

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CAMPUS DE FREDERICO WESTPHALEN
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

Eduardo Ferreira Bretos

**MODIFICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COMERCIAL:
REMOÇÃO DE CORANTES CATIONICOS E ANIÔNICOS,
FLUORETO, CROMO(VI) E MERCÚRIO(II)**

Frederico Westphalen, RS
2023

Eduardo Ferreira Bretos

**MODIFICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COMERCIAL:
REMOÇÃO DE CORANTES CATIONICOS E ANIÔNICOS,
FLUORETO, CROMO(VI) E MERCÚRIO(II)**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) – Campus Frederico Westphalen, como requisito parcial para obtenção do título de **Engenheiro Ambiental e Sanitarista**.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Eliane Pereira dos Santos

Frederico Westphalen, RS
2023

Eduardo Ferreira Bretos

**MODIFICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COMERCIAL:
REMOÇÃO DE CORANTES CATIONICOS E ANIÔNICOS,
FLUORETO, CROMO(VI) E MERCÚRIO(II)**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) – Campus Frederico Westphalen, como requisito parcial para obtenção do título de **Engenheiro Ambiental e Sanitarista**.

Aprovada em 11 de julho de 2023

**Eliane Pereira dos Santos, Doutora (UFSM)
(Presidente/Orientador)**

Paulo Roberto dos Santos Salbego, Doutor (UFSM)

Bryan Brummelhaus de Menezes, Doutor (UFSM)

Frederico Westphalen, RS
2023

Para meus avós.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais que sempre me apoiaram todos esses anos e nunca desistiram de mim. Me dando mais apoio que eu merecia e aceitando todas minhas mudanças de cursos, faculdades e cidades. Finalmente eu acabei...

A Adrielle Garajau por estar comigo nesses últimos anos e principalmente por me incentivar mesmo quando eu pensava em trancar o curso, e estar sempre me incentivando a escrever esse trabalho.

A Biba, Giovanni e Levi. Mesmo com pouco contato ainda sempre estiveram presentes.

Ao Léo e o Baloi, irmãos que a vida me deu. Desde os domingos nos arcos da Redenção até as madrugadas no centro histórico, passando pelo último ônibus para Alvorada e jantares no Speed.

A torcida do Internacional de FW, com vocês eu ia para guerra duas vezes por semana.

Ao Inter. Aquele que me fornecia momentos de felicidade em dias tristes e momentos de tristeza em dias felizes.

A todos meus professores que não só passavam a matéria, mas transmitiam o conhecimento e instigavam a curiosidade, sempre ensinando a ser um engenheiro.

Aos meus colegas de curso e universidade, todos que passaram e me ajudaram em todos os anos e influenciaram na minha formação.

Aos meus colegas e chefes de trabalho, que me lembravam que existe mundo fora da universidade.

A todos que dividi bebidas e risos, seja em praças, bares e reuniões étlicas.

A todos que me apoiaram para realizar este Trabalho de Conclusão. Professores Eliane, Marcos Bruno, Raphael e todos os meus colegas e pessoas próximas que conviviam e me ajudavam nesses no dia a dia e nos laboratórios.

Um grande agradecimento ao Bryan por me orientar e me aguentar em toda elaboração do trabalho, me ajudando diariamente nos meses que demoraram para este trabalho ficar pronto.

A todas as pessoas sem nome que passaram nesses últimos anos, as pessoas que faziam companhia no último trem, no último ônibus, nas noites frias e manhãs quentes das paradas de ônibus.

Ao Marvin, Marla, Kiki e Flora, meus filhotes. A Belinha.

Ao meu avô, infelizmente não deu tempo de ver eu concluir a faculdade, mas seus ensinamentos levarei para a vida inteira.

*" Existe prazer nas matas densas.
Existe êxtase na costa deserta.
Existe convivência sem que haja
intromissão no mar profundo
e música em seu ruído.
Ao homem não amo pouco,
porém muito a natureza."
(LORD BYRON, 1826)*

RESUMO

MODIFICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COMERCIAL: REMOÇÃO DE CORANTES CATIONICOS E ANIÔNICOS, FLUORETO, CROMO(VI) E MERCÚRIO(II)

AUTOR: Eduardo Ferreira Bretos
ORIENTADORA: Eliane Pereira dos Santos

O carvão ativado é um componente de elevada área superficial devido a sua quantidade de poros e principalmente microporos, o que o torna um importante agente absorvedor quando se precisa retirar contaminantes de efluentes. Na forma granular normalmente é utilizado em filtros, enquanto na forma de pó é utilizado em etapas de tratamento, sendo assim necessário uma pós-filtragem. Para melhorar os processos de adsorção do carvão ativado, muitas vezes são feitos diversos tipos de tratamentos físicos e/ou químicos nas etapas de pré ou pós síntese. No presente trabalho foram feitas modificações químicas utilizando-se Ácido Nítrico e Hidróxido de Amônio para se obter Carvões Ativados de Superfície Modificada (CASM) com características ácidas e básicas. Para a realização dessa etapa, utilizou-se o método Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para obter-se as variações de concentração e tempo de contato com as soluções modificantes, de forma a avaliar-se a eficiência do material modificado quanto a remoção dos poluentes Mercúrio(II), Fluoreto, Cromo(VI), Alaranjado de Metila e Azul de Metileno, as quais são substâncias de relevância ambiental tendo em vista o grau de poluição e a necessidade de métodos avançados de tratamento para sua descontaminação. Foram testadas a utilização de amostras de CASM nas quais variavam suas modificações para então analisar suas capacidades adsorptivas de remover esses poluentes do meio aquoso e, com isto obter a amostra que apresentava melhor desempenho para cada um dos poluentes. Foram obtidos valores diversos para cada um dos ensaios realizados, sendo constatado que a amostra CASM-10N (55% de ácido mantido por 18 horas) apresentou capacidade de adsorção maior em relação ao carvão ativado comercial (CAC) utilizado como parâmetro, sendo que obteve resultados superiores em remover todos os poluentes, Mercúrio (6%), Fluoreto (123%), Cromo (603%), Alaranjado de Metila (17%) e Azul de Metileno (3%). Contudo todos os CASM analisados com os contaminantes apresentaram resultados promissores, sendo o CASM-7N o que melhor adsorveu alaranjado de metila e os outros apresentando valores sempre superiores ao CAC, com exceção dos testes com mercúrio, onde apenas o CASM-10 apresentou aumento em sua capacidade. Sendo assim, resultou que modificações utilizando Ácido Nítrico e Hidróxido de Amônio melhoram o rendimento do CAC em adsorver os poluentes estudados na grande maioria dos casos, se tornando uma maneira de se fazer o tratamento avançado dos contaminantes.

Palavras-chave: Carvão ativado. Adsorção de poluentes. Modificação química.

ABSTRACT

MODIFICATION OF COMMERCIAL ACTIVATED CARBON: REMOVAL OF CATIONIC AND ANIONIC DYES, FLUORIDE, CHROME(VI) AND MERCURY(II)

AUTHOR: Eduardo Ferreira Bretos
ADVISOR: Eliane Pereira dos Santos

Activated carbon is a component with a high surface area due to its amount of pores and mainly micropores, which makes it an important absorbing agent when it is necessary to remove contaminants from effluents. In granular form it is usually used in filters, while in powder form it is used in treatment stages, thus requiring post-filtering. To improve the activated carbon adsorption processes, many types of physical and/or chemical treatments are often carried out in the pre- or post-synthesis stages. In the present work, chemical modifications were made using Nitric Acid and Ammonium Hydroxide to obtain Surface Modified Activated Carbons (CASM) with acidic and basic characteristics. To carry out this step, the Rotational Composite Central Design (DCCR) method was used to obtain variations in concentration and contact time with the modifying solutions, in order to evaluate the efficiency of the modified material in terms of removing the pollutants Mercury(II), Fluoride, Chromium(VI), Methyl Orange and Methylene Blue, which are substances of environmental relevance in view of the degree of pollution and require advanced treatment methods for their decontamination. The use of CASM samples in which their modifications varied were tested to then analyze their adsorptive capacities to remove these pollutants from the aqueous medium and thus obtain the sample that presented the best performance for each of the pollutants. Different values were obtained for each of the tests performed, and it was found that the CASM-10N sample (55% of acid kept for 18 hours) had a greater adsorption capacity compared to the commercial activated carbon (CAC) used as a parameter, and obtained superior results in resolving all pollutants, Mercury (6%), Fluoride (123%), Chromium (603%), Methyl Orange (17%) and Methylene Blue (3%). However, all the CASM analyzed with the contaminants showed promising results, with the CASM-7N being the one that best adsorbed methyl orange and the others showing values always higher than the CAC, with the exception of the tests with mercury, where only the CASM-10 showed an increase in your ability. Thus, it turned out that modifications using Nitric Acid and Ammonium Hydroxide improve the performance of the CAC in adsorbing the pollutants studied in the vast majority of cases, becoming a way to carry out the advanced treatment of contaminants.

Keywords: Activated carbon. Adsorption of pollutants. Chemical modification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Demonstração da distribuição dos pontos codificados para o DCCR.	27
Figura 2 - Demonstração da distribuição dos pontos com os valores das variáveis reais para o DCCR.	28
Figura 3 - Amostras de carvão ativado com e sem modificação	29
Figura 4 – Estrutura de Lewis da molécula do Azul de Metileno (C ₁₆ H ₁₈ CIN ₃ S).	31
Figura 5 – Curva de calibração do AM em solução. Absorbância em 665 nm, para um caminho optico de 1 cm.....	32
Figura 6 - Estrutura de Lewis da molécula de Alaranjado de Metila (C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S).	32
Figura 7 - Curva de calibração do AL em solução. Absorbância em 460 nm, para um caminho optico de 1 cm.....	33
Figura 8 - Curva de calibração do cromato (CrO ₄ ⁻) em solução aquosa (pH 2). Absorbância em 373 nm, para um caminho optico de 5 cm.....	34
Figura 9 - Curva de calibração do dicromato (Cr ₂ O ₇ ⁻) em solução aquosa (pH 10). Absorbância em 350 nm, para um caminho optico de 5 cm.....	35
Figura 10 - Curva de calibração do produto da reação do SPADNS com diferentes concentrações de ions fluoreto. Diferença na absorbância frente ao SPADNS com água destilada, em 570 nm, para um caminho optico de 1 cm.	36
Figura 11 - Curva de calibração do produto de reação da difenilcarbazida com diferentes concentrações de mercúrio(II). Absorbância em 566 nm, para um caminho optico de 1 cm.....	37
Figura 12 - Plotagem dos espectros de UV-Vis das soluções resultantes de Azul de Metileno após 24 h de adsorção com os CASM modificados com NH ₄ OH e CAC, partindo de uma concentração inicial de 250 mg L ⁻¹	41
Figura 13 - Superfície de resposta obtida no DCCR demonstrando a diferença nas quantidades de AM adsorvidas pelos CASM em comparação com o CAC. (a) Amostras tratadas com NH ₄ OH. (b) Amostras tratadas com HNO ₃	43
Figura 14 - Plotagem dos espectros de UV-Vis das soluções resultantes de Azul de Metileno após 24 h de adsorção com os CASM modificados com HNO ₃ e CAC, partindo de uma concentração inicial de 250 mg L ⁻¹	43
Figura 15 - Plotagem dos espectros de UV-Vis das soluções resultantes de Alaranjado de Metila após 24 h de adsorção com os CASM modificados com NH ₄ OH e CAC, partindo de uma concentração inicial de 50 mg L ⁻¹	44

Figura 16 - Plotagem dos espectros de UV-Vis das soluções resultantes de Alaranjado de Metila após 24 h de adsorção com os CASM modificados com HNO ₃ e CAC, partindo de uma concentração inicial de 50 mg L ⁻¹	45
Figura 17 – Superfície de resposta obtida no DCCR demonstrando a diferença nas quantidades de AL adsorvidas pelos CASM em comparação com o CAC. (a) Amostras tratadas com NH ₄ OH. (b) Amostras tratadas com HNO ₃	46
Figura 18 – Comparativo das isotermas de Adsorção de N ₂ a 77 K, para os 4 CASM mais promissores selecionados juntamente com o CAC original.	48
Figura 19 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. (a) CAC com ampliação de 100 ×; (b) CAC com ampliação de 500 ×; (c) CASM–1A com ampliação de 100 ×; (d) CASM–1A com ampliação de 500 ×; (e) CASM–5A com ampliação de 100 ×; (f) CASM–5A com ampliação de 500 ×.	49
Figura 20 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. (g) CASM–7N com ampliação de 100 ×; (h) CASM–7N com ampliação de 500 ×; (i) CASM–10N com ampliação de 100 ×; (j) CASM–10N com ampliação de 500 ×.	50
Figura 21 – Adsorção das amostras utilizando Azul de Metileno	52
Figura 22 – Espectros UV-Vis das soluções de Alaranjado de Metila (concentração inicial de 50 mg · L ⁻¹) após adsorção dos CASM e CAC.	53
Figura 23 - Capacidades adsortivas (mg · g ⁻¹) ao longo do tempo para os 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC. Partindo de uma solução de Cromato de Potássio com concentração inicial de Cr ⁶⁺ de 5 mg · L ⁻¹	55
Figura 24 - Capacidades adsortivas (mg · g ⁻¹) ao longo do tempo para os 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC. Partindo de uma solução de Fluoreto de Sódio com concentração inicial de F ⁻ de 5 mg · L ⁻¹	56
Figura 25 - Capacidades adsortivas (mg · g ⁻¹) ao longo do tempo para os 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC. Partindo de uma solução de Cloreto de Mercúrio(II) com concentração inicial de Hg ²⁺ de 5 mg · L ⁻¹	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação entre os valores reais das variáveis e os respectivos valores codificados utilizados para realizar os cálculos.....	27
Tabela 2 - Volumes de reagente e água utilizados para preparar as soluções de HNO ₃ e NH ₄ OH nas diferentes concentrações empregadas nas modificações dos CA.	28
Tabela 3 – Diferentes tempos de contato e porcentagem de HNO ₃ utilizadas no DCCR para a síntese dos CASM.	29
Tabela 4 – Diferentes tempos de contato e porcentagem de NH ₄ OH utilizadas no DCCR para a síntese dos CASM.	30
Tabela 5 – pH final de cada CASM e CAC após 20 mg de amostra permanecerem 24 h sob agitação em 40 mL de soluções com diferentes pH iniciais.	38
Tabela 6 - pH final de cada CASM e CAC após 20 mg de amostra permanecerem 24 h sob agitação em 40 mL de soluções com diferentes pH iniciais.	39
Tabela 7 – Variação de pH observada para cada CASM e CAC após 20 mg de amostra permanecerem 24 h sob agitação em 40 mL de soluções com diferentes pH iniciais.	40
Tabela 8 - Variação de pH observada para cada CASM e CAC após 20 mg de amostra permanecerem 24 h sob agitação em 40 mL de soluções com diferentes pH iniciais.	40
Tabela 9 – Comparação entre as capacidades adsorptivas (mg · g ⁻¹) dos diferentes CASM e CAC, para uma solução de Azul de Metileno com concentração inicial de 250 mg · L ⁻¹	42
Tabela 10 - Comparação entre as capacidades adsorptivas (mg · g ⁻¹) dos diferentes CASM e CAC, para uma solução de Alaranjado de Metila com concentração inicial de 50 mg · L ⁻¹	46
Tabela 11 – Características de superfícies dos CASM e CAC.	48
Tabela 12 – Análises de EDS mostrando a composição química elementar de cada amostra de CA.	51
Tabela 13 - Comparação entre as capacidades adsorptivas (mg · g ⁻¹) dos 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC, para uma solução de Azul de Metileno com concentração inicial de 250 mg · L ⁻¹	52

