



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

THIELLE NAYARA VIEIRA DE SOUZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS DE  
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS VISANDO À ADSORÇÃO DE CORANTES BÁSICOS.

**Belém -Pará**  
**2017**

THIELLE NAYARA VIEIRA DE SOUZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS DE  
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS VISANDO À ADSORÇÃO DE CORANTES BÁSICOS.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química da Universidade Federal do  
Pará, como parte dos requisitos necessários para  
obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Davi do Socorro Barros Brasil  
Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

**Belém -Pará**  
**2017**

THIELLE NAYARA VIEIRA DE SOUZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS DE  
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS VISANDO À ADSORÇÃO DE CORANTES BÁSICOS.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química da Universidade Federal do  
Pará, como parte dos requisitos necessários para  
obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

DATA DA AVALIAÇÃO: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

CONCEITO: \_\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil  
(FEQ/PPGEQ/UFPA – Orientador)

---

Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza  
(FEQ/PPGEQ/UFPA – Membro)

---

Prof. Dr. Lênio Guerreiro de Faria  
(FEQ/PPGEQ/UFPA – Membro)

*"Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Se estamos possuídos por uma inabalável determinação conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgu"*  
„

(Dalai Lama)

Em memória ao meu Avô Lazaro Bispo de Sousa  
e Tio Raimundo Nonato Vieira de Sousa, que  
sempre me incentivaram incondicionalmente a  
lutar pelos meus objetivos de forma digna e  
honrosa.

## AGRADECIMENTOS

Dirijo meus sinceros agradecimentos...

Primeiramente a Deus por tudo o que acontece na minha vida.

Ao meu Marido Diogo Batista da Silva Ferreira pelo companheirismo incondicional, pela paciência nos momentos difíceis, força nos momentos de fraqueza e incentivo nos momentos de desistência.

À minha Mãe Tereza de Nazaré Vieira de Souza, que sempre me apoiou e lutou pelos meus estudos. Dedico a ela toda e qualquer vitória em minha vida.

À Tia Jucilene Sousa (pelos jalecos), Tia Socorro Sousa, Tia Jacirema Sousa, a afilhada Alice Souza e aos primos Luan Souza e Luanny Souza por incentivar meus estudos.

Aos meus sogros Sr. Osmar Ferreira e Sra. Sandra de Nazaré Ferreira e a Vó Nazaré Silva pela confiança e incentivo.

Ao Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil, pela orientação, ensinamentos, apoio e confiança na realização desse trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Samira Maria Leão de Carvalho pelos ensinamentos, generosidade, amizade, que foram valiosos para a minha formação, pela assistência, dedicação e pelas atitudes e qualidades que ficam de exemplo e inspiração.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira do Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos, Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, pela infraestrutura disponibilizada para a realização de análises, suas valiosas recomendações para a melhoria do trabalho e todo o apoio e suporte durante o período do intercâmbio.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva do Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos, Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, pelo apoio e valiosas contribuições para a melhoria do trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Processos Ambientais da UFPA onde tive aprendizados em termos de procedimentos de práticas de pesquisa, bem como do funcionamento e da estrutura da universidade.

Aos discentes da UNICAMP, pelo auxílio e troca de experiências durante o intercâmbio, que foi realizado na FEQ/UNICAMP.

Sem estas pessoas este trabalho não teria sido concluído. Sou grata a todas elas, que, muitas vezes, se excederam às suas obrigações normais.

## RESUMO

O carvão ativado é um material adsorvente utilizado no tratamento de efluentes líquidos e gasosos, purificação, descoloração, entre outros. Esses adsorventes podem ser produzidos a partir de diferentes materiais carbonáceos, como resíduos agrícolas e florestais. Neste estudo foi investigada as influências das propriedades texturais e química dos adsorventes e características químicas das estruturas dos corantes obtidas por modelagem molecular. Foi estudada a remoção de quatro corantes têxteis básicos por seis amostras de carvões ativados. Os corantes têxteis utilizados foram azul básico 26 (azul vitória), amarelo básico 2 (auramina), vermelho básico 1 (rodamina 6G) e verde básico 1 (verde brilhante). Os carvões ativados (CAs) foram produzidos de caroços de açaí (*Euterpe oleracea*) e cascas da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.), nomeados como RCA e RCCB. Os CAs foram produzidos por três processos: carbonização e ativação térmica, carbonização a 400 °C/3 h e ativação a 800°C/1 h, amostras (CAT\_RCA e CAT\_RCCB); oxidação com HNO<sub>3</sub> 6 M, amostras (CAHNO<sub>3</sub>\_RCA e CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB) e ativação química usando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 450°C/2 h, amostras (CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB). Assim, foram obtidas seis amostras de carvões ativados. As propriedades físico-químicas e texturais dos CAs foram determinadas de acordo com metodologias padronizadas, como teor de umidade e cinzas, DRX, ATG e ATD, FTIR, grupos funcionais de superfície (ácidos e básicos) por titulação de Boehm, pH<sub>PCZ</sub>, MEV, S<sub>BET</sub>, picnometria gasosa e porosimetria por intrusão de mercúrio. As reatividades das estruturas moleculares dos corantes básicos foram investigadas utilizando os descritores HOMO, LUMO, energia gap, potencial químico eletrônico, dureza química global e índice de eletrofilicidade global calculados pelo método DFT, funcional B3LYP e a base 6-31G\*. As amostras apresentaram baixos teores de cinza e umidade o que os torna precursores adequados para a produção de adsorventes. Os difratogramas de raios X dos CAs mostram que todas amostras apresentaram estruturas não cristalinas. As curvas de TGA e DTA mostraram picos endotérmicos correspondentes a eliminação de água e eliminação de substâncias voláteis. A partir dos espectrogramas de FTIR, resultados da titulação de *Boehm*, os grupos ácidos e básicos (carboxílicos, fenólicos, lactonas e pironas) presentes na superfície dos CAs foram identificados e quantificados. As características ácidas e básicas dos adsorventes foi ratificada pelo pH<sub>PCZ</sub>. De acordo com o MEV os CAs apresentaram textura áspera e um grande número de poros de diferentes tamanhos e formas. As amostras CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB apresentaram os maiores valores de área específica sendo 990,811 m<sup>2</sup>/g e 1651,311 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, e volume de microporos 71, 69% e 91,31%, respectivamente. Considerando os resultados dos estudos de descritores quânticos moleculares dos corantes sintéticos investigados, as moléculas de VDB1 e AZB26 são elétrófilos fortes de baixa dureza, sendo mais reativos do que os corantes AMB2 e VMB1. Resultados dos experimentos de adsorção mostraram que os CAs produzidos apresentaram dois tipos de adsorção, interação eletrostática e ligação π-π. Os CAs produzidos por ativação química foram os mais eficientes para a remoção de todos os corantes testados, os percentuais de remoção atingiram um valor máximo de 99%. O CA do precursor casca de castanhas do Brasil apresentaram características texturais, área superficial específica e estrutura de poros superiores aos valores obtidos a partir do precursor caroços de açaí.

Palavras-chave: Adsorção, Carvão ativado, Resíduo, Descritores moleculares, Corante básico.

## ABSTRACT

In this work, adsorption of four basic textile dyes by six activated carbons was studied. The influence of the adsorbents textural and surface chemical properties, as well as chemical structure characteristics of the dyes obtained by molecular modeling was investigated. The textile dyes, basic blue 26 (Victoria blue), basic yellow 2 (auramine), basic red 1 (rhodamine 6G) and basic green 1 (Brilliant Green) were used. Activated carbons (ACs) were produced from açai stones (*Euterpe oleracea*) and chestnut shell of Brazil (*Bertholletia excelsa* HBK), nominated as ASR and CSBR. The ACs were produced by three processes: thermal activation and carbonization – carbonization at 400 °C/3 h and activation at 800 °C/1 h, samples (ACT\_ASR and ACT\_CSBR); surface treatment using 6 M HNO<sub>3</sub>, samples (ACHNO<sub>3</sub>\_ASR and CAHNO<sub>3</sub>\_CSBR) and chemical activation using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at 450 °C/2 h, samples (ACH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_ASR and ACH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_CSBR). Thus, six samples of ACs were obtained. The physico-chemical and textural characteristics of the activated carbon samples were determined according to standardized methodologies, such as XRD, TGA and TDA, FTIR, surface functional groups (acids and basic) by Boehm titration, pH, pH<sub>PZC</sub>, SEM, SBET, gas pycnometry and *mercury intrusion porosimetry*. The molecular structures of basic dyes were studied using the quantum mechanical semi-empirical method to calculate selected molecular properties (descriptors) to be correlated to the adsorption results. Five descriptors reflecting the main characteristics of the dye molecules were employed in this study. Three quantum chemical descriptors, energies of the highest occupied molecular orbital ( $E_{HOMO}$ ) and the lowest unoccupied molecular orbital ( $E_{LUMO}$ ), were computed by PM3 Hamiltonian. Descriptors, chemical hardness ( $\eta$ ) and molecular weight ( $M_w$ ), were also considered. X ray diffractograms show that ACs samples are amorphous. The DTA curves exhibit endothermic peaks between 98 - 100 °C e 600 - 650 °C which characterize the physical phenomenon of water elimination and chemical phenomena related to the decomposition of the carbon structures, respectively. From FTIR spectrogram and Boehm titration results, acid and basic groups (carboxylic, phenolic, lactone and pyrone) presents on the ACs surfaces were identified and quantified. The samples obtained by chemical activation present a pore size distribution of 98% (meso and micropores); the other samples reached a maximum value of 17% (meso and micropores). Adsorption experiment results show that the ACs produced by chemical activation were the most efficient for the removal of all dyes tested, removal percentages reached a maximum value of 99%. The performance these ACs was attributed to their textural and chemical properties. The production processes were more significant for the improvement of the ACs textural and chemical characteristics, and consequently its adsorptive capacity, than the precursors studied. Molecular modeling studies are in progress and for this reason, at the present time, the conclusions about this subject have not yet been obtained.

Keywords: Adsorption, Activated carbon, Residue, Molecular descriptors, Basic dye.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fluxograma 3.1 – Etapas de preparação do carvão ativado.....	26
Ilustração 3.1 - Estruturas carbonáceas propostas por Bourke et al. (2007).....	27
Ilustração 3.2 - Principais grupos superficiais de oxigênio presentes na superfície dos carvões ativados.....	31
Ilustração 3.3 – Corante com a carga positiva não-localizada.....	36
Ilustração 3.4 – Corante com a carga positiva localizada.....	37
Gráfico 5.1 – Difratoogramas das amostras de CA.....	55
Gráfico 5.2 – Análise Termogravimétrica das amostras de CA.....	56
Gráfico 5.3 – Espectro FTIR das amostras de CA.....	58
Gráfico 5.4 - pH <sub>PCZ</sub> das amostras de CA.....	60
Imagem 5.1 – Micrografias das amostras de CA.....	61
Gráfico 5.5 - Isotermas de adsorção de nitrogênio dos CA.....	63
Estrutura molecular 5.1 – Estrutura bidimensional do corante AMB2.....	67
Estrutura molecular 5.2 – Estrutura bidimensional do corante VMB1.....	67
Estrutura molecular 5.3 – Estrutura bidimensional do corante AZB26.....	67
Estrutura molecular 5.4 – Estrutura bidimensional do corante VDB1.....	67
Estrutura molecular 5.5 - Estrutura tridimensional do corante AMB2.....	68
Estrutura molecular 5.6 - Estrutura tridimensional do corante VMB1.....	68
Estrutura molecular 5.7 - Estrutura tridimensional do corante AZB26.....	68
Estrutura molecular 5.8 - Estrutura tridimensional do corante VDB1.....	68
Estrutura molecular 5.9 – Orbitais HOMO e LUMO a estrutura do corante AZB26.....	69
Estrutura molecular 5.10 – Orbitais HOMO e LUMO da estrutura do corante VDB1.....	69
Estrutura molecular 5.10 – Orbitais HOMO e LUMO da estrutura do corante AMB2.....	69
Estrutura molecular 5.10 – Orbitais HOMO e LUMO da estrutura do corante VMB1.....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Comparação entre o processo de adsorção física e química.....	19
Tabela 3.2 – Pesquisadores que utilizaram adsorventes alternativos.....	22
Tabela 3.3 – Classificação dos poros.....	29
Tabela 3.4 – Classificação dos corantes conforme a fixação da fibra.....	34
Tabela 3.5 – Descrição dos grupos cromóforos.....	35
Tabela 3.6 – Corantes Básicos e suas classes químicas.....	37
Tabela 3.7 – Propriedades e Estrutura Molecular do AZB26.....	38
Tabela 3.8 - Propriedades e a estrutura molecular do VDB1.....	39
Tabela 3.9 - Propriedades e a estrutura molecular do AMB2.....	39
Tabela 3.10 - Propriedades e a estrutura molecular do VMB1.....	40
Tabela 4.1 – Tipos de carvões ativados e suas denominações.....	45
Tabela 4.2 – Corante estudados e suas estruturas químicas.....	47
Tabela 5.1 – Teor de umidade e cinzas das amostras de carvões ativados.....	54
Tabela 5.2 – Difratoograma de raios X disponíveis na literatura para CA.....	55
Tabela 5.3 – Grupos funcionais das amostras de CA.....	59
Tabela 5.4 – Valores de $pH_{PCZ}$ das amostras de CA.....	60
Tabela 5.5 - Valores da área superficial das amostras de CA.....	62
Tabela 5.6 - Resultados de densidade real e porosidade dos carvões ativados.....	65
Tabela 5.7 – Valores de descritores moleculares dos corantes.....	68
Tabela 5.8 – Valores de remoção de corantes básicos após adsorção.....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA	Carvão Ativado
RCA	Caroço de Açaí
RCCB	Casca de Castanha do Pará
POA	Processo oxidativo avançado
CAG	Carvão Ativado Granular
CAC	Carvão Ativado Comercial
CAP	Carvão Ativado em Pó
CAF	Carvão Ativado em Fibras
CAPF	Carvão Ativado em Panos de Fibras
CANT	Carvão Ativado em Nanotubos de Carbono
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LEPA	Laboratório de Processos Ambientais (UNICAMP)
LPA	Laboratório de Processos Ambientais
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
AZB26	Corante Azul Básico 26
AMB2	Corante Amarelo Básico 2
VMB1	Corante Vermelho Básico 1
VDB1	Corante Verde Básico 1
CAT_RCA	Carvão Ativado Térmico de caroço de Açaí
CAT_RCCB	Carvão Ativado Térmico de casca de Castanha
CAHNO <sub>3</sub> _RCA	Carvão Ativado de caroço de Açaí oxidado com HNO <sub>3</sub>
CAHNO <sub>3</sub> _RCCB	Carvão Ativado de caroço de casca de Castanha oxidado com HNO <sub>3</sub>
CAH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> _RCA	Carvão Ativado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> de caroço de Açaí
CAH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> _RCCB	Carvão Ativado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> de casca de castanha
pH <sub>PCZ</sub>	Ponto de carga zero
BET	Área Superficial Específica
DRX	Difração de Raio-X
FTIR	Fourier Transform Infrared
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ATG	Análise Termogravimétrica
ATD	Análise Termodiferencial
HOMO	Orbital molecular de mais alta energia ocupado
LUMO	Orbital molecular de mais baixa energia não ocupado

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
2. OBJETIVOS .....	17
2.1 OBJETIVO GERAL .....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 ADSORÇÃO .....	18
3.1.2 Sistemas operacionais .....	20
3.1.2.1 Processo Contínuo.....	20
3.1.2.2 Processo Batelada.....	21
3.1.3 Adsorção de Corantes Sintéticos.....	21
3.2 CARVÃO ATIVADO.....	22
3.2.1 Produção do Carvão Ativado .....	23
3.2.1.1 Materiais Precursores .....	23
3.2.2 Processo de Produção do Carvão Ativado .....	25
3.2.2.1 Carbonização.....	25
3.2.2.2 Ativação .....	26
3.2.3 Estrutura Molecular do Carvão Ativado .....	27
3.2.4 Área Superficial Específica.....	28
3.2.5 Porosidade .....	28
3.2.6 Grupos Funcionais de Superfície de Carvão Ativado .....	30
3.2.7 Ponto de Carga Zero ( $pH_{PCZ}$ ) .....	31
3.3 CORANTES TÊXTEIS.....	32
3.3.1 Indústria Têxtil Brasileira.....	32
3.3.2 Aspectos e Impactos ambientais .....	32
3.3.3 Classificação dos Corantes.....	33
3.3.4 Corantes Básicos ou Catiônicos .....	35
3.3.4.1 Corante Azul Básico 26 (Azul Vitória B) .....	37
3.3.4.2 Verde Básico 1 (Verde Brillhante).....	38
3.3.4.3 Amarelo Básico 2 (Auramina) .....	39
3.3.4.4 Vermelho Básico 1 (Rodamina 6 G) .....	39
3.4 MODELAGEM MOLECULAR .....	40
3.4.1 Métodos de cálculo da Modelagem Molecular .....	41
3.4.1.1 Mecânica Molecular .....	41
3.4.2 Descritores Moleculares .....	42

3.4.3 Softwares Utilizados .....	42
3.4.3.1 MarvinSketch .....	42
3.4.3.2 Avogadro Project.....	43
3.4.3.3 Gaussian .....	43
3.4.3.4 HyperChem .....	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	44
4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	44
4.1.1 Coleta dos Resíduos de Biomassa do Caroço de Açaí e Casca de Castanha .....	44
4.1.2 Limpeza, Secagem e Acondicionamento das Matérias-Primas.....	44
4.2 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO.....	44
4.2.1 Carvão Ativado Produzido por Carbonização e Ativação Térmica .....	44
4.2.2 Carvão Ativado Produzido por Oxidação usando $\text{HNO}_3$ .....	45
4.2.3 Carvão Ativado Produzido por Carbonização e Ativação Química com $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	45
4.3 CORANTES SINTÉTICOS.....	45
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	46
4.4.2 Determinação do teor de cinzas.....	47
4.4.3 Propriedades Físico-Químicas dos Carvões Ativados.....	47
4.4.3.1 Difração de raios X .....	47
4.4.3.2 Análises Térmicas: ATG/ATD.....	48
4.4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	48
4.4.3.4 Determinação de Grupos Funcionais de Superfície .....	48
4.4.3.4.1 Determinação de Grupos Básicos (GB) .....	48
4.4.3.4.2 Determinação de Grupos Ácidos (GA) .....	49
4.4.3.5 Determinação do pH de Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ).....	50
4.4.4 Propriedades Texturais dos Carvões Ativados .....	50
4.4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	50
4.4.4.2 Área Superficial Específica ( $S_{\text{BET}}$ ) .....	50
4.4.4.3 Picnometria a Gás Hélio.....	50
4.4.4.4 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio .....	50
4.5 MODELAGEM MOLECULAR .....	51
4.5.1 Otimização e Cálculos de Propriedades das Moléculas dos Corantes Sintéticos Básicos .....	51
4.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	52
5.1.1 Determinação do teor de umidade e teor de cinzas .....	52

5.1.2 Propriedades Físico-Químicas dos Carvões Ativados.....	53
5.1.2.1 Difração de raios X .....	53
5.1.3.2 Análises Térmicas: ATG/ATD.....	54
5.1.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	56
5.1.3.4 Determinação de Grupos Funcionais de Superfície .....	57
5.1.3.5 Determinação do pH de Ponto de Carga Zero (pH <sub>PCZ</sub> ).....	58
5.1.4 Propriedades Texturais dos Carvões Ativados .....	59
5.1.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	59
5.1.4.2 Área Superficial Específica (S <sub>BET</sub> ) e Isotermas de adsorção de nitrogênio. ....	61
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g).....	61
5.1.4.3 Picnometria a Gás Hélio e Porosimetria por Intrusão de Mercúrio.....	62
5.2 MODELAGEM MOLECULAR .....	64
5.2.1. Otimização e Cálculos de propriedades das moléculas dos corantes sintéticos básicos .....	64
5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	67
6 CONCLUSÃO .....	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71

## 1. INTRODUÇÃO

A necessidade de coloração nos ambientes sociais é tão intensa que parece impossível imaginar a indústria têxtil, alimentícia e de cosméticos sem corantes. Mais de 700 mil toneladas de 10 mil tipos de corantes e pigmentos são produzidas anualmente no mundo, sendo o Brasil responsável por 2,6% dessa demanda (CHEQUER et al., 2013).

No país cerca de 20% dos corantes utilizados na indústria têxtil são lançados nos recursos hídricos, como parte da composição de efluentes líquidos que, geralmente não são tratados de forma adequada antes do lançamento. Esses compostos podem causar, impactos significativos ao meio aquático e à saúde da população (NOORIMOTLAGH et al., 2015).

Os corantes têxteis, presentes em águas residuais são considerados substâncias de difícil remoção, as abordagens para remover a cor dos efluentes líquidos são baseadas em processos de oxidação, processos físico-químicos e biológicos. Alguns desses processos incluem coagulação-floculação (SAITOH et al., 2014), filtração (KAJEKAR et al., 2015), adsorção (WEBER et al., 2014), processos oxidativos avançados (COLLAZO et al., 2012), troca iônica (WU et al., 2008), tratamento biológico (RODRIGUES et al., 2014) e separação magnética (PANKAJ; JOY, 2009). Entre estes, a adsorção é considerada uma alternativa versátil e eficiente para a remoção de poluentes orgânicos de águas residuais, devido à sua simplicidade, facilidade de operação, vantagem para meios fluídos e capacidade de regeneração.

Neste contexto, o carvão ativado (CA) é um adsorvente utilizado de forma eficaz na remoção de poluentes do meio aquoso. A extensa aplicação de CA está relacionada ao seu baixo custo, no que diz respeito a outros adsorventes, ampla disponibilidade e elevado desempenho no processo de adsorção (AHMEDNA, 1997). O CA tem flexibilidade na produção, pois suas propriedades químicas e texturais podem sofrer modificações por processos físicos e químicos, abrindo assim, a possibilidade da produção de materiais com diversas características adaptáveis (BEDIN et al., 2015).

Os carvões ativados produzidos por Wu et al. (2015) foram CA com características ácidas devido a utilização do ácido clorídrico (HCl). Os pesquisadores Bedin et al. (2015) e Foo et al. (2012) produziram CAs com características básicas empregando hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH).

Resíduos de petróleo, carvão natural e madeiras foram por um longo período de tempo os principais precursores para a produção de carvão ativado (ZHANG, et al., 2010). Contudo, são inúmeros os estudos que têm como objetivo obter carvões ativados que sejam efetivos em

diferentes processos de adsorção e que possam ser produzidos a partir de materiais de baixo custo ou materiais residuais abundantes em diferentes lugares do mundo (DEMIRAL; GUNGOR et al., 2016).

Na região Amazônica existem diversos precursores para a produção de CA, tais como: casca de coco, casca de pupunha, caroço de açaí, caroço de cupuaçu, casca da castanha do Brasil, caroço de dendê, semente de mamão, entre outros (WERLANG et al., 2013). Devido a sua alta disponibilidade e baixo valor agregado o caroço do açaí (RCA) e a casca da castanha do Pará (RCCB) são alternativas viáveis para a produção de CA. A palmeira *Euterpe oleracea*, conhecida como açazeiro, é uma palmeira de grande importância econômica, social e cultural para a região norte do Brasil, o estado do Pará é o maior produtor nacional, com um milhão de toneladas de frutos de açaí produzidos em 2016, em uma área de 143 mil hectares plantados. Segundo as informações da Secretaria Estadual de Desenvolvimento Agropecuário e da Pesca (Sedap), a comercialização da polpa dos frutos do açazeiro produz uma grande quantidade de resíduos sólidos orgânicos. A disposição final, da maior parte desses resíduos ocorre em locais inapropriados e nos aterros municipais (DANTAS, 2016).

A castanha do Brasil é a semente do fruto da castanheira, cujo nome científico é *Bertholletia excelsa* H.B.K. (COSTA et al., 2009). O Pará é considerado o terceiro maior estado produtor de Castanha do Brasil, com uma produção de aproximadamente 14,6 mil toneladas por ano de sementes. Estima-se que para cada 1,0 kg de sementes limpas de castanha do Brasil, são gerados aproximadamente 1,4 kg de resíduos sólidos orgânicos (DIAS et al., 2012). Pelo exposto, a proposta de produzir carvões ativados utilizando como precursores caroços de açaí e cascas da castanha do Brasil poderá vir a ser um destino ecologicamente viável para esses resíduos.

