>	-	3,4982	0,5656	0,8075	4,4257	1,0000
	<i>R</i> ²	0,6615	0,8095	0,6143	0,7079	0,6110	0,5768
CA850-1	<i>qm</i>	193,0302	-	209,5571	157,3587	207,5385	193,0305
	<i>K</i>	265,4936	243,5026	28,6561	380,5724	305,8254	265,4986
	<i>n</i>	-	6,36845	0,6321	0,9533	0,9556	1,0000
	<i>R</i> ²	0,8742	0,8631	0,8761	0,8348	0,8348	0,8742
CA900-0,5	<i>qm</i>	327,7377	-	346,8286	162,4966	203,3694	327,7377
	<i>K</i>	92,0806	378,3042	24,5112	804,2565	61,9948	92,0806
	<i>n</i>	-	7,1093	0,6935	0,8764	1,4118	1,0000
	<i>R</i> ²	0,8119	0,8119	0,8119	0,7492	0,74922	0,8119
CA900-1	<i>qm</i>	280,5714	-	367,1811	435,5896	376,8619	284,6651
	<i>K</i>	2195,7755	474,7538	7,4362	4,6111	23,7528	2145,5645
	<i>n</i>	-	4,3307	0,3904	-0,3915	1,000	1,0000
	<i>R</i> ²	0,8323	0,8558	0,8187	0,7705	0,7712	0,8319
CA900-2	<i>qm</i>	436,0184	-	436,0184	190,8479	369,3247	479,0615
	<i>K</i>	141,9649	599,4387	141,9683	921,0474	128,2249	317,6554
	<i>n</i>	-	5,2059	1,0000	0,8405	1,0952	0,6208
	<i>R</i> ²	0,9028	0,8785	0,8785	0,8380	0,8380	0,8380
CA900-3	<i>qm</i>	311,9328	-	29,6613	387,2618	297,7215	311,9328
	<i>K</i>	449,7876	414,1036	275,9001	252,6665	327,5939	449,7876
	<i>n</i>	-	5,5716	0,9492	1,0496	1,0379	1,0000
	<i>R</i> ²	0,8036	0,6427	0,7991	0,7384	0,7384	0,8036
CAC	<i>qm</i>	335,0411	-	400,1639	148,3596	221,1152	335,0111
	<i>K</i>	170,3848	384,6879	7,8946	5661,8511	104,3413	170,3848
	<i>n</i>	-	8,8206	0,3970	0,8903	1,3157	1,000
	<i>R</i> ²	0,8257	0,8257	0,8257	0,8257	0,7656	0,8257

Fonte: Do autor.

Notas: Unidades: q_m (mg g⁻¹), K (L mg⁻¹), n (adimensional).

6 CONCLUSÃO

A ativação física por CO₂, da fuligem de bagaço de cana-de-açúcar se mostrou uma alternativa para a obtenção de carvões ativados com aumento da área superficial específica e de volume de poros nos CAs obtidos. A alta área superficial, após a ativação física, favoreceu a adsorção de corantes têxteis de tamanhos e características diferentes. Os resultados de caracterização demonstraram a estabilidade dos CAs diante de altas temperaturas. Os CAs apresentam caráter amorfo com superfície básica contendo C=O de grupos quinona, lactona, carboxila e pironas. A porosidade dos CAs é refletida por micro e mesoporos, sendo assim possível a remoção de 99% da solução de azul de metileno que demonstra uma alta potencialidade de adsorção do carvão ativado a 900 °C por 1h. Os estudos de cinética de adsorção do corante azul de metileno apresentaram um comportamento de pseudossegunda ordem e as isotermas de adsorção seguiram o modelo de Langmuir. Por outro lado, os resultados de cinética de adsorção para o corante Remazol Black 5 apresentaram comportamento diferenciado, sendo que a adsorção pode ocorrer em um ou mais sítios disponíveis nos CAs. Por fim, a ativação da FBCA possibilitou a obtenção de carvões com área superficial de até 829 m² g⁻¹ que apresentaram grande capacidade adsorção dos corantes AM e RB5. Estes materiais possuem grande potencial para aplicação ambiental e industrial.

REFERÊNCIAS

AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. **Granular Activated Carbons From Agricultural By-Products** : Preparation , Properties , and Application in Cane Sugar Refining. Louisiana: LSU AgCenter Research & Extension, 2000.

AIKPOKPODION, P. E. et al. Studies on adsorption mechanism and kinetics of magnesium in selected cocoa growing soils in Nigeria. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 5, n. 6, p. 128–139, 2013.

AINANE, T. et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by raw and chemically modified seaweed *Bifurcaria bifurcata*. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 5, n. 4, p. 975–982, 2014.