Tabela 14 - Comparação entre as capacidades adsortivas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) dos 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC, para uma solução de Alaranjado de Metila com concentração inicial de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	53
Tabela 15 - Comparação entre as capacidades adsortivas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) dos 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC, para uma solução de Cromato de Potássio com concentração inicial de Cr^{6+} de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	54
Tabela 16 - Comparação entre as capacidades adsortivas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) dos 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC, para uma solução de Dicromato de Potássio com concentração inicial Cr^{6+} de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	54
Tabela 17 - Comparação entre as capacidades adsortivas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) dos 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC, para uma solução de Fluoreto de Sódio com concentração inicial F^{-} de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	56
Tabela 18 - Comparação entre as capacidades adsortivas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) dos 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC, para uma solução de Cloreto de Mercúrio com concentração inicial Hg^{2+} de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	57
Tabela - Comparação capacidade adsortiva em porcentagem dos CASM tendo como base o CAC.	60

LISTA DE ABREVIATURAS

CA	Carvão Ativado
CAC	Carvão Ativado Comercial
CASM	Carvão Ativado de Superfície Modificada
DCCR	Delimitação Composto Central Rotacional
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Efluente
PCZ	Ponto de Carga Zero
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
UV	Ultravioleta
Vis	visível
AL	Alaranjado de Metila
AM	Azul de Metileno

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVOS	18
2.1.	OBJETIVO GERAL	18
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3.	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	19
3.1.	ASPECTOS AMBIENTAIS DOS COMPOSTOS ESTUDADOS	20
3.2.	O PROCESSO DE ADSORÇÃO NO MEIO AQUOSO	20
3.2.1.	Área superficial.....	21
3.2.2.	Microporos e mesoporos	21
3.2.3.	pH e PCZ.....	22
3.2.4.	Grupos Funcionais	22
3.3.	TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS.....	22
3.3.1.	Adsorção de nitrogênio (BET).....	22
3.3.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	24
3.3.3.	Ponto de Carga Zero	24
3.4.	CARVÕES ATIVADOS MODIFICADOS/FUNCIONALIZADOS.....	24
3.4.1.	Estratégias pós-sintéticas	25
3.5.	ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS	25
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1.	REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS	26
4.2.	PREPARO DE SOLUÇÕES.....	26
4.3.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL.....	26
4.4.	DETERMINAÇÃO DO PCZ	30
4.5.	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	30
4.5.1.	Azul de Metileno (AM).....	31
4.5.2.	Alaranjado de Metila (AL)	32
4.5.3.	Cromo(VI).....	33
4.5.4.	Fluoreto (NaF)	35
4.5.5.	Mercúrio(II)	36
4.6.	ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS	37
4.7.	CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET)	37
4.8.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	37

5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	38
5.1.1.	Síntese dos CASM alcalinos	38
5.1.2.	Síntese dos CASM ácidos	39
5.2.	PCZ	39
5.3.	DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE CORANTES	41
5.3.1.	Corante catiônico: Azul de Metileno	41
5.3.2.	Corante aniônico: Alaranjado de Metila	44
5.4.	CASM MAIS PROMISSORES PARA AS PRÓXIMAS ETAPAS	47
5.4.1.	Caracterização superficial por adsorção de Nitrogênio	47
5.4.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
5.5.	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	51
5.5.1.	Azul de Metileno	51
5.5.2.	Alaranjado de Metila	52
5.5.3.	Cromo (VI)	53
5.5.4.	Fluoreto	55
5.5.5.	Mercúrio(II)	57
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	59
	REFERÊNCIAS	61
	APÊNDICE	64

1. INTRODUÇÃO

O Carvão Ativado (CA) é um produto oriundo da queima de matéria orgânica em ambiente controlado e que apresenta uma alta quantidade de poros em sua estrutura, originando assim uma elevada área superficial (BAIRD, 2011). Esta característica o torna um ótimo meio filtrante, visto que, por meio do processo de adsorção, é capaz de agregar poluentes e outras substâncias que estão presentes no meio líquido. Com isto, o CA é muito utilizado em Estações de Tratamento de Água (ETAs) (MÜLLER; RAYA-RODRIGUEZ; CYBIS, 2009) e Estações de Tratamento de Esgoto (FERREIRA, 2011) fazendo parte ou sendo material único em filtros, além de ser utilizado em etapas anteriores, quando da necessidade de melhor remoção de materiais não desejados que possam contaminar o meio.

O Carvão Ativado Comercial (CAC) é majoritariamente encontrado em duas formas, sendo uma delas em forma de pó (MÜLLER; RAYA-RODRIGUEZ; CYBIS, 2009), onde ele tem como função a adsorção do material e é necessária sua remoção através de sedimentação ou por sistema de filtração. Outra forma que o carvão pode ser apresentado é em modelo granular, no qual sua principal função é fazer parte do meio filtrante (BORGES et al., 2016), sendo que, e muitas vezes o sistema de filtração é composto apenas por ele.

Além das formas como o CAC é encontrado, ainda é possível modificá-lo para alterar suas propriedades, para que eles tenham uma eficácia de adsorção melhor com o poluente que visa combater. Essas modificações podem ocorrer de forma pré ou pós-síntese. Na pré-síntese o tratamento físico ou químico é realizado na matéria orgânica que dará origem ao carvão ativado (ARAKAWA et al., 2015). Já a forma de modificação pós-síntese visa realizar esses tratamentos após o carvão já se encontrar em sua forma final para alterar a estrutura de seus poros e seu pH e, assim, ter uma área superficial maior e melhor interação com o material que se deseja retirar do meio.

Para o estudo realizado foi utilizado carvão ativado granular com modificação pós-síntese por meio de modificação com soluções de Ácido Nítrico (HNO_3) e Hidróxido de Amônio (NH_4OH), visando modificar seus poros e com isto, alterar a área superficial e o ponto de carga zero (PCZ), tornando-o mais ácido e mais alcalino para que ocorressem melhores ligações com as substâncias que seriam testadas. Para otimizar o preparo dos Carvões Ativados de Superfície Modificada (CASM) foi utilizado o método estatístico de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), no qual foi feita variações nas concentrações das soluções de modificações e no tempo de contato com as soluções, com o objetivo de mostrar que apresentavam melhores resultados quando submetidos a testes de adsorção com Azul de Metileno e Alaranjado de Metila.

Selecionadas as amostras que apresentaram os melhores resultados, foi utilizado uma série de testes para assim saber quais amostras possuíam melhor poder de adsorção para os poluentes Cromo(VI) (SOUZA et al., 2009), Mercúrio(II) (BOMFI M DE JESUS; VEIGA DE CARVALHO, 2008) e Fluoreto (MIRLEAN; CASARTELLI; GARCIA, 2002), resultando assim em amostras que apresentavam resultados melhores do que o CAC. Estas foram analisadas utilizando espectrofotômetro para verificar o quanto foram adsorvidas em meio aquoso.

Complementar aos estudos com poluentes, foram realizados testes para analisar a estrutura dos carvões, como teste de Adsorção de Nitrogênio através da teoria de BET (Brunauer, Emmett e Teller), a qual visa analisar a estrutura do carvão, tanto seus poros, diâmetro e área superficial (DE AGUIAR LINHARES; MARCÍLIO; MELO, [s.d.]). Além disso, foi realizada análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para identificar os elementos químicos presentes nas amostras através de raios X (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Com isto, obteve-se amostras de CASM que apresentavam melhores desempenhos em relação ao CAC e, foi possível através dos testes caracterizá-las e analisar suas estruturas e composições físico-químicas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Tem-se como objetivo geral desenvolver e otimizar metodologias de modificações na superfície de carvão ativado comercial, que possam ser realizadas em condições ambiente de temperatura e pressão, empregando Ácido Nítrico (HNO_3) e Hidróxido de Amônio (NH_4OH), visando incrementar a capacidade adsortiva para espécies catiônicas e aniônicas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar os resultados das amostras selecionadas com o CAC utilizando ensaios de adsorção.
- Analisar os resultados e averiguar quais alterações possuem melhor eficiência para os poluentes estudados.
- Encontrar condição ideal de modificação do carvão baseado na capacidade adsortiva para os corantes Azul de Metileno e Alaranjado de Metila.
- Avaliar o poder adsorvente das amostras produzidas nas condições ideais de modificação, e posteriormente utilizando ensaios de adsorção com Fluoreto, Cromo e Mercúrio.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

O carvão é uma substância já conhecida a muitos anos pelo homem e seu uso remonta a região do antigo Egito e a Suméria. Seu uso mais comum é como gerador de energia térmica em seu estado bruto. O carvão em estado bruto é oriundo da queima de material vegetal a temperaturas que giram os 400 °C e, é mais comumente encontrado em forma de material vegetal carbonizado (ANTAL; GRØNLI, 2003). Paralelamente ao seu uso em forma de aquecimento, também se descobriu que ele funciona como um excelente desintoxicante, sendo inclusive usado em culturas indígenas no continente americano pelo seu grande poder de absorver as toxicidades presentes e com isso diminuir drasticamente seu efeito no organismo. Esta habilidade é devida ao grande número de poros que ele apresenta.

Nos dias atuais, o carvão é principalmente usado em meio farmacêutico como desintoxicante e no meio sanitário como material filtrante. Mundialmente, ele é utilizado nos filtros de ETAs (MÜLLER; RAYA-RODRIGUEZ; CYBIS, 2009) e ETEs (FERREIRA, 2011) por seu grande poder de adsorver as substâncias restantes da decantação e por conseguir remover odores do efluente e gosto da água.

Já no Brasil, o seu uso como meio filtrante é antigo e quase artesanal. No início do século XX foi criado, em São Paulo, o mundialmente famoso Filtro de Barro Brasileiro, que consiste basicamente em um jarro de cerâmica que possui em seu interior uma “vela” com material filtrante. Seu principal componente consiste no carvão ativado comercial (CAC), sendo considerado o meio de filtração mais eficiente que existe, podendo filtrar até 99% da água bruta, levando em consideração as condições iniciais da qualidade da água (BELLINGIERI, [s.d.]).

Já o carvão ativado, também conhecido como carbono ativado, tem suas origens que remontam a Rússia nos anos de 1900 (PAN; VAN STADEN, 1998) e, consiste basicamente em um sólido de carbono cheio de poros, sendo eles macroporos (> 50 nm), mesoporos (2 – 50 nm) e microporos (< 2 nm) (DU et al., 2020; HSIEH; PIGNATELLO, 2018). Com esta sendo sua principal característica e diferenciação do carvão convencional, é através desses poros que ocorre a adsorção de materiais, que podem estar tanto em estado sólido, líquido e inclusive gasoso, na qual as substâncias ficam agregadas nas paredes do carvão e com isso podem ser retiradas do meio. Por possuir grande porosidade, o material apresenta uma elevada área superficial que gira em torno dos 1000 metros quadrados por grama de carvão ativado. Conforme Baird et al. (2011), a característica que faz o carvão ativado ter um excelente poder de adsorção é sua enorme área superficial, cerca de 1400 m² g⁻¹.

O estudo tem como leque a escolha de uma série de amostras com variações entre sua concentração e tempo, gerando assim dez amostras nas quais foi escolhido o método de

Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para estipular os valores estabelecidos e, com isso, gerar um embasamento estatístico mais preciso. A técnica se baseia na interpolação de valores de pontos no plano cartesiano para assim gerar uma figura geométrica que possibilita a observação da área ótima de estudo (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001)

3.1. ASPECTOS AMBIENTAIS DOS COMPOSTOS ESTUDADOS

O carvão ativado representa uma parte fundamental no tratamento de água para consumo humano e efluentes, sendo sua principal função no processo a etapa de filtração através de sua capacidade de adsorção, que possibilita retirar todo o material remanescente no meio, o qual não foi eliminado nas etapas de tratamentos anteriores.

Outra grande importância do uso de carvão ativado se dá quando ele é produzido a partir da matéria orgânica de resíduos que seriam descartados ou inutilizados, fazendo assim o processo de reciclagem, que transforma esses resíduos em carvão, um novo material para novos usos. Exemplos de resíduos que podem ser utilizados na produção de Carvão Ativado de Superfície Modificada (CASM) incluem o mosto gerado na produção de cerveja (SOUZA RIBEIRO et al., 2021) e ossos de animais obtidos em frigoríficos e abatedouros (RODRIGUES MAGALHÃES; DENISE; ROCHA, [s.d.]). Com isto é possível dar uma destinação mais ambientalmente correta, através da reciclagem, evitando o descarte de resíduos e, ainda por cima transformando-os em um elemento crucial para o melhor tratamento de água e efluentes.

3.2. O PROCESSO DE ADSORÇÃO NO MEIO AQUOSO

A poluição da água representa uma ameaça significativa tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente. A contaminação das fontes de água por poluentes inorgânicos e orgânicos exige o desenvolvimento de tecnologias eficientes e sustentáveis para sua remoção. Entre os diversos métodos de tratamento, os processos de adsorção utilizando carvões ativados têm recebido grande atenção devido à sua excepcional capacidade de adsorção e às suas aplicações versáteis. A eficácia dos carvões ativados na adsorção de poluentes inorgânicos e orgânicos pode ser atribuída às suas características físico-químicas únicas.

Os carvões ativados em pó e granular são dois tipos comuns de adsorventes amplamente utilizados em várias aplicações de purificação e tratamento de água, ar e produtos químicos. Ambos são derivados de materiais carbonáceos, como madeira ou cascas de coco, por meio de um processo de ativação que cria uma estrutura porosa altamente desenvolvida.

O carvão ativado em pó é caracterizado por partículas finas e uma grande área superficial, o que lhe confere uma excelente capacidade de adsorção. Ele é frequentemente

empregado em sistemas de tratamento de água potável e efluentes industriais, bem como em processos de purificação química e farmacêutica. Além disso, o carvão ativado em pó é usado em máscaras faciais, filtros de ar e absorção de toxinas em casos de envenenamento.

Por outro lado, o carvão ativado granular possui partículas maiores e uma menor área superficial em comparação com o carvão ativado em pó. Essa forma de carvão ativado é amplamente utilizada em sistemas de filtração de água residencial e comercial, tanto em aplicações domésticas como em indústrias alimentícias e de bebidas. Ele é capaz de remover impurezas, como cloro, compostos orgânicos, metais pesados e odores, tornando a água mais limpa e segura para consumo.

Em resumo, enquanto o carvão ativado em pó é ideal para aplicações que requerem alta capacidade de adsorção em um curto espaço de tempo, o carvão ativado granular é mais adequado para sistemas de filtração prolongada, onde a remoção eficiente de impurezas é necessária. Ambas as formas de carvão ativado desempenham um papel crucial na purificação e tratamento de substâncias, oferecendo uma solução eficaz para diversas necessidades de adsorção e filtração.

3.2.1. Área superficial

Um dos principais fatores que influenciam a eficiência da adsorção é a área superficial do carvão ativado. Uma área superficial maior proporciona mais locais ativos para a adsorção, resultando em uma maior remoção de poluentes. Inúmeros estudos têm demonstrado a correlação entre área superficial e capacidade de adsorção, ressaltando a importância da otimização da porosidade e da morfologia da superfície dos carvões ativados para maximizar sua área superficial (BRUM et al., 2008; MUSSATTO; ROBERTO, 2004).