As características químicas de corantes sintéticos tais como reatividade, solubilidade, acidez, basicidade e propriedades termodinâmicas podem ser inferidas por modelagem molecular. O estudo da modelagem molecular permite a compreensão das estruturas e do movimento das moléculas (CARVALHO, 2003). Os resultados da modelagem molecular são obtidos por meio de cálculos que utilizam métodos, como: conformação de equilíbrio, distribuição de conformação e perfil de energia de distribuição, que estão baseados em teorias da mecânica molecular, método de *Hartree-Fock* e densidade funcional (SANT'ANNA, 2009). A escolha do método de cálculo depende das informações disponíveis sobre as moléculas, como estrutura molecular, energia, massa atômica e fórmula molecular; depende das particularidades do sistema a ser analisado (meio fluido, sólido, aquoso, entre outros) e



também do tipo de *hardware* disponível para efetuar os cálculos (YOUNG, 2001). A modelagem molecular tem sido empregada para obter informações sobre as propriedades estruturais das moléculas de adsorbato e compreensão dos fenômenos de adsorção (LIU; MONSON, 2005).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de materiais naturais para a produção de carvões ativados a partir de diferentes precursores e processos de ativação para aplicação na remoção de corantes têxteis básicos caracterizados por modelagem molecular.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir carvões ativados (CAs) dos precursores caroço de açaí (RCA) e casca de castanha do Pará (RCCB) por três processos: ativação física, oxidação usando  $\text{HNO}_3$  e ativação química com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
- Determinar as propriedades físico-químicas dos carvões ativados;
- Determinar as propriedades texturais dos carvões ativados;
- Caracterizar as estruturas químicas de quatro corantes sintéticos básicos empregando a técnica de modelagem molecular;
- Investigar a remoção dos corantes sintéticos básicos: azul básico 26; verde básico 1, amarelo básico 2 e vermelho básico 1 por carvões ativados.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ADSORÇÃO

O estudo da adsorção inicialmente foi realizado por volta do século XVIII. As primeiras observações quantitativas sobre o fenômeno da adsorção foram realizadas por Scheele em 1773 e Fontana em 1777, que relataram alguns experimentos a partir da captação de gases utilizando carvão e argilas (DABROWSKI, 2001). A adsorção tem sido objeto de interesse dos cientistas apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental, como uma ferramenta útil em vários setores (NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção é uma operação de transferência de massa, no qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (GOMIDE, 1980). Uma vez que os componentes são adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, os adsorventes são geralmente sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

No processo de adsorção o constituinte de uma das fases que pode estar no estado líquido ou gasoso, é transferido superficialmente para a fase sólida, onde denomina-se de adsorvatos as substâncias que se unem à superfície da fase, enquanto que a fase sólida receptora destas substâncias é denominada de adsorvente. O processo no sentido inverso, no qual ocorre remoção das moléculas a partir da superfície, é denominado dessorção (MASEL, 1996).

O processo de adsorção é uma alternativa atraente e eficaz no tratamento para remoção de compostos orgânicos presentes nos efluentes industriais (HASSANI et al., 2015). Os adsorventes empregados têm como características de fundamental importância para o processo de adsorção a área superficial, a distribuição dos tamanhos e tipos de poros e grupos funcionais de superfície (McCABE et al., 2001). O processo de adsorção requer que as moléculas do adsorvato, da fase fluida, se concentrem espontaneamente na superfície do sólido. Este fato é consequência de um desbalanceamento de forças na superfície do sólido, que cria um campo de força que atrai as moléculas do adsorbato e as mantém em contato por um determinado tempo com o sólido. O tempo de contato está diretamente relacionado com a energia que a molécula está sendo retida, ou seja, a energia de adsorção determina a força com a qual uma molécula é adsorvida em relação a outras (RUTHVEN, 1984).

### 3.1.1 Tipos de Adsorção

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção. No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (GOMIDE, 1980). A Tabela 3.1 mostra a comparação entre os processos de adsorção física e química.

Tabela 3.1 – Comparação entre o processo de adsorção física e química.

<b>Fisissorção</b>	<b>Quimissorção</b>
Forças de Van der Waals	Forças comparáveis a ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol	Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol
A espécie adsorvida conserva sua natureza	A espécie adsorvida sofre uma transformação e origina-se uma espécie diferente
A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que o adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente
Especificidade baixa	Especificidade elevada
Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato	Adsorção pode acontecer a temperaturas elevadas
Energia de ativação baixa	Energia de ativação elevada
Adsorção pode acontecer em multicamadas	Adsorção somente em monocamadas

Fonte: Masel (1996).

A adsorção física ocorre por uma diferença de energia ou força de atração denominadas de forças de Van der Waals e as forças devido às interações eletrostáticas de polarização, que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. Este tipo de adsorção é um processo reversível, exotérmico, rápido e geralmente limitado pelos fenômenos de difusão (SCHNEIDER, 2008). A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. A fisissorção corresponde a interações intermoleculares entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas (GOMIDE, 1980).

Na adsorção química há a transferência ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, formando uma ligação química entre ambos. A energia de adsorção está compreendida entre 50 e 200 kJ mol<sup>-1</sup>, tornando o processo irreversível e lento. Os compostos adsorvidos quimicamente só conseguem ser dessorvidos com uma grande quantidade de energia provida de aquecimento em altas temperaturas (SOMANSUNDARAN, 2006). A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo (NASCIMENTO et al., 2014).

### **3.1.2 Sistemas operacionais**

Existem várias maneiras de ocorrer o processo de adsorção, no que se refere ao modo operacional ou configuração do sistema operacional. Os sistemas operacionais mais utilizados são do tipo batelada ou leito fixo.

#### **3.1.2.1 Processo Contínuo**

A adsorção em leito fixo é um processo em estado não estacionário, ou seja, um processo contínuo. A configuração do tipo coluna em leito fixo, segundo Rodrigues (2002), é a mais utilizada tanto para correntes líquidas quanto para gasosas. A unidade operacional consiste em uma coluna de leito fixo recheada de material adsorvente, através da qual a corrente de fluido que se deseja tratar é passada continuamente por bombeamento de forma ascendente ou descendente. Essa corrente fluida é passada até que seja alcançada a saturação do leito ou até um valor de concentração pré-determinado.

Os processos de adsorção realizados em leito fixo são interrompidos quando a remoção dos constituintes de interesse não é mais efetiva, ou seja, inicia-se um processo de regeneração pela dessorção do material capturado. Isso permite a recuperação do material dessorvido e o retorno do leito regenerado para outro ciclo de adsorção (GEANKOPLIS, 1993).

A utilização da coluna de leito fixo no processo de adsorção apresenta inúmeras vantagens como facilidade de operação, construção, aumento de escala e possibilidade de automação. Além disso, uma quantidade representativa de solução pode ser continuamente tratada usando uma quantidade definida de adsorvente na coluna (AKSU & GÖNEN, 2004).

Embora a configuração contínua possa tratar grandes volumes de efluente, a sua limitação é devido à capacidade de retenção do adsorvente utilizado, ou seja, a saturação do adsorvente.

### 3.1.2.2 Processo Batelada

Os experimentos em batelada são mais simples de serem desenvolvidos, no entanto se faz importante e necessário, pois fornece informações sobre a dinâmica de adsorção e parâmetros de equilíbrio usados também no estudo da adsorção em colunas de leito fixo, além de possibilitar a avaliação da capacidade adsorptiva do material adsorvente visando, por exemplo, dimensionar sistemas de tratamento de efluentes contaminados por diversas espécies. A decisão de manter um modo de adsorção batelada ou coluna em uma escala industrial está associada ao volume a ser tratado e ao tempo de contato (NASCIMENTO et al., 2014).

O processo em batelada consiste em colocar em contato uma massa do material adsorvente sólido com a solução contendo a espécie a ser retida, durante um período de tempo definido (OLIVEIRA, 2007).

As principais variáveis envolvidas nos processos em batelada são temperatura, massa do adsorvente, concentração do adsorbato, pH, velocidade de agitação e propriedades físico-química do adsorvente (McKAY et al., 1980). Neste tipo de configuração, o adsorvente (sólido particulado) é misturado com o adsorbato, presente na fase líquida, até que o equilíbrio seja atingido. Alcançado o equilíbrio, as duas fases são separadas para disposição final, tratamento posterior ou recuperação do adsorvente. No entanto, a adsorção em batelada apresenta como desvantagem a limitação de volume, pois não consegue tratar grandes volumes o que reflete em uma baixa eficiência (NOLL et al., 1992).

### 3.1.3 Adsorção de Corantes Sintéticos

A utilização de adsorventes na remoção de corantes industriais de soluções aquosas é objeto de estudo de muitos pesquisadores: Sun et al. (2013) produziram carvão ativado a partir de *Enteromorpha prolifera* e ativação com cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ), para analisar a adsorção de três corantes reativos (Reactive Red 23, Reactive Blue 171 e Reactive Blue 4). Oliveira et al. (2013) avaliaram a capacidade de adsorção da caulinita natural e a caulinita modificada na remoção de corante azul de metileno do meio aquoso. Preethi et al. (2006) produziram carvão ativado utilizando espiga de milho, o CA foi ativado com ácido sulfúrico

(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). GAO et al.,2016 utilizaram resíduos de cascas de caranguejo para produzir CA ativado com ácido fosfórico. A tabela 3.2 apresenta os trabalhos dos pesquisadores citados.

Tabela 3.2 – Pesquisadores que utilizaram adsorventes alternativos.

AUTOR	MATERIAL PRECURSOR	TRATAMENTO	CAPACIDADE ADSORTIVA
SUN et al. 2013	<i>Enteromorpha prolifera</i>	Ativação com Cloreto de zinco	59.88 mg.g <sup>-1</sup> - Vermelho reativo 23 71.94 mg.g <sup>-1</sup> - Azul reativo 171 131.93 mg.g <sup>-1</sup> - Azul reativo 4
OLIVEIRA et al., 2013	Caulinita	Tratamento com Acetato de Potássio	79,34 mg.g <sup>-1</sup> -Azul de Metileno
PREETHI et al., 2006	Espigas de Milho	Ativação com Ácido Sulfúrico	1428, 57 mg.g <sup>-1</sup> -Vermelho Básico 2
GAO et al.,2016	Casca de Caranguejo	Ativação com Ácido Fosfórico	137 mg.g <sup>-1</sup> – Vermelho Brilhente

Fonte: Próprio Autor.

### 3.2 CARVÃO ATIVADO

O uso de carvão historicamente é muito antigo, de modo que é impossível datar sua origem. O carvão, carvão vegetal ou parte volátil de matéria carbonácea, já era empregado como adsorvente, antes de ser denominado carvão ativado (CA) (ANGIN, 2014; PEREIRA, 2010). Nos últimos anos, houve um grande interesse na produção de materiais carbonáceos adsorventes devido a sua eficiência na remoção de substâncias responsáveis pela contaminação de águas. Estudos relacionados ao meio ambiente estão centrados no tratamento de águas residuais devido ao seu impacto potencial na saúde humana (HERNANDEZ et al., 2016).

A extensa aplicação do CA no tratamento de águas ocorre principalmente devido ao seu custo relativamente baixo no que diz respeito a outros adsorventes, ampla disponibilidade e elevado desempenho no processo de adsorção (HERNANDEZ-MONTOYA et al., 2013). Este adsorvente oferece boa versatilidade e flexibilidade para modificar as suas propriedades físicas e químicas, abrindo assim a possibilidade da preparação de materiais com diversas características adaptáveis (AL-OTHMAN et al., 2012).

A capacidade de adsorção do CA depende de vários fatores (VALIX et al., 2004). Esses fatores incluem a porosidade, área superficial, distribuição de tamanho e tipo de poro, a química de superfície, pH da solução, densidade de partícula, tamanho de partícula, e seu conteúdo total de cinzas (AHMEDNA et al., 1997).

Os carvões ativados são utilizados em processos catalíticos, separação e purificação de correntes líquidas e gasosas, aplicações biomédicas, eliminação de poluentes industriais, tais como corantes, metais tóxicos, compostos orgânicos e inorgânicos, herbicidas, microrganismos, eliminação de odores, armazenamento de energia, entre outros. (HERNANDEZ et al., 2016).

Os carvões ativados podem ser produzidos na forma de grânulos (CAG), em pó (CAP), fibras (CAF), panos de fibras de carvão ativado (CAPF), nanotubos de carbono (CANT), monólitos, compostos e formas expulso ou pelota (SALVADOR et al., 2015). Os carvões ativados podem ser obtidos de vários precursores e processos produtivos, que lhe atribuem variadas propriedades físicas e químicas e, conseqüentemente diferentes características de adsorção (ALTENOR, 2009).

### **3.2.1 Produção do Carvão Ativado**

#### **3.2.1.1 Materiais Precursores**

As propriedades físicas e químicas do CA sofrem influência significativa da natureza do agente precursor. Precursor lignocelulósico, por exemplo, devido à alta concentração de compostos fenólicos proporciona maior rendimento em carvão quando comparado com outros tipos de precursores (CASTILLA, 2000). Materiais precursores com baixo teor de cinzas são preferíveis, pois a presença desse material inorgânico pode interferir negativamente na capacidade de adsorção do carvão (KHEZAMI; CAPART, 2005).

A escolha de um precursor para a produção de CA requer uma avaliação baseada nos seguintes critérios: baixo teor de componentes inorgânicos, alta disponibilidade e baixo valor agregado, não ser degradado durante o armazenamento e possuir alta capacidade de ativação. Possivelmente, todos os materiais com alto teor de carbono podem ser convertidos em CA com elevada área superficial e porosidade (NOVOTNY et al., 2015).

Uma grande diversidade de materiais, conforme a literatura consultada tem sido usada para a produção de CA como sementes de abacate (RODRIGUES et al., 2011), goiaba (PEZOTI et al., 2016), resíduos de sabugo de milho (NETHAJI et al., 2013), eucalipto (CHEN et al., 2013), acácia (DANISH et al., 2014), azeitona (HJAILA et al., 2013), serragem



de madeiras (YAHYA, et al., 2015), bagaço de cana (BERNARDO et al., 1997), casca de arroz (TUAPRAKONE et al., 2011), feijão (RUFFORD et al., 2008), café (YEUNG et al., 2014), óleo de palma (WAN, 2011), fibra de coco (ARENA et al., 2016), amêndoa (MOHANA et al., 2011), cedro (PENG, 2015), cascas de nozes (HAYASHI, 2002), damasco (LOFTI et al., 2011), cereja (ANGIN, 2014), pêssego (TUGCE, 2014), ameixa (NOWICK, 2010), cascas de mandioca (OWAMAH, 2013), romã (UÇAR, 2009), caules de algodão (SUN, 2012), sementes de uva (OZDEMIR, 2014), abacaxi (MAHAMAD, 2015), banana (SALMAN, 2010), Pêra (DIBAN, 2007), maçã (GARCIA et al., 2003) entre muitos outros (HERNANDEZ et al., 2012).

A produção de CA a partir de resíduos vegetais é uma necessidade devido ao alto custo do carvão ativado comercial (CAC) (ANIRUDHAN, 2011).

Devido a sua alta disponibilidade e ao baixo valor agregado o caroço do açaí (RCA) e a casca da castanha-do-Pará (RCCB) são alternativas viáveis para a produção de CA. A palmeira *Euterpe oleracea* Mart., conhecida como açazeiro, é considerada como a palmeira de grande importância econômica, social e cultural para a região Norte do Brasil, sendo o Estado do Pará considerado o maior produtor e consumidor deste produto (NASCIMENTO et al., 2008).

A castanha-do-Pará ou castanha-do-Brasil é a semente da castanheira (*Bertholletia excelsa* L.) que é uma árvore da família botânica *Lecythidaceae*, do gênero *Bertholletia*, No Brasil, adota-se para a sua classificação, *Bertholletia* para o gênero e *excelsa* para a espécie (FERREIRA; TONINI, 2009).

O RCA e a RCCB são resíduos gerados do beneficiamento de suas sementes, que são utilizadas nos setores alimentícios e cosméticos. Estima-se que para cada 1,0 kg de sementes limpas de castanha do Pará, são gerados aproximadamente 1,4 kg de resíduos. Somente na cidade de Belém, são comercializadas de 100.000 a 120.000 toneladas de frutos de açaí por ano, o que gera cerca de 300 toneladas por dia de lixo orgânico constituído de caroços. E depende da conscientização dos responsáveis pela comercialização deste produto dar um destino sustentável a esses resíduos. Sendo assim, a proposta de transformar essas cascas em carvão ativado poderá vir a ser um destino ecologicamente viável para esses resíduos, (FERREIRA; TONINI; JUNIOR, 2010).

Na adsorção, a escolha do material precursor torna-se um fator determinante para o alcance do rendimento no processo (KHALILI et al., 2015). Em outras palavras, todo material carbonáceo, após sua carbonização possui alguma capacidade de adsorção, entretanto existem

poucos materiais que desempenham tal aplicabilidade com excelente grau de eficiência (HEUMANN, 1997).

### 3.2.2 Processo de Produção do Carvão Ativado

A produção de carvão ativado envolve duas etapas denominadas de carbonização e ativação (ARENA et al., 2016). Na produção de CA por ativação física, o material precursor é carbonizado a uma temperatura de 400 a 800 °C, na ausência de oxigênio ou na presença de um gás inerte durante a carbonização. Em seguida, este é ativado a uma temperatura de 600 a 1000 °C na presença de vapor de água, CO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> como o agente de ativação (BEDIN et al., 2016). Na produção de CA por ativação química, o material precursor é tratado por agentes de ativação como H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, KOH, NH<sub>3</sub> e NaOH, antes ou após a pirólise (DANISH et al., 2014; KAÇAN, 2016). O desempenho do carvão ativado como adsorvente depende do seu material de origem e dos processos de carbonização e ativação realizados (CHEN et al., 2016; RODRIGUES et al., 2011).

Alguns resultados citados na literatura consultada mostram os diferentes carvões obtidos a partir de precursores e processos de manufatura diversos, conforme segue: GUO & LUA (1999) produziram carvões ativados a partir do resíduo deixado pela extração do óleo de palma por processo térmico e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como agente de ativação, a área BET obtida foi entre 356 a 1366 m<sup>2</sup>/g. LOPES et al. (2015) utilizaram um CA comercial e oxidação por HNO<sub>3</sub>, a área BET do CA obtido foi de 703,66 m<sup>2</sup>/g. LINHARES et al. (2016) produziram CA a partir da casca de acácia negra, ativação química por H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e a área BET obtida foi de 905,68 m<sup>2</sup>/g.

#### 3.2.2.1 Carbonização

No processo de carbonização, o material precursor é submetido à pirólise, em temperatura inferior a 800 °C. Durante o processo de carbonização parte da matéria, a fração não carbonácea (hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre, entre outros) é eliminada como produto gasoso volátil. No final desse processo, o produto é um material constituído principalmente por carbono (JUNIOR et al., 2014; KACAN, 2012). Após a carbonização o carvão produzido possui baixa capacidade de adsorção, devido à sua estrutura de poros ainda não desenvolvida (YAKOUT; DEEN, 2016).

Durante a carbonização os parâmetros importantes responsáveis por determinar a qualidade e o rendimento final do material carbonizado são: a taxa de aquecimento, a

temperatura final (devido ao grande consumo de energia), o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria-prima (agente precursor) (SALMAN, 2010).

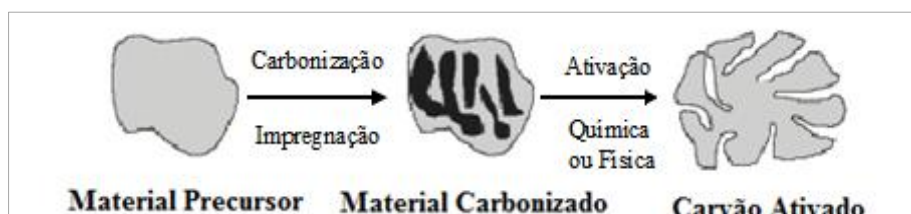
### 3.2.2.2 Ativação

A ativação do material carbonizado pode ocorrer antes ou após a carbonização e o objetivo de sua aplicação é aumentar a área superficial específica do carvão. Durante este processo será promovido o aumento da porosidade do carvão (SAYGILI, 2016). Na ativação dos carvões podem ser empregados dois métodos: a ativação por processo físico ou a ativação por processo químico.

Na ativação física o CA é tratado termicamente na ausência de ar ou na presença do vapor de água neste estágio o material carbonáceo possui uma estrutura porosa rudimentar, ou seja, poros cheios de produtos de decomposição do próprio carvão. Este material amorfo reage durante a etapa da ativação, o que resulta na abertura dos poros obstruídos e na criação de novos poros. O material carbonizado é ativado em temperaturas que podem variar de 600 a 1200 °C por tempos entre 1 a 10 horas (HJAILA et al., 2013).

Na ativação química a carbonização e ativação ocorrem em uma única etapa onde o precursor vegetal impregnado com um agente químico adequado é tratado por calor, em uma atmosfera inerte. A grande vantagem da ativação química está relacionada ao baixo custo energético, temperaturas próximas a 600 °C, e à alta eficiência do processo. Os produtos químicos mais utilizados, como agentes de ativação, incluem hidróxido de potássio (KOH), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH) (UÇAR et al., 2009). No Fluxograma 3.1 está esquematizado a produção do CA, que mostra a modificação da superfície do precursor e o aumento da estrutura porosa após o processo de ativação.

Fluxograma 3.1 –Etapas de preparação do carvão ativado.



Fonte: Adaptado de Oliveira et al. (2007).

### 3.2.3 Estrutura Molecular do Carvão Ativado

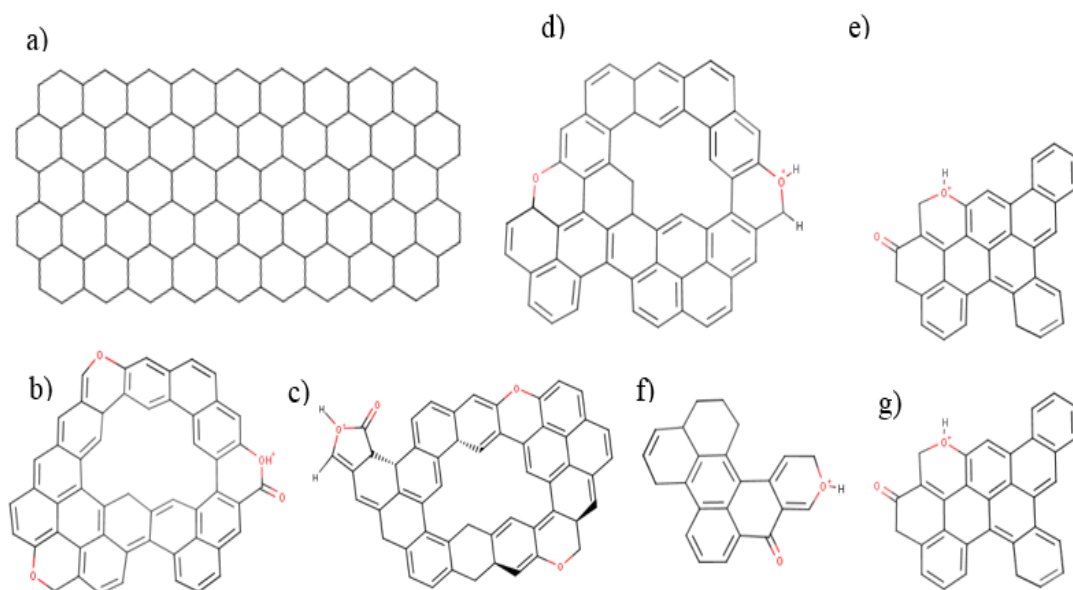
O conhecimento da estrutura do carvão, em nível atômico é essencial para a compreensão e previsão das suas propriedades físicas e químicas.

Rosalin Franklin realizou o trabalho pioneiro de difração (DRX) na década de 1950. Este pesquisador obteve o primeiro modelo da estrutura de um carvão formado por dois tipos de carbono distintos: grafite e o não-grafite. Franklin concluiu que a estrutura de tais carbonos dependia não apenas da temperatura de preparação, mas também da natureza do material precursor (BOURKE et al., 2007).

O carvão ativado é uma forma amorfa do grafite, apresenta elevada porosidade e exibe uma ampla distribuição de tamanhos de poros. A Ilustração 3.1 mostra as estruturas carbonáceas propostas por Bourke et al. (2007), onde a camada gráfica (Ilustração 3.1 a) é o componente majoritário; na estrutura plana foram identificados orifícios (Ilustração 3.1 b, c e d) que podem contribuir para o processo de adsorção, bem como grupos oxigenados cetona e éteres ligados às cadeias carbônicas cíclicas. Também foram identificadas estruturas que apresentam os grupos funcionais cetona e éter em maior proporção, porém, sem orifícios na estrutura Ilustração 3.1 e, f e g).

As principais características presentes no carvão ativado estão relacionadas diretamente com sua estrutura porosa e os grupos de superfície. As características físicas do CA são descritas pela área superficial específica, estrutura e distribuição dos poros (VARGAS et al., 2011).

Ilustração 3.1 - Estruturas carbonáceas propostas por Bourke et al. (2007).



Fonte: Bourke et al. (2007).

Essas características são determinadas principalmente pela matéria-prima (precursor) e os processos de produção utilizados (AZNAR, 2011). As propriedades químicas estão relacionadas à presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre esta superfície (MORENO-CASTILLA, 2004).