AL-AOH, H. A. et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon fiber prepared from coconut husk: isotherm, kinetics and thermodynamics studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 1–13, 2013.

AL-DEGS, Y. et al. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927–935, 18 Nov. 2000.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of colloid and interface science**, v. 280, n. 2, p. 322–33, 15 Dec. 2004.

ANOOP KRISHNAN, K.; SREEJALEKSHMI, K. G.; BAIJU, R. S. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10239–10247, Nov. 2011.

APTA. Aspectos ambientais da cadeia do etanol de cana-de-açúcar. **Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios Pólo Centro Sul**, p. 1–12, 2008.

ARIVOLI, S.; HEMA, M.; BARATHIRAJA, C. Comparative study on metal ions adsorption on a low cost carbonaceous adsorbent kinetic equilibrium. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 1–10, 2008.

BAÇAOU, A. et al. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. **Carbon**, v. 39, p. 425–432, 2001.

BEHNAMFARD, A.; SALARIRAD, M. M. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 170, n. 1, p. 127–33, 15 Oct. 2009.

BELHACHEMI, M.; ADDOUN, F. Adsorption of congo red onto activated carbons having different surface properties: studies of kinetics and adsorption equilibrium. **Desalination and Water Treatment**, v. 37, n. 1-3, p. 122–129, Jan. 2012.

BENADJEMIA, M. et al. Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 6, p. 1203–1212, June 2011.

BRUM, S. S. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1048–52, 2008.

BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, n. 1-3, p. 259–267, June 2006.

CAGLAYAN, B. S.; AKSOYLU, A. E. CO₂ adsorption on chemically modified activated carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 252-253, p. 19–28, 15 May 2013.

CARDOSO, N. F. et al. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**, v. 269, n. 1-3, p. 92–103, Mar. 2011.

CARONI, A. L. P. F. **Estudos de adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana**. Natal, RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra, 2009.

CARVALHO, T. E. M. DE; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. DE C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358–363, 2010.

CHANDRA, T. C. et al. Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 127, n. 1-3, p. 121–129, Mar. 2007.

CHATTOPADHYAYA, G. et al. Preparation and characterization of chars and activated carbons from Saskatchewan lignite. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 11, p. 997–1006, Nov. 2006.

CHEN, X. et al. Mechanisms of surfactant adsorption on non-polar, air-oxidized and ozone-treated carbon surfaces. **Carbon**, v. 41, p. 1489–1500, 2003.

CONAB. A Geração Termoelétrica com a Queima do Bagaço de Cana-de-Açúcar no Brasil: Análise do Desempenho da Safra 2009-2010. **Companhia Nacional de abastecimento**, p. 160, Mar. 2011.

CONAB. Acompanhamento da safra brasileira - Cana-de-açúcar safra 2012/2013. **Companhia Nacional de Abastecimento**, p. 1–33, Aug. 2013.

CORAPCIOGLU, M. O.; HUANG, C. P. The surface acidity and characterization of some commercial activated carbons. **Carbon**, v. 25, n. 4, p. 569–578, Jan. 1987.

COSTA, C. R. DA et al. Desenvolvimento de Acessórios Têxteis a Partir de Bagaço da Cana-de-Açúcar. **V CIPED**, p. 1656–1662, 2009.

COSTA, R. C. C. et al. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, n. 1-2, p. 131–139, Sept. 2008.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M.; RODRIGUES, C. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-Carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764–770, 2011.

DENG, H. et al. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 326–334, Aug. 2011.

DONNAPERNA, L. et al. Comparison of adsorption of Remazol Black B and Acidol Red on microporous activated carbon felt. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 339, n. 1/2, p. 275–284, 2009.

DOS SANTOS, M. L. et al. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 507–511, 2011.

DRIEMEIER, C. et al. Characterization of sugarcane bagasse powders. **Powder Technology**, v. 214, n. 1, p. 111–116, Nov. 2011.

DURSUN, A. Y. et al. Kinetics of Remazol Black B adsorption onto carbon prepared from sugar beet pulp. **Environmental science and pollution research international**, v. 20, n. 4, p. 2472–83, Apr. 2013.

EL QADA, E. N.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, n. 1-3, p. 103–110, Nov. 2006.

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

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. **Journal of hazardous materials**, v. 175, n. 1-3, p. 1–11, 15 Mar. 2010b.

GARG, V. K. et al. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. **Dyes and Pigments**, v. 63, n. 3, p. 243–250, Dec. 2004.

GEORGE, P. A. O. et al. Residue from Sugarcane Juice Filtration (Filter Cake): Energy Use at the Sugar Factory. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 4, p. 407–413, 10 Oct. 2010.

GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. **Fuel**, v. 75, n. 5, p. 565–73, Apr. 1996.