3.2.2. Microporos e mesoporos

Microporos e mesoporos, com suas faixas de tamanho distintas, desempenham um papel vital no processo de adsorção. Os microporos, geralmente com diâmetros inferiores a 2 nm, exibem alta seletividade para moléculas de pequeno porte, enquanto os mesoporos, com diâmetros variando de 2 nm a 50 nm, permitem o transporte rápido de poluentes dentro da estrutura porosa. A presença de uma rede bem desenvolvida de microporos e mesoporos aumenta a acessibilidade da superfície do adsorvente, facilitando a adsorção eficiente de uma ampla gama de poluentes (BRUM et al., 2008).

3.2.3. pH e PCZ

O Ponto de Carga Zero (PCZ) do carvão ativado é outro parâmetro crítico que afeta a eficiência da adsorção. O PCZ representa o pH no qual a superfície do carvão ativado se torna eletricamente neutra. Acima ou abaixo desse pH, a superfície carrega uma carga positiva ou negativa, respectivamente, influenciando as interações eletrostáticas entre o adsorvente e os poluentes carregados. A determinação do PCZ é essencial para otimizar as condições de adsorção e compreender o comportamento da adsorção em diferentes ambientes de pH, visto que, se ele se encontra abaixo do PCZ ocorre a formação de cargas positivas em sua superfície, sendo que com o aumento do pH em relação ao PCZ ocorre o inverso, gerando assim cargas negativas em sua superfície (VASQUES DA et al., 2006).

3.2.4. Grupos Funcionais

Além disso, a presença de grupos funcionais na superfície do carvão ativado influencia significativamente a eficiência da adsorção. Grupos funcionais, como hidroxila, carboxila e amina, podem participar de diversas interações, incluindo ligações de hidrogênio, empilhamento π - π e troca iônica. O tipo e a densidade de grupos funcionais na superfície do carvão ativado determinam a seletividade, afinidade e capacidade de adsorção para diferentes poluentes (VASQUES DA et al., 1226).

3.3. TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

3.3.1. Adsorção de nitrogênio (BET)

A técnica de Análise por Adsorção de Nitrogênio é uma ferramenta fundamental para a caracterização de materiais porosos, permitindo a determinação de importantes parâmetros, como área superficial, volume e diâmetro de macroporos e mesoporos, volume de microporos e tamanho de partícula (DE AGUIAR LINHARES; MARCÍLIO; MELO, [s.d.]). Essa técnica se baseia nos princípios da adsorção física, em que moléculas de nitrogênio são adsorvidas na superfície do material poroso, proporcionando informações valiosas sobre sua estrutura porosa.

A teoria de BET (Brunauer, Emmett e Teller) parte do pressuposto de que a adsorção de um gás em uma superfície sólida ocorre em múltiplas camadas, sendo a primeira camada adsorvida a mais próxima da superfície sólida. A análise da área superficial pelo método de BET é realizada a partir da construção de uma isoterma de adsorção, que representa a quantidade de gás adsorvida em função da pressão de equilíbrio.

A equação de BET relaciona a quantidade de gás adsorvida em função da pressão relativa. Sendo expressa por:

$$v = v_m \left[\frac{C \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 - \frac{P}{P_0} + C \frac{P}{P_0}\right)} \right]$$

Que pode ser linearizada da seguinte forma:

$$\frac{1}{v \left[\frac{P}{P_0} - 1 \right]} = \frac{C - 1}{v_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m C}$$

Onde v é a quantidade de gás adsorvida no equilíbrio, v_m é a quantidade do gás adsorvido para cobrir uma monocamada na superfície do adsorvente, P é a pressão de equilíbrio, P_0 é a pressão de saturação do gás, e C é uma constante relacionada às energias de adsorção sobre a superfície do adsorvente.

A partir dos dados experimentais da isotermas de adsorção e da aplicação da equação de BET, é possível plotar um gráfico da razão $\frac{1}{v \left[\frac{P}{P_0} - 1 \right]}$ em função de $\left(\frac{P}{P_0} \right)$. Em um gráfico de BET ideal, os pontos experimentais com valores de $\left(\frac{P}{P_0} \right)$ dentro da faixa de 0,05 e 0,3 devem se ajustar a uma reta linear. A inclinação dessa reta é utilizada para calcular v_m , que com o conhecimento da área de cada molécula do gás utilizado resultará na área superficial total do adsorvente.

Além da área superficial, a técnica de Análise por Adsorção de Nitrogênio também permite a determinação do volume e diâmetro de macroporos e mesoporos utilizando o método BJH (Barrett, Joyner e Halenda). O método BJH é baseado na análise da curva de dessorção de nitrogênio, obtida ao reduzir gradualmente a pressão de equilíbrio. A partir dessa curva, é possível calcular a distribuição de tamanho de poros utilizando o modelo de t-plot. O volume de poros é determinado integrando a curva de distribuição de tamanho de poros, enquanto o diâmetro de poros é estimado a partir da posição do pico máximo na distribuição.

Além disso, a técnica de análise de adsorção de nitrogênio também permite a determinação do volume de microporos utilizando o método de t-plot. Esse método é baseado na análise da curva de adsorção de nitrogênio em baixas pressões de equilíbrio, onde predominam os efeitos de adsorção em microporos. A partir dessa curva, é possível calcular o volume de microporos usando as equações do t-plot, que consideram a adsorção monomolecular em microporos.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de análise que utiliza um feixe de elétrons focalizado para obter imagens detalhadas da superfície de uma amostra em escala micro e nanométrica. A interação do feixe de elétrons com a amostra gera sinais que são detectados e utilizados para formar a imagem da superfície, revelando informações sobre a morfologia, estrutura e composição da amostra. Além das imagens de alta resolução, a MEV pode ser equipada com detectores de raios X para análise de composição química da amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) é uma técnica frequentemente acoplada à MEV, que permite a análise química e identificação de elementos presentes na amostra. O EDS utiliza detectores de raios X para medir as energias dos raios X emitidos pela amostra quando ela é bombardeada pelo feixe de elétrons. Essas informações são utilizadas para identificar os elementos químicos presentes na amostra e mapear sua distribuição espacial (SCHIMIDT; BUENO; POPPI, 2002).

3.3.3. Ponto de Carga Zero

O Ponto de Carga Zero (PCZ) é um parâmetro físico-químico que representa o pH no qual uma superfície sólida carregada é eletricamente neutra. É o ponto em que a carga superficial líquida da superfície é igual a zero. Acima do PCZ, a superfície tende a estar carregada negativamente, e abaixo do PCZ, a superfície tende a estar carregada positivamente.

O PCZ é influenciado por diversos fatores, incluindo a composição química da superfície, a presença de grupos funcionais e a interação com o meio aquoso. Determinar o PCZ é importante em diversas áreas, como ciência de materiais, química de superfícies e ciências ambientais, uma vez que afeta a adsorção, interações coloidais e processos de superfície.

3.4. CARVÕES ATIVADOS MODIFICADOS/FUNCIONALIZADOS

A produção de carvão ativado consiste na queima controlada de matéria orgânica a temperatura média de 900 °C, onde ele é carbonizado e junto a vapor de água (BETINA WERLANG et al., 2013), assim gerando o carvão ativado puro. Assim, existe também a possibilidade de modificar o carvão em seu processo de síntese ou na pós-síntese.

Para a modificação na síntese existe dois métodos, o processo químico e o processo físico. O químico se dá quando a solução química é aplicada diretamente na biomassa, e carbonizados a temperaturas próximas de 400 °C e 900 °C. Já o processo físico ocorre quando gás, normalmente nitrogênio, é aquecido junto ao carvão (DE AGUIAR LINHARES;

MARCÍLIO; MELO, [s.d.]; HEIDARINEJAD et al., 2020). Assim é gerado o carvão ativado já modificado.

3.4.1. Estratégias pós-sintéticas

Para o carvão utilizado neste estudo, foi utilizado o método de modificação pós-síntese, no qual a modificação do carvão ativado ocorre quando ele já está pronto, sendo assim um processo que é feito quando não visa a produção de carvão em si, mas sim sua modificação com ele já pronto.

Para o estudo realizado foi feita a modificação utilizando Ácido Nítrico e Hidróxido de Amônio, ambos utilizando concentrações e tempos variados utilizando o DCCR, gerando assim dez amostras baseadas nas combinações

Por ser diferente do método químico ou físico, onde a modificação ocorre após a formação do carvão e não em conjunto, o mesmo tende a possuir características diferentes, necessitando assim de um ensaio para analisar se sua estrutura não colapsou no processo de modificação.

3.5. ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

A espectrofotometria UV-Vis é uma técnica analítica que utiliza a absorção de radiação eletromagnética na região do ultravioleta (UV) e do visível (Vis) para quantificar a concentração de substâncias em uma solução. Ela se baseia na lei de Beer-Lambert, que é expressa pela equação: $A = \epsilon cl$, onde A é a absorbância, ϵ é o coeficiente de absorvidade molar, c é a concentração da substância e l é o comprimento do caminho óptico.

Para determinar a concentração de uma substância por espectrofotometria UV-Vis, é necessário construir uma curva de calibração. A curva de calibração é obtida medindo-se a absorbância de soluções com diferentes concentrações conhecidas da substância de interesse. Essas medidas são usadas para plotar um gráfico de absorbância versus concentração. A partir dessa curva, a concentração desconhecida pode ser determinada medindo-se sua absorbância e utilizando a equação da lei de Beer-Lambert.

A absorvidade molar (ϵ) é uma constante para uma substância específica em um determinado comprimento de onda. Ela representa a capacidade da substância de absorver luz em uma dada concentração e comprimento do caminho óptico. A absorvidade molar é determinada experimentalmente a partir da curva de calibração, dividindo a absorbância pela concentração correspondente. A partir daí, a absorvidade molar pode ser usada para calcular a concentração de amostras desconhecidas usando a lei de Beer-Lambert.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

Os seguintes reagentes e solventes foram utilizados neste estudo: carvão ativado granular (número CAS: 7440-44-0, marca Alphatec, pureza de 95%), azul de metileno (número CAS: 61-73-4, marca Neon, pureza de 99%), alaranjado de metila (número CAS: 547-58-0, marca Vetec, pureza de 99%), cromato de potássio (número CAS: 7778-50-9, marca Vetec, pureza de 99%), fluoreto de sódio (número CAS: 7681-49-4, marca Vetec, pureza de 98%), cloreto de mercúrio(II) (número CAS: 7487-94-7, marca Vetec, pureza de 99%), SPADNS (número CAS: 23647-14-5, marca Neon, pureza de 98%), difenilcarbazida (número CAS: 140-22-7, marca Vetec, pureza de 99%), ácido nítrico P. A. 65% (número CAS: 7697-37-2, marca Neon), hidróxido de amônio 30% (número CAS: 1336-21-6, marca Dinâmica), etanol absoluto (número CAS: 64-17-5, marca Neon) e clorofórmio P. A. (número CAS: 67-66-3, marca Neon).

4.2. PREPARO DE SOLUÇÕES

As soluções para as curvas analíticas foram preparadas em balões volumétricos, com seis diferentes concentrações para cada analito, sendo esses: azul de metileno (2,5 a 25 mg L⁻¹); alaranjado de metila (2 a 50 mg L⁻¹) cromato de potássio (0,5 a 5,0 mg L⁻¹ de Cr⁶⁺), fluoreto de sódio (0,2 a 1,0 mg L⁻¹ de F⁻), e cloreto de mercúrio (II) (0,5 a 5,0 mg L⁻¹ de Hg²⁺). Todas as soluções utilizadas para os ensaios de adsorção foram preparadas em água destilada.

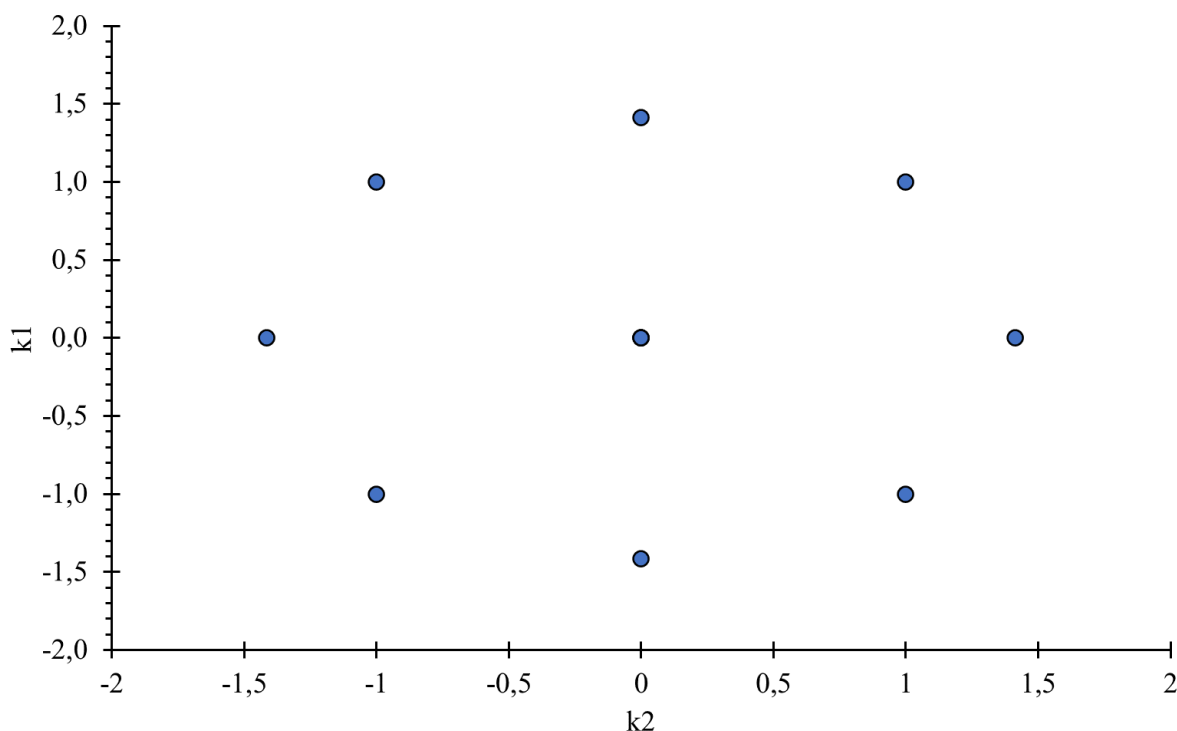
A solução Zirconil ácido-SPADNS foi preparada de acordo com a metodologia descrita no *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (BAIRD; EATON; RICE, 2017).

A solução de difenilcarbazida (5 mmol L⁻¹) foi preparada adicionando 60,6 mg do reagente em um balão volumétrico de 50 mL e completando o volume com etanol absoluto.

4.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL

Foi utilizado um planejamento Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com 2 variáveis (concentração e tempo de contato), no modo k2. Para isso os valores reais das variáveis são convertidos em valores codificados em 2 eixos (k1 e k2) formando um círculo com raio igual a raiz quadrada de 2 ao redor do ponto central, incluindo 4 pontos axiais e 2 repetições no ponto central, totalizando 10 ensaios para cada tipo de modificação testada (ácida e básica), como observado na Figura 1,

Figura 1 - Demonstração da distribuição dos pontos codificados para o DCCR.



Fonte: (AUTOR, 2023)

Sendo a concentração (k_1) inicial estipulada em 10% e final como 100%, foram definidos seus valores intermediários baseados nos valores estatísticos. Já para o tempo (k_2) foi decidido como inicial 1 hora e final 18 horas para viabilidade de horário para execução do experimento, tendo assim tempo hábil para executá-lo de maneira correta. Definidos os valores iniciais e finais, foi calculado, baseado em operações simples de matemática, os valores das variáveis intermediárias, chegando assim aos demonstrados na Tabela 1, e por seguinte calculados as variáveis intermediárias.