### 3.2.4 Área Superficial Específica

A área superficial do CA é considerada um dos parâmetros mais importantes na determinação da capacidade adsorptiva. Assim, quanto maior o seu valor, mais favorável será o processo de adsorção (BRUNAUER et al., 1940).

Nas estruturas sólidas a área superficial é definida de duas formas: área externa (espaço compreendido entre as partículas) e área interna (localizada entre as paredes dos sulcos, poros e cavidades mais profundas), que representa a maior parte dos sólidos (BERNARDO et al., 1997). Os materiais carbonáceos apresentam determinado grau de porosidade natural, áreas superficiais que variam entre 10 e 15 m<sup>2</sup>/g. Após o processo de ativação a área superficial aumenta devido à oxidação dos átomos de carbono, e estes valores podem ser superiores a 800 m<sup>2</sup>/g (COUTINHO et al., 2001).

No ano de 1938 Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram o método matemático denominado BET (Brunauer, Emmett e Teller) para calcular a área superficial de sólidos. Este método consiste na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a temperatura de 77 °F em diferentes valores de pressões, empregando um sistema fechado e isotérmico (SUZUKI, 1990; NETHAJI et al., 2013).

Com o auxílio da equação de BET calcula-se o volume de nitrogênio necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido relacionando os valores obtidos a partir das isotermas com os valores da área específica de um sólido (LE PAGE et al., 1987).

### 3.2.5 Porosidade

O carvão ativado apresenta um grau de porosidade que pode ser detectável ou não, devido a presença de cavidades, canais ou interstícios que são formados a partir do processo de carbonização e ativação (GUERSES et al., 2005). Como consequência, essa porosidade pode assumir diversas formas e tamanho de poros (LITRELL et al., 2002). De modo geral, os poros são responsáveis pelo aumento da área superficial de um adsorvente e pela capacidade de adsorção de determinadas substâncias (PY et al., 2003).

A distribuição do tamanho e tipo de poros e o volume específico total garante o deslocamento de gases e líquidos na superfície do CA durante o processo de adsorção. Com base nas propriedades de adsorção a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) estabelece uma classificação para os poros de acordo com o diâmetro (AYGÜN; DUMAN, 2003), conforme mostrado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Classificação dos poros.

<b>TIPOS DE POROS</b>	<b>DIÂMETRO MÉDIO</b>
Macroporos	> 50 nm
Mesoporos	2 nm < Dm < 50nm
Microporos	< 2nm

Fonte: Adaptado de Sing (1985).

Os poros podem ser classificados quanto à forma como abertos, fechados, de transporte ou tipo gaiola. Os poros denominados abertos se comunicam com a superfície externa. Os poros fechados são cavidades isoladas e os poros de transporte permitem o fluxo de um fluido pelo CA e podem apresentar braços que são chamados de gaiola (GREGG, 1982).

Entre as possíveis técnicas de medição de porosidade, estão a intrusão de mercúrio e adsorção/dessorção de gás sendo as mais utilizadas. Porosimetria de mercúrio é uma técnica que foi inicialmente introduzida por Washburn (1921) e subsequentemente aplicada por Ritter e Drake (1945), entre outros pesquisadores, e permite medir o volume e o tamanho dos macroporos e mesoporos de substâncias porosas no estado sólido (HOU et al., 2003). A técnica é baseada na propriedade do mercúrio de se comportar como um líquido não molhante com uma grande quantidade de materiais sólidos. Um agente não molhante (ou seja, se o ângulo de contato do líquido com o material sólido for superior a 90°) não pode ser espontaneamente absorvido pelos poros de um sólido devido à tensão superficial.

No entanto, esta resistência à penetração pode ser vencida por aplicação de uma pressão externa. A pressão necessária depende do tamanho dos poros. Graças a essa propriedade, o mercúrio penetra nos poros abertos de uma amostra sólida sob o efeito de uma pressão crescente (DI BERNARDO, 2005; WU et al., 2008).

O raio do poro é inversamente proporcional à pressão aplicada de acordo com uma relação proposta por Washburn na qual alguns pressupostos devem ser levados em

consideração como a tensão superficial do mercúrio e o ângulo de contato com o material sólido são constantes durante a análise; a pressão de intrusão deve estar em equilíbrio; os poros são considerados como sendo de formato cilíndrico; e sólidos não estão sujeitos à deformação sob o efeito da pressão (SCHMIDT, 2011). O cálculo da distribuição do volume de poros em função do seu raio é baseado na medida da quantidade de mercúrio que penetrou nos poros da amostra e a pressão de equilíbrio em que a intrusão ocorreu.

### 3.2.6 Grupos Funcionais de Superfície de Carvão Ativado

A superfície química de um carvão ativado é um fator importante, pois dependente da existência de grupos funcionais orgânicos que desempenham um papel fundamental na capacidade de adsorção do CA (YAHYA et al., 2015).

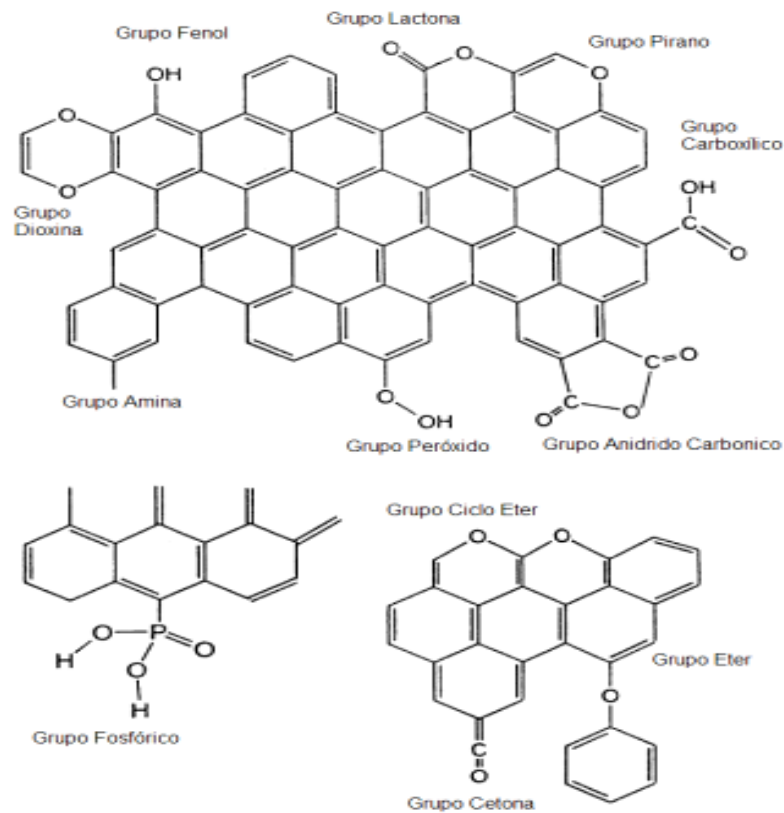
A presença de grupos funcionais como, hidroxila, carbonila e carboxila confere ao CA um caráter anfótero e, este pode se comportar como um ácido ou uma base, em meio aquoso.

O fator determinante para uma superfície ácida ou básica depende da presença, concentração e da constante ácida e básica dos grupos funcionais presentes na superfície do CA. De forma intuitiva, um carvão com caráter básico terá maior preferência por substâncias ácidas, e um carvão ácido por substância com propriedades básicas (MORENO – CASTILLA, 2004).

Os principais grupos que conferem caráter ácido ao carvão ativado, segundo BOEHM (1994), são os grupos carboxílico, lactônico e fenólico que tornam o CA mais hidrofílico e ácido, reduzem o valor do pH e do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) do CA em solução. Por outro lado, o grupo cetona e os éteres podem ser responsáveis pelas propriedades básicas da superfície do carvão, juntamente com as pironas e os cromenos. Além disso, alguns complexos superficiais de oxigênio são aptos a atuar como sítios básicos, devido à existência de regiões ricas em elétrons  $\pi$  que atuam como base de Lewis, doando pares de elétrons para espécies químicas em solução (BANSAL, 2005; LOPEZ-RAMON et al., 1999).

Na Ilustração 3.2 são mostrados os principais grupos superficiais de oxigênio presentes na superfície dos carvões ativados.

Ilustração 3.2 - Principais grupos superficiais de oxigênio presentes na superfície dos carvões ativados.



Fonte: Brennan (2001).

### 3.2.7 Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) é uma característica importante de materiais adsorventes. Este parâmetro indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas (MORENO-CASTILLA, 2004).

Nos casos, onde os íons determinadores de potencial são o  $\text{H}^+$  e o  $\text{OH}^-$ , o conhecimento do PCZ permite prever a carga superficial do adsorvente de acordo com o pH da solução. Assim, quando o pH da solução é menor do que o PCZ do material sólido, os sítios superficiais estão protonados e a carga será positiva. Se o pH da solução for maior do que o PCZ do material sólido a superfície terá grupos ionizáveis que perdem seus prótons e a carga será negativa (CAZETTA, et al., 2011).



O conhecimento da carga superficial do adsorvente e do adsorbato permite prever as interações eletrostáticas entre eles (repulsão ou atração), de forma que o valor do pH da solução pode favorecer ou não o processo adsorptivo (PERILLI et al., 2014).

### 3.3 CORANTES TÊXTEIS

#### 3.3.1 Indústria Têxtil Brasileira

No período colonial com a chegada de diversos imigrantes como os alemães e italianos, houve a necessidade da implantação da indústria têxtil brasileira. Nos anos 40 com o conflito mundial na Europa, ocorreu o apogeu da produção de corantes, pois o Brasil estava em 2º lugar do ranking mundial como produtor e exportador têxtil (KON; COAN, 2009). No entanto, durante o século passado, devido ao crescimento econômico dos Países que da guerra haviam participado e o fechamento das fronteiras do Brasil, o setor têxtil ficou obrigado a trabalhar somente no mercado interno (SEN, 2008).

Na década de 90 foram implantadas algumas medidas visando a integração da economia brasileira à global, os impostos sobre os produtos importados foram remodulados tendo em consideração a eventual produção nacional e as necessidades do mercado interno (em termos de matéria-prima, componentes e tecnologia) com a finalidade de aumentar a competição. Além disso, foram eliminadas algumas barreiras comerciais (CAMPOS; PAULA, 2006). A abertura do mercado e a necessidade de competir com novos concorrentes em termos de produção, levaram à uma modernização dos maquinários obsoletos. Nos últimos anos, o grau de competição do produto têxtil brasileiro está elevado devido a prepotente inserção dos produtores chineses, os quais são dotados de maquinários com custos reduzidos e capacidade de produção superior (GREMAUD; TONETO, 2002).

#### 3.3.2 Aspectos e Impactos Ambientais

Corante é uma substância que adicionada à outra, altera a cor da mesma. Os corantes são amplamente utilizados em várias indústrias, têxtil, papel, tintas, entre outras (TEHRANI-BAGHA; HOLMBERG, 2013). Como a maioria dos corantes são de origem sintética, estes podem causar impactos ao recurso hídrico se os efluentes líquidos industriais não forem tratados adequadamente (MAHAMAD et al., 2015).

O consumo total de corantes sintéticos na indústria têxtil mundial é superior a 10000 toneladas por ano e, aproximadamente 100 toneladas por ano de corantes sintéticos são despejadas no ecossistema aquático (YAGUB, 2012).

As indústrias têxteis no Brasil representam um dos setores industriais mais importantes economicamente para o País. Este é constituído por cerca de 33 mil empresas, cujo faturamento no ano de 2015 foi de US\$ 36,2 bilhões, é o segundo maior empregador da indústria brasileira e oferece 16,7% dos empregos, perdendo apenas para o setor de alimentos e bebidas. Porém, este setor industrial é um dos maiores consumidores de água e gerador de efluentes líquidos (ABIT, 2015). As etapas de tingimento e acabamento geram volumes de águas residuais, entre 45 - 450 m<sup>3</sup> por tonelada de produto, que contêm sais, ácidos, bases, aditivos e corantes não fixados (SANTOS; BOAVENTURA, 2016).

Os corantes utilizados nas indústrias têxteis podem ser divididos em reativos, ácidos, básicos, diretos, metalíferos, azoico, dispersos, pigmentos e oxidantes (YAGUB et al., 2014). As estruturas químicas de corantes são formadas por diversos elementos químicos e grupos funcionais que atribuem a estas substâncias diferenças significativas em suas propriedades, como reatividade, solubilidade, volatilidade, estabilidade etc. que, por sua vez, requerem métodos específicos para identificação, quantificação e degradação (BOSCOLO, 2015).

Os corantes básicos são solúveis em água e produzem soluções coloridas catiônicas devido à presença do grupamento amino (NH<sub>2</sub>). Suas aplicações são direcionadas principalmente para as fibras acrílicas, e em casos especiais para a lã, seda e acetato de celulose. Fornecem cores bastante vivas e algumas até mesmo fluorescentes de boa solidez (BASTIAN, 2009).

A presença de corantes sintéticos em corpos de água prejudica sua condição ambiental, compromete a vida aquática e o uso da água (HASSANI et al, 2015). Alguns corantes são relatados por causar alergia, dermatite, irritação da pele, câncer e mutações em seres humanos (EL-QANNI et al, 2016). Apesar dos bons resultados de descoloração alcançados e das vantagens ou desvantagens de cada um, o custo de implantação ou operação não é atraente para a indústria. Assim, entre as diversas opções econômicas e eficazes pesquisadas atualmente para a eliminação dos contaminantes nos efluentes, a melhor opção considerada é o carvão ativado (HUANG et al, 2015).

### **3.3.3 Classificação dos Corantes**

Existem muitas variedades estruturais, tais como, ácido, básico, disperso, azo, diazo, antroquinona e corantes complexos metálicos (ROBINSON et al, 2001) ou de acordo com o modo de fixação da molécula na fibra (corantes reativos, diretos, azoicos, ácidos, básicos,

dispersivos, corantes à cuba, corantes de enxofre e corantes pré-metalizados (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Segundo Isenmann (2013), para uma possível classificação dos corantes parte-se do aspecto mais prático, onde a forma como é aplicado no tingimento do tecido definirá o tipo de corante. A Tabela 3.4 mostra a classificação dos corantes conforme o método pelo qual é fixado pela fibra têxtil.

Tabela 3.4 – Classificação dos corantes conforme a fixação da fibra.

<b>Tipos de Corantes</b>	<b>Composição dos Corantes</b>	<b>Afinidade</b>	<b>Propriedades</b>
Corantes ácidos (aniônicos)	São compostos aniônicos com um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular.	Resultante das ligações iônicas entre a parte sulfônica ácida do corante e os grupos amino básicos das fibras	Apresentam baixas propriedades de solidez.
Corantes azoicos (naftóis)	São constituídos de dois compostos quimicamente reativos, um sal de diazônio e um aromático rico em elétrons	Produzem tonalidades brilhantes e escuras de amarelo, laranja, vermelho, marrom, preto e azul	Apresenta boa solidez à luz e resistência ao peróxido e outros alvejantes
Corantes básicos (catiônicos)	Ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante, e os sítios aniônicos da fibra	São fortemente ligados e não migram facilmente	Produzem cores brilhantes e boa resistência (exceto em fibras naturais),
Corantes diretos ou substantivos	São compostos aniônicos e solúveis em água	Os corantes são adsorvidos dentro das fibras hidrofílicas na medida em que elas se expandem na solução aquosa	Alto grau de exaustão durante a aplicação e consequente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeitos
Corantes dispersos	Compostos aniônicos, comercializados na forma pulverizada e líquida	Esses corantes são especialmente estáveis, com moléculas grandes e insolúveis.	Apresentam boa solidez à luz, resistência à transpiração
Corantes reativos	São aqueles que contêm um grupo eletrolítico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com grupos	A reação química se processa diretamente através da substituição do grupo 31 nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose	Essa família de corantes é a mais moderna e ao mesmo tempo uma das mais resistentes frente à lavagem, devido à ligação covalente forte

Fonte: Adaptado de Aguiar (2014).

Os corantes absorvem seletivamente radiações de comprimento de onda correspondente à região do visível (400 a 800nm). Esta absorção está relacionada a um estado de insaturação da molécula. Os grupamentos químicos responsáveis pelo aparecimento da cor

são os grupos cromóforo (AGUIAR, 2014). Segue uma descrição breve de cada grupo cromóforo na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Descrição dos grupos cromóforos

<b>Tipos de Corantes</b>	<b>Composição dos Corantes</b>
Acridinas	Sistema anelado quinoide
Antraquinona	É uma quinona, e os grupos auxocrômicos mais frequentemente encontrados são hidroxila e amina.
Corantes azos	Apresentam as mais diversas características, provenientes tanto do componente diazo quanto do componente de acoplamento.
Corantes nitros	São corantes aniônicos, bastante solúveis em água, são invariavelmente corantes ácidos.

Fonte: Adaptado de Lucas (2006).

A fixação de corantes sintéticos nas fibras não ocorre totalmente, sendo dependente da interação entre o corante e a fibra e da forma como é realizado o tingimento, método de aplicação, razão de banho, a profundidade dos tons, entre outros (GUARATINI; ZANONI, 2000).

### 3.3.4 Corantes Básicos ou Catiônicos

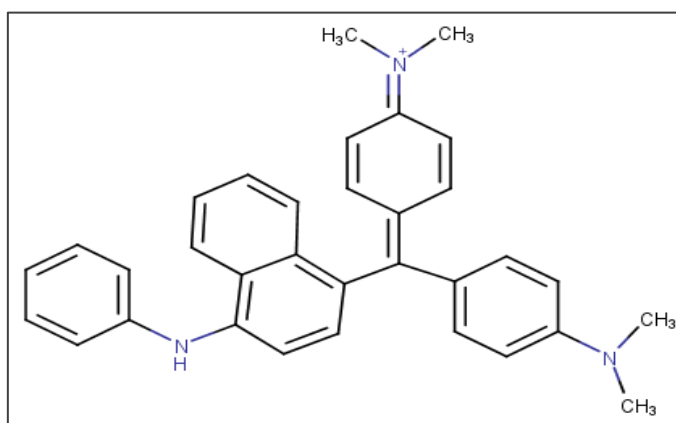
Historicamente os corantes sintéticos básicos ou catiônicos foram inicialmente utilizados para tingimento de algodão, couro e papel, mas foram descobertas aplicações em diversas áreas, desde a indústria alimentícia até a medicina, biologia e química analítica (SHORE, 1990).

Na indústria têxtil, os corantes básicos são usados no tingimento de fibras sintéticas, como poliéster, poliamida, lã e nylon. Estes corantes são classificados de acordo com a estrutura dos cromóforos (região do corante que contém as duplas e triplas ligações e que captam a energia luminosa) ou dos heteroátomos presentes. Os corantes básicos apresentam diferentes estruturas químicas com base nos variados grupos substituintes dos aromáticos (CHRISTIE et al., 2000).

Conforme Lucas (2006), os corantes básicos podem ser divididos em dois grupos importantes: Corantes com a carga positiva não-localizada ou mesomérica e Corantes com carga positiva localizada.

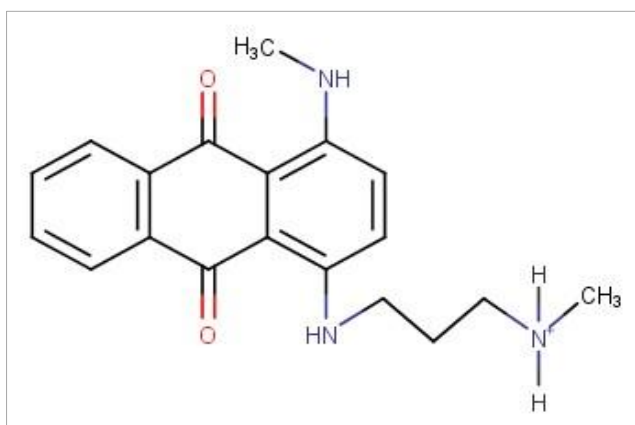
Os corantes com a carga positiva não-localizada apresentam a carga positiva no cromóforo, não está em um átomo de N exclusivo, mas distribuída como uma carga não-localizada (ressonância). A Ilustração 3.3 mostra um corante catiônico com a carga não-localizada. Os corantes com carga positiva localizada apresentam a carga positiva nas extremidades da molécula e são separadas do cromóforo por uma cadeia alifática. A Ilustração 3.6 mostra um corante catiônico com a carga localizada.

Ilustração 3.3 – Corante com a carga positiva não-localizada.



Fonte: adaptada McKay (1979).

Ilustração 3.4 – Corante com a carga positiva localizada.



Fonte: adaptada de Lucas (2006).

A funcionalidade catiônica é encontrada em vários tipos de corantes considerados importantes, pois sua parte orgânica se dissocia em forma de um cátion quando em solução aquosa. A importância desses compostos se deve a sua grande quantidade, variedade e aplicação industrial (BAJPAI et al., 2012). Na Tabela 3.6 são mostrados alguns exemplos de corantes básicos, os seus nomes comerciais e nomes, segundo o *colour index International*

(banco de dados referência mantido conjuntamente pela *Society of Dyers and Colourists* e a *American Association of Textile Chemists and Colorists*) e suas respectivas classes químicas.

Tabela 3.6 – Corantes básicos e suas classes químicas.

<b>Nome Comercial</b>	<b>Nome Colour Index</b>	<b>Estrutura Molecular Classe</b>	<b><math>\lambda_{m\acute{a}x}</math> (nm)</b>
Azul Vitória Puro BO	Azul Básico 7	Triarilmetano	619
Azul de Metileno BB	Azul Básico 9	Amino-Nafto Quinona	660
Azul Vitória R	Azul Básico 11	Triarilmetano	615
Azul Vitória B	Azul Básico 26	Triarilmetano	614
Marrom Básico G	Marrom Básico 1	Azo duplo	457
Verde Básico Brilhante 3B	Verde Básico 1	Triarilmetano	617
Crisodidina G	Laranja Básico 2	Azo simples	449
Rodamina 6G	Vermelho Básico 1	Xanteno	524
Violeta Metil 2B	Violeta Básico 1	Triarilmetano	584
Rodamina B	Violeta Básico 10	Xanteno	554
Auramina	Amarelo Básico 2	Difenil metano	617

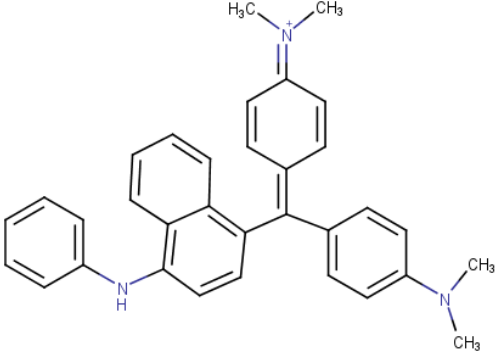
Fonte: Próprio autor.

Dentre os corantes listados na Tabela 3.6, este trabalho irá avaliar a remoção dos corantes: Azul Básico 26 (AZB26), Verde Básico 1 (VDB1), Amarelo Básico 2 (AMB2) e Vermelho Básico 1 (VMB1).

#### 3.3.4.1 Corante Azul Básico 26 (Azul Vitória B)

Este corante sintético tem uma complexa estrutura molecular aromática, é inerte e de difícil degradação, quando presente em correntes de águas residuárias. Usado para seda, tingimento de lã, também usado em bambu, madeira, papel de impressão e sombreamento de papel comum, é usado para fazer pigmentos orgânicos. Este corante tem um alto valor tintorial, pois valores abaixo de 1 ppm do corante produz uma coloração perceptível na água (MCKAY, 1979). Na tabela 3.7 são mostradas as propriedades e a estrutura molecular deste corante.

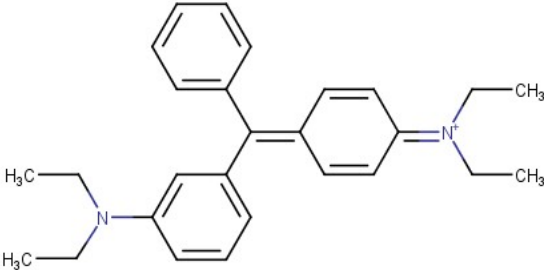
Tabela 3.7 – Propriedades e estrutura molecular do corante azul básico 26.

Estrutura Molecular	
Fórmula Molecular	$C_{33}H_{32}ClN_3$
Massa Molecular	506,08
$\lambda_{m\acute{a}x}$	614 nm
Fonte: Próprio Autor.	

#### 3.3.4.2 Verde Básico 1 (Verde Brilhante)

O corante verde brilhante é inodoro verde-amarelo. Apesar do seu uso generalizado, como corante têxtil, antisséptico e agente bacteriostático (TAYLIEVA et al, 2013) é um material perigoso devido aos seus graves efeitos nos sistemas imunológicos e reprodutivos, suas propriedades tóxicas podem causar câncer, mutagênese e doenças respiratórias (MANE; BABU, 2011). Na Tabela 3.8 são mostradas as propriedades e a estrutura molecular deste corante.