GIACHINI, C. F.; FERRAZ, M. V. Plantio de cana-de-açúcar - revisão de literatura. **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, v. VII, n. 15, p. 5, 2009.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, June 1974.

GIRGIS, B. S.; KHALIL, L. B.; TAWFIK, T. A. M. Activated carbon from sugar cane bagasse by carbonization in the presence of inorganic acids. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 61, n. 1, p. 87–92, Sept. 1994.

GOMES, A. P. Production efficiency and analysis of financial and economic plants of cane sugar the state of São Paulo. **Revista Ambiente Contábil**, v. 4, n. 2, p. 74–92, 2012.

GONÇALVES, M. et al. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 5, p. 1386–1391, Oct. 2007.

GOTTIPATI, R.; MISHRA, S. Process optimization of adsorption of Cr(VI) on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 1, p. 99–107, 15 May 2010.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–8, 2000.

GUILARDUCI, V. V. DA S. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226–1232, 2006.

GUPTA, V. K.; RASTOGI, A.; NAYAK, A. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. **Journal of colloid and interface science**, v. 342, n. 1, p. 135–41, 1 Feb. 2010.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 8, p. 2313–42, June. 2009.

HO, Y.-S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 3, p. 681–9, 25 Aug. 2006.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 9, p. 1966–2005, Dec. 2007.

IQBAL, M. J.; ASHIQ, M. N. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. **Journal of hazardous materials**, v. 139, n. 1, p. 57–66, 2 Jan. 2007.

IUPAC. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.

JAGUARIBE, E. F. et al. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 01, p. 41–47, Mar. 2005.

KALDERIS, D. et al. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. **Bioresource technology**, v. 99, n. 15, p. 6809–16, Oct. 2008.

KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge . IV . Update and new approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, n. 2, p. 439–448, Sept. 2009.

KUMAR, K. V. Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 3, p. 1538–44, 11 Oct. 2006.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and non-linear regression methods. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 3, p. 721–6, 25 Aug. 2006.

LEAL, C. L. D.; CASTRO, P. F. E. Applying sugar cane pulp ashes as filler to asphalt concrete. **Vértices**, v. 9, n. 1/3, p. 9–20, 2007.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH An insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, v. 41, n. 2, p. 267–275, 2003.

LIMA, E. C. et al. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution. Kinetics and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 3, p. 536–550, 15 July. 2008.

LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 249–75, 2007.

LIU, Y.; LIU, Y. J. **Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics** Separation and Purification Technology, 15 July. 2008.

MANOCHA, S. M. Porous carbons. **Sādhanā**, v. 28, n. April, p. 335–348, 2003.

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. [s.l.] Elsevier Science & Technology Books, 2006. v. 94

MCLAUGHLAN, R. G.; AL-MASHAQBEH, O. Simple models for the release kinetics of dissolved organic carbon from woody filtration media. **Bioresource technology**, v. 100, n. 9, p. 2588–93, May 2009.

MOHAMMAD-KHAH, A.; ANSARI, R. Activated Charcoal : Preparation , characterization and Applications : A review article. **International Journal of ChemTech Research**, v. 1, n. 4, p. 859–64, 2009.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 2, p. 762–811, 21 Sept. 2006.

MONK, P. **Physical Chemistry Understanding our chemical world**. Chichester, England: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

MURANAKA, T. et al. Regeneration of Activated Carbon by (Photo)-Fenton Oxidation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 989–995, 2010.

NABAIS, J. V. et al. Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: the coffee endocarp. **Bioresource technology**, v. 99, n. 15, p. 7224–31, Oct. 2008.

NEGRÃO, L. C. .; URBAN, M. L. . Álcool como “Commodity” internacional. **Economia e Energia**, n. 47, p. 8–18, 2005.

NEUMANN, M. G. et al. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 818–824, 2000.

NG, C. et al. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system. **Bioresource technology**, v. 85, n. 2, p. 131–5, Nov. 2002.

NIETO-DELGADO, C.; TERRONES, M.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Development of highly microporous activated carbon from the alcoholic beverage industry organic by-products. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 103–112, Jan. 2011.

NOR, N. M. et al. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 658–666, Dec. 2013.

OLIVEIRA, L. C. A et al. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl_3 and ZnCl_2 as activating agents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1-3, p. 87–94, 15 June. 2009.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, p. 338–344, 2013.

PANDEY, A. et al. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 1, p. 69–80, Aug. 2000.

PEREIRA, E. et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: Utilização de FeCl_3 como agente ativante. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1296–1300, 2008.

PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L.; SARAIVA, A. C. F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). **Acta Amazonica**, v. 42, n. 4, p. 541–548, 2012.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 544–547, 2005.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716-724, 9 May 2009.