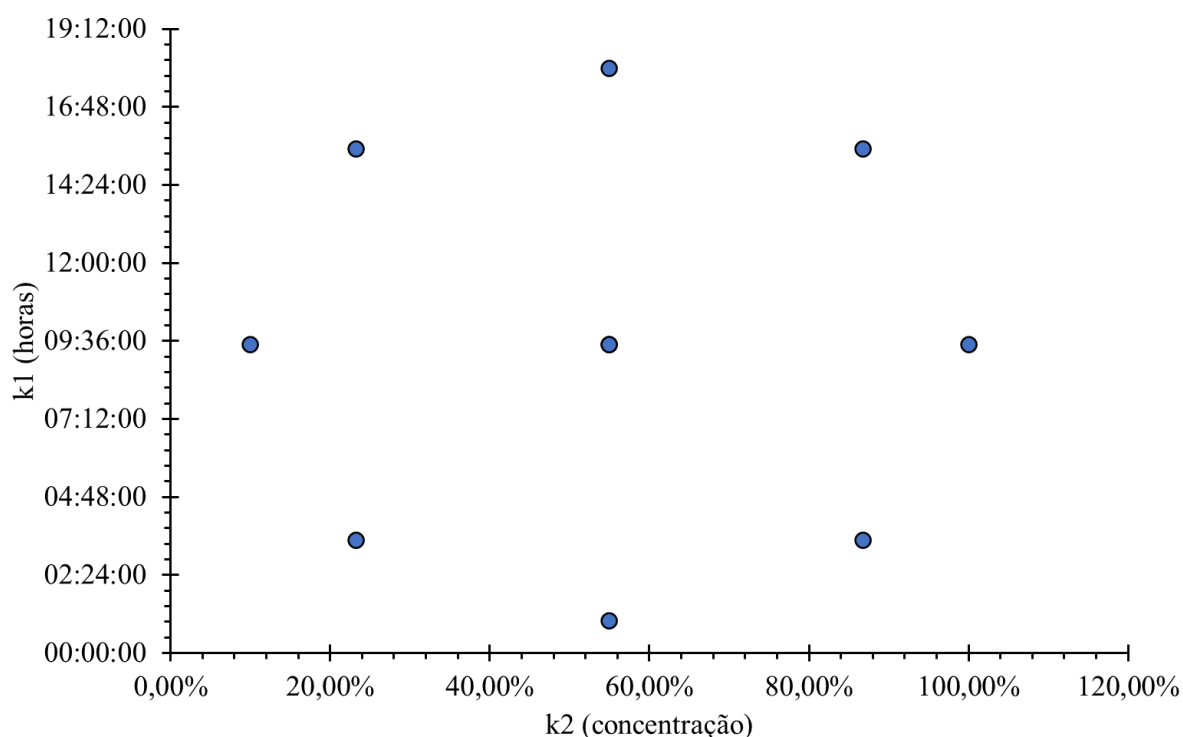
Tabela 1 - Relação entre os valores reais das variáveis e os respectivos valores codificados utilizados para realizar os cálculos.

Concentração (k_1)	Valor da Variável	Tempo (horas) (k_2)
10,0%	-1,414	1:00:00
23,2%	-1	3:29:00
55,0%	0	9:30:00
86,8%	1	15:31:00
100,0%	1,414	18:00:00

Fonte: (AUTOR, 2023)

Com a combinação de dados decidida, foi momento de combinar com os valores de concentração e tempo para se preparar as soluções que seriam misturadas com o carvão ativado e os tempos determinados. Gerando assim o modelo de gráfico da Figura 2.

Figura 2 - Demonstração da distribuição dos pontos com os valores das variáveis reais para o DCCR.



Fonte: (AUTOR, 2023)

As combinações de variáveis resultaram em dez amostras de cada solução (ácido e base), sendo preparada uma solução combinada com água destilada (Tabela 2), ficando assim pronta a solução para mistura com o carvão ativado.

Tabela 2 - Volumes de reagente e água utilizados para preparar as soluções de HNO₃ e NH₄OH nas diferentes concentrações empregadas nas modificações dos CA.

Volume de solução preparada (mL)	Concentração	Reagente* (mL)	Água (mL)
500	55,0%	275	225
250	86,8%	217	33
250	10,0%	25	225
250	100,0%	250	0
250	23,2%	58	192

*Reagente: Ácido nítrico ou Hidróxido de amônio

Fonte: (AUTOR, 2023)

Para as amostras de carvão ativado foi feita a pesagem de aproximadamente 10 g para cada amostra (Tabela 3) e combinado com os valores de k1 e k2 para se obter amostras de CASM-1N a CASM-10N para o ácido nítrico e CASM-1A e CASM-10A para hidróxido de amônio.

Figura 3 - Amostras de carvão ativado com e sem modificação



Fonte: (AUTOR, 2023)

Separadas as amostras, foi utilizado uma mesa agitadora marca PoliControl e modelo FlocControl III com cronômetro e programado a rodar a 120 rpm. Após o tempo determinado de cada amostra, ela foi passada por um filtro adicionando 250 mL de água destilada para retirar o excesso de reagente, e posteriormente deixado pernoitando em 100 mL de água destilada.

Tabela 3 – Diferentes tempos de contato e porcentagem de HNO_3 utilizadas no DCCR para a síntese dos CASM.

Amostra	Ácido Nítrico				CAC (g)
	k1 (codificada)	k1 (%)	k2 (horas)	k2 (codificada)	
CASM-1N	-1	23,2%	3:29	-1	10,003
CASM-2N	-1	23,2%	15:31	1	10,000
CASM-3N	1	86,8%	3:29	-1	10,000
CASM-4N	1	86,8%	15:31	1	10,001
CASM-5N	-1,414	10,0%	9:30	0	10,004
CASM-6N	1,414	100,0%	9:30	0	10,000
CASM-7N	0	55,0%	1:00	-1,414	10,003
CASM-8N	0	55,0%	9:30	0	10,002
CASM-9N	0	55,0%	9:30	0	10,004
CASM-10N	0	55,0%	18:00	1,414	10,000

Fonte: (AUTOR, 2023)

Tabela 4 – Diferentes tempos de contato e porcentagem de NH_4OH utilizadas no DCCR para a síntese dos CASM.

Amostra	Variável	Hidróxido de Amônio		Variável	CAC (g)
		k1 (%)	k2 (horas)		
CASM-1A	-1	23,2%	3:29	-1	10,000
CASM-2A	-1	23,2%	15:31	1	10,000
CASM-3A	1	86,8%	3:29	-1	10,000
CASM-4A	1	86,8%	15:31	1	10,001
CASM-5A	-1,414	10,0%	9:30	0	10,001
CASM-6A	1,414	100,0%	9:30	0	10,000
CASM-7A	0	55,0%	1:00	-1,414	10,002
CASM-8A	0	55,0%	9:30	0	10,001
CASM-9A	0	55,0%	9:30	0	10,001
CASM-10A	0	55,0%	18:00	1,414	10,002

Fonte: (AUTOR, 2023)

Terminado o processo de modificação das amostras, foram feitas limpezas de cada amostra com 100 mL de água destilada, repetidas 10 vezes para retirar o excedente de ácido e hidróxido e com isso regular o pH até ele ficar estável. A alteração de pH foi verificada com um pHmetro em cada uma das repetições. Por seguinte esta etapa, as amostras foram deixadas secando em estufa a temperatura de 100 °C por 24 horas para que ficassem completamente secas.

4.4. DETERMINAÇÃO DO PCZ

A determinação foi realizada através da técnica de “PZC drift” onde foram preparadas 5 soluções aquosas com pH 2, 4, 6, 8 e 10, e força iônica de $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Para regular o pH foram utilizados ácido clorídrico e hidróxido de sódio, enquanto a força iônica foi alcançada com cloreto de sódio. Para cada carvão ativado foram adicionados 200 mg de carvão e 40 mL de cada solução com pH ajustado em diferentes Erlenmeyers. As soluções foram mantidas em agitação durante 24 horas, após esse período foi medido o pH final da solução.

4.5. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para a realização dos ensaios de adsorção foi realizado testes com de Azul de Metileno e Alaranjado de Metila utilizando concentrações de 5, 10, 50, 100, 150 e 250 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para assim definir qual faixa de concentração os carvões possuem capacidade de trabalhar sem que adsorva por completo a solução, assim impedindo a leitura em espectrofotômetro.

Todas as análises dos testes de adsorção foram realizadas utilizando espectrofotômetro para detectar a absorvência, onde as amostras foram colocadas em cubetas de vidro de 1 centímetro, sendo apenas o Cromo utilizado a cubeta de 5 centímetros.

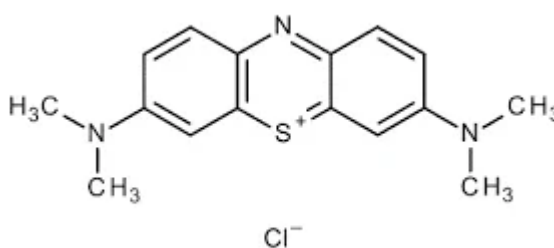
4.5.1. Azul de Metileno (AM)

Para a Parte 1 do trabalho, os ensaios de adsorção de Azul de Metileno (Figura 4) foram realizados em bateladas com todos os 20 CASM (modificações ácidas ou básicas) mais o CAC. Foram utilizados 40 mL de solução de $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de AM e adicionado 0,2 g de cada carvão ativado, em frasco Erlenmeyer de 250 mL. Os frascos foram tampados com papel alumínio e mantidos sob agitação a 120 rpm em uma mesa agitadora PoliControl modelo FlocControl III.

Já para gerar a curva de calibração foram utilizadas amostras de AM para assim medir a absorvência variando a concentração, sendo utilizadas concentrações de valores $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $2.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e $25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Com isto foi gerado a curva para analisar a adsorção dos carvões, conforme visto na Figura 5.

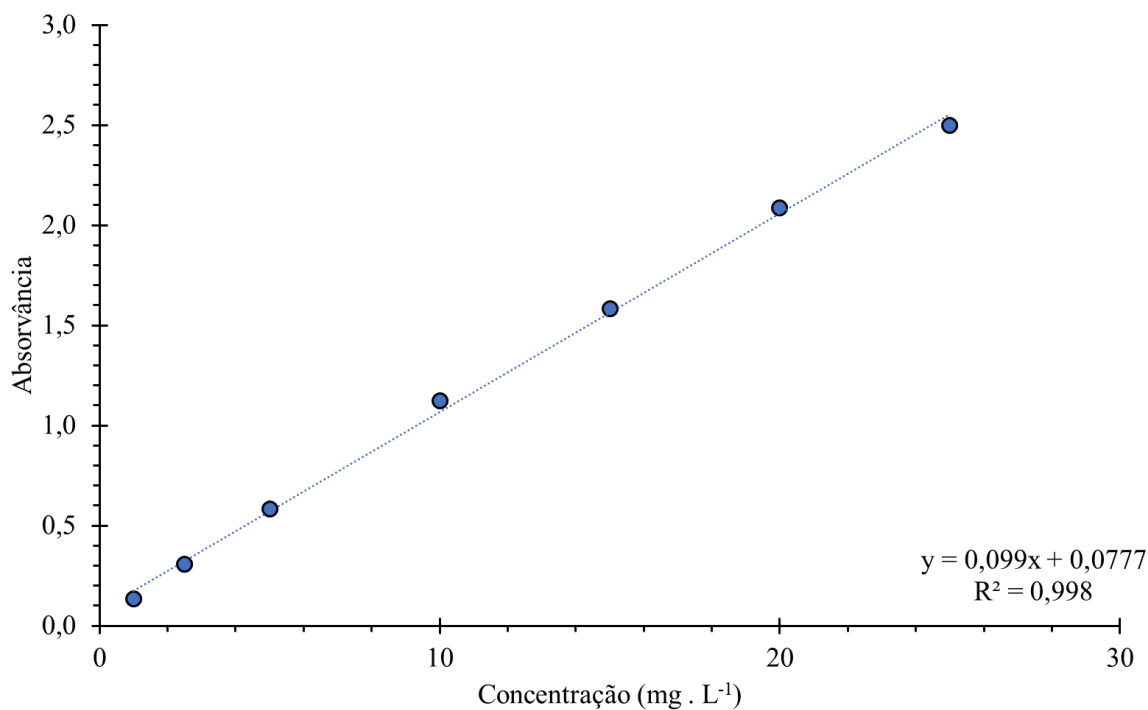
Para realizar a leitura em espectrofotômetro foi necessário realizar a diluição de 4 vezes das amostras com carvão modificado com amônio, sendo todas as leituras feitas utilizando cubeta de vidro de 1 centímetro de diâmetro.

Figura 4 – Estrutura de Lewis da molécula do Azul de Metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$).



Fonte: (Autor, 2023)

Figura 5 – Curva de calibração do AM em solução. Absorbância em 665 nm, para um caminho optico de 1 cm.



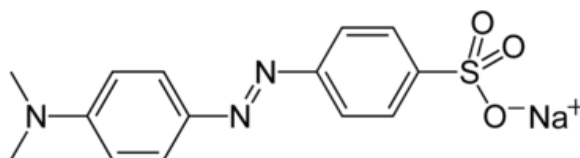
Fonte: (AUTOR, 2023)

4.5.2. Alaranjado de Metila (AL)

O procedimento para o ensaio de adsorção com Alaranjado de Metila (Figura 6) foi similar ao com Azul de metileno. Foram utilizadas as 21 amostras de carvão, a partir da pesagem de 0,2 g e mistura com 40 mL de AL (concentração de 50 mg · L⁻¹) em um Erlenmeyer de 250 mL. As amostras foram vedadas com papel alumínio e deixadas em agitação a 120 rpm por 24 horas.

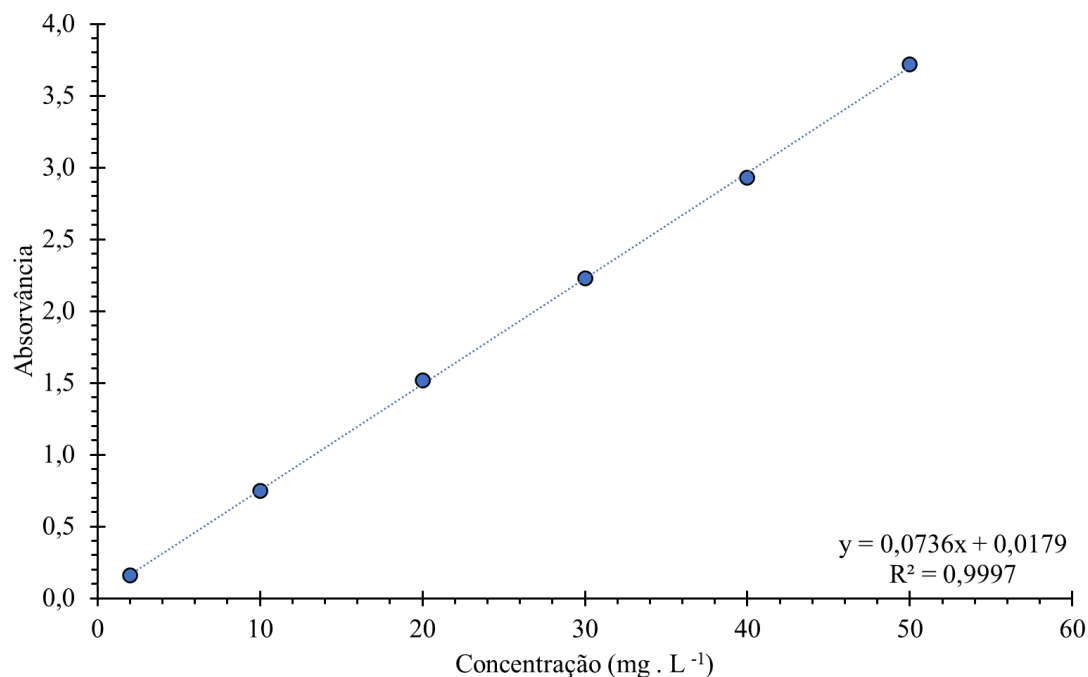
Para gerar a curva de calibração do AL foi utilizado mesmo método do AM, modificando as concentrações para 2, 10, 20, 30, 40 e 50 mg · g⁻¹, gerando assim a Figura 7.