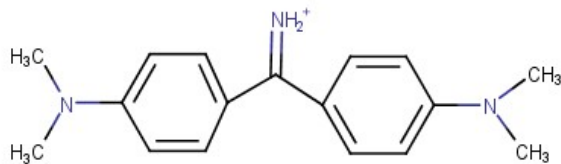
Tabela 3.8 - Propriedades e a estrutura molecular do corante verde básico 1.

Estrutura Molecular	
Fórmula Molecular	$C_{27}H_{37}N_2$
Massa Molecular	386
$\lambda_{m\acute{a}x}$	617Nm
Fonte: Próprio Autor.	

### 3.3.4.3 Amarelo Básico 2 (Auramina)

A Auramina apresenta-se como cristais amarelos sendo solúvel em água e etanol. Soluções altamente concentradas são utilizadas na indústria de papel (THETFORD, 2000). Case e Pearson (1954) relataram uma incidência relativamente elevada de tumores de bexiga em 238 trabalhadores envolvidos na fabricação de Auramina, em um período de latência entre 9 e 28 anos. Entre um total de 45 mortes, dez desses casos resultaram de tumores malignos (KIRSCH et al., 1978). A Tabela 3.9 mostra a estrutura molecular e as propriedades do corante.

Tabela 3.9 - Propriedades e a estrutura molecular do corante amarelo básico 2.



Fórmula Molecular	$C_{27}H_{37}N_2$
Massa Molecular	386
$\lambda_{\text{máx}}$	617Nm

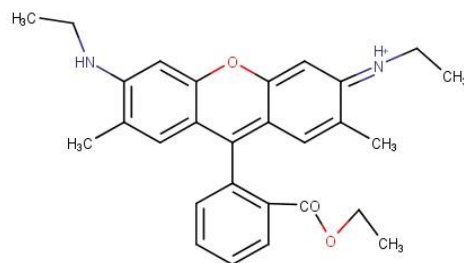
Fonte: Próprio Autor.

### 3.3.4.4 Vermelho Básico 1 (Rodamina 6 G)

Rodamina 6G é um corante xanteno muito comum, também conhecido como Rodamina 590. A sua toxicidade está associada às irritações em olhos, vias respiratórias e peles de animais e seres humanos (STERNIK et al., 2011). Na Tabela 3.10 são mostradas a sua estrutura molecular e as suas propriedades.

Tabela 3.10 - Propriedades e a estrutura molecular do corante vermelho básico 1

Estrutura Molecular



Fórmula Molecular	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$
Massa Molecular	479,02
$\lambda_{\text{máx}}$	617Nm

Fonte: Próprio Autor.



### 3.4 MODELAGEM MOLECULAR

A modelagem molecular é definida como um grupo de ferramentas utilizada para a análise e armazenamento de sistemas moleculares complexos através da visualização, construção e edição de processos (COHEN et al, 1988).

A modelagem molecular é um tipo de simulação que, segundo Banks e Carson (1984), imita as operações e processos reais de um sistema em um horizonte temporal definido, envolvendo a criação de uma história artificial do processo como um todo, utilizando das observações dos cenários para realizar análises e inferências relativas ao processo do mundo real.

A simulação computacional é um processo de experimentação a partir de um modelo criado de um sistema real, definindo a forma de resposta a alterações no ambiente (HARREL et al., 2002). Assim, a simulação computacional é a imitação de um sistema real modelado em computador para avaliação e melhoria da sua performance, ou seja, trata-se de uma complexa ferramenta de análise que auxilia nas tomadas de decisões, permitindo a criação de cenários bem próximos da realidade, recriando de maneira fiel o processo desejado, tornando possível experimentos que teriam grandes gastos se criados no mundo real (LAW; KELTON, 1982). A simulação pode envolver muitos fatores, como construir modelos, criar cenários, analisar sistemas e desenvolver conclusões com base nos dados estudados, sendo possível tomar importantes decisões em situações onde o comportamento do processo é abstrato (COUTO, 2003). O estudo da simulação computacional permite a compreensão das estruturas e o movimento das moléculas. O comportamento em diferentes fases das moléculas permite uma avaliação detalhada das propriedades estáticas e dinâmicas do sistema (ADCOCK; McCAMMON, 2006).

A relação entre propriedades macroscópicas da matéria e a natureza microscópica do movimento atômico-molecular é uma questão importante para o desenvolvimento de novos materiais e uma melhor compreensão dos já existentes (DIAS, 1982).

Para a realização da modelagem de um sistema é necessário escolher um método dentre os vários métodos e técnicas. A escolha do método depende das características fornecidas de acordo com as particularidades do sistema a ser analisado como também do tipo de hardware disponível para efetuar os cálculos (TUZUN et al., 1997).

As simulações computacionais e dinâmica de sistemas moleculares estão certamente destinadas a tornar-se um meio cada vez mais importante para o estudo das estruturas (MAXIMOVA et al., 2016). A ferramenta que engloba integra os métodos teóricos e técnicas

computacionais é a modelagem molecular sendo usada para modelar ou simular o comportamento de moléculas (MENG et al., 2011).

A aplicação de modelos teóricos para representar e manipular a estrutura de moléculas, estudar reações químicas e estabelecer relações entre a estrutura e propriedades da matéria constituem o domínio de atuação da modelagem molecular (BARREIRO e RODRIGUES, 1997).

### 3.4.1 Métodos de Cálculo da Modelagem Molecular

#### 3.4.1.1 Mecânica Molecular

A mecânica molecular é um importante representante dos métodos clássicos teóricos, pois trata a molécula como uma coleção de esferas conectadas por molas, onde as esferas representam os núcleos atômicos e as molas as ligações químicas (COELHO et al., 1999).

Os movimentos dos núcleos são estudados por forças harmônicas ou elásticas, usando os princípios da física clássica (Leis de Newton), enquanto que os elétrons não são explicitamente examinados, mas assume-se que estes têm uma distribuição ótima em torno dos núcleos (LEACH, 2001). O campo de força é formado pela soma dos termos de energia relacionados às posições de equilíbrio do sistema como distâncias de ligação, ângulos de ligação, ângulos diedros, distâncias de *van der Waals*, ligações hidrogênio, interações eletrostáticas, etc. as vezes podem ser associadas penalidades energéticas para seu afastamento, isto é, as constantes de força das “molas”. Em geral, estas constantes de força são avaliadas por meio de dados espectroscópicos (BURKET, 1982).

Comparada a outros métodos de cálculo da estrutura molecular, a mecânica molecular é relativamente simples, rápida e pode ser aplicada a sistemas grandes como enzimas. No entanto, os resultados são limitados pela qualidade e abrangência dos parâmetros e pelas constantes usados na construção do modelo. Os perfis de energia potencial obtidos com estes métodos têm significados limitados, visto que, normalmente apenas pontos extremos são usados no procedimento de parametrização (COHEN, 1990). Assim a confiabilidade desses cálculos depende das funções de energia potencial e da qualidade dos parâmetros utilizados, sendo, a escolha de um campo de força adequado para uma investigação, de grande importância (AFONSO, 2008). Diferentes campos de forças estão disponíveis nos programas computacionais, tais como: MM3 (*Molecular Mechanics 3*) e MM4 (*Molecular Mechanics 4*) contendo diversos termos desenvolvidos por *Allinger* e colaboradores, empregados para reproduzir dados experimentais de moléculas orgânicas em geral, campos de força mais

simples, como AMBER (*Assisted Model Building and Energy Refinement*) e CHARMM (*Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics*), empregados para simulação de moléculas mais complexas, como aminoácidos e proteínas, dentre outros (COHEN, 1990).

### 3.4.2 Descritores Moleculares

A modelagem molecular permite a identificação e uma maior compreensão de propriedades físico-químicas, estruturais e estéreo-eletrônicas das moléculas, verdadeiras impressões digitais, que nos informam o grau de diversidade estrutural num conjunto de compostos, para obter esses parâmetros é de suma importância o estudo da relação estrutura química e propriedade física.

Um descritor molecular pode ser considerado como sendo o resultado obtido de procedimento lógico e matemático, aplicado às informações químicas codificadas pela representação de uma molécula (CONSONNI et al., 2002). Por exemplo, cálculos de mecânica quântica podem evidenciar, detalhadamente, a natureza eletrônica das estruturas moleculares e, assim, os estudos teóricos podem fornecer resultados de grande valia (THOMAS, 2003).

Como exemplos de alguns destes descritores, podem ser citados os Orbitais Moleculares de Fronteira HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia, *Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), os seus respectivos valores de energia são importantes nas reações químicas e na formação de complexos de transferência de carga; os coeficientes indicam a contribuição atômica; e as densidades indicam regiões suscetíveis a ataques nucleofílicos e eletrofílicos.

### 3.4.3 Softwares Utilizados

Diversas áreas de ensino como engenharias, ciência de materiais, química e física necessitam de *softwares* eficientes tanto para construir modelos como para visualizar estruturas moleculares (HANWELL et al., 2012).

#### 3.4.3.1 MarvinSketch

*MarvinSketch* é um *software* utilizado para a edição da estrutura dos componentes químicos baseado no Java. O *MarvinSketch* é a ferramenta de modelagem onde se pode criar e

editar estruturas, reações, realizar consultas e calcular dados relacionados à estrutura em vários formatos de arquivo (CHEMAXON, 2017).

#### 3.4.3.2 Avogadro Project

Avogadro é um editor molecular avançado, desenhado para o uso multiplataforma em química computacional, mecânica molecular, bioinformática, ciência dos materiais e demais áreas. Por ser um projeto *Open source*, todo o seu código fonte está disponível para livre utilização, cópia e distribuição, sob a licença GNU GPL (PIED, 2012).

O *software* Avogadro é uma importante ferramenta para a construção, edição, visualização e análise de dados moleculares e químicos e é, hoje, parte integrante da caixa de ferramentas de *softwares* de química. Estas estruturas são tridimensionais e interativas e pode-se observá-las de qualquer ângulo e utilizando várias disposições. Através do uso do formato de arquivo nativo CML (*Chemical Markup Language*) e uma grande variedade de dados químicos, Avogadro pode fornecer edição e conversão de dados químicos (HANWELL et al., 2012).

#### 3.4.3.3 Gaussian

Gaussian inicialmente publicado na década de 70 por *John Pople*. É um *software* padrão para publicação na área de Química teórica (RAMOS, 2012). Utilizando-se das leis de mecânica quântica e de várias técnicas de programação, Gaussian é capaz de prever: estados de energia, estruturas moleculares, frequências vibracionais de sistemas atômicos e moleculares e propriedades moleculares.

Este programa tornou-se uma ferramenta essencial para químicos e bioquímicos computacionais uma vez que, permite estudar moléculas e as reações sob uma ampla gama de condições, incluindo espécies estáveis e/ou compostos que são difíceis ou impossíveis de observar experimentalmente, como intermediários de vida curta e estruturas de transição. (GAUSSIAN, 2017).

#### 3.4.3.4 HyperChem

HyperChem é um pacote de modelagem molecular para o ensino e aprendizagem de química. Combinando a interface gráfica que é fácil de usar do Hyper chem com um conjunto de mecanismos computacionais fornecendo utilitários fundamentais de modelagem molecular que suportam o banco de dados de Química Orgânica e Física.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Processos Ambientais (LPA) da Universidade Federal do Pará (UFPA), no Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEPA) e no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

### 4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

#### 4.1.1 Coleta dos Resíduos de Biomassa do Caroço de Açaí e Casca de Castanha

As matérias-primas utilizadas para a produção do carvão ativado foram o caroço de Açaí (*Euterpe oleracea Martius*) (RCA) e a casca da Castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa H.B.K.*) (RCCB). O RCA e o RCCB foram obtidos de um estabelecimento comercial e de uma indústria, respectivamente. Os estabelecimentos estão localizados na região metropolitana de Belém Estado do Pará.

#### 4.1.2 Limpeza, Secagem e Acondicionamento das Matérias-Primas

Inicialmente, a limpeza das matérias-primas foi realizada para a remoção de caroços e cascas contaminados por fungos ou por resíduos de polpa. Os caroços de açaí foram lavados em água corrente (empregando-se uma peneira de alumínio de malha de 2 mm) e escova de cerdas plásticas para a remoção de impurezas superficiais. A seleção da casca-de-castanha foi realizada com o auxílio de uma pinça metálica e foram retiradas as cascas com resíduos de polpa e aquelas contaminadas por fungos.

Posteriormente, as matérias-primas foram colocadas em uma estufa de secagem (Fanem) à temperatura de  $100 \pm 5$  °C por 24 horas e após o resfriamento foram estocadas.

### 4.2 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

#### 4.2.1 Carvão Ativado Produzido por Carbonização e Ativação Térmica

Caroços de Açaí (*Euterpe oleracea Martius*)(RCA) e casca da Castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa H.B.K.*) (RCCB) foram lavados e secos em estufa (FANEM) à 105 °C por 24 h. O processo de ativação física foi executado em dois passos: carbonização dos precursores secos a 400 °C por 3 h e carbonização a 800 °C por 1 h. Estes processos foram em um forno mufla (QUIMIS) a taxa de 17 °C/min. As amostras foram resfriadas na presença de ar, trituradas e peneiradas, empregando as peneiras de 12 e 14 Mesh. O diâmetro médio dos CAs granulados foi de 1,3 mm.

#### 4.2.2 Carvão Ativado Produzido por Oxidação usando $\text{HNO}_3$

Os CAs, provenientes da ativação física foram misturados com uma solução de  $\text{HNO}_3$  6 M, relação 1:10 (massa de CA, g: volume de  $\text{HNO}_3$  6 M, mL). A mistura foi colocada em tubos de vidro (borossilicato), de um sistema de aquecimento e refluxo aberto, refrigerado a ar, a 100 °C por 2 h. Os CAs obtidos foram lavados com água destilada até o filtrado atingir pH 7,0.

#### 4.2.3 Carvão Ativado Produzido por Carbonização e Ativação Química com $\text{H}_3\text{PO}_4$

No processo de ativação química foi usada uma relação 5:10 de massa de precursor (g) e solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (55% m/v) (mL). A mistura foi colocada, em um sistema de aquecimento e refluxo aberto, refrigerado a ar a 80 °C por 4 h. O sólido foi colocado em um forno mufla (QUIMIS) a 450 °C por 2 h. Os CAs foram lavados até a água de lavagem atingir pH 7,0 e secados em estufa a 105 °C. As amostras secas foram trituradas e peneiradas, empregando as peneiras de 12 e 14 Mesh.

A Tabela 4.1 mostra os tipos de carvões ativados produzidos e as denominações (siglas) utilizadas neste trabalho.

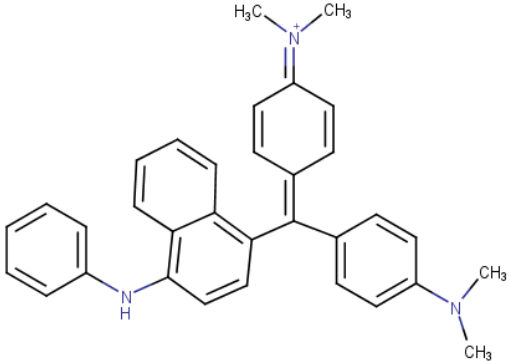
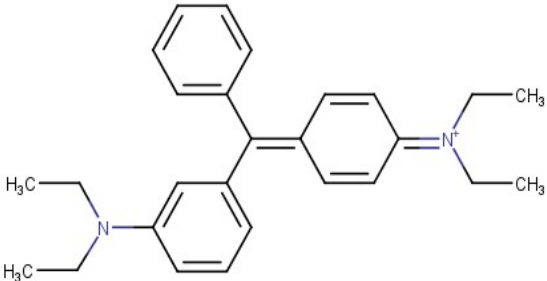
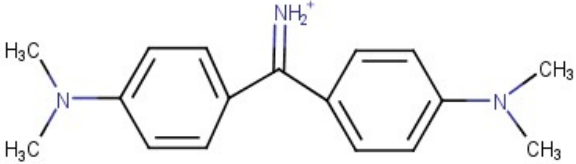
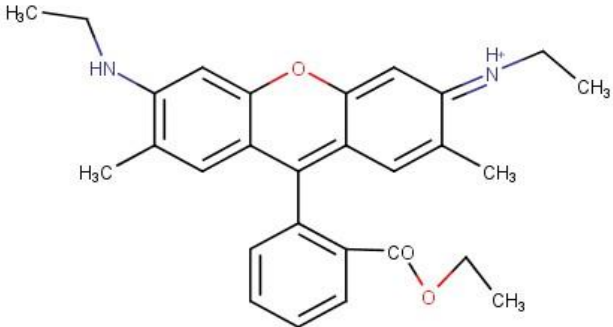
Tabela 4.1 – Tipos de carvões ativados e suas denominações.

PRECURSOR	PROCESSO	SIGLA
Caroço de açaí (RCA)	Carbonização e Ativação térmica	CAT_RCA
Casca da Castanha-do-Pará (RCCB)	Carbonização e Ativação térmica	CAT_RCCB
Caroço de açaí (RCA)	Carbonização e Ativação térmica/ Oxidação com $\text{HNO}_3$ (6 M)	CAHNO <sub>3</sub> _RCA
Casca da Castanha-do-Pará (RCCB)	Carbonização e Ativação térmica/ Oxidação com $\text{HNO}_3$ (6 M)	CAHNO <sub>3</sub> _RCCB
Caroço de açaí (RCA)	Carbonização e Ativação Química empregando $\text{H}_3\text{PO}_4$	CAH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> _RCA
Casca da Castanha-do-Pará (RCCB)	Carbonização e Ativação Química empregando $\text{H}_3\text{PO}_4$	CAH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> _RCCB

#### 4.3 CORANTES SINTÉTICOS

Os corantes utilizados como adsorbatos foram adquiridos de empresas brasileiras: Organil Sociedade de Anilinas e Produtos Químicos LTDA (Localizada em Taboão da Serra, Estado de São Paulo) e a ExataCor Corantes e Produtos Químicos (Localizada em Recife, Estado de Pernambuco). Os corantes estão em suas formas sólidas pulverizadas. Os corantes estudados e suas estruturas químicas são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Corante estudados e suas estruturas químicas.

CORANTE	SIGLA	ESTRUTURA QUÍMICA
Azul Básico 26 (Azul Vitória)	AZB26	
Verde Básico 1 (Verde Brillhante)	VDB1	
Amarelo Básico 2 (Auramina)	AMB2	
Vermelho Básico 1 (Rodamina 6G)	VMB1	

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Os métodos analíticos de Difração de Raios X, Análises Térmicas (ATG/ATD) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Área Superficial Específica (BET), Picnometria a Gás Hélio e Porosimetria por Intrusão de Mercúrio foram realizados no Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEPA) da

Faculdade de Engenharia Química (FEQ/UNICAMP) e no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

#### 4.4.1 Determinação do teor de umidade

O percentual de água no carvão foi determinado de acordo com a norma ASTM D2867 – 09. A amostra foi colocada num cadinho seco com tampa, onde o peso da amostra é de aproximadamente 0,5 g. O cadinho foi inserido na estufa de secagem a temperatura de 150 °C durante 3 horas. Posteriormente, o cadinho tampado foi resfriado em dessecador e, em seguida pesado, em balança analítica. A perda de massa da amostra, é calculada pela Equação 4.1:

$$Umidade(\%) = \frac{m_C - m_{CA_{seco}}}{m_C - m_{CA}} \times 100 \quad (4.1)$$

Em que  $m_C$  é o peso do cadinho com tampa (g);  $m_{CA}$  é o peso do cadinho com a tampa mais a amostra (g);  $m_{CA_{seco}}$  é o peso do cadinho com tampa mais amostra seca (g).

#### 4.4.2 Determinação do teor de cinzas

O percentual de cinzas foi determinado empregando os procedimentos da norma ASTM D2866-11. Foi pesado uma massa de aproximadamente 0,1 g do carvão (isenta de umidade conforme a ASTM D2867–09) em um cadinho de porcelana, colocado em forno mufla a temperatura 600 °C por 6 horas. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, foi realizada a pesagem do cadinho com a amostra. Este foi colocado novamente no forno mufla para calcinar por mais 60 min. a 600 °C. Este procedimento foi realizado para obter massas constantes entre duas pesagens consecutivas. O percentual de cinzas é calculado pela Equação (4.2).

$$\%Cinzas = \frac{m_{CA_{calcinado}}}{m_{CA_{inicial}}} \quad (4.2)$$

Em que  $m_{CA_{calcinado}}$  é a massa a última massa da amostra calcinada e pesada (g);  $m_{CA_{inicial}}$  é a massa inicial do CA (g).

#### 4.4.3 Propriedades Físico-Químicas dos Carvões Ativos

##### 4.4.3.1 Difração de raios X

Na determinação analítica das amostras de CA por Difração de raios X, um difratômetro Philips Analytical X Ray modelo X'Pert-MPD com tubo de cobre ( $CuK\alpha = 1,54056\text{Å}$ ), tensão de 40 Kv e corrente de 40 mA foi empregado.



#### 4.4.3.2 Análises Térmicas: ATG/ATD

As análises térmicas de ATG/ATD foram realizadas, usando um equipamento da marca *Shimadzu*, modelo ATG-50, segundo as condições de análise a seguir: a amostra é pesada continuamente, em uma balança analítica sensível, acoplada ao forno, enquanto a temperatura é modificada desde a temperatura ambiente até 1000°C, a razão de aquecimento é de 20 °C/min, em atmosfera de Nitrogênio, operando com vazão de 50 mL/min.

#### 4.4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos carvões produzidos a partir do resíduo do Caroço de Açaí e Casca de Castanha foram obtidos utilizando um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) da *Thermo Scientific*, modelo *Nicolet 6700*, com uma faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  a partir de medida feita no modo Transmittância utilizando o acessório SNAP-IN BASEPLATE (método KBr).

#### 4.4.3.4 Determinação de Grupos Funcionais de Superfície

Para a determinação dos grupos funcionais de superfície, as amostras de carvões ativados foram pulverizadas (tamanho médio de 2 a 4 mm) empregando-se gral e pistilo de porcelana. A determinação dos grupos funcionais de superfície foi realizada de acordo com a metodologia de Boehm (BOEHM, 1994; BOEHM, 2002), efetuando a titulação por retorno. A metodologia de Boehm utiliza os fundamentos da volumetria de Neutralização.

##### 4.4.3.4.1 Determinação de Grupos Básicos (GB)

Na aplicação da metodologia uma suspensão foi preparada adicionando-se 2,0 g de carvão ativado e 20 mL de solução padrão de HCl 0,1 N em um erlenmeyer de 125 mL, realizando-se o procedimento em duplicata. O erlenmeyer foi fechado empregando-se filme plástico de PVC e submetido à agitação (140 rpm) em mesa agitadora (CERTOMAT<sup>®</sup>MO) a temperatura de 30 °C por 24 horas. Após o equilíbrio a suspensão foi filtrada à vácuo (filtro Millipore 0,45 e uma alíquota de 10 mL do filtrado foi titulada por uma solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 usando-se o indicador fenolftaleína. Em seguida à alíquota titulada (anteriormente) adicionou-se 5 ml de solução de NaOH 0,1 N em excesso, e então esta foi aquecida em manta térmica (Quimis) a temperatura de 100°C

resfriada e titulada por retorno por solução padrão de HCl 0,1 N. Foi preparada uma amostra em branco, que foi titulada da mesma maneira que as amostras com CA.

A concentração dos (GB) dos carvões ativados foi calculada pela Equação (4.3). Para obter a concentração dos (GB) por grama de carvão, divide-se o valor obtido pela massa do carvão,  $M_{A2}$ .

$$mEq\_g(GB) = \frac{V_T * N_b * (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (4.3)$$

Em que:  $V_b$  = volumes de solução padrão de NaOH gastos nas titulações do branco (mL); e  $V_{am}$  = volumes da amostra (mL);  $V_T$  = volume da solução de HCl usado na experiência de adsorção (mL);  $V_{al}$  = volume da alíquota do filtrado tomado para a titulação, (mL);  $N_b$  = concentração da solução de NaOH, em (Eq.  $L^{-1}$ ).