QURESHI, K. et al. Physical and Chemical Analysis of Activated Carbon Prepared from Sugarcane Bagasse and Use for Sugar Decolorisation. **International Journal of Chemical and Biological Engineering**, v. 1, n. 3, p. 144–148, 2008.

RAMOS, P. H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (pva) do café. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1139–1143, 2009.

REINOSO, F. R.; MARSH, H. Applicability of Activated Carbon. In: **Activated Carbons**. 1. ed. London: [s.n.]. p. 142–242.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; GONZALEZ, M. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. **Carbon**, v. 33, n. 1, p. 15–23, 1995.

SADEZKY, A. et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. **Carbon**, v. 43, n. 8, p. 1731–42, July. 2005.

SALVADOR, F.; JIMÉNEZ, C. S. A new method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under subcritical conditions. **Carbon**, v. 34, n. 4, p. 511–516, Jan. 1996.

SANTANA, M. DE F. S. DE et al. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 14, n. 3, p. 261–273, 2012.

SANTHY, K.; SELVAPATHY, P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. **Bioresource technology**, v. 97, n. 11, p. 1329–36, July 2006.

SANTOS, V. C. G. et al. Copper Ions Adsorption from Aqueous Medium Using the Biosorbent Sugarcane Bagasse In Natura and Chemically Modified. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 216, n. 1-4, p. 351–359, 25 July 2010.

SCHETTINO JR., M. A. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1663–1668, 2007.

SHAFEEYAN, M. S. et al. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 2, p. 143–151, Nov. 2010.

SHAWABKEH, R.; TUTUNJI, M. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. **Applied Clay Science**, v. 24, p. 111–120, 2003.

SHIN, S. et al. A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR. **Carbon**, v. 35, n. 12, p. 1739–1743, Jan. 1997.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of hazardous materials**, v. 134, n. 1-3, p. 257–67, 30 June 2006.

STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1-2, p. 79–85, July. 2005.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - a review. **Bioresource technology**, v. 99, n. 14, p. 6017–27, Sept. 2008.

SZWARC, A. Sugarcane ethanol: sustainable feedstock for bioplastics. **UNICA's emissions and technology consultant**, p. 3, 2011.

TEIXEIRA, S. R. et al. Sugarcane bagasse ash as a potential quartz replacement in red ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 6, p. 1883–1887, June 2008.

TENG, H.; LIN, H.-C. Activated carbon production from low ash subbituminous coal with CO₂ activation. **AIChE Journal**, v. 44, n. 5, p. 1170–1177, May 1998.

TERZYK, A. P. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro - Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 177, n. 1, p. 23–45, Feb. 2001.

TOLEDO, L. C. et al. Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. **Chemosphere**, v. 50, n. 8, p. 1049–1054, Mar. 2003.

TSAI, W. T. et al. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation. **Chemosphere**, v. 45, n. 1, p. 51–58, Oct. 2001.

UNICA. **Sugar Cane's Energy Twelve studies on Brazilian sugar cane agribusiness and its sustainability**. São Paulo: UNICA - União da Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo, 2007.

UNICA. Moagem de cana-de-açúcar no centro-sul atinge 41,47 milhões de toneladas na primeira quinzena de junho. **UNICA**, p. 1–2, 25 June 2014.

VALDERRAMA, C. et al. Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: intraparticle diffusion coefficients. **Journal of hazardous materials**, v. 157, n. 2-3, p. 386–96, 15 Sept. 2008.

VALIX, M.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. **Chemosphere**, v. 56, n. 5, p. 493–501, Aug. 2004.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 72, p. 289–302, 1998.

VASCONCELOS, Y. Cinzas de valor. **Pesquisa FAPESP**, v. 174, p. 70–73, 2010.

VIEIRA, R. DA S. et al. Influência da temperatura no rendimento dos produtos da carbonização de *Eucalyptus microcorys*. **CERNE**, v. 19, n. 1, p. 59–64, Mar. 2013.

WANG, S. et al. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. **Journal of colloid and interface science**, v. 284, n. 2, p. 440–6, 15 Apr. 2005.

WU, F.-C. et al. A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 21–27, 1 Aug. 2010.

WU, F.-C.; TSENG, R.-L.; JUANG, R.-S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 366–373, 1 Aug. 2009.

YANG, R. T. Activated carbon. In: **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2003. p. 79–130.

YENISOY-KARAKAŞ, S. et al. Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics. **Carbon**, v. 42, n. 3, p. 477–84, Jan. 2004.

YI, J.-Z.; ZHANG, L.-M. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption onto sodium humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels. **Bioresource technology**, v. 99, n. 7, p. 2182–6, May 2008.

YORGUN, S.; VURAL, N.; DEMIRAL, H. Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by $ZnCl_2$ activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 122, n. 1-3, p. 189–194, June 2009.