Figura 6 - Estrutura de Lewis da molécula de Alaranjado de Metila (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S).



Fonte: (AUTOR, 2023)

Figura 7 - Curva de calibração do AL em solução. Absorbância em 460 nm, para um caminho optico de 1 cm.



Fonte: (AUTOR, 2023)

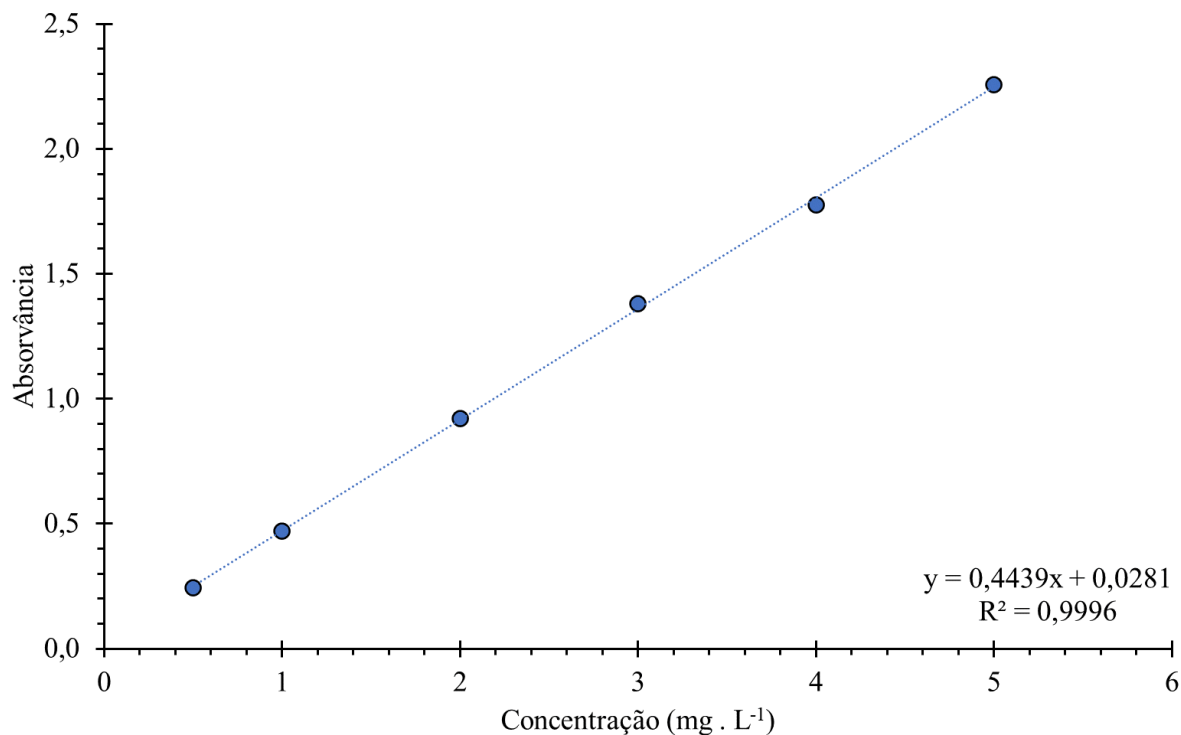
4.5.3. Cromo(VI)

O ensaio de adsorção com Cromo foi realizado seguindo os padrões anteriores, a partir da pesagem de 0,2 g de cada amostra de carvão e mistura com 40 mL de solução de Cromo, na concentração de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. As amostras foram deixadas sob agitação de 120 rpm por 24 horas.

O Cromo possui uma situação peculiar em comparação com as outras soluções utilizadas, pois sua estrutura é diretamente dependente do seu pH, sendo que quando se encontra em solução aquosa mais ácida, se apresenta como Cromato (CrO_4^-). Já quando o Cromo(VI) se encontra em contato com meio base, o mesmo se apresenta na forma de Dicromato (Cr_2O_7^-).

Para gerar a curva de calibração do Cromo(VI) foram utilizadas concentrações de 0,5, 1, 2, 3, 4 e $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, sendo necessário utilizar duas preparações com pH 2 e 13 para gerar a curva do Cromato (Figura 8) e do Dicromato (Figura 9), respectivamente.

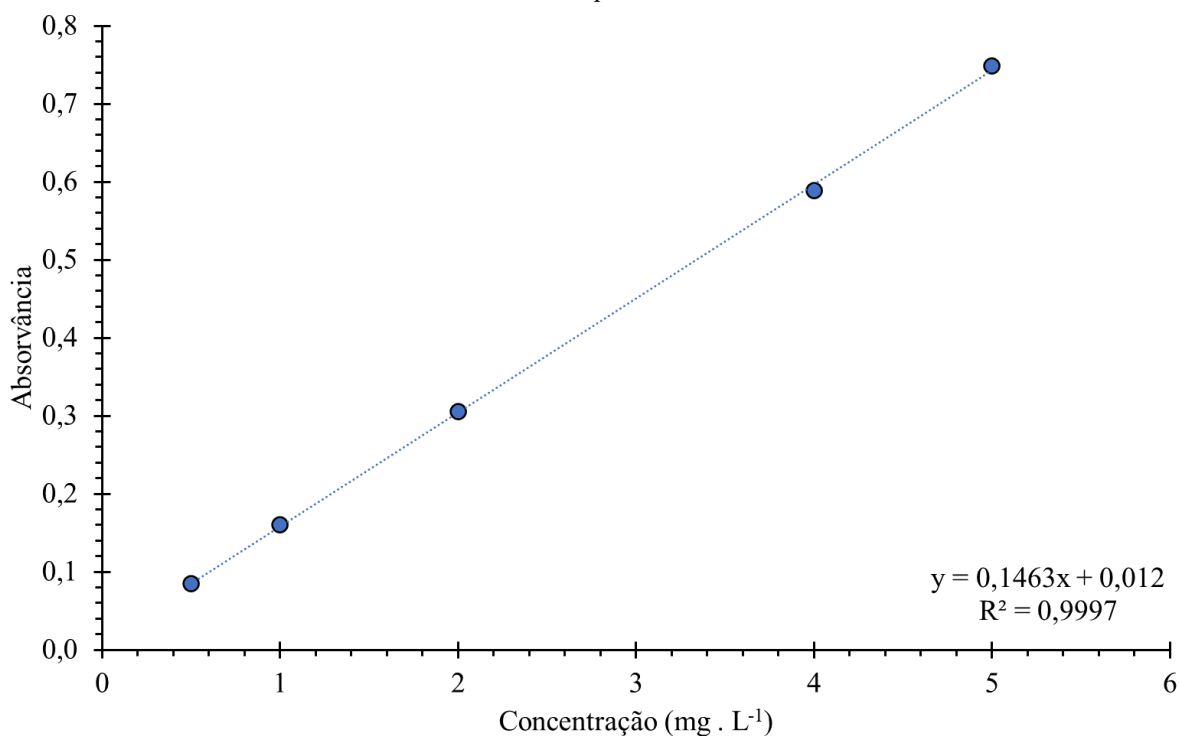
Figura 8 - Curva de calibração do cromato (CrO_4^-) em solução aquosa (pH 2). Absorbância em 373 nm, para um caminho optico de 5 cm.



Fonte: (AUTOR, 2023)

Essas alterações do Cromo(VI) quando em contato com meio ácido ou base possui grande relevância com o estudo feito, pois como os CASM possuíam uma grande faixa de variação em seu pH, ele sofria alterações na sua estrutura quando em contato com os CASM e, assim gerava modificações em sua leitura. Por isso, foram preparadas duas soluções para gerar a curva de calibração do cromo. Uma foi preparada com solução aquosa de pH 2 para assim demonstrar como reage quando misturado com meio ácido (Figura 8), podendo assim fazer a leitura com as CASM com modificação ácida e, a outra preparada com solução de pH 10 (Figura 9) para realizar a leitura em meio básico, podendo assim fazer a leitura correta dos carvões modificados de ambas as formas.

Figura 9 - Curva de calibração do dicromato (Cr_2O_7^-) em solução aquosa (pH 10). Absorbância em 350 nm, para um caminho óptico de 5 cm



Fonte: (AUTOR, 2023)

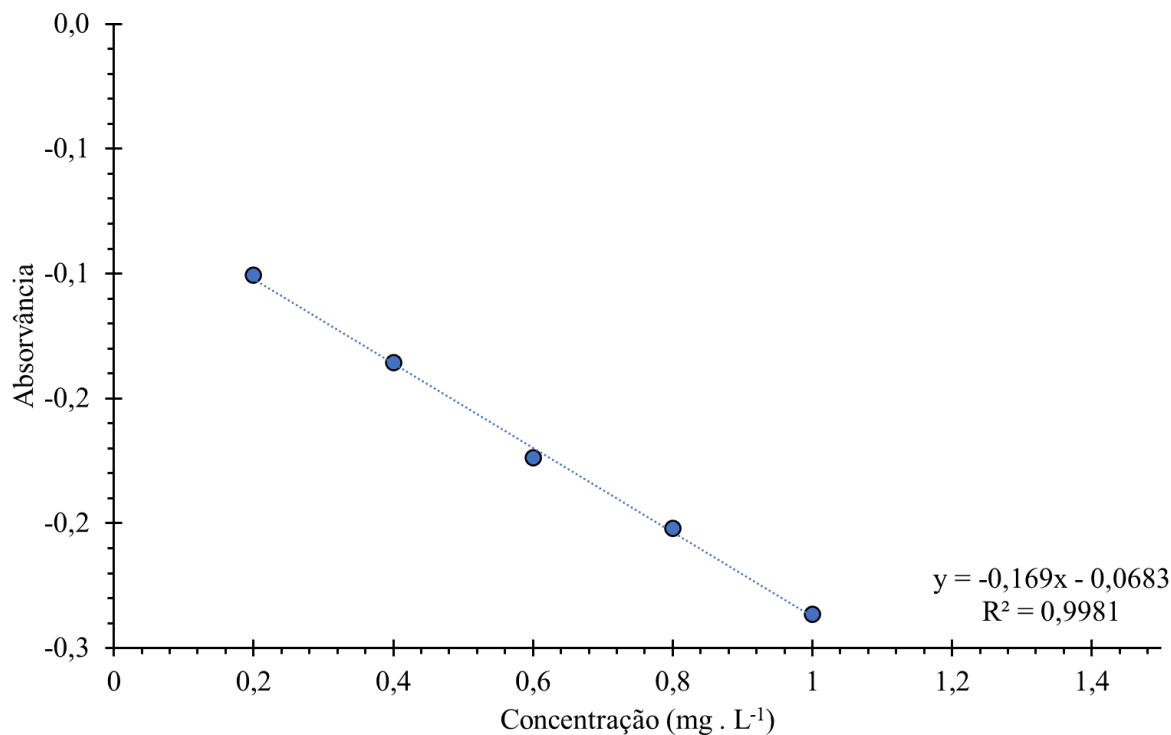
4.5.4. Fluoreto (NaF)

O ensaio de adsorção com fluoreto foi realizado utilizando $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, onde foi misturado 40 mL juntamente com 0,2 g das amostras de carvão ativado, e deixado sob agitação de 120 rpm por 24 horas. As amostras foram, então, retiradas para leitura no espectrofotômetro utilizando cubeta de 1 cm.

Para se realizar a curva de calibração (Figura 10) foram utilizadas amostras de fluoreto em concentrações de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Para realizar as leituras no espectrofotômetro foi necessário utilizar solução de SPADNS, devido ao fato do Fluoreto se apresentar incolor, necessitando assim da solução para se analisar quanto da solução era consumida pelo fluoreto e com isso poder fazer as curvas de calibração e testes de adsorção.

Figura 10 - Curva de calibração do produto da reação do SPADNS com diferentes concentrações de íons fluoreto. Diferença na absorvância frente ao SPADNS com água destilada, em 570 nm, para um caminho óptico de 1 cm.



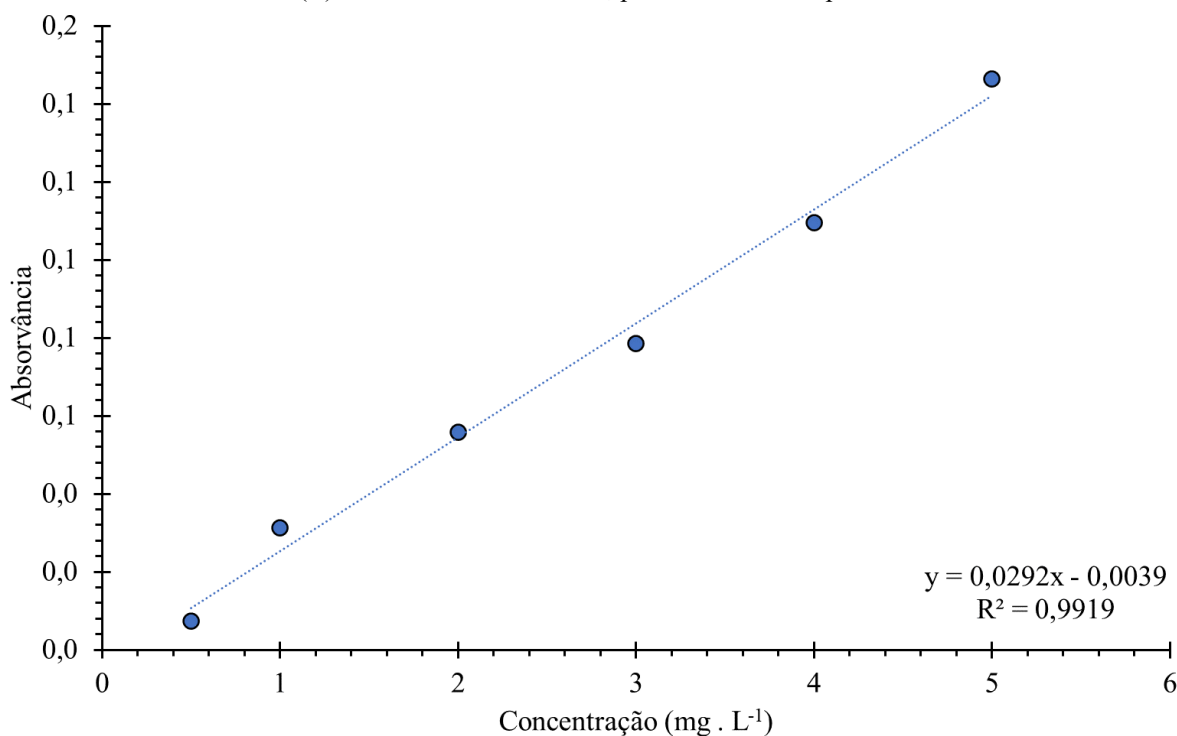
Fonte: (AUTOR, 2023)

4.5.5. Mercúrio(II)

O ensaio com Mercúrio (HgCl_2) ocorreu de forma diferente dos demais, sendo necessário inserir 1 mL de solução de pH 7 e 1 mL de difenilcarbazida, para detectar a presença de mercúrio, por ele complexar com o mercúrio e alterar sua cor, permitindo assim sua identificação. Juntamente, foi necessário utilizar 3 mL de clorofórmio para o mercúrio ficar agregado e tornar possível sua extração. Com a separação em duas fases, foi utilizada a orgânica para análise.