#### 4.4.3.4.2 Determinação de Grupos Ácidos (GA)

A titulação de Boehm identifica os grupos funcionais ácidos presentes na superfície de carvões ativados, como grupos carboxílicos (-COOH), fenólicos (-OH) e lactonas (-COOR). Sabe-se que o hidróxido de sódio (NaOH) neutraliza os grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos, por sua vez o carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ) neutraliza grupos carboxílicos e lactonas e o bicarbonato de sódio ( $NaHCO_3$ ) neutraliza somente grupos carboxílicos. Na aplicação da metodologia foram utilizados 5,0 g de carvão ativado colocados em contato com 50 mL de solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M; bicarbonato de sódio ( $NaHCO_3$ ) 0,1 N e carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ) 0,1 N, em frascos erlenmeyers de 250 mL. Os erlenmeyers foram fechados por filme plástico de PVC e submetidos à agitação (140 rpm/ 24 horas/30 °C) em mesa agitadora (CERTOMAT<sup>®</sup>MO). Após o equilíbrio, as suspensões foram filtradas à vácuo (filtro Millipore 0,45, retirou-se uma alíquota de 10,0 ml de cada solução, que foram tituladas por solução padrão de ácido clorídrico (HCl 0,1 N). Os grupos funcionais ácidos (GA) identificados no carvão ativado foram calculados pela Equação (4.4).

$$mEq\_g(GA) = \frac{V_{TA} * N_H * (V_{am} - V_H)}{V_{al}} \quad (4.4)$$

Em que:  $V_H$  = volumes da solução padrão de HCl gastos nas titulações do branco (mL); e  $V_{am}$  = volumes da amostra (mL);  $V_{TA}$  = volume da solução de  $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$  ou NaOH usado na experiência de adsorção (mL);  $V_{al}$  = volume da alíquota do filtrado tomado para titulação, (mL);  $N_H$  = concentração da solução de HCl, em (Eq.  $L^{-1}$ ).

#### 4.4.3.5 Determinação do pH de Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

Para a determinação o valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi utilizada a metodologia do experimento de 11 pontos citada por REGALBUTO e ROBLES (2004). Esta metodologia consistiu em preparar onze suspensões contendo 50 mg de CA e 100 mL de solução de HCL ou NaOH padronizadas de valores de pH (2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0 e 12,0). As suspensões foram colocadas sob agitação empregando uma mesa agitadora orbital (CERTOMAT<sup>®</sup>MO), em 140 rpm, temperatura de 30 °C por 24 h. O pH final das suspensões foi medido usando um pHmetro (Hanna) devidamente calibrado. O valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é determinado a partir do gráfico (variação do pH versus pH inicial das amostras).

### 4.4.4 Propriedades Texturais dos Carvões Ativados

#### 4.4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a obtenção das micrografias das amostras de CA foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura com detector de Energia Dispersiva de raios X modelo Leo 440i, marca LEO *ElectronMicroscopy/Oxford*.

#### 4.4.4.2 Área Superficial Específica ( $S_{\text{BET}}$ )

Na determinação da área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) foi usado o equipamento BET Nova 1200 e *Surface Area e Pore Size Analyser* da marca *Quantachrome NovaWin*. As amostras foram tratadas previamente a temperatura de 300 °C por 3 h. Os valores de  $S_{\text{BET}}$  das amostras foram calculados a partir das isotermas completas do nitrogênio a 77 K usando a equação de BET (*Brunauer-Emmett- Teller*).

#### 4.4.4.3 Picnometria a Gás Hélio

Na determinação de densidade real das amostras foi utilizado um picnômetro a gás Hélio da marca *Micromeritics*, modelo *Accupyc II 1340*. A análise foi realizada a temperatura de 28,7 °C, com 10 ciclos de purga, 10 ciclos de análise e taxa de equilíbrio 0,05 psig/min.

#### 4.4.4.4 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

Os valores de volume de mesoporos ( $V_{\text{MES}}$ ) e macroporos foram calculados usando os dados experimentais da análise de porosimetria por intrusão de mercúrio usando o equipamento *Micromeritics*, modelo *AutoPore IV 9500 V1.09*, na pressão máxima de 5000 psi.

4.5 MODELAGEM MOLECULAR Os valores de volume de mesoporos ( $V_{MES}$ ) e macroporos foram calculados usando os dados experimentais da análise de porosimetria por intrusão de mercúrio usando o equipamento *Micromeritics*, modelo *AutoPore IV 9500 V1.09*, na pressão máxima de 5000 psi.

#### 4.5.1 Otimização e Cálculos de Propriedades das Moléculas dos Corantes Sintéticos Básicos

As estruturas moleculares dos corantes básicos, pesquisadas na literatura foram desenhadas no software MarvinSketch 6.0.0, a partir do qual as estruturas moleculares bidimensionais (2D) foram geradas. Em seguida, o programa Avogadro 1.1.0 foi usado para gerar a estrutura tridimensional (3D) dos corantes, adicionar os hidrogênios e otimizar a geometria das moléculas. A otimização da molécula foi realizada usando o programa Gaussian 09, funcional B3LYP e a base 6-31G\* para alterar a geometria molecular por redução da energia do sistema e produzir a conformação mais estável. O software HyperChem foi empregado para calcular as energias dos orbitais moleculares HOMO (EH) e LUMO (EL), em eV, das estruturas moleculares otimizadas dos corantes básicos. Os descritores moleculares: energia *gap* ( $H = HOMO - LUMO$ ), potencial químico eletrônico ( $\mu$ ), dureza química global ( $\eta$ ) e índice de eletrofilicidade global ( $\omega$ ) foram calculados, em termos das energias dos orbitais HOMO (EH) e LUMO (EL), usando as Equações 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8, respectivamente:

$$H = EH - EL \quad (4.5)$$

$$\mu = \frac{(EH + EL)}{2} \quad (4.6)$$

$$\eta = \frac{EL - EH}{2} \quad (4.7)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (4.8)$$

#### 4.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Todas as análises de adsorção de corantes foram realizadas em duplicatas, volume de 100 L de solução de corante, em erlenmeyers de 250 mL. Os frascos foram agitados empregando-se *Shaker* orbital com controle de temperatura (Ethik Technology); velocidade de agitação de 120 rpm e tempo de equilíbrio de 24 horas.

Nos ensaios foram utilizadas: 0,3 g de adsorvente com pH natural da solução (pH=5,8) e temperatura de 30°C. As concentrações das soluções de corantes foram de 250 mg/L. As

concentrações iniciais e de equilíbrio dos corantes foram determinadas empregando-se um Espectrofotômetro UV/VISÍVEL (Biospectro), comprimentos de onda de 618 nm para o corante AZB26, 433 nm para o corante AMB2, 530 nm para o corante VMB1 e 625 nm para o corante VDB1. A quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $q_e$ ) e a percentagem de corante removido das soluções foram calculados pelas Equações 4.5 e 4.6.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m_{CA}} \cdot V \quad (4.5)$$

$$\text{Remoção de Corante (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (4.6)$$

Em que:  $C_0$  é a concentração inicial do corante ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração da solução após atingir o tempo de equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução em litros e  $m_{CA}$  é a massa do adsorvente (g).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

#### 5.1.1 Determinação do teor de umidade e teor de cinzas

A incorporação de água nas amostras ocorre devido ao processo de produção, armazenamento ou transporte e o teor de cinzas é um parâmetro indicador da qualidade do carvão ativado, no qual depende do precursor e do processo de produção a qual o CA foi submetido. Os resultados do teor de umidade e cinzas das amostras de CA (CAT\_RCA, CAT\_RCCB, CAHNO<sub>3</sub>\_RCA, CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB, CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB) são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Teor de umidade e cinzas das amostras de carvões ativados

AMOSTRAS	UMIDADE (%)	CINZAS (%)
CAT_RCA	2,30	2,69
CAT_RCCB	2,12	2,76
CAHNO <sub>3</sub> _RCA	1,82	1,31
CAHNO <sub>3</sub> _RCCB	1,08	1,48
CAH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> _RCA	2,06	0,019
CAH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> _RCCB	4,21	0,020

Bonelli (2001) e Hernández-Montoya (2011) encontraram valores de teor de cinzas equivalentes a 2,9 % para cascas de castanha-do-Brasil e 1,7% para cascas de Noz,

respectivamente. Os baixos teores de cinza e umidade nas amostras torna os precursores adequados para a produção de adsorventes (SAYGILI; GUZEL, 2011). A elevada umidade está relacionada com o armazenamento em ambientes úmidos ou processo de produção (YAKOULT et al., 2015). As cinzas são importantes, pois dependendo do solvente usado, parte das cinzas pode ser extraída, contaminando e mudando o pH da solução (YAKOULT et al., 2015; OZDEMIR et al., 2014).

## 5.1.2 Propriedades Físico-Químicas dos Carvões Ativados

### 5.1.2.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras de carvão ativado (CAT\_RCA, CAT\_RCCB, CAHNO<sub>3</sub>\_RCA, CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB, CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB) são mostrados no Gráfico 5.1.

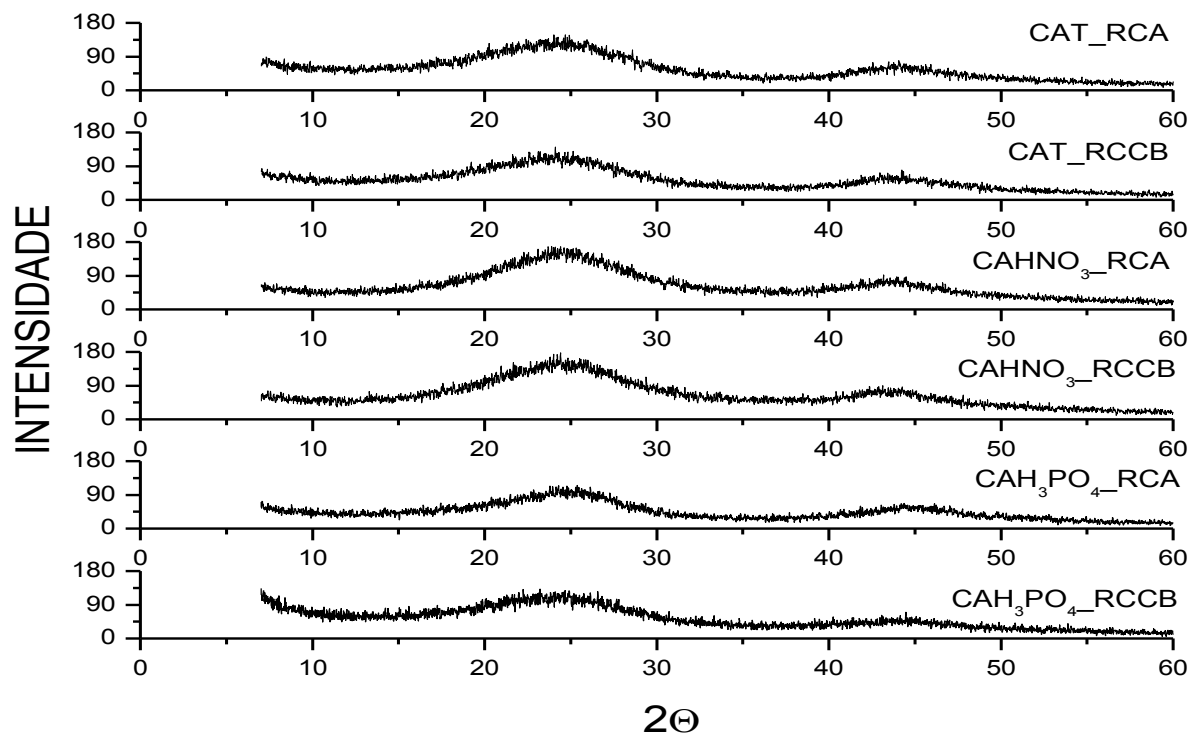


Gráfico 5.1 – Difratogramas das amostras de CA

A análise da Figura 5.1 que corresponde às amostras estudadas mostra duas reflexões alargadas de diferentes intensidades, entre  $2\theta=25^\circ$  e  $2\theta=43^\circ$ , resultado que ratifica o fato das amostras CAT\_RCA, CAT\_RCCB, CAHNO<sub>3</sub>\_RCA, CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB, CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB serem constituídas de materiais grafíticos, pois estes picos ocorrem devido à formação de estruturas desordenadas de carbono (ANIRUDHAN, SREEKUMARI, 2011;

GAO et al., 2016). Vale ressaltar que independente do material precursor dos carvões produzidos, os perfis de difração são praticamente iguais, pois todos os carvões apresentaram estruturas não cristalinas. Os resultados obtidos nos difratogramas de raios X podem ser comparados com os resultados citados na literatura consultada, conforme mostrado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Difratogramas de raios X disponíveis na literatura para carvões ativados

<b>Carvões</b>	<b>Região de picos</b>	<b>Picos acentuados</b>	<b>Características</b>	<b>Referência</b>
Carvão ativado de resíduos de pinhão manso	23° e 43°	Ausência	-Amorfo -Reduzida estrutura cristalina	PECHYEN ET AL. 2007
Carvão ativado de serragem de eucalyptus	22,5° e 44°	Ausência	-Amorfo -Reduzida estrutura cristalina	COUTO, 2009
Carvão ativado de caroço de azeitona	25° e 43°	Ausência	Amorfo -Reduzida estrutura cristalina	BOHLI ET AL. 2015
Carvão ativado de resíduo do processamento de tomate	25° e 43°	Ausência	Amorfo -Reduzida estrutura cristalina	SAYGILI ET AL. 2016
Carvão ativado de RCA e RCCB	25° e 43°	Ausência	Amorfo -Reduzida estrutura cristalina	Este trabalho

#### 5.1.3.2 Análises Térmicas: ATG/ATD

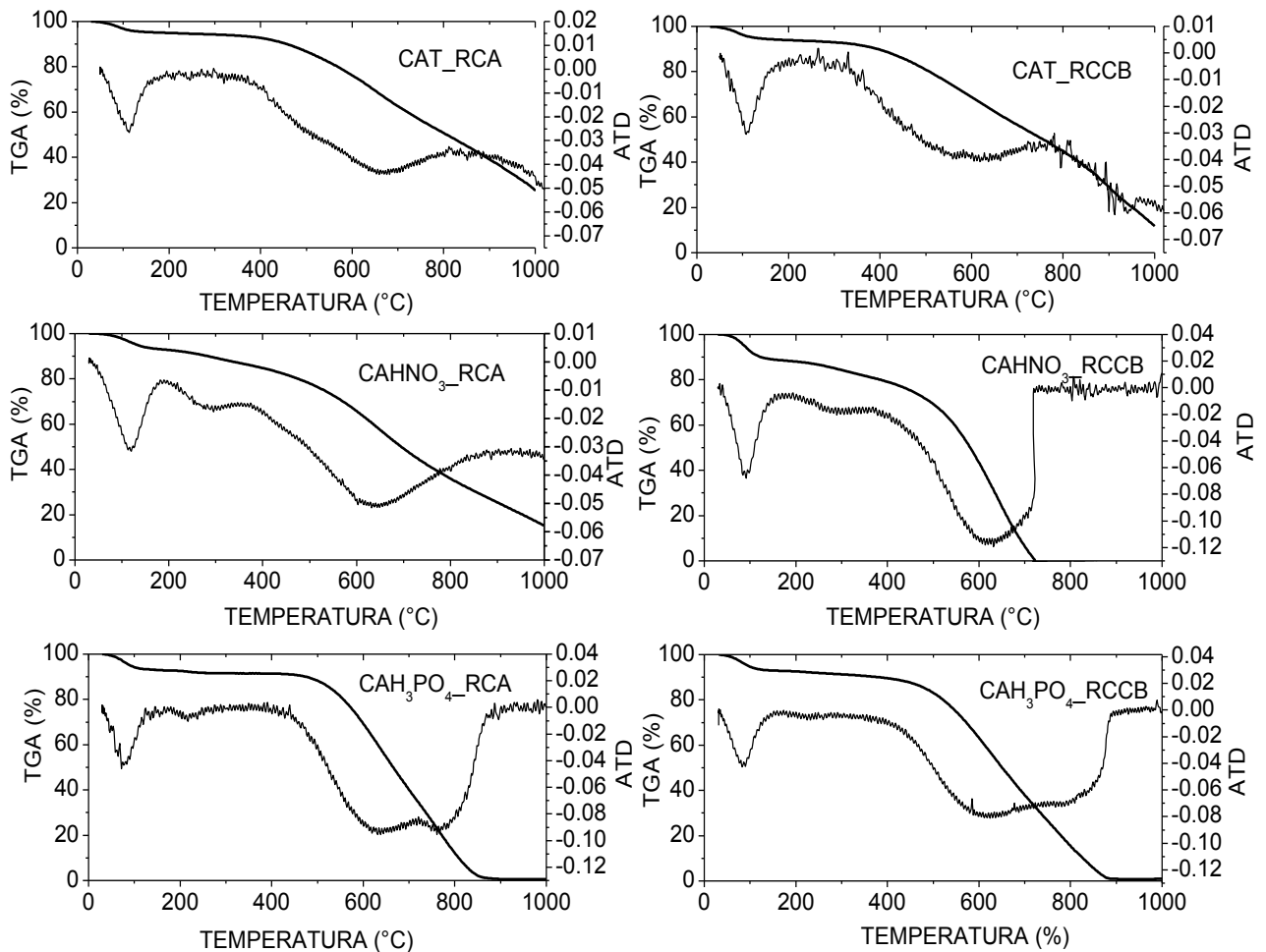
A análise termogravimétrica (TGA) e a análise diferencial térmica (ATD) foram usadas para avaliar o comportamento da decomposição pirolítica do CA. Os resultados da decomposição termogravimétrica das amostras CAT\_RCA, CAT\_RCCB, CAHNO<sub>3</sub>\_RCA, CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB, CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB são mostrados no Gráfico 5.2.

A partir da observação do Gráfico 5.2, o primeiro evento térmico de perda de massa, em todas as amostras, ocorre entre as temperaturas de 98 - 100 °C, atribuída à termodessorção do vapor de água. Nas amostras CAT\_RCCB e CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB a segunda perda de massa se inicia entre 400-450 °C e termina entre 600-650 °C, corresponde ao fenômeno químico referente à decomposição de grupos funcionais da superfície de carvões ativados e eliminação de substâncias voláteis presentes nas amostras (SCREMIN, 2012; GAO et al., 2016).

As perdas de massas de voláteis nas amostras CAHNO<sub>3</sub>\_RCA e CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB inicia em torno de 220 °C. Nessa temperatura a amostra CAHNO<sub>3</sub>\_RCA apresenta maior perda de massa, um dos fatores para esse acontecimento é a desidroxilação de grupo OH

devido à perda inicial de água. A segunda perda de massa nas amostras ocorre entre as temperaturas de 400 °C e 650 °C, pela mesma razão já discutida anteriormente nas amostras CAT\_RCCB e CAT\_RCCB. A terceira fase de perda de massa na amostra CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB ocorre aproximadamente a 720 °C, em seguida a curva de ATD se torna constante indicando o término de massa da amostra, diferente da amostra CAHNO<sub>3</sub>\_RCA, onde ocorre a perda de massa residual a partir da temperatura de 800 °C.

Gráfico 5.2- Análise Termogravimétrica das amostras de CA



As amostras CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB têm perda de massa a partir da temperatura de 420 °C, onde ocorre a pirólise até a temperatura de 600 °C. Nas duas amostras, a partir de 880 °C a curva de DTA permanece constante indicando o término da amostra.



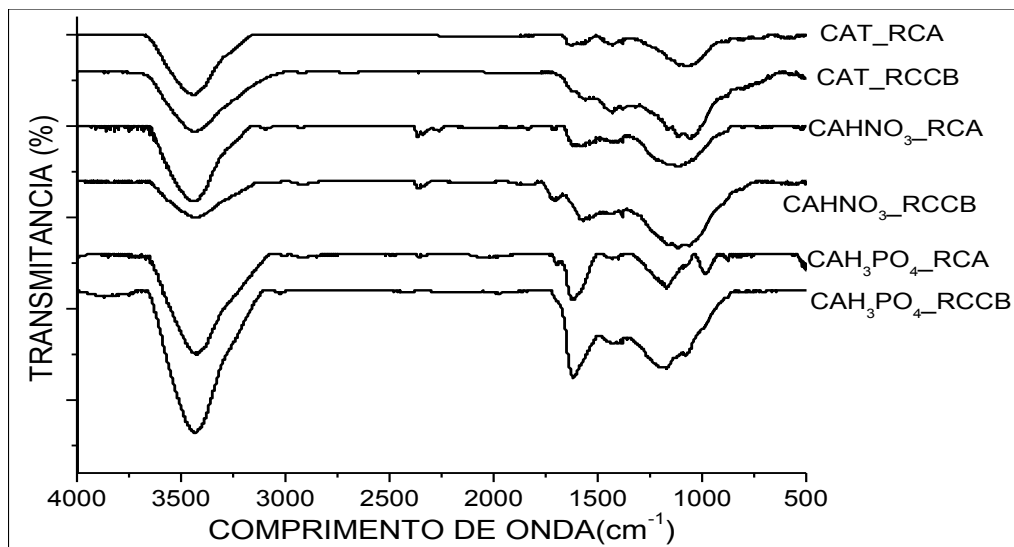
### 5.1.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O Gráfico 5.3 do espectro FTIR para as amostras CAT\_RCA, CAT\_RCCB, CAHNO<sub>3</sub>\_RCA, CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB, CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB foi obtido com o objetivo de auxiliar a identificação dos grupos funcionais presentes nas suas superfícies.

A banda larga centrada em aproximadamente 3500 cm<sup>-1</sup> está presente em todas as amostras de CA e, é atribuída aos grupos OH, das moléculas de água adsorvida sobre a superfície das amostras e aos grupos fenólicos ou lactônicos da superfície dos carvões (SAHU et al., 2010).

A amostra CAT\_RCA mostra um pico 1630 cm<sup>-1</sup> que é característico do estiramento C=O de ácidos carboxílicos. Quando comparadas as amostras CAT\_RCA e CAT\_RCCB se observa que estas possuem bandas na região 1430 cm<sup>-1</sup> e 1080 cm<sup>-1</sup>, que indica a presença de grupos pirona, característicos de carvões com elevada basicidade.

Gráfico 5.3 - Espectro FTIR das amostras de CA



As amostras CAHNO<sub>3</sub>\_RCA e CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB, respectivamente são mostradas a banda 1700 cm<sup>-1</sup> que caracteriza a presença de ácido carboxílico. A banda 1590 cm<sup>-1</sup> corresponde ao alongamento C=C e a banda 1100 corresponde ao alongamento C-O, que caracterizam a presença de grupos fenólicos. Estes resultados indicam que as amostras analisadas têm caráter ácido (GAO et al., 2016).

As amostras CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB apresentam a banda de 1180 cm<sup>-1</sup> do estiramento C-O de álcoois e fenóis, a banda de 1550 cm<sup>-1</sup>, que corresponde à presença de anel aromático na estrutura, que caracteriza a presença de compostos fenólicos com alongamento de C=C e a banda de 1630 cm<sup>-1</sup>, que corresponde à presença de ácido

carboxílico. Assim, os resultados confirmam que as amostras analisadas têm caráter ácido (MOURÃO et al., 2011)

#### 5.1.3.4 Determinação de Grupos Funcionais de Superfície

O método Boehm é aplicado em estudos de CA porque fornece informações qualitativas e informações quantitativas sobre os grupos funcionais presentes nas superfícies de CAs, como: grupos lactônicos, grupos fenólicos e grupos carboxílicos (JÚNIOR et al., 2014). Os resultados das amostras CAT\_RCA, CAT\_RCCB, CAHNO<sub>3</sub>\_RCA, CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB, CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Grupos funcionais das amostras de CA.

Amostras	Carboxílicos (-COOH) mEq.g <sup>-1</sup>	Fenólicos (-OH) mEq.g <sup>-1</sup>	Lactonas (-COOR) mEq.g <sup>-1</sup>	<b>Total de grupos ácidos (TGA)</b>	<b>Total de grupos básicos (TGB)</b>
CAT_RCA	0,75	0,20	0,12	1,07	2,34
CAT_RCCB	0,68	0,42	0,25	1,35	2,42
CAHNO <sub>3</sub> _RCA	1,21	1,98	0,75	3,94	0,19
CAHNO <sub>3</sub> _RCCB	1,88	2,01	0,77	4,66	0,14
CAH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> _RCA	1,32	1,69	0,77	3,78	0,21
CAH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> _RCCB	1,31	1,86	0,70	3,87	0,11

Os CAs, CAT\_RCA e CAT\_RCCB têm os grupos básicos, 2,34 mEq.g<sup>-1</sup> e 2,42 mEq.g<sup>-1</sup> em maior quantidade do que os grupos ácidos, 1,07 mEq.g<sup>-1</sup> e 1,35 mEq.g<sup>-1</sup>, respectivamente. A basicidade do carvão ativado pode ser associada a funcionalidades de superfície contendo oxigênio como estruturas de cromeno, grupos de dicetona ou quinona e grupos semelhantes a pirona (MONTES-MORAN et al., 2004; SHAFEEYAN et al., 2010).

Nos espectros de FTIR, dessas amostras de CA, bandas associadas à presença de grupos pironas foram identificados. Contudo, o caráter básico de carvões ativados é principalmente atribuído aos elétrons deslocalizados de camadas de grafeno (BARTON et al., 1997). Os sítios básicos estão localizados em regiões ricas em elétrons no plano basal de cristalitos de carbono e que atuam como base de Lewis (VALDES et al., 2002).

Nos CAs, CAHNO<sub>3</sub>\_RCA e CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB, que foram produzidos por oxidação com HNO<sub>3</sub>, ocorreu o aumento da concentração de grupos ácidos, 3,94 mEq.g<sup>-1</sup> e 4,66 mEq.g<sup>-1</sup>, respectivamente, como grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas e, conseqüente a redução dos grupos básicos, 0,19 mEq.g<sup>-1</sup> e 0,14 mEq.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Na superfície das amostras

CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB há a predominância de grupos ácidos, 3,78 mEq.g<sup>-1</sup> e 3,87 mEq.g<sup>-1</sup>, respectivamente em relação aos grupos básicos 0,21 mEq.g<sup>-1</sup> e 0,11 mEq.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Nestas amostras, os grupos fenólicos estão em maior concentração do que os grupos carboxílicos e lactonas. Os grupos fenólicos e lactonas são considerados relativamente fracos e se dissociam em valores de pH mais altos do que os grupos ácidos carboxílicos (LIU et al., 2007).

#### 5.1.3.5 Determinação do pH de Ponto de Carga Zero (pH<sub>PCZ</sub>)

Os resultados obtidos da determinação de pH do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) das amostras estudadas são mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Valores de pH<sub>PCZ</sub> das amostras de CA.

Carvão ativado	Valores de pH <sub>PCZ</sub>
CAT_RCA	9,8
CAT_RCCB	9,8
CAHNO <sub>3</sub> _RCA	3,2
CAHNO <sub>3</sub> _RCCB	3,1
CAH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> _RCA	3,6
CAH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> _RCCB	3,9

O Gráfico 5.4 mostra os dados experimentais obtidos para as amostras CAT\_RCA, CAT\_RCCB, CAHNO<sub>3</sub>\_RCA, CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB, CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB.

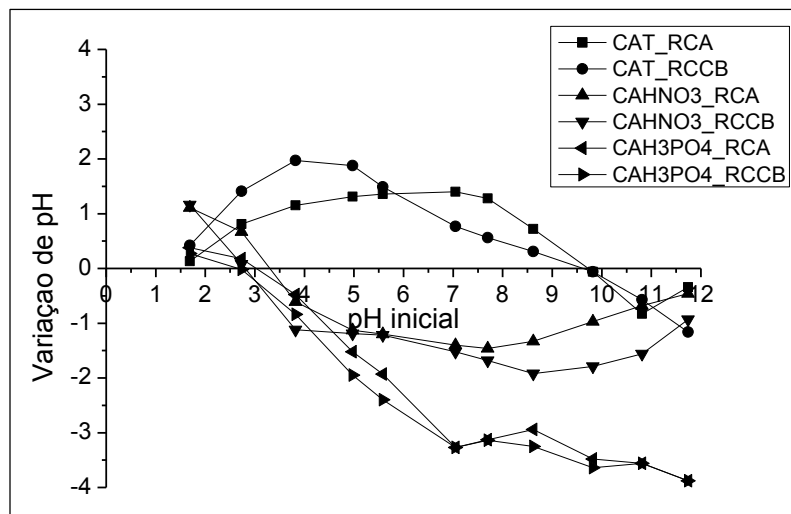


Gráfico 5.4 -  
pH<sub>PCZ</sub> das  
amostras  
de CA.

Na Tabela 5.4 e no Gráfico 5.4 são mostrados os valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  das amostras CAT\_RCA ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  9,8) e CAT\_RCCB ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  9,8). Estes valores caracterizam uma superfície básica, ou seja, as amostras analisadas têm caráter básico, conforme os resultados das análises de FTIR e resultados da caracterização química de grupos de superfície das amostras estudadas.

Os valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  obtidos para as amostras CAHNO<sub>3</sub>\_RCA ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  3,2); CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  3,1); CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  3,6) e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  3,9) caracterizam superfícies ácidas para os carvões ativados estudados. Resultados que são ratificados pelos resultados das análises de grupo funcionais de superfície e FTIR.

Quando um material sólido entra em contato com uma solução líquida com pH menor do que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície é carregada positivamente e adsorbatos aniônicos são adsorvidos para balancear as cargas positivas. Neste caso, os adsorventes são mais eficazes para a remoção, por exemplo, de corantes aniônicos. Por outro lado, se o pH da solução aquosa for maior do que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do material sólido, a superfície é carregada negativamente e, adsorve, preferencialmente, cátions. Este processo pode ser explicado pela atração eletrostática entre a carga gerada na superfície do material adsorvente e o grupo aniônico ou catiônico em solução. Portanto, adsorventes que têm superfície ácida possuem potencial para adsorver corantes catiônicos, como os corantes têxteis básicos (SENTHILKUMAAR et al., 2006).

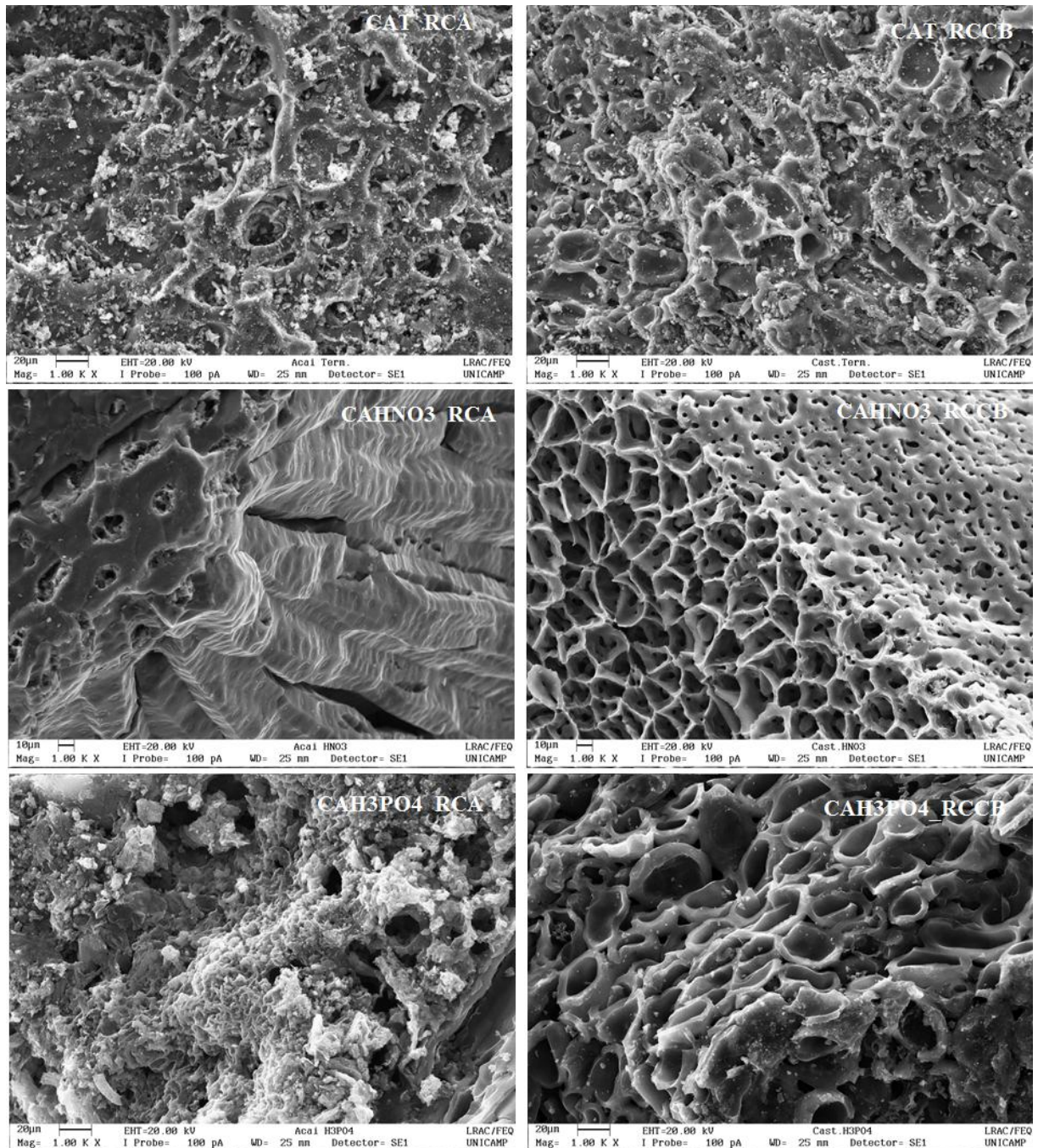
## **5.1.4 Propriedades Texturais dos Carvões Ativados**

### **5.1.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras CAT\_RCA, CAT\_RCCB, CAHNO<sub>3</sub>\_RCA, CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB, CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB são apresentadas na Imagem 5.1.

Os CAs são amostras com textura áspera e um grande número de poros de diferentes tamanhos e formas. As superfícies são irregulares com diversos tamanhos de poros. As estruturas das amostras são formadas por partículas disformes uma das outras, que não podem ser classificadas como esféricas ou elípticas.

Imagem 5.1 - Micrografias das amostras de CA.



As imagens mostram a presença de cinzas e que as superfícies dos carvões são levemente rugosas, porém compactas. Podem ser observadas cavidades nas superfícies externas. As amostras ativadas quimicamente (CAHNO<sub>3</sub>\_RCA, CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB, CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB) possuem cavidades que são espaços ocupados anteriormente com o agente ativador que durante o processo de carbonização e ativação essas substâncias são liberadas aumentando o número de poros nas amostras (MOHANA et al., 2011).

#### 5.1.4.2 Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ ) e Isotermas de adsorção de nitrogênio.

A Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ ) é mostrada na Tabela 5.5. Os valores de  $S_{BET}$  das amostras CAT\_RCA e CAT\_RCCB diferem dos valores de carvões ativados comerciais produzidos por ativação física, cujos valores são  $S_{BET}$  de 860 m<sup>2</sup>/g (GUO et al., 2009) e  $S_{BET}$  de 807 m<sup>2</sup>/g (GHOUMA et al., 2015).

Tabela 5.5 – Valores da área superficial das amostras de CA.

CARVÃO ATIVADO	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
CAT_RCA	334,554
CAT_RCCB	418,448
CAHNO <sub>3</sub> _RCA	394,477
CAHNO <sub>3</sub> _RCCB	484,424
CAH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> _RCA	990,811
CAH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> _RCCB	1651,311

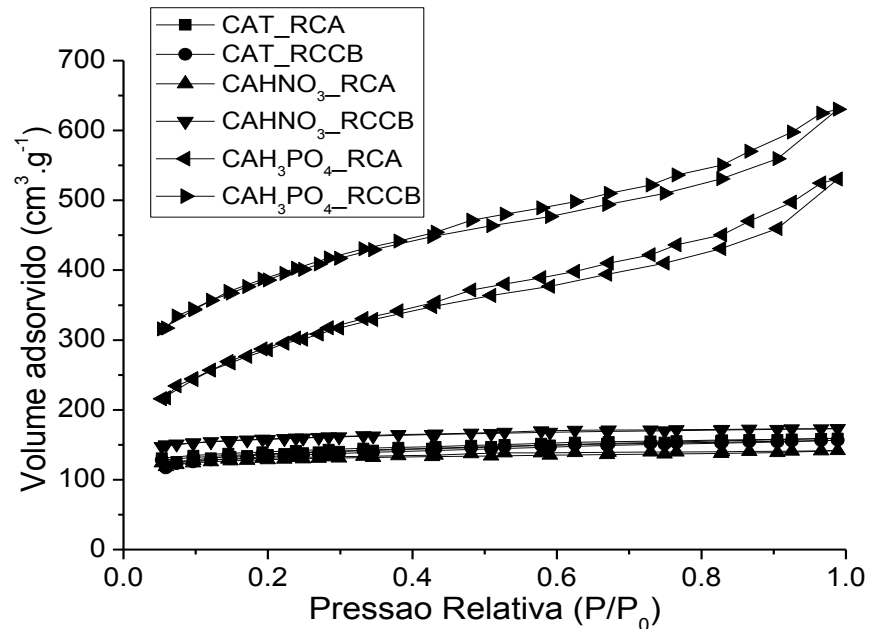
As amostras CAHNO<sub>3</sub>\_RCA e CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB apresentaram valores ligeiramente superiores aos  $S_{BET}$  dos CAs produzidos por ativação física, neste caso, o fato dos valores de  $S_{BET}$  não aumentarem de forma significativa é atribuído à oxidação com HNO<sub>3</sub> que promove o bloqueio da entrada de poros pelos grupos funcionais contendo oxigênio (STRELKO JUNIOR; MALIK, 2002; SHIM et al., 2001). Os valores de  $S_{BET}$  das amostras CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB foram de 990,811 m<sup>2</sup>/g e 1651,311 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Neste processo de ativação, novos poros são criados devido à reação do carbono e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (OKADA et al., 2003).

As curvas de adsorção-dessorção de nitrogênio podem fornecer informações essenciais sobre a estrutura porosa dos CAs. As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras CAT\_RCA, CAT\_RCCB, CAHNO<sub>3</sub>\_RCA, CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB, CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB são mostradas no Gráfico 5.5.

O Gráfico 5.5 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> das amostras de CAs indicando isotermas do tipo I. As isotermas das amostras CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB apresentam grande volume acumulado quando comparados com as demais amostras com um anel de histerese (H4) conforme a classificação da IUPAC. As isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos onde a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares (SING, 1985; TEIXEIRA, COUTINHO E GOMES, 2001). A histerese obtida é

característica de poros do tipo fenda que associada à isoterma do tipo I confirma a microporosidade dos adsorventes.

Gráfico 5.5 – Isotermas de adsorção de nitrogênio dos CA.



De acordo com a classificação IUPAC e segundo Brunauer et al (1938), as isotermas do tipo I, geralmente são obtidas por adsorção química e ocorrem quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Caso a adsorção seja física, a isoterma indicará a predominância de microporos (CIOLA, 1981). Ainda analisando as isotermas dos adsorventes, observa-se que para baixos valores de pressão relativa ( $P/P_0 \approx 0,05$ ), o volume do gás adsorvido não parte de zero. Este “salto” de volume de gás adsorvido em pequenas pressões relativas confirma a presença de microporos. Quanto maior for a quantidade de microporos, maior é o volume de gás adsorvido (GREGG; SING, 1982)

#### 5.1.4.3 Picnometria a Gás Hélio e Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

A partir da análise de porosimetria realizada foram calculados os valores de volume de mesoporos ( $V_{MES}$ ) e macroporos ( $V_{MAC}$ ). Os valores de microporos ( $V_{MIC}$ ) foram calculados empregando a Equação de DUBININ-RADUSCHEVICH. Os valores de volume de poros, densidade real e densidade aparente são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Resultados de densidade real e porosidade dos carvões ativados.

Amostras	Densidade Real (g.cm <sup>-3</sup> )	Densidade Aparente (g.cm <sup>-3</sup> )	V <sub>MIC</sub> (%)	V <sub>MES</sub> (%)	V <sub>MAC</sub> (%)
CAT_RCA	1,8040	1,3340	53,40	34,59	12,01
CAT_RCCB	1,8296	1,3484	58,80	37,34	3,86
CAHNO <sub>3</sub> _RCA	1,6975	1,5637	32,45	55,13	12,42
CAHNO <sub>3</sub> _RCCB	1,8047	1,4261	36,66	58,56	4,78
CAH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> _RCA	1,6495	1,1781	71,69	21,45	6,86
CAH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> _RCCB	1,7703	1,2276	91,31	8,57	0,12

Na Tabela 5.6, os resultados de densidade aparente dos CAs diferem entre si de acordo com o tipo de precursor e do processo de produção do CA (GUO; LUA, 2001). As amostras CAT\_RCA e CAT\_RCCB apresentaram os menores valores de densidade aparente 1,3340 g.cm<sup>-3</sup> e 1,3484 g.cm<sup>-3</sup>, respectivamente. Este fato pode ser atribuído às elevadas temperatura de ativação, que causam uma liberação maior de voláteis dos precursores, ou seja, uma maior perda de massa (GUO; LUA, 2001; VITIDSANT et al., 1999). Os CAs, CAHNO<sub>3</sub>\_RCA e CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB apresentaram valores de densidade aparente maiores do que aqueles das amostras provenientes da ativação física (térmica) 1,5637 g.cm<sup>-3</sup> e 1,4251 g.cm<sup>-3</sup>, respectivamente. Este resultado ocorre na oxidação de superfície de CA, os valores de densidade aparente aumentam devido à retenção de estrutura de compostos oxigenados dentro dos poros do carbono como resultado do tratamento com HNO<sub>3</sub> (YAKOULT et al., 2015). As amostras CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB apresentaram os menores valores de densidade aparente 1,1781 g.cm<sup>-3</sup> e 1,2276 g.cm<sup>-3</sup>, explicado devido à presença de elevado volume de poros originados do processo de ativação químico com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (YAKOULT et al., 2015; VITIDSANT et al., 1999).

O volume de microporos, mesoporos e macroporos são mostrados na Tabela 5.6. A amostra CAT\_RCA apresenta valores V<sub>MIC</sub> 53,40% e V<sub>MES</sub> 34,59%, a amostra CAT\_RCCB apresenta valores de V<sub>MIC</sub> 58,80% e V<sub>MES</sub> 37,34%. Os valores de V<sub>MIC</sub> são comparáveis aos valores de carvões ativados comerciais produzidos por ativação física, citados na literatura pesquisada de V<sub>MIC</sub> 55,7% (GUO et al., 2009) e V<sub>MIC</sub> 30% (GHOUMA et al., 2015). CAHNO<sub>3</sub>\_RCA apresenta valores de V<sub>MIC</sub> 32,45% e V<sub>MES</sub> 55,13 % e CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB apresenta valores de V<sub>MIC</sub> 36,66% e V<sub>MES</sub> 58,56%. Os valores de V<sub>MIC</sub> são ligeiramente menores do que os valores de V<sub>MIC</sub> dos CAs produzidos por ativação física, uma vez que, a oxidação com HNO<sub>3</sub> pode promover o bloqueio da entrada de poros pelos grupos funcionais



contendo oxigênio ou destruição das paredes dos poros pelo  $\text{HNO}_3$ , que resulta na redução de microporos e aumento de mesoporos (STRELKO JÚNIOR, 2002; SHIM et al., 2001). As amostras  $\text{CAH}_3\text{PO}_4\text{-RCA}$  e  $\text{CAH}_3\text{PO}_4\text{-RCCB}$ , apresentaram as seguintes características:  $V_{\text{MIC}}$  71,69% e  $V_{\text{MES}}$  21,45% e  $V_{\text{MIC}}$  91,31% e  $V_{\text{MES}}$  8,57%, respectivamente, pois durante o processo de ativação novos poros são criados devido à reação entre o carbono e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (OKADA et al., 2003); a maior percentagem da distribuição do tamanho dos poros, destes CAs está localizada na região de microporos e mesoporos, esses recursos estruturais indicam elevada capacidade de adsorção desses materiais, devido ao tamanho de poros e elevada área de superfície específica dos CAs (GHOUMA et al., 2015).

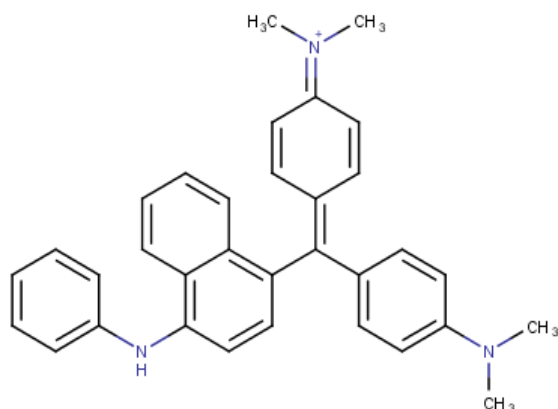
É bastante conhecido da literatura que o uso de diferentes processos produtivos de carvão ativado gera materiais com grupos funcionais de superfície e propriedades texturais também diferentes (área superficial, volume total de poros e distribuição de tamanhos de poros) (SAITOH et al., 2014; KAJEKAR et al., 2015).

## 5.2 MODELAGEM MOLECULAR

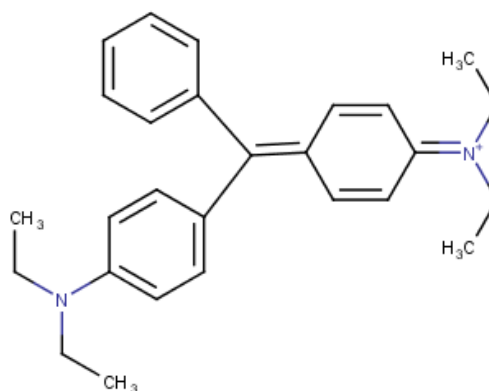
### 5.2.1. Otimização e Cálculos de Propriedades das Moléculas dos Corantes

As estruturas 2D dos corantes sintéticos básicos AB26, VDB1, AMB2 e VMB1 que foram obtidas usando o software *Marvin Sketch* são mostradas nas Estruturas Moleculares 5.1 a 5.4, respectivamente.

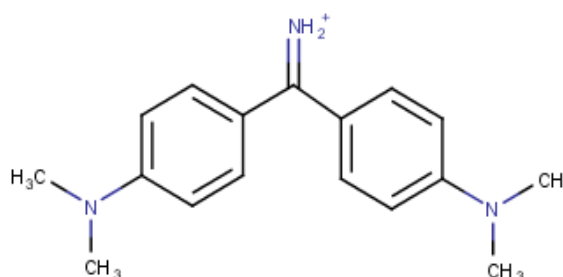
Estrutura molecular 5.1 - Estrutura bidimensional do corante AZB26.



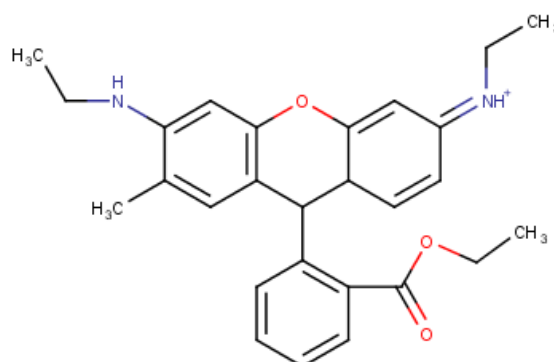
Estrutura molecular 5.2 – Estrutura bidimensional do corante VDB1.



Estrutura molecular 5.3 - Estrutura bidimensional do corante AMB2.

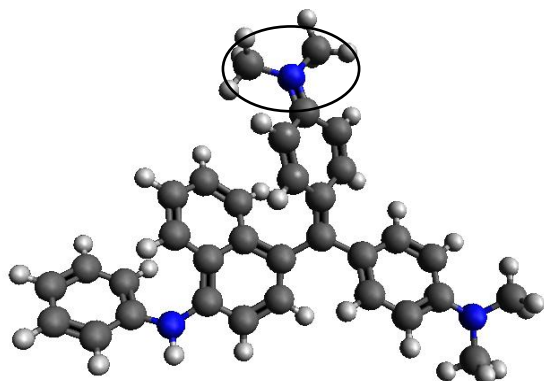


Estrutura molecular 5.4 - Estrutura bidimensional do corante VMB1.

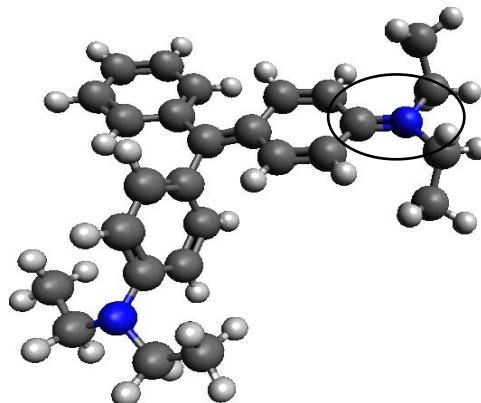


A tridimensionalização e a otimização geométrica das estruturas dos corantes obtidas empregando o programa Avogadro são mostradas nas Estruturas Moleculares 5.5 a 5.8.

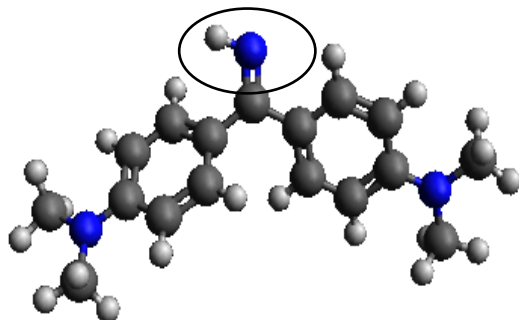
Estrutura molecular 5.5 - Estrutura tridimensional do corante AZB26.



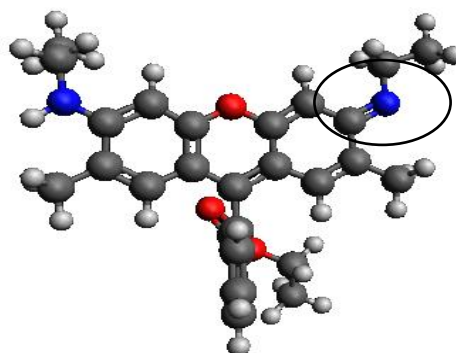
Estrutura molecular 5.6 – Estrutura tridimensional do corante VDB1.