Já a concentração de mercúrio utilizada para realizar os ensaios de adsorção foi de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ sendo misturado com 0,2 g dos CASM e CAC para depois analisar os resultados. Para a realização da curva de calibração foi utilizado concentrações de 0,5, 1, 2, 3, 4 e $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, como visto na Figura 11.

Figura 11 - Curva de calibração do produto de reação da difenilcarbazida com diferentes concentrações de mercúrio(II). Absorbância em 566 nm, para um caminho óptico de 1 cm.



Fonte: (AUTOR, 2023)

4.6. ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

As análises foram realizadas em um Espectrofotômetro UV-Vis SPECORD 200 PLUS, marca Analytik Jena®, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm ou 5 cm.

4.7. CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET)

As isotermas de adsorção de N₂ foram realizadas em um analisador de área de superfície e porosidade ASAP 2020 PLUS, marca Micromeritics® a uma temperatura de 77 K. Antes de serem submetidas à análise, as amostras foram mantidas sob vácuo à 373 K para remoção de umidade e gases da superfície.

4.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da fabricante Jeol, modelo JSM 6360, equipado com análise elementar espectroscópica de raios-X por energia dispersiva (EDS) modelo XFlash 610 da fabricante Bruker. As amostras foram preparadas com deposição de ouro em um depositador do tipo magnetron sputtering da fabricante Denton, modelo Desk II.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta primeira etapa de análises buscava-se obter as melhores quatro amostras entre as vinte que totalizavam o estudo mais a amostra sem modificação. Foi utilizado a leitura do PCZ e do poder de adsorção utilizando corantes de Azul de Metileno e Alaranjando de Metila para selecionar quais delas demonstravam uma otimização melhor em suas modificações.

5.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O DCCR resultou em vinte amostras, sendo dez com modificações ácidas e dez alcalinas, nas quais variavam as concentrações e tempos. A partir destas amostras foram realizados os outros testes para definir quais apresentavam os melhores desempenhos em relação as outras, para assim filtrá-las para mais testes.

5.1.1. Síntese dos CASM alcalinos

A modificação baseada no método DCCR resultou em dez amostras sendo que o PCZ praticamente não foi alterado em relação ao CAC. O Hidróxido de Amônio e/ou as condições do experimento não foram suficientes para adicionar mais bases à superfície do carvão, resultando nos valores apresentados na Tabela 5, ficando os valores obtidos entre 4,95 e 8,362.

Tabela 5 – pH final de cada CASM e CAC após 20 mg de amostra permanecerem 24 h sob agitação em 40 mL de soluções com diferentes pH iniciais.

Amostra	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
CAC	5,84	7,02	7,57	8,35
CASM-1A	5,16	7,03	7,69	8,26
CASM-2A	5,08	6,84	7,54	8,24
CASM-3A	4,97	7,01	7,59	8,31
CASM-4A	5,33	6,99	7,51	8,29
CASM-5A	4,95	7,02	7,62	8,28
CASM-6A	5,55	6,85	7,43	8,17
CASM-7A	5,80	6,93	7,54	8,32
CASM-8A	5,78	7,06	7,60	8,31
CASM-9A	5,33	6,74	7,52	8,33
CASM-10A	4,98	6,92	7,51	8,36

Fonte: (AUTOR, 2023)

5.1.2. Síntese dos CASM ácidos

As modificações com ácido resultaram em um PCZ com característica consideravelmente mais ácida em relação a amostra sem modificação, como demonstrado na Tabela 6, ficando como menor valor de 1,960 e maior valor de 6,583, todos valores abaixo dos apresentados na amostra sem modificação.

Tabela 6 - pH final de cada CASM e CAC após 20 mg de amostra permanecerem 24 h sob agitação em 40 mL de soluções com diferentes pH iniciais.

Amostra	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8
CAC	2,03	5,84	7,02	7,57
CASM-1N	1,97	3,69	4,12	4,69
CASM-2N	1,98	3,98	4,50	6,58
CASM-3N	1,97	3,64	3,92	4,50
CASM-4N	1,97	3,76	4,10	4,67
CASM-5N	1,96	3,38	3,61	3,88
CASM-6N	1,96	3,33	3,51	3,80
CASM-7N	1,96	3,42	3,61	3,93
CASM-8N	1,96	3,30	3,45	3,68
CASM-9N	1,96	3,37	3,53	3,79
CASM-10N	1,97	3,40	3,58	3,97

Fonte: (AUTOR, 2023)

5.2. PCZ

Sendo o PCZ o delta obtido da relação do pH inicial da solução utilizada menos o pH final após o tempo de contato com os carvões, foi obtido os valores conforme a Tabela 7 para as amostras modificação com Ácido Nítrico, demonstrando assim que todas as amostras ficaram mais ácidas em relação ao pH inicial da solução e todos os valores sendo mais ácidos do que os resultantes da análise com CAC. Como os testes foram elaborados com solução de pH mais ácido sendo 2, ficou constatado que as amostras estão pouco abaixo do mesmo, sendo possível extrapolar graficamente e observar que apenas a amostra zero não se encontra entre pH 1 e 2.

Tabela 7 – Variação de pH observada para cada CASM e CAC após 20 mg de amostra permanecerem 24 h sob agitação em 40 mL de soluções com diferentes pH iniciais.

Amostra	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8
CAC	0,03	1,84	1,02	-0,44
CASM-1N	-0,03	-0,31	-1,88	-3,31
CASM-2N	-0,02	-0,02	-1,50	-1,42
CASM-3N	-0,03	-0,36	-2,08	-3,50
CASM-4N	-0,03	-0,24	-1,90	-3,33
CASM-5N	-0,04	-0,62	-2,39	-4,12
CASM-6N	-0,04	-0,67	-2,49	-4,20
CASM-7N	-0,04	-0,58	-2,39	-4,07
CASM-8N	-0,04	-0,70	-2,55	-4,32
CASM-9N	-0,04	-0,63	-2,47	-4,21
CASM-10N	-0,03	-0,61	-2,42	-4,03

Fonte: (AUTOR, 2023)

Já para as amostras modificadas com Hidróxido de Amônio se obteve valores mais variados, sendo que todas as amostras apresentaram elevação para soluções com pH inicial até 6 e os valores começam a diminuir quando se sobe o pH inicial para 8 e 10, como visto na Tabela 8. Significando, com isto, que os valores de PCZ se localizam entre o pH 6 e 8.

Tabela 8 - Variação de pH observada para cada CASM e CAC após 20 mg de amostra permanecerem 24 h sob agitação em 40 mL de soluções com diferentes pH iniciais.

Amostra	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
CAC	1,84	1,02	-0,44	-1,65
CASM-1A	1,16	1,03	-0,31	-1,74
CASM-2A	1,08	0,84	-0,46	-1,76
CASM-3A	0,97	1,01	-0,41	-1,69
CASM-4A	1,33	0,99	-0,49	-1,71
CASM-5A	0,95	1,02	-0,38	-1,73
CASM-6A	1,55	0,85	-0,58	-1,83
CASM-7A	1,80	0,93	-0,46	-1,68
CASM-8A	1,78	1,06	-0,40	-1,69
CASM-9A	1,33	0,74	-0,48	-1,67
CASM-10A	0,98	0,92	-0,49	-1,64

Fonte: (AUTOR, 2023)

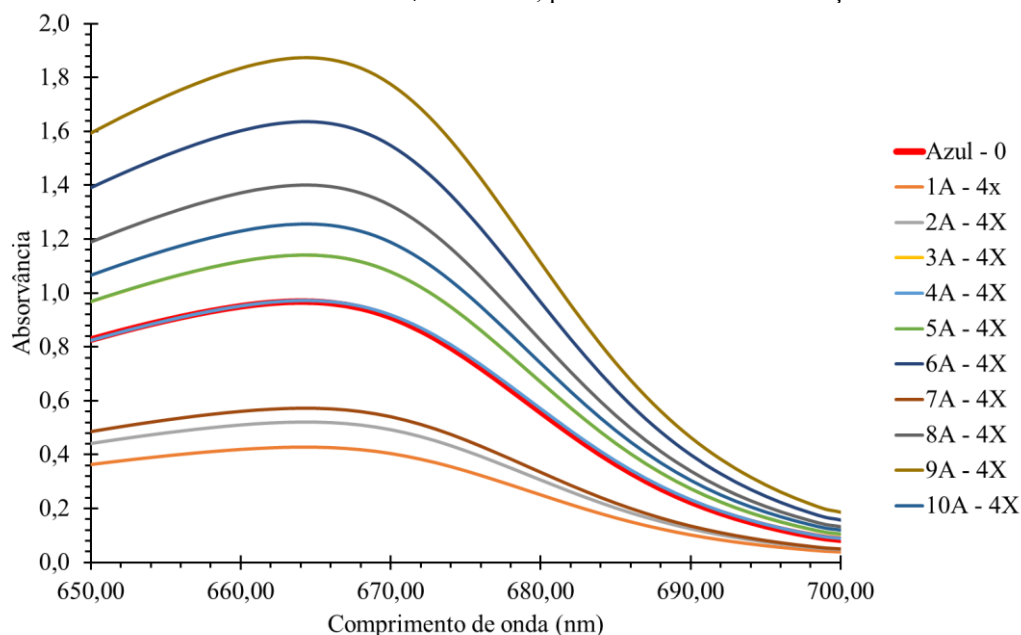
5.3. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE CORANTES

5.3.1. Corante catiônico: Azul de Metileno

A análise com corante de Azul de Metileno obteve respostas satisfatórias, sendo que três das dez amostras apresentaram uma absorvância menor que a amostra sem modificação, enquanto uma demonstrou valor relativamente igual, como pode ser visto na Figura 12.

Os CASM modificados em meio ácido apresentaram valores melhores do que os modificados com amônio. Isto se dá devido ao fato de o AM ser uma substância catiônica, apresentando assim cargas positivas, as quais interagem atrativamente com as cargas negativas vistas no PCZ presentes na superfície do carvão, gerando uma maior adsorção. O oposto ocorre com as amostras modificadas com solução básica, que formam cargas positivas em sua superfície e com isso não propiciando ligações fortes com as moléculas do AM (MONTEIRO et al., 2022).

Figura 12 - Plotagem dos espectros de UV-Vis das soluções resultantes de Azul de Metileno após 24 h de adsorção com os CASM modificados com NH_4OH e CAC, partindo de uma concentração inicial de 250 mg L^{-1} .



Ficando assim demonstrado na Tabela 9 que as amostras CASM-1A, CASM-2A, CASM-7A e CASM-4A demonstraram uma capacidade adsortiva melhor quando analisado apenas os CASM modificados com Hidróxido de Amônio.

Tabela 9 – Comparação entre as capacidades adsorptivas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) dos diferentes CASM e CAC, para uma solução de Azul de Metileno com concentração inicial de $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

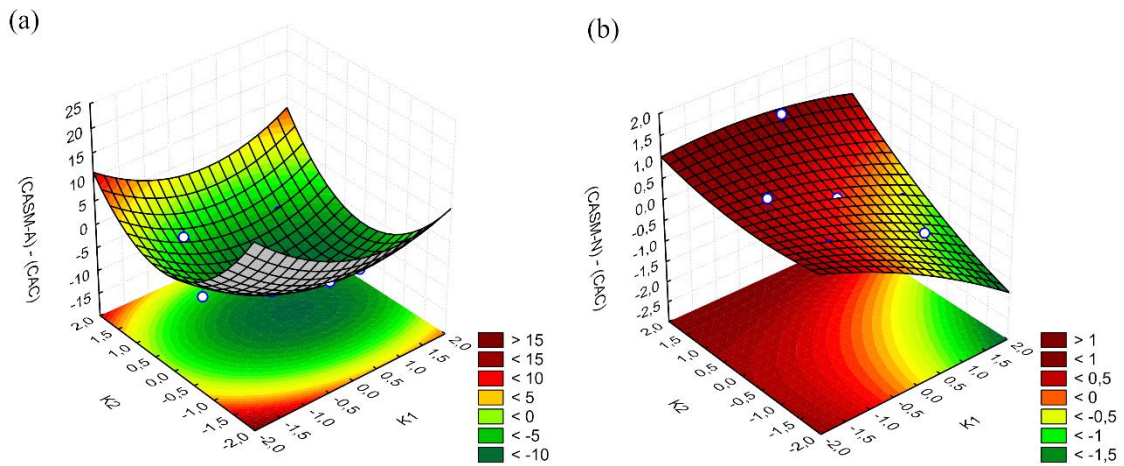
Amostras	Absorvância	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ restante	q ads ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
CAC	0,97	8,99	48,20
CASM-1A	0,43*	14,15	47,17
CASM-2A	0,52*	17,94	46,41
CASM-3A	1,14*	42,88	41,42
CASM-4A	0,97*	36,13	42,77
CASM-5A	1,14*	42,92	41,42
CASM-6A	1,64*	62,96	37,41
CASM-7A	0,57*	20,00	46,00
CASM-8A	1,40*	53,44	39,31
CASM-9A	1,87*	72,57	35,49
CASM-10A	1,26*	47,57	40,49
CASM-1N	0,84	7,69	48,46
CASM-2N	0,95	8,83	48,23
CASM-3N	1,21	11,44	47,71
CASM-4N	1,05	9,80	48,04
CASM-5N	0,51	4,37	49,13
CASM-6N	1,21	11,42	47,72
CASM-7N	1,21	11,42	47,72
CASM-8N	0,85	7,80	48,44
CASM-9N	0,97	9,02	48,20
CASM-10N	0,27	1,98	49,60

*Diluído 4 vezes.

Fonte: (AUTOR, 2023)

A partir da diferença entre a quantidade adsorvida pelos CASM e o CAC foram plotadas as superfícies de resposta para os DCCR realizados com Hidróxido de Amônio (A) e Ácido Nítrico (N), como pode ser visto na Figura 13.