Estrutura molecular 5.7 - Estrutura tridimensional do corante AMB02.



Estrutura molecular 5.8 - Estrutura tridimensional do corante VMB1.

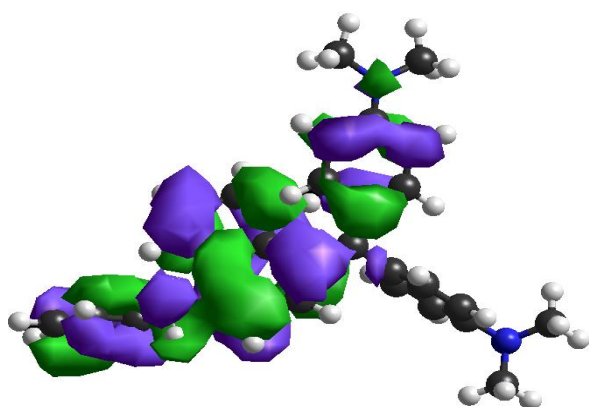


Os descritores moleculares eletrônicos dos corantes AZB26, VDB1, AMB02, VMB1 são mostrados na Tabela 5.7. Os orbitais HOMO (verde) e LUMO (azul) de cada corante são mostrados nas Estruturas Moleculares 5.9 e 5.12.

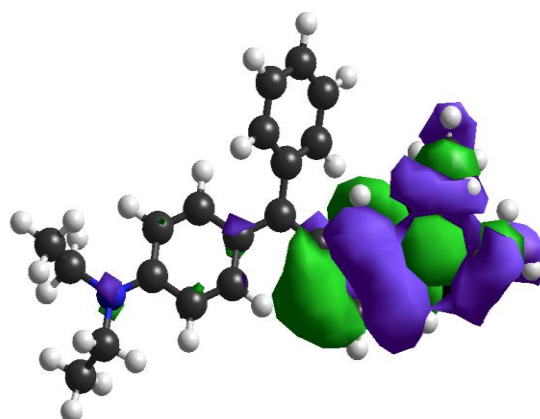
Tabela 5.7 - Valores de descritores moleculares dos corantes

CORANTES	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\mu$ (eV)	H (eV)	$\eta$ (eV)	$\omega$ (eV)
AZB26	-10,44	-4,65	-7,54	5,79	2,89	9,83
VDB1	-10,84	-5,15	-7,99	5,69	2,84	11,23
AMB2	-7,66	0,77	-3,44	6,89	4,21	1,40
VMB1	-7,13	-1,30	-4,21	5,83	2,91	3,04

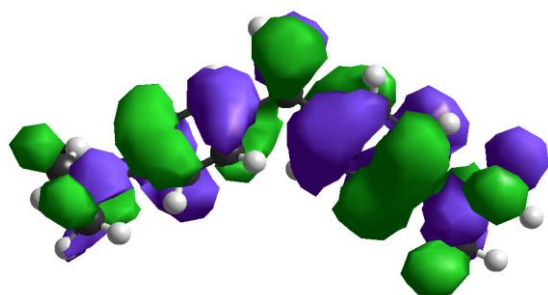
Estrutura molecular 5.9 – Orbitais HOMO e LUMO da estrutura do corante AZB26.



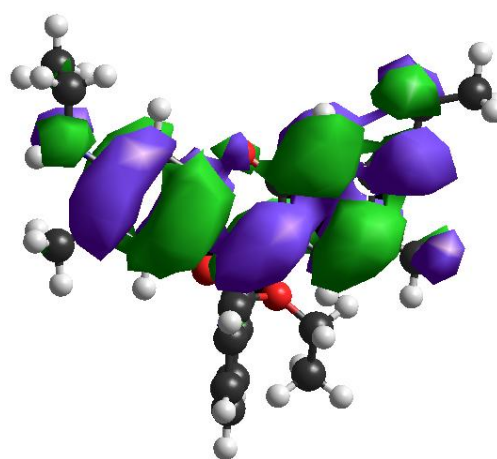
Estrutura molecular 5.10 – Orbitais HOMO e LUMO da estrutura do corante VDB1.



Estrutura molecular 5.11 – Orbitais HOMO e LUMO da estrutura do corante AMB2.



Estrutura molecular 5.12 – Orbitais HOMO e LUMO da estrutura do corante VMB1.



Os valores de  $E_{\text{HOMO}}$  e  $E_{\text{LUMO}}$  dos corantes estão diretamente relacionados à suscetibilidade de elétrons e desempenham um papel importante no controle de muitas reações químicas sendo responsáveis pelas transferências de cargas (KARELSON; LOBANOV, 1996).

De acordo com os valores obtidos, os corantes VDB1, AZB26, AMB2 e VMB1 possuem capacidade de receber elétrons devido ao baixo valor de  $E_{\text{HOMO}}$ . A alta nucleofilicidade e alta eletrofilia são extremidades opostas de uma escala simples e, portanto, uma molécula que apresenta um baixo poder de eletrofilia pode ser considerada como um nucleófilo. Assim, a eletrofilicidade ( $\omega$ ) dos corantes VDB1 ( $\omega = 11,23$  eV) e AZB26 ( $\omega = 9,83$  eV) mostram que são compostos eletrófilos fortes quando comparados com os corantes AMB2 ( $\omega = 1,40$  eV) e VMB1 ( $\omega = 3,04$  eV) (DOMINGO et al, 2002).

A reatividade também está relacionada com o potencial químico dos corantes, pois compostos com baixa energia dos OMF possuem também baixo potencial químico como é o caso dos corantes VDB1 ( $\mu = -7,99$  eV) e AZB26 ( $\mu = -7,54$  eV) quando comparados com os corantes AMB2 ( $\mu = -3,44$  eV) e VMB1 ( $\mu = -4,21$  eV). Neste caso, a tendência da molécula é receber elétrons (PARR; PEARSON, 1983). A energia de gap dos corantes VDB1 ( $H = 5,59$  eV), AZB26 ( $H = 5,79$  eV), AMB2 ( $H = 6,89$  eV) e VMB1 ( $H = 5,83$  eV) é um importante índice de estabilidade da molécula. Assim, os corantes VDB1 e AZB26 apresentam baixos valores de gap, são as moléculas mais reativas (ZHANG; MUSGRAVE, 2007).

A dureza ( $\eta$ ) do composto é um indicativo do papel dos OMF em uma reação. O corante AMB2 ( $\eta = 4,21$  eV) apresentou o maior valor de dureza química quando comparados com os corantes VDB1 ( $\eta = 2,84$  eV), AZB26 ( $\eta = 2,89$  eV) e VMB1 ( $\eta = 2,91$  eV). Compostos de baixa dureza poder reagir por força da interferência entre as funções de onda de seus OMF como os corantes VDB1 e AZB26 que, por sua vez, apresentam a capacidade de receber elétrons conforme mostrado pelos descritores anteriores ocasionando na adsorção por mecanismo  $\pi$ - $\pi$  (troca de elétrons). Compostos que apresentam maiores valores de dureza química, por sua vez, tendem a reagir por forças eletrostáticas como o corante AMB2 (PARR et al., 1999).

### 5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os resultados obtidos dos ensaios de adsorção dos corantes AZB26, VDB1, AMB2 e VMB1 são mostrados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Valores de remoção de corantes básicos após adsorção.

Amostras	AZB26		VDB1		AMB2		VMB1	
	qe (mg.g <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	qe (mg.g <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	qe (mg.g <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	qe (mg.g <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
AC1-R1	73	87	83	100	31	37	34	41
AC1-R2	71	85	82	99	58	70	39	47
AC2-R1	10	12	26	31	27	33	29	36
AC2-R2	13	15	37	44	57	68	21	25
AC3-R1	76	91	79	94	83	99	73	87
AC3-R2	76	91	83	99	83	100	70	84

Os CAs, CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB apresentaram o melhor desempenho, na adsorção dos corantes estudados.

As amostras CAHNO<sub>3</sub>\_RCA e CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB, quando comparadas com os demais CAs estudados, estes não apresentaram um desempenho considerado satisfatório na remoção dos corantes, um dos fatores responsáveis pelo resultado desfavorável pode ser atribuída à diminuição do volume de microporos que resultou da oxidação com HNO<sub>3</sub> (WIBOWO et al., 2006).

Comparando, os dois grupos de CAs com caráter ácido, os CAs obtidos por oxidação com HNO<sub>3</sub> (CAHNO<sub>3</sub>\_RCA e CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB) e os CAs obtidos por ativação química (CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB), com relação à presença de grupos funcionais de superfície, estes grupos de CAs são similares, pois a concentração total de grupos ácidos, os tipos de grupos funcionais e as concentrações de grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas das referidas amostras, estão na mesma ordem de grandeza. As diferenças significativas, entre os dois grupos de carvões são as propriedades texturais, como a estrutura de poros e S<sub>BET</sub> (OKADA et al., 2003; JUNIOR et al., 2014; BONELLI et al., 2001).

Nos CAs produzidos por ativação química foram determinados valores percentuais de 71,69 %, em microporos, no CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA; valores percentuais de 91,31%, em microporos, no CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB. Enquanto que, nos CAs tratados por oxidação com HNO<sub>3</sub> obtiveram-se os valores percentuais de 32,45% e 36,66%, em microporos, nos CAHNO<sub>3</sub>\_RCA e CAHNO<sub>3</sub>\_RCCB, respectivamente. Outra característica importante é o valor de S<sub>BET</sub>, pois a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da área superficial (HERNANDEZ-MONTOYA et al., 2011; SILVERSTEIN et al., 2006). As amostras CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e

CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB obtiveram os valores de 990,811 m<sup>2</sup>/g e 1651,311, o que ratifica a sua eficiência na remoção dos corantes estudados. Assim, a partir dos dois grupos de carvões ativados com caráter ácido, a eficiência de adsorção dos CAs obtidos por ativação química pode ser atribuída às suas propriedades químicas de superfície e texturais. Pois, neste caso a química da superfície desempenha papel importante - as moléculas dos corantes são catiônicas e as superfícies dos adsorventes são negativas, este sistema adsorativo favorece a adsorção do corante pelo mecanismo de interação eletrostática (GAO et al., 2016).

As amostras CAT\_RCA e CAT\_RCCB mostraram afinidade pelos corantes: AZB26 com percentuais de remoção em torno de 87% e 85%, respectivamente e VDB1 com valores percentuais de remoção 100% e 99%, respectivamente. Esse comportamento sugere interações  $\pi$ - $\pi$  (também conhecidas como doador-aceitador de elétrons) entre os  $\pi$ -elétrons do CA adsorvente e o adsorbato (COUGHLIN; EZRA, 1968). Essa interação é uma forma de ligação química que se caracteriza pela partilha de pares de elétrons (elétrons deslocalizados na superfície do CA) entre átomos (ligações covalentes), este mecanismo pode ter um efeito predominante sobre a interação eletrostática porque a baixa intensidade de funções oxigenadas provoca um aumento na densidade do elétron  $\pi$  que aumenta o potencial de adsorção causado por interações dispersivas (SALAME; BANDOSZ, 2003; TRANA et al., 2017).

Considerando os resultados dos estudos de descritores quânticos moleculares dos corantes sintéticos investigados, as moléculas de VDB1 e AZB26 são eletrófilos fortes, conforme os seus valores de índice de eletrofilicidade ( $\omega$ ), VDB1 > AZB26 > VMB1 > AMB2. Estas são as moléculas com maior tendência de receber elétrons (VDB1 < AZB26 < VMB1 < AMB2), devido os seus baixos valores de potencial químico ( $\mu$ ). Portanto, as moléculas de VDB1, AZB26 são eletrófilos fortes de baixa dureza “moles”, logo são mais reativas do que as moléculas de VMB1 e AMB2. Este comportamento foi observado na adsorção dos referidos corantes, pois, estes foram removidos do meio aquoso pelos adsorventes por diferentes mecanismos de adsorção, como forças dispersivas por CAs que têm caráter básico, os CAs produzidos por ativação física e por atração eletrostática por CAs que têm caráter ácido, como os CAs produzidos por ativação química.

O corante VMB1 apresentou um valor baixo de dureza química ( $\eta$ ), na mesma ordem de grandeza dos corantes VDB1 e AZB26, que lhe confere a característica de molécula “mole”. Contudo, o referido corante é um eletrófilo moderado a fraco (menor tendência de receber uma carga eletrônica). Neste caso, o corante VMB1 é menos reativo do que os

corantes VDB1 e AZB26. Os resultados dos ensaios experimentais de adsorção mostram que o referido corante reagi, preferencialmente com os CAs que têm caráter ácido, produzidos por ativação química, por mecanismo de interação eletrostática.

O corante AMB2 é um eletrófilo fraco e que apresentou o maior valor de dureza química, uma molécula “dura”, logo é a molécula mais estável ou menos reativa. Contudo, estas características favorecem preferencialmente as interações eletrostáticas. Na adsorção, este corante, atingiu valores significativos de remoção, entre 99% e 100%, por CAs que têm caráter ácido (ativação química), ou seja, a superfície carrega com cargas negativas.

O mecanismo de adsorção de diferentes estruturas moleculares de corantes por CA surge da complexidade dos grupos funcionais presentes na superfície desse adsorvente, suas propriedades texturais e, também da reatividade das estruturas moleculares dos corantes (MONTES-MORAN et al., 2004; SHAFEEYAN et al., 2010). Neste estudo, essas características foram investigadas, a partir das quais foi possível explicar as interações entre as superfícies dos CAs produzidos e os corantes sintéticos básicos.

## 6 CONCLUSÃO

As seis amostras de CAs apresentaram características amorfas, o que ratifica a característica de materiais grafíticos amorfos.

Na análise de TGA foram observadas oscilações dos percentuais de perdas de massas e temperaturas dos eventos térmicos que estão relacionadas às proporções de carbono, concentração dos grupos de superfície e de impurezas dos carvões ativados analisados. Nas curvas de DTA das amostras foram mostrados picos endotérmico, característicos do processo de eliminação de água e da decomposição dos grupos funcionais das superfícies dos CAs.

Na análise das micrografias das amostras CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCA e CAH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\_RCCB) se observa superfícies irregulares com diversos tamanhos de poros, as estruturas das amostras são formadas por partículas disformes uma das outras, que não podem ser classificadas como esféricas ou elípticas.

A determinação dos grupos funcionais de superfície dos CAs, mostrou que as amostras de CAs produzidas por ativação física têm caráter básico, o que foi ratificado pelos resultados da determinação de pH<sub>PCZ</sub>. As amostras de CAs obtidas por oxidação com HNO<sub>3</sub> e ativação química com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> apresentaram um valor de concentração de grupos ácidos superior àquela dos grupos básicos. Estes, então foram caracterizados como CAs de caráter ácido, resultados confirmados pelos valores de pH<sub>PCZ</sub> e foram ratificados pelos resultados de FTIR.

De acordo com o estudo de descritores quânticos moleculares dos adsorbatos, os corantes AZB26, VDB1, VMB1 e AMB2 são eletrófilos, aceptores de elétrons, que possuem algumas variações na intensidade de sua reatividade. Portanto, aptos a interagir com o meio reacional por diferentes mecanismos.

Considerando os resultados de adsorção, as amostras de CA obtidas por oxidação com  $\text{HNO}_3$ , estas não foram efetivas na remoção dos corantes do meio aquoso. Provavelmente, devido às propriedades texturais dos CAs, como a estrutura de poros.

As amostras de CA obtidas por ativação física foram efetivas na remoção dos corantes AB26 e VDB1, mas foram pouco efetivas na remoção dos corantes VMB1 e AMB2 do meio aquoso. Neste caso, a elevada reatividade das moléculas de AB26 e VDB1, previstas pelos valores de descritores quânticos moleculares, pode ter representado um papel importante na adsorção que ocorreu forças dispersivas. Os valores dos descritores moleculares: energias do HOMO e LUMO; eletrofilicidade ( $\omega$ ), potencial químico ( $\mu$ ), gap e dureza química ( $\eta$ ) indicaram que as moléculas dos referidos corantes têm alta reatividade com cargas negativas e, também podem interagir no meio reacional por outros mecanismos de reação.

Assim, com base nos resultados deste estudo, as características químicas e texturais dos CAs produzidos por ativação química foram favoráveis na remoção dos quatro corantes básicos estudados. O CA do precursor casca de castanhas-do-Brasil apresentaram características texturais, área superficial específica e estrutura de poros superiores aos valores obtidos a partir do precursor caroços de açaí. Contudo, não foram obtidas diferenças significativas na remoção dos corantes, a partir dos CAs dos dois precursores.

As amostras de CA obtidas por ativação química foram eficientes na remoção dos quatro corantes estudados, provavelmente o mecanismo predominante foi interações eletrostáticas, entre as cargas positivas dos corantes e as cargas negativas dos CAs. Nestes processos de adsorção, as características químicas e texturais dos CAs e as diferentes reatividades das moléculas de corante concorreram de forma positiva para valores significativos de remoção dos corantes do meio aquoso.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIT- Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Disponível em:<<http://www.abit.org.br/cont/dados-economia>>. Acessado em: 23/11/2016.



ADCOCK, A.; McCAMMON, J. A. Molecular Dynamics: Survey of Methods for Simulating the Activity of Proteins Stewart. **Chemical Reviews**, v. 106, p. 1589–1615, 2006.

AFONSO, Ilídio Ferreira. Modelagem Molecular e Avaliação da Relação Estrutura-Atividade Acoplados a Estudos Farmacocinéticos e Toxicológicos in silico de Derivados Heterocíclicos com Atividade Antimicrobiana. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 114 p., 2008.

AGUIAR, C. R. L. **Adsorção do corante têxtil amarelo básico 28 sobre carvão ativado: modificação, isotermas, cinética e reuso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. 208 p., 2014.

AHMEDNA M., JOHNS, M. M., CLARKE, S. J., MARSHALL. W. E., RAO. R M. Potential of agricultural by product based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.75, p.117–124,1997.

AKSU, Z.; GONEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated carbon sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 599 – 613, 2004.

AL-OTHMAN Z. A.; ALI R.; NAUSHAD, Mu. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 238– 247, 2012.

ALTENOR, S., CARENE-MELANE, B., GASPARD, S. Activated carbons from lignocellulosic waste materials for water treatment: a review. **International Journal of Environmental Technology and Management**, v.10, p.308–326, 2009.

ANGIN, D. Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride. **Fuel**, v.115, p.804–811, 2014.

ANIRUDHAN, T. S.; SREEKUMARI, S. S. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, p. 1989–1998, 2011.

ARENA, N.; LEE, J.; CLIFT, R. Life Cycle Assessment of activated carbon production from coconut shells. **Journal of Cleaner Production**, v. 125, p. 68-77, 2016.

AYGÜN, Y.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, p. 189 - 195, 2003.

AZNAR, J. S. Characterization of activated carbon produced from coffee residues by chemical and physical activation. Master Thesis (Master degree in Chemical Engineering) – **KTH Chemical Science and Engineering**, Stockholm, 2011.

BAJPAI, S. K.; NAVIN, C.; MANIKA, M. The adsorptive removal of cationic dye from aqueous solution using Poly (methacrylic acid) Hydrogels: Part-I. equilibrium studies. **International Journal of Environmental Sciences**, v. 2, No 3, 2012.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. Activated carbon adsorption. **Taylor e Francis Group**, Boca Raton, p.497, 2005.

BANKS, J.; CARSON, J. S. Discrete-event system simulation. **Prentice-Hall international series in industrial and system engineering**. New Jersey: Prentice Hall, 1984.

BARREIRO, E. J.; RODRIGUES, C. R. Modelagem Molecular: uma ferramenta para o planejamento racional de fármacos em química medicinal. **Química Nova**, v. 20, 1997.

BARTON, S. S.; EVANS, M. J. B.; HALLIOP, E.; MacDONALD, J. A. F. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. **Carbon**, v. 35, p. 1361-1366, 1997.

BASTIAN, E. Y. O. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. São Paulo: CETESB; SINDITEXTIL, 2009. 85 p.

BEDIN, K. C.; MARTINS, A. C.; CAZETTA, A. L.; PEZOTI, O. P.; ALMEIDA, V. C. KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 476-484, p. 2016.

BERNARDO E. C., EGASHIRA R., KAWASAKI J. Decolorization of molasses wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse. **Carbon**, v.35, p.1217-1221, 1997.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and others carbons, **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759-769, 1994.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, p. 145-149, Feb. 2002.

BOHLI, T; OUEDERNI, A; FIOL, N; VILLAESCUSA, I. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, p. 88–99, 2015.

BONELLI, P.R.; DELLA-ROCCA, P. A.; CERRELLA, E. G.; CUKIERMAN, A. L. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut Shells, **Bioresource Technology**, v. 76, p. 15–22, 2001.

BOSCOLO, G.C.O. **Materiais nanométricos de dióxido de estanho (SNO<sub>2</sub>) modificados com ferro: síntese e avaliação do potencial catalítico em processos de oxidação do corante orgânico Rodamina B**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 71 p., 2015.

BOURKE, J.; MANLEY-HARRIS, M.; FUSHIMI, C.; DOWAKI, K.; NUNOURA, T.; ANTAL JR, M. J., Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure A Model of the Chemical Structure of Carbonized Charcoal. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 5954-5967, 2007.

BRENNAN, J. K.; BANDOSZ, T. J.; THOMSOM, K. T.; GUBBINS, K. E. Water in porous carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187-188, p. 538-568, 2001.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, E.; TELLER, W. E. On theory of the van der Waals Adsorption of gases. **Journal of American Chemistry Society**, v.62, p.1723-1732, 1940.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. The Bureau of Chemistry and Soils and George Washington University, 1938.

BURKET, U. F. & ALLINGER, N. L. Molecular Mechanics. Washington, DC, **American Chemical Society**. 1982. 177 p.

CAMPOS, A.C.; PAULA, N.M. A indústria têxtil brasileira em um contexto de transformações mundiais. **Revista Econômica do Nordeste**, v. 37, nº4, 2006.

CASTILLA, C. M.; RAMÓN, M. V. L.; MÁRIN, F. C. Changes in Surface Chemistry of Activated Carbons by Wet Oxidation. **Carbon**, v. 36, p. 1998, 2000.

CAZETTA, A.; VARGAS, A. M. M. NOGAMIA, E. M.; KUNITA, M. H. GUILHERME, M. R. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 117–125, 2011.

CHEMAXON. MarvinSketch, an advanced chemical editor for drawing chemical structures, queries and reactions. Disponível em:< <https://www.chemaxon.com/products/marvin/marvin-sketch/> >. Acesso em: 20/01/2017.

CHEN C., ZHAO, P., HUANG, Y., TONG, Z., LI, Z. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Eucalyptus Sawdust I. Activated by NaOH. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v.23, p.1201 -1209, 2013.

CHEN, D.; CHEN, X.; SUN, J.; ZHENG, Z.; FU, K. Pyrolysis polygeneration of pine nut shell: Quality of pyrolysis products and study on the preparation of activated carbon from biochar. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 629–636, 2016.

CHRISTIE, R. M.; MATHER, R.R.; WARDMAN, R.H. **The Chemistry of Colour Application**. Blackwell Science Ltda.: Oxford, 2000.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo: Moderna, 1981.

COELHO, L. W.; JUNQUEIRA, G. M. A.; HERRERA, J. O. M.; MACHADO, S. P. Aplicação de mecânica molecular em química inorgânica. **Química nova**, v. 22, 1999.

COHEN, N.C.; BLANEY, J.M.; HUMBLET, C.; GUND, P.; BARRY, D.C. Molecular Modeling Software And Methods For Medicinal Chemistry. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 33, p. 883-94, 1990.

COUGHLIN, R. W.; EZRA, F. S. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, **Environmental Science & Technology**, v. 2, p. 291–297, 1968.

COLLAZZO, G. C.; PAZ, D. S.; JAHN, S. L.; CARREÑO, N. L. V.; FOLETTTO, E. L. Evaluation of niobium oxide doped with metals in photocatalytic degradation of leather dye. **Latin American Applied Research**, v. 42, p. 51–54, 2012.

CONSONNI, V.; TODESCHINI, R.; PAVAN, M.; Structure/Response Correlations and Similarity/Diversity Analysis by GETAWAY Descriptors. 1. Theory of the Novel 3D Molecular Descriptors. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 42, p. 682-692, 2002.

COUTINHO, B. M. F.; GOMES, S. A.; TEIXEIRA, G. V. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.

COUTO, G. M. **Utilização da serragem de *Eucalyptus* sp. Na preparação de carvões ativados.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 106 p., 2009.

CHEQUER, F. M. D.; OLIVEIRA, G. A. R.; FERRAZ, E. R. A.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B.; OLIVEIRA, D. P. Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.5772/53659>>. Acessado em: 25 de fevereiro de 2017.