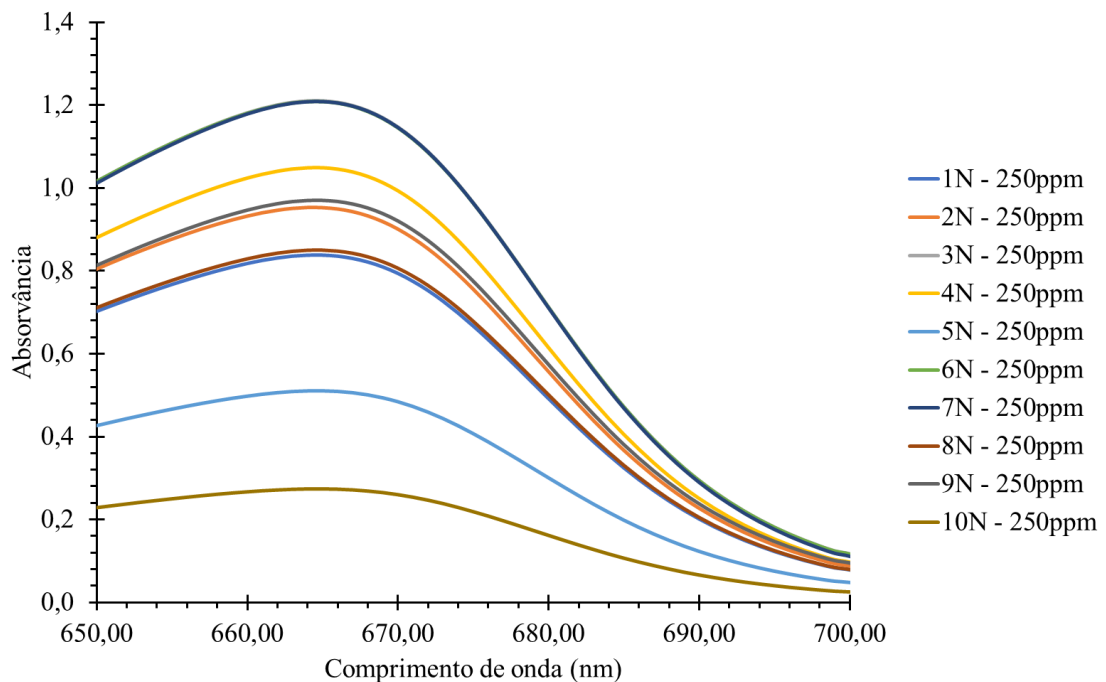
Figura 13 - Superfície de resposta obtida no DCCR demonstrando a diferença nas quantidades de AM adsorvidas pelos CASM em comparação com o CAC. (a) Amostras tratadas com NH_4OH . (b) Amostras tratadas com HNO_3 .



Fonte: (AUTOR, 2023)

Já os resultados obtidos com CASM utilizando Ácido Nítrico demonstram, como pode ser visto na Figura 14 e Tabela 9, que os melhores valores foram representados pelas amostras CASM-10N, CASM-5N, CASM-8N e CASM-1N, sendo estes os quatro que demonstraram um valor de absorvência inferior a amostra sem modificação.

Figura 14 - Plotagem dos espectros de UV-Vis das soluções resultantes de Azul de Metileno após 24 h de adsorção com os CASM modificados com HNO_3 e CAC, partindo de uma concentração inicial de 250 mg L^{-1} .



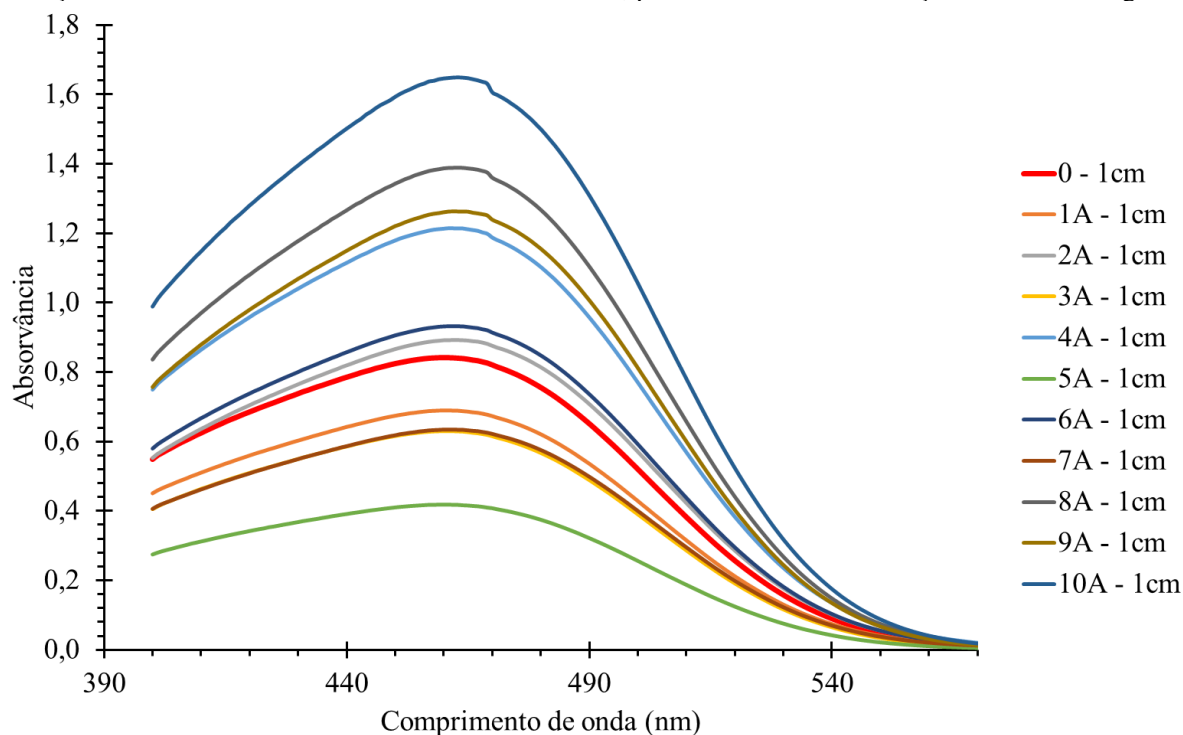
Fonte: (AUTOR, 2023)

5.3.2. Corante aniônico: Alaranjado de Metila

O alaranjado de metila foi o segundo teste a ser feito para se analisar quais amostras seguiriam para a próxima série de testes. As amostras que apresentassem melhor desempenho em relação ao CAC seriam analisadas junto com as amostras anteriormente selecionadas com o azul de metileno, posteriormente definindo as duas melhores de cada tipo de modificação.

Os testes foram novamente realizados em duas baterias, sendo a primeira com os CASM com modificações básicas e posteriormente com ácidas. Com isto foi possível analisar, observando a Figura 15, que entre as amostras básicas, apresentaram os melhores valores as denominadas CASM-1A, CASM-7A e CASM-5A, todas apresentando valores melhores que a amostra sem modificação. Completando a lista de quatro amostras selecionadas, se encontra a CASM-2N, apresentando valor um pouco acima da amostra sem modificação.

Figura 15 - Plotagem dos espectros de UV-Vis das soluções resultantes de Alaranjado de Metila após 24 h de adsorção com os CASM modificados com NH_4OH e CAC, partindo de uma concentração inicial de 50 mg L^{-1} .



Fonte: (AUTOR, 2023)

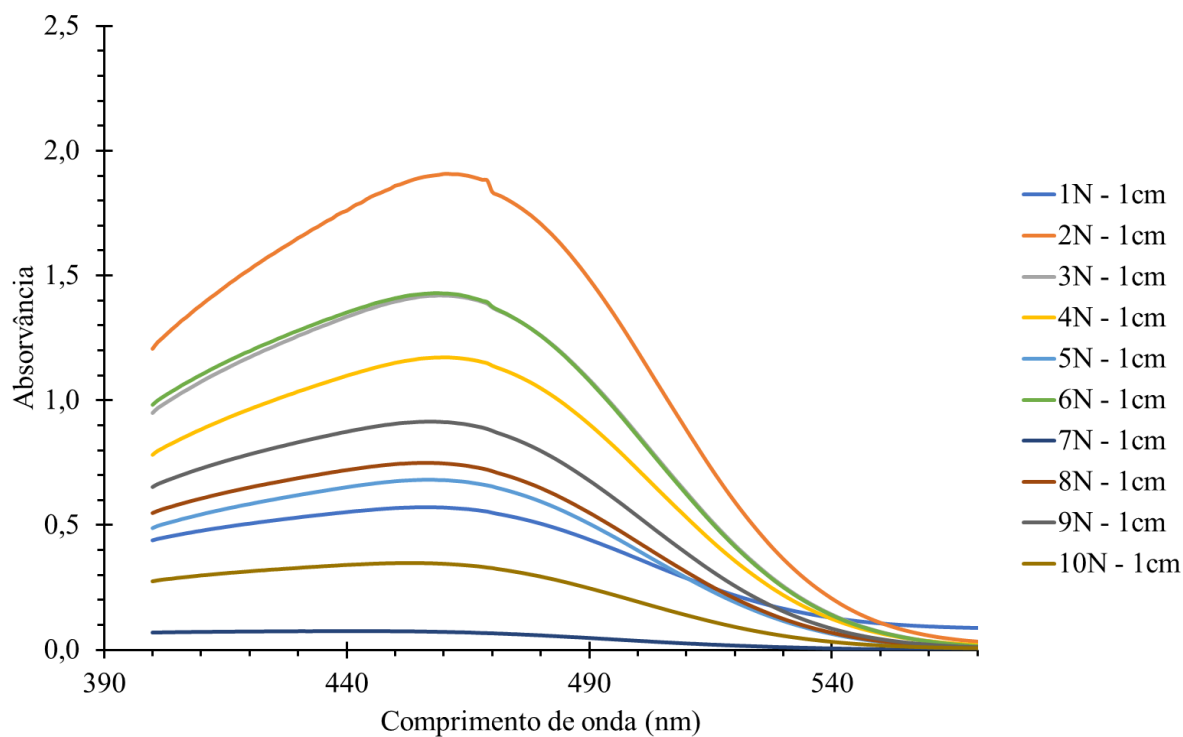
Posteriormente para os resultados dos CASM com modificações ácidas, foi obtido um número maior de resultados que se encontram abaixo dos valores sem modificações, sendo as quatro melhores amostras CASM-7N, CASM-10N, CASM-1N e CASM-5N. A elevada diferença na adsorção ocorre devido a cadeia de elétrons, no qual os carvões mais ácidos, por

possuírem características catiônicas, conseguem fazer ligações mais fortes com o alaranjado, isto fica demonstrado na

Figura 16 e Tabela 10, onde uma maior quantidade de amostras apresenta modificações positivas quanto a adsorção.

O Alaranjado de Metila, por se tratar de uma substância aniônica, possui uma ligação mais forte com cargas elétricas positivas, apresentando assim os valores com modificação com amônio melhores do que as modificações ácidas. Isso se dá devido ao PCZ que as amostras apresentam, nas quais as com modificações com amônio estão superiores ao CAC. Entretanto foi observado que CASM-7N e CASM-10N apresentam uma discrepância em relação ao resto, sendo estas as amostras que mostram a melhor capacidade adsorptiva de AL. Isso pode estar relacionado a menor quantidade de microporos das amostras, que pelo AL ser uma molécula com tamanho maior, ela não tem acesso aos microporos (JACON et al., 2022).

Figura 16 - Plotagem dos espectros de UV-Vis das soluções resultantes de Alaranjado de Metila após 24 h de adsorção com os CASM modificados com HNO₃ e CAC, partindo de uma concentração inicial de 50 mg L⁻¹.



Fonte: (AUTOR, 2023)

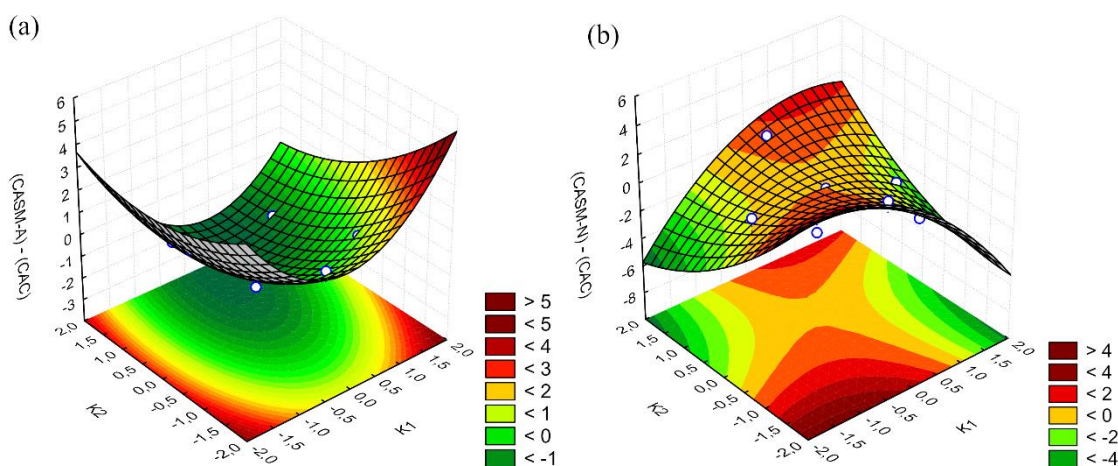
Tabela 10 - Comparação entre as capacidades adsorptivas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) dos diferentes CASM e CAC, para uma solução de Alaranjado de Metila com concentração inicial de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Amostra	Absorvância	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ restante	q ads ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
CAC	0,84	11,13	7,77
CASM-1A	0,69	9,08	8,18
CASM-2A	0,89	11,78	7,64
CASM-3A	0,63	8,26	8,35
CASM-4A	1,21	16,12	6,78
CASM-5A	0,42	5,40	8,92
CASM-6A	0,93	12,32	7,54
CASM-7A	0,63	8,31	8,34
CASM-8A	1,39	18,47	6,31
CASM-9A	1,26	16,76	6,65
CASM-10A	1,65	21,96	5,61
CASM-1N	0,57	7,45	8,51
CASM-2N	1,91	25,49	4,90
CASM-3N	1,42	18,92	6,22
CASM-4N	1,17	15,56	6,89
CASM-5N	0,68	8,95	8,21
CASM-6N	1,43	19,01	6,20
CASM-7N	0,07	0,75	9,85
CASM-8N	0,75	9,83	8,03
CASM-9N	0,91	12,06	7,59
CASM-10N	0,35	4,44	9,11

Fonte: (AUTOR, 2023)

As superfícies de resposta para os DCCR realizados com Hidróxido de Amônio (A) e Ácido Nítrico (N) apresentadas na Figura 17, foram plotadas utilizando a diferença entre a quantidade adsorvida pelos CASM e o CAC.

Figura 17 – Superfície de resposta obtida no DCCR demonstrando a diferença nas quantidades de AL adsorvidas pelos CASM em comparação com o CAC. (a) Amostras tratadas com NH_4OH . (b) Amostras tratadas com HNO_3 .



Fonte: (AUTOR, 2023)

5.4. CASM MAIS PROMISSORES PARA AS PRÓXIMAS ETAPAS

Dado os resultados apresentados anteriormente, foi decidido utilizar as amostras CASM-1A, CASM-5A, CASM-7N e CASM-10N para os testes posteriores, visto que essas foram as amostras que apresentaram valores mais promissores, seja em seu alto grau de adsorção em algum dos corantes testados, como o CASM-7N e o CASM-5A com o alaranjado, ou por apresentarem mais vezes entre os melhores nos testes, como o CASM-1A e o CASM-10N.

5.4.1. Caracterização superficial por adsorção de Nitrogênio

Os ensaios dos carvões utilizando a caracterização por BET resultaram nos valores apresentados na Tabela 11 (As análises de adsorção completas estão nos Apêndices), sendo assim possível verificar que o valor da amostra que apresenta maior área superficial é a CASM-1A, sendo que ela também apresentou o maior valor de áreas de microporos, mesmo todos os CASM tendo apresentado valor menor do que o CAC.

Na área externa e volume de BJH, as amostras com modificações básicas se mostram com mais área do que as ácidas. Isto se reflete também no volume total e volume de poros, onde as amostras ácidas apresentam volumes menores que o CAC. Já no diâmetro médio todas as amostras são de tamanhos parecidos, mostrando assim que não houve diminuição em sua estrutura.