COSTA, Joanne Régis; CASTRO, Arianna Bianca Campos; WANDELLI, Elisa Vieira; CORAL, Sandra Celia Tapia; SOUZA, Silas Aquino Garcia. Aspectos silviculturais da castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa*) em sistemas agroflorestais na Amazônia Central. **Acta Amazonica**, v. 39, p. 843 – 850, 2009.

DABROWSKI, A. Adsorption--from theory to practice. **Adv. Colloid Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

DANISH M., HASHIM R., IBRAHIM M. N. M., SULAIMAN, O. Optimization study for preparation of activated carbon from Acacia mangium wood using phosphoric acid. **Wood Science and Technology**, v.48, p.1069 -1083, 2014.

DANTAS, Fernando. Do Norte para o mundo. Safra: Revista do Agronegócio, v. 190, p.39 - 42, dez., 2016.

DEMIRAL, Hakan; GUNGOR, Cihan. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. **Journal of Cleaner Production**, v. 24, p. 103–113, 2016.

DIAS J. J. C. T.; **Química Quântica: Fundamentos e Métodos.** Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa (1982).

DIBAN, N.; RUIZ, G.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Granular activated carbon for the recovery of the main pear aroma compound: Viability and kinetic modelling of ethyl-2,4-decadienoate adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p.1259–1266, 2007.

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

DOMINGO, L. R.; AURELL, M. J.; PÉREZ, P.; CONTRERAS, R. Quantitative characterization of the global electrophilicity power of common diene/dienophile pairs in Diels–Alder reactions. *Tetrahedron*, v.58, p. 4417-4423, 2002.

EL-QANNI, A.; NASSAR, N.; VITALE, G.; HASSAN, A. Maghemite nanosorbents for methylene blue adsorption and subsequent catalytic thermo-oxidative decomposition: Computational modeling and thermodynamics studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 461, p. 396–408, 2016.

FERREIRA, L. M. M.; TONINI, H. Comportamento da castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa*) e da cupiúba (*Goupia glabra*) em sistema agrosilvicultural na região da Confiança, Cantá – Roraima. **Acta Amazônica**, v. 39, p. 835- 842, 2009.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Potential of jackfruit peel as precursor for activated carbon prepared by microwave induced NaOH activation. **Bioresource Technology**, v. 112, p. 143-150, 2012.

GAO, Y.; XU, S.; YUE, Q.; WU, Y.; GAO, B. Chemical preparation of crab shell-based activated carbon with superior adsorption performance for dye removal from wastewater. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers** v. 61, p. 1876-1070, 2016.

GARCIA, F. S.; ALONSO, A. M.; TASCÓN, J. M. D. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. **Carbon**, v. 39, p. 1103-1116, 2003.

GAUSSIAN. Gaussian View. Disponível em:< <http://gaussian.com/>>. Acesso em: 23/01/2017.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Process and Unit Operations**. 3 ed. New Jersey, Prentice Hall International, 1993.

GHOUMA, I.; JEGUIRIM, M.; DORGE, S.; LIMOUSY, L.; GHIMBEU, C. M.; OUEDERNI, A. Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO<sub>2</sub> at ambient temperature, **Comptes Rendus Chimie** v. 18, p. 63-74, 2015.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias Separações Mecânicas**. 3º volume: Edição do autor, 1980.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption. Surface Area and Porosity**. Academic Press. London, 1982.

GREMAUD, A.P.; TONETO Jr., R. VASCONCELOS, M.A.S. **Economia Brasileira Contemporânea**. São Paulo: Editora Atlas, 2002.

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

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

GUO, J.; LUA, A. Textural and chemical characterizations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KOH impregnation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, p. 111-117, 1999.

GUO, J.; LUA, A. Experimental and Kinetic Studies on Pore Development During CO<sub>2</sub> Activation of Oil-Palm-Shell Char. **Journal of Porous Materials**, v. 8, p. 149-157, 2001.

GUO, S.; PENG, J.; LI, W.; YANG, K.; ZHANG, L.; ZHANG, S.; XI, H. Effects of CO<sub>2</sub> activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 8443–8449, 2009.



HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, p. 4-17, 2012.

HASSANI, A.; KHATAEEB, A.; KARACAA, S.; KARACAA, M.; KIRANSANA, M. Adsorption of two cationic textile dyes from water with modified nanoclay: A comparative study by using central composite design. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 2738–2749, 2015.

HARREL, Charles R. et al. **Simulação otimizando sistemas**. São Paulo: IMAM, 2002.

HAYASHI, J.; HORIKAWA, T.; TAKEDA, I.; MUROYAMA, K. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with  $K_2CO_3$ . **Carbon**, v.40, p.2381 - 2386, 2002.

HERNANDEZ, A. B., PELAEZ-CID, A., HERRERA-GONZALEZ, A., VILLANUEVA, M. Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization. **Journal of Environmental Management**, v.181, p. 269-278, 2016.

HERNANDEZ-MONTOYA, V.; BONILLA-PETRICIOLET, A. Lignocellulosic Precursors used in the Synthesis of Activated Carbon: Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment, first ed. **In. Tech**, Croatia, 2012.

HERNANDEZ-MONTOYA, V.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MONTES-MORAN, M. A.; PEREZ-CRUZ, M. A. Role of the pericarp of *Carya illinoensis* as biosorbent and as precursor of activated carbon for the removal of lead and acid blue 25 in aqueous solutions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, p. 143–151, 2011.

HEUMANN, W. L. Industrial air pollution control systems. **McGraw-Hill Professional Publishing**, 1997.

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

HOU, P.; XU, S.; YING, Z.; YANG, Q.; LIU, C.; CHENG, H. Hydrogen adsorption/desorption behavior of multi-walled carbon nanotubes with different diameters. **Carbon**, v. 41, p. 2471–2476, 2003.

HUANG, G.; WANG, D.; MA, S.; CHEN, J.; JIANG, L.; WANG, P. A new, low-cost adsorbent: Preparation, characterization, and adsorption behavior of Pb(II) and Cu(II). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 445, p. 294–302, 2015.

ISENMANN, A.F. **Corantes**. Timóteo: Minas Gerais, 1ª ed. 2013.

JUNIOR, O. Produção de Carvão Ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da Região Amazônica. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM. Universidade tecnológica federal do paraná. Manaus, 2010.

JUNIOR, O. P.; CAZETTA, A. L.; GOMES, R. C.; BARIZÃO, E. O.; SOUZA, I. P. A. F.; MARTINS, A. C.; ASEFA, T.; ALMEIDA, V. C. Synthesis of ZnCl<sub>2</sub>-activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: Optimization using RSM and methylene blue adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.105, p. 166–176, 2014.

KACAN, E. Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal. **Journal of Environmental Management** v. 166, p. 116-123, 2016.

KAJEKAR, A. J.; DODAMANI, B. M.; ISLOOR, A. M.; KARIM, Z. A.; CHEER, N. B.; ISMAIL, A. F.; SHILTON, S. J. Preparation and characterization of novel PSf/PVP/PANI-nanofiber nanocomposite hollow fiber ultra filtration membranes and their possible applications for hazardous dye rejection. **Desalination** v. 365, p. 117–125, 2015.

KARELSON, M.; LOBANOV, V. S. Quantum-Chemical Descriptors in QSAR/QSPR Studies, **Chem. Rev.**, v. 96, p. 1027–104, 1996.

KHEZAMI, L.; CAPART, R. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, p. 223-31, 2005.

KHALILI, S.; KHOSHANDAM, B.; JAHANSHAH, M. Optimization of production conditions for synthesis of chemically activated carbon produced from pine cone using response surface methodology for CO<sub>2</sub> adsorption. **RSC Advances**, v. 5, p. 94115-94129, 2015.

KIRSCH, P.; FLEIG, I.; FRENTZEL-BEYME, R. Auramine. Toxicology and occupational health *Arbeitsmed Sozialmed Praventivmed*, 1978.

KON, A.; COAN, D. C. Transformações da indústria têxtil brasileira: a transição para a modernização. **Revista de Economia Mackenzie**, v.3, p.11-34, 2009.

LAW, A.M., KELTON, W.D., **Simulation Modeling & Analysis**. McGraw-Hill, New York, 1991.

LEACH, A. R. Molecular Modelling. **Principles and Applications**. Addison Wesley Longman Limited. 2001.

LE PAGE, J.; COSYNS, J.; COURTY, P. Applied heterogeneous catalysis design, manufacture, use of solid catalysis. Paris: Technip, 1987.

LINHARES, F. A.; MARCÍLIO, N. R.; MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia Cum Industria**, v.4, n. 2, p. 74-79, 2016.

LITTRELL, K. C.; KHALILI, N. R.; CAMPBELL, M.; SANDÍ, G.; THIYAGARAJAN, P. Microstructural Analysis of Activated Carbons Prepared from Paper Mill Sludge by SANS and BET. **Chemistry of Materials**, v.14, p. 327–333, 2002.

LIU, L.; DENG, Q.; LIU, Y.; REN, T.; YUAN, Z. HNO<sub>3</sub>-Activated mesoporous carbon catalyst for direct dehydrogenation of propane to propylene. **Catalysis Communications**, v. 16, p. 81–85, 2011.

LIU, S.X.; CHEN, X.; LIU, Z. F.; WANG, H. L. Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid–base surface modification. **Journal of Hazardous Materials**, v.141, p. 315–319, 2007.

LOPES, A. S. C.; CARVALHO, S. M. L.; BRASIL, D. S. B.; MENDES, R. A.; LIMA, M. O. Surface Modification of Commercial Activated Carbon (CAG) for the Adsorption of Benzene and Toluene. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 6, p. 528-538, 2015.

LOPEZ-RAMON, M. V.; STOECKLI, F.; MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARIN, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, v. 37, p. 1215-1221, 1999.

LUCAS, M. **Reuso de Soluções de Corantes Básicos, Pós-Tratamento Fotoeletroquímico, para Tingimentos de Fibras Acrílicas**. Universidade Regional de Blumenau, Dissertação de Mestrado: Blumenau, 2006.

MAHAMAD, M. N.; ZAINI, M. A. A.; ZAKARIA, Z. A. Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 102, p. 274–280, 2015.

MANE, V. S.; BABU, P. V. V. Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. **Desalination**, v. 273, p. 321-329, 2011.

MAXIMOVA, T.; MOFFATT, R.; MA, B.; NUSSINOV, R.; SHEHU, A. Principles and Overview of Sampling Methods for Modeling Macromolecular Structure and Dynamics. PLOS, Computational Biology, 2016.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. McGraw Hill International Ed., 6th ed., 2001.

MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents – III. Silica: rate processes. **Water Research**, v. 14, p. 15-20, 1980.

MENG, X.; ZHANG, H.; MEZEI, M.; CUI, M. Molecular Docking: A powerful approach for structure-based drug discovery. **Pub Med**, v. 7, p. 146-157, 2011.

MOHANA, D.; SARSWATA, A.; SINGHA, V. K.; ALEXANDRE-FRANCO, M.; PITTMAN JR, C. U. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v.172, p. 1111– 1125, 2011.

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

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

MOURÃO, P. A. M.; LAGINHAS, C.; CUSTÓDI, F.; NABAIS, J. M. V.; CARROTT, P. J. M.; CARROT, M. M. L. R. Influence of oxidation process on the adsorption capacity of activated carbons from lignocellulosic precursors, **Fuel Processing Technology** v.92, p. 241-246, 2011.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NASCIMENTO, R.J.S.; COURI, S.; ANTONIASSI, R.; FREITAS, S.P. Composição em ácidos graxos do óleo da polpa de açaí extraído com enzimas e com hexano. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v.30, n.2, p.498-502, 2008.

NETHAJI, S., SIVASAMY, A., MANDAL A. B. Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr(VI). **Bioresource Technology**, v.134, p.94–100, 2013.

NJOKU, V. O.; ISLAMA, Md. Azharul; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated langsat empty fruit bunch. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 138–144, 2015.

NOLL, K. E.; GOUNARIS, V.; HOU, W. Adsorption technology for air and water pollution control. Chelsea: Lewis Publishers Inc., 347 p., 1992.

NOORIMOTLAGHA, Z.; SOLTANIB, R. D. C.; KHATAEE, A.R.; SHAHRIYARA, S.; NOURMORADIA, H. Adsorption of a textile dye in aqueous phase using mesoporous activated carbon prepared from Iranian milk vetch. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 1783–1791, 2014.

NOVOTNY, E. H.; MAIA, C. M. B. F.; CARVALHO, M. T. M.; MADARI, B. E. BIOCHAR: CARBONO PIROGÊNICO PARA USO AGRÍCOLA - UMA REVISÃO CRÍTICA. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v.39, 2015.

NOWICKI, Piotr; WACHOWSKA, Helena; PIETRZAK, Robert. Active carbons prepared by chemical activation of plum stones and their application in removal of NO<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, v.181, p. 1088–1094, 2010.

OLIVEIRA, E. A. **Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffa cylindrica* na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis**. Tese de Doutorado, 145 p. Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas –

Departamento de Química (Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada), Maringá, 2007.

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.

OKADA, K.; YAMAMOTO, N.; KAMESHIMA, Y.; YASUMORI, A. Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. **Journal Colloid Interface Sci.**, v.262, p. 194–199, 2003.

OWAMA, H. I. Biosorptive removal of Pb(II) and Cu(II) from wastewater using activated carbon from cassava peels. **The Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 16, p. 347-358, 2014.

OZDEMIR, I.; SAHIN, M.; ORHAN, R.; ERDEM, M. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 200–206, 2014.

PANKAJ, T.; JOY, P. A. Superparamagnetic nanocomposite of magnetite and activated carbon for removal of dyes from waste water, **Nanosci. Nanotechnol. Lett.** v. 1, p. 171–175, 2009.

PARR, R. G.; PEARSON, R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, v.105, p. 7512-7516, 1983.

PARR, R. G.; SZENTPÁLY, L.; LIU, S. Electrophilicity index. *Journal of the American Chemical Society*, v.121, p. 1922-1924, 1999.

PECHYEN, C.; ATONG, D.; AHT-ONG, D.; SRICHAROENCHAikul, V. Investigation of Pyrolyzed Chars from Physic Nut Waste for the Preparation of Activated Carbon. **Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering**, v.4, p. 498-507, 2007.

PENG, C.; LIN, H.C. Japanese cedar (*Cryptomeria japonica*) ash as a natural activating agent for preparing activated carbon. **Journal of Wood Science**, v.61, p.316 -325, 2015.

PEREIRA, L.; PEREIRA, R.; PEREIRA, M. F. R.; VAN DER ZEE, F. P.; CERVANTES, F. J.; ALVES, M. M. Thermal modification of activated carbon surface chemistry improves its capacity as redox mediator for azo dye reduction. **Journal of Hazardous Materials**, v.183, p. 931 – 939, 2010.

PERILLI, T. A. G.; SICUPIRA, D. C.; MANSUR, M. B.; LADEIRA, A. C. Q. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado para a remoção de Manganês. **HOLOS**, v.3, Edição Especial, 2014.

PEZOTI O., CAZETTA A.L., BEDIN K. C., SOUZA L. S., MARTINS A. C., SILVA T. L., JÚNIOR O. S., VISENTAINER J. V., ALMEIDA V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical engineering journal**, v.288, p.778 -788, 2016.

PLAN INTEGRAL DE EDUCACIÓN DIGITAL (PIED). Tutorial Avogadro: Editor y visualizador para representar gráficamente estructuras moleculares. Buenos Aires, 2012.

PREETHI, S.; SIVASAMY, A.; SIVANESAN, S.; RAMAMURTHI, V.; SWAMINATHAN, G. Removal of Safranin Basic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Corncob Activated Carbon. **Ind. Eng. Chem. Res.**,v. 45, p. 7627-7632, 2006.

PY, X.; GUILLOT, A.; CAGNON, B. A ctivated carbon porosity tailoring by cyclic sorption/ decomposition of molecular oxygen. **Carbon**, v. 41, p. 1533–1543, 2003.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. **University of Illinois**: Chicago, 2004.



ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile e.uent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

RODRIGUES, C. C. **Contribuição ao estudo do tratamento do gás amoníaco por adsorção em leito fixo de carvão ativado**. Tese de Doutorado, PPGEQ/DEQ/UFSCar, São Carlos (São Paulo), 134 p., 2002.

RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Synthetic textile dyeing wastewater treatment by integration of advanced oxidation and biological processes—performance analysis with costs reduction. **Journal of Environmental Chemical Engineering** v. 2, p. 1027–1039, 2014.

RODRIGUES L. A., SILVA M. L. C., ALVAREZ-MENDES M. O., COUTINHO A. R., THIM, G. P. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. **Chemical Engineering Journal**, v.174, p.49–57, 2011.

RUFFORD, T. E., HULICOVA-JURCAKOVA D., ZHU Z., LU G. Q. Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors. **Electrochemistry Communications**, v.10, p.1594–1597, 2008.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. United States of America: Wiley – Interscience Publication, p. 221 – 270, 1984.

SAITOH, T.; SAITOH M.; HATTORI, C.; HIRAIDE, M. Rapid removal of cationic dyes from water by co precipitation with aluminum hydroxide and sodium dodecyl sulfate. **Journal Environ. Chem. Eng.**, v. 2, p. 752–758, 2014.

SAHU, J. N.; ACHARYA, J.; MEIKAP, B. C. Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v.101, p. 1974–1982, 2010.

SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 264, p. 307–312, 2003.

SALMAN, J. M.; HAMEED, B. H. Removal of insecticide carbofuran from aqueous solutions by banana stalks activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v.176, p. 814–819, 2010.

SALVADOR, F., MARTIN-SANCHEZ, N., SANCHEZ-HERNANDEZ, R., SANCHEZ-MONTERO, M.J., IZQUIERDO, C. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: thermal regeneration. **Microporous Mesoporous Mater**, v.202, p. 259-276, 2015.

SANTOS, S. C. R; BOAVENTURA, R. A. R. Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: Equilibrium and kinetic studies in batch mode. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 1473–1483, 2016.

SAYĞILI, H.; GÜZEL, F. High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 113, p. 995-1004, 2016.

SCHNEIDER, Eduardo Luiz. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química - Universidade Estadual do Oeste do Paraná: Toledo, 93 p., 2008.

SCREMIN, A. L. T. *Estudo Energético e Fisicoquímico do Carvão Vegetal de Eucalyptus dunnii Maiden*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Centro-Oeste: Guarapuava, 103 p., 2012.

SEN, Alper. The US fashion industry: a supply chain review. **International Journal of Production Economics**, v. 11, n°4, p. 571- 593, 2008.

SENTHILKUMAAR, S.; KALAAMANI, P.; PORKODI, K.; VARADARAJAN, P.R.; SUBBURAAM, C.V. Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto

activated carbon prepared from agricultural waste. **Bioresource Technology**, Essex, v. 97, n. 14, 1618–1625, 2006.

SHIM, J.; PARK, S.; RYU, S. Effect of modification with HNO<sub>3</sub> and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. **Carbon** v. 39, p. 1635–1642, 2001.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89 (2010) 143–151.

SHORE, J. **Colorants and Auxiliaries. Organic chemistry and application properties.** BTTG-Shirley: Manchester, 1990.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, seventh ed., John Wiley and Sons, New York, 2006.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, v. 57, No. 4, p. 603-619, 1985.

SOMANSUNDARAN, P. **Encyclopedia of surfasse and colloid Science**, Taylor and Francis Group, LLC, 2006.

STERNIK, D.; MAJDAN, M.; DERYŁO-MARCZEWSKA, A.; ŻUKOCIŃSKI, G.; GŁADYSZ-PŁASKA, A.; GUN'KO, V. M.; MIKHALOVSKY, S.V. Influence of Basic Red 1 dye adsorption on thermal stability of Na-clinoptilolite and Na-bentonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 103, p. 607-615, 2011.

STRELKO JUNIOR, V.; MALIK, D. J. Characterization and Metal Sorptive Properties of Oxidized Active Carbon, *Journal of Colloid and Interface Science* v. 250, p. 213–220, 2002.

SUAREZ-GARCIA, F.; MARTINEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. **Carbon**, v. 39, p. 1103-1116, 2003

SUN, Y.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; HUANG, L.; YAO, F.; XU, X. Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused NaOH activation and its application for oxytetracycline (OTC) adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 368, p. 521–527, 2012.

SUN, D.; ZHANG, Z.; WANG, M.; WU, Y. Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon Developed from *Enteromorpha prolifera*. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 4, p. 17-26, 2013.

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

TEHRANI-BAGHA, Ali Reza; HOLMBERG, Krister. Solubilization of Hydrophobic Dyes in Surfactant Solutions. **Materials**, v. 6, p. 580-608, 2013.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 24, n. 6: 808-818, Dec. 2001.

THETFORD, D. **Triphenylmethane and Related Dyes**. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology., 2000.

THOMAS, G. **Fundamentals of Medicinal Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.

TRANA, H. N.; WANG, Y.; YOUB, S.; CHAO, H. Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of  $\pi$ - $\pi$  interactions, *Process Safety and Environmental Protection*, v. 107, p. 168–180, 2017.

TUAPRAKONE T., WONGPHAET N., WASANAPIARNPONG T. Fabrication of Activated Rice Husk Charcoal by Slip Casting as a Hybrid Material for Water Filter Aid. **Materials Science and Engineering**, v.18, p. 182009, 2011.

TUGCE, U., GOZDE, D., YUMUS, O., IHSAN, Y., JALE, Y. Production of activated carbon and fungicidal oil from peach stone by two-stage process. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 108, p.47, 2014.

TUZUN, R. E., et al. Recent advances in polymer molecular dynamics simulation and data analysis. **Macromolecular Theory and simulations**, v. 6, p. 855-880, 1997.

UÇAR, S.; ERDEM, M.; TAY, T.; KARAGO, S. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl<sub>2</sub> activation. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 8890–8896, 2009.

VALDES, H.; SANCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; ZAROR, C. A. Effect of Ozone Treatment on Surface Properties of Activated Carbon. **Langmuir** v.18, p. 2111-2116, 2002.

VALIX M., CHEUNGA, W. H., MCKAYB, G. Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. **Chemosphere**, v.56, p. 493–501, 2004.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; GARCIA, C. A; MORAES, J. C. G.; NOGAMI, E. M.; LENZI, E.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. C. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 178-184, 2011.

VITIDSANT, T.; SURAVATTANASAKUL, T.; DAMRONGLERD, S. Production of activated carbon from palm-oil shell by pyrolysis and steam activation in a fixed bed reactor, *Sci. Asia*, v. 25, p. 211–222, 1999.

WAN, Zuraida, HAMEED, B.H. Transesterification of palm oil to methyl ester on activated carbon supported calcium oxide catalyst. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2659–2664, 2011.

WEBER, C.T.; COLLAZZO, G. C.; MAZUTTI, M. A.; FOLETTI, E. L.; DOTTO, G. L. Removal of hazardous pharmaceutical dyes by adsorption onto papaya seeds. **Water Sci. Technol.** v. 70, p. 102–107, 2014.

WERLANG, Eliana Betina; SCHNEIDER, Rosana de Cassia de Souza; RODRIGUEZ, Adriane Lawisch; NIEDERSBERG, Carolina. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 3, p. 156-167, 2013.

WIBOWO, N.; SETYADHI, L.; WIBOWO, D.; SETIAWAN, J.; ISMADJI, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 237-242, 2006.

WU, S.; KATAYAMA, R.; UDDIN, M. D. A.; SASAOKA, E.; XIE, Z. Study on Reactivity of HgO over Activated Carbon with HCl and SO<sub>2</sub> in the Presence of Moisture by Temperature-Programmed Decomposition Desorption Mass Spectrometry. **Energy & fuels**, v.29, p. 6598 -6604, 2015.

WU, S.; LIU, C.; CHU, K. H.; SUEN, S. Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 309, p. 239–245, 2008.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; ANG, H. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. **Water Air Soil Pollut**, v. 223, p. 5267–5282, 2012.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YAKOULT, S. M.; DAIFULLAH, A. A. M.; EL-REEFY, S. A.; ALI, H. F. Surface modification and characterization of a RS activated carbon: density, yield, XRD, ash, and moisture content, **Desalination and Water Treatment**, v.53, p. 718-726, 2015.

YAKOULT, S. M.; EL-DEEN, G. S. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. **Arabian Journal of Chemistry**, v.9, p.1155-1162, 2016.

YEUNG, P.; CHUNG, P.; TSANG, H.; TANG, J. C.; CHENG, G. Y.; GAMBARI, R. Preparation and characterization of bio-safe activated charcoal derived from coffee waste residue and their application for removal of lead and copper ions. **RSC Advances**, v. 4, p. 38839 -38847, 2014.

YOUNG, D. C. **Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real-world problems**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. 370 p.

ZHANG, Z.; FERNÁNDEZ, Y.; MENÉNDEZ, J. A. NIU, H.; PENG, J.; ZHANG, L.; GUO, S. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 2569-2576, 2010.

ZHANG, G.; MUSGRAVE, C. B. Comparison of DFT Methods for Molecular Orbital Eigenvalue Calculations, **J. Phys. Chem. A**, v.111, p. 1554-1561, 2007.