Os dados comparativos sobre o nitrogênio adsorvido se encontram na Figura 18, sendo exposto a diferença de adsorção entre as amostras ácidas e básicas, na qual CASM-7N e CASM-10N apresentam valores de adsorção inferiores ao CAC, enquanto CASM-1A e CASM-5A apresentam valores próximos ou iguais a CAC. Isto se reflete nos valores da Tabela 11, onde a adsorção de N_2 é menor nas amostras ácidas por causa das áreas e volumes apresentarem uma diminuição em sua área e volume, assim piorando sua adsorção. Entretanto existem estudos que demonstram que tratamentos com outros tipos de ácidos (sulfúrico e fosfórico, por exemplo) possuem a capacidade de aumentar a área superficial dos carvões (DE AGUIAR LINHARES; MARCÍLIO; MELO, [s.d.]; NIU et al., 2019).

Tabela 11 – Características de superfícies dos CASM e CAC.

Amostra	A_{BET}^a ($m^2 g^{-1}$)	A_{micro}^b ($m^2 g^{-1}$)	A_{ext}^c ($m^2 g^{-1}$)	A_{BJH}^d ($m^2 g^{-1}$)	V_{total}^e ($cm^3 g^{-1}$)	V_{micro}^f ($cm^3 g^{-1}$)	V_{BJH}^g ($cm^3 g^{-1}$)	D_{medio}^h (nm)
CAC	676,7152	547,2057	129,5094	49,7626	0,3401	0,2547	0,0484	2,0095
CASM-1A	679,2593	546,1599	133,0994	52,9197	0,3420	0,2535	0,0516	2,0132
CASM-5A	672,0430	538,3124	133,7306	51,2711	0,3389	0,2508	0,0499	2,0171
CASM-7N	630,7303	510,3417	120,3886	45,0061	0,3169	0,2379	0,0447	2,0147
CASM-10N	645,1055	517,8400	127,2655	46,5653	0,3246	0,2397	0,0465	2,0117

^a Área superficial

^b Área de microporos, método t-Plot

^c Área superficial externa, método t-Plot

^d Área BJH (dessorção)

^e Volume total de poros

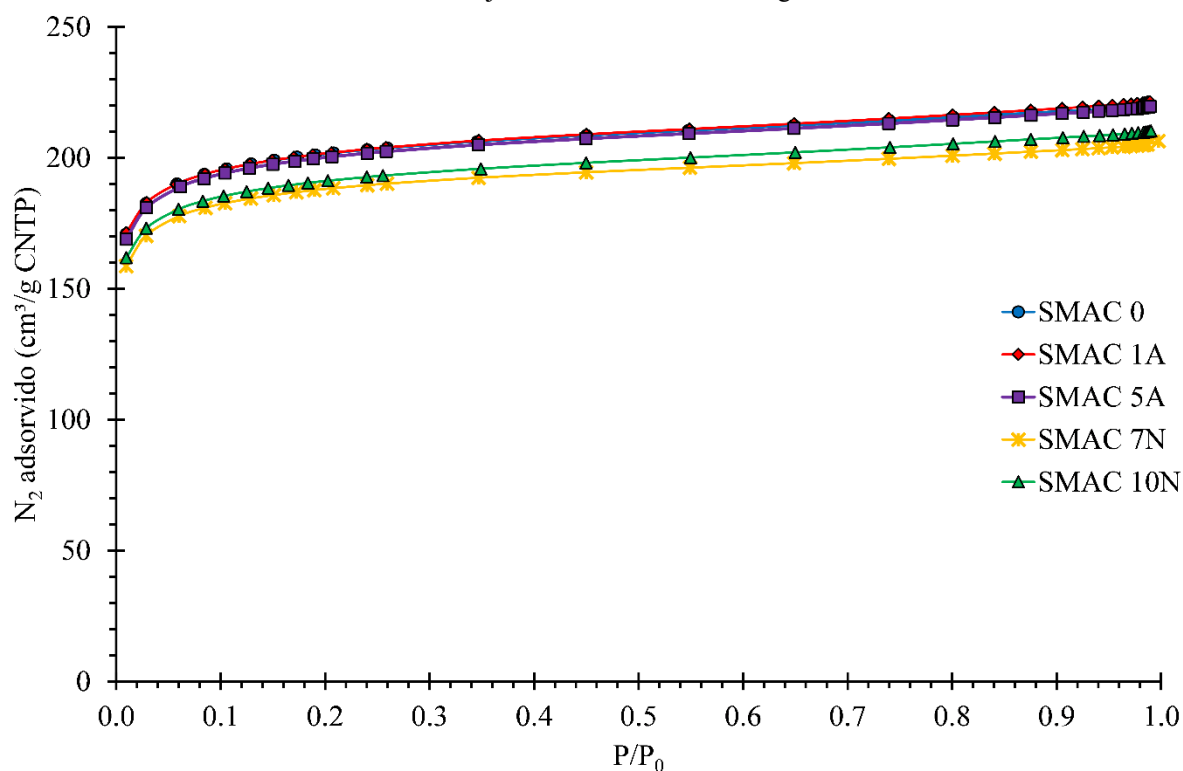
^f Volume de microporos, método t-Plot

^g Volume BJH (dessorção)

^h Diâmetro médio dos poros (dessorção)

Fonte: (AUTOR, 2023)

Figura 18 – Comparativo das isotermas de Adsorção de N_2 a 77 K, para os 4 CASM mais promissores selecionados juntamente com o CAC original.



Fonte: (AUTOR, 2023)

5.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)

Com o auxílio das Figura 19 e Figura 20, nas quais representam as amostras com ampliação de 100 e 500 vezes, é possível notar que nos CASM ocorreu formação de poros mais

definidos do que o CAC devido as modificações. Apresentando uma quantidade mais estruturada de macroporos nas amostras CASM-5A e CASM-10N e de mesoporos mais definidos nas amostras de CASM-1A e CASM-7N, além do aumento do número de microporos.

Isto se torna representativo no fato de as amostras apresentarem resultados de adsorção melhor do o CAC em quase todos os testes, sendo que o CASM-10N apresenta uma estrutura mais definida(DOLAS et al., 2011).

Figura 19 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. (a) CAC com ampliação de 100 ×; (b) CAC com ampliação de 500 ×; (c) CASM-1A com ampliação de 100 ×; (d) CASM-1A com ampliação de 500 ×; (e) CASM-5A com ampliação de 100 ×; (f) CASM-5A com ampliação de 500 ×.

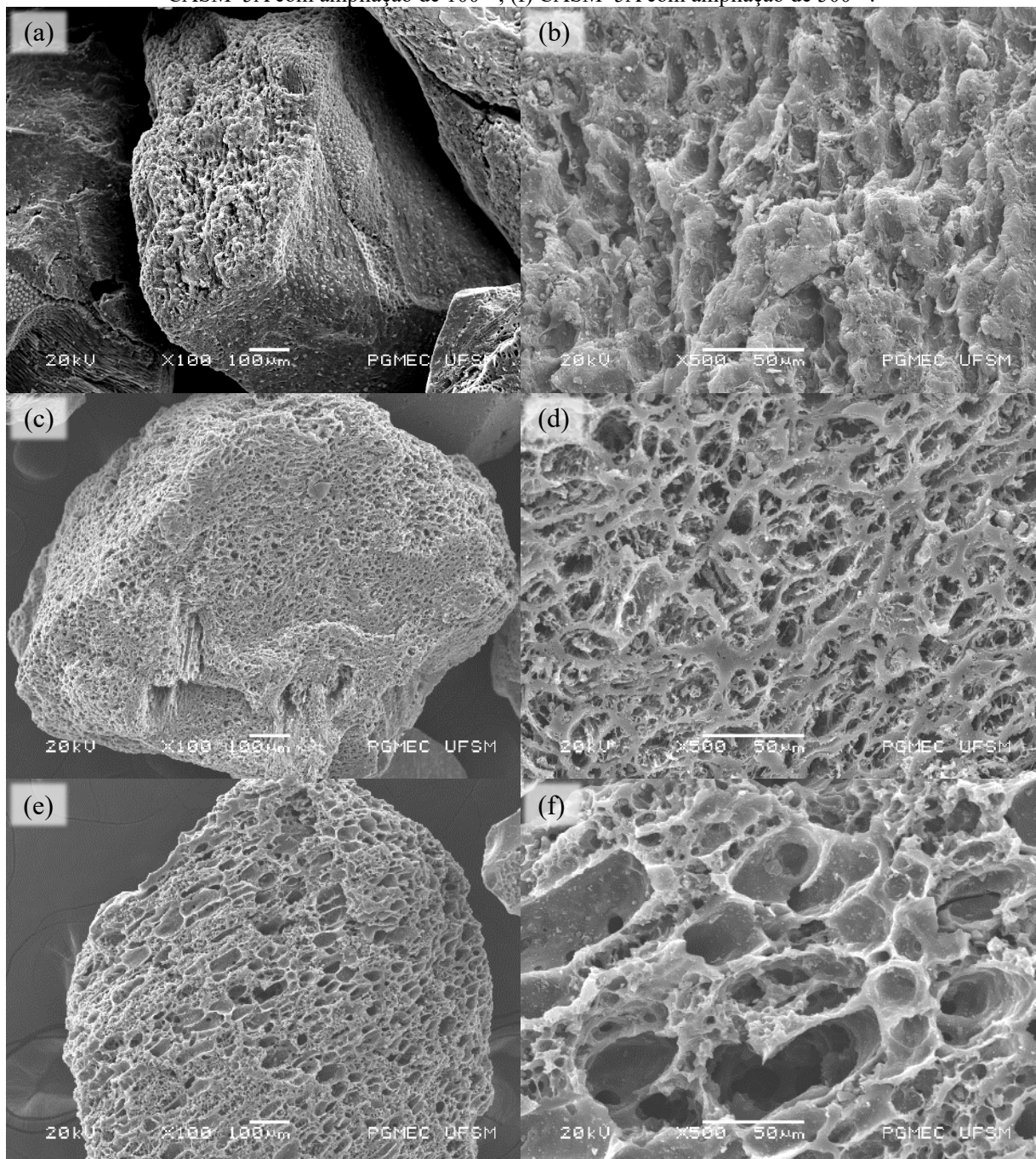
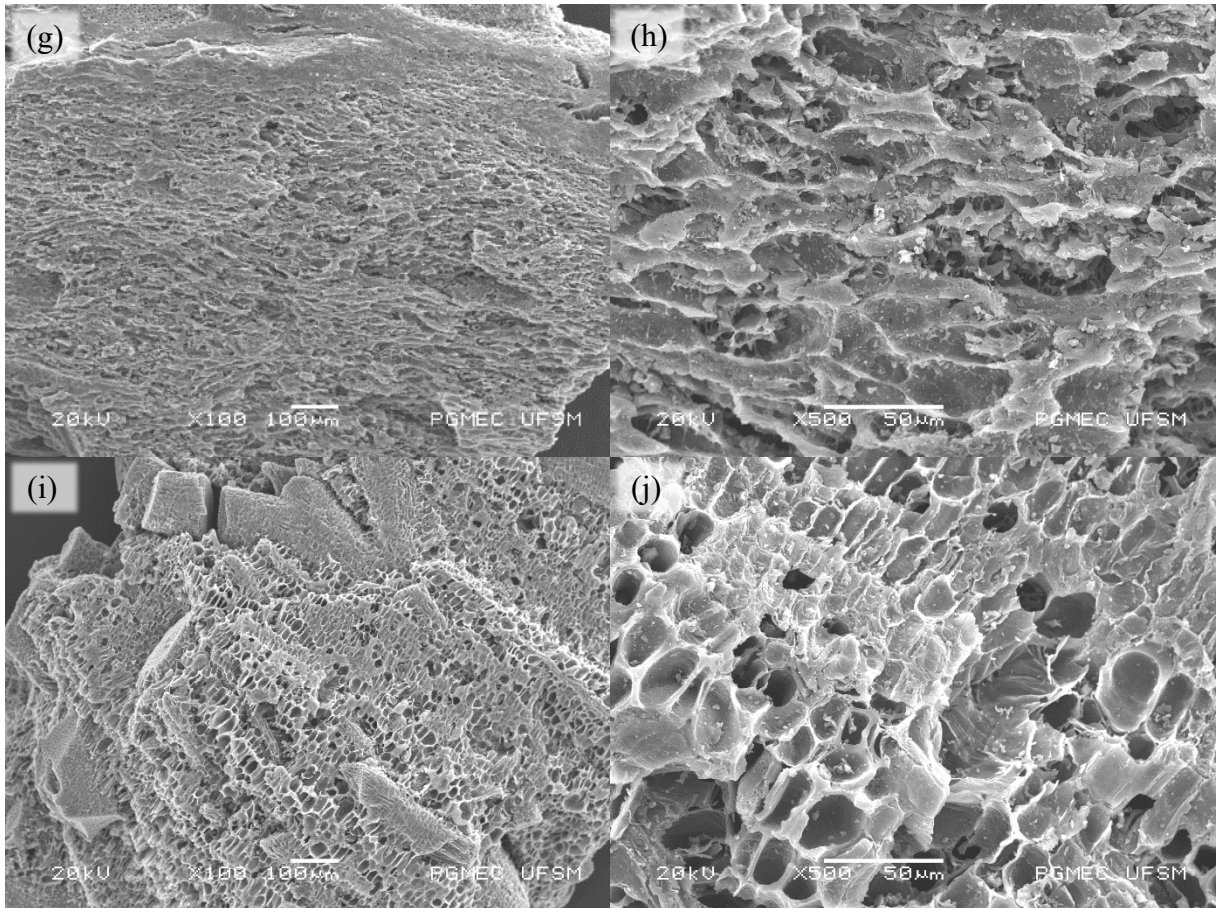


Figura 20 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. (g) CASM-7N com ampliação de 100 ×; (h) CASM-7N com ampliação de 500 ×; (i) CASM-10N com ampliação de 100 ×; (j) CASM-10N com ampliação de 500 ×.



Fonte: (AUTOR, 2023)

Na Tabela 12 são apresentados os resultados da análise de EDS com a composição química (C, O e N) para as amostras analisadas, os resultados detalhados são apresentados nos Apêndices. As amostras que foram submetidas aos processos de modificações apresentaram um aumento na porcentagem de átomos de oxigênio em sua composição, o que é coerente com a maior presença de grupos funcionais como carboxilatos, fenóis e latonas (CHEN et al., 2018; LI et al., 2020). Não foram observadas alterações significativas na composição de nitrogênio nas amostras modificadas.

Tabela 12 – Análises de EDS mostrando a composição química elementar de cada amostra de CA.

Amostra	C		O		N	
	% (átomos)	DP (%)	% (átomos)	DP (%)	% (átomos)	DP (%)
CAC	90,86	9,89	5,87	1,37	2,97	1,01
CASM-1A	90,54	9,84	6,35	1,44	2,73	0,95
CASM-5A	90,13	9,90	7,17	1,66	2,70	1,01
CASM-7N	87,25	9,55	8,86	1,94	3,63	1,21
CASM-10N	88,99	9,58	8,27	1,72	2,75	0,91

Fonte: (AUTOR, 2023)

5.5. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os resultados do ensaio de adsorção demonstram que os CASM sofreram significativas alterações na sua capacidade de adsorção quando comparado a amostra sem modificação. Essas alterações não foram necessariamente positivas, tendo como por exemplo as análises de flúor e mercúrio, onde respectivamente CASM-1A e CASM-7N apresentaram uma piora no seu poder de adsorver os compostos.

Entretanto, fica evidente que foram obtidos resultados positivos, sendo em todos os testes pelo menos uma amostra, como observado na Tabela 13, onde apenas o CASM-10N demonstra um resultado superior ao carvão sem modificação.

5.5.1. Azul de Metileno

Os resultados da adsorção de azul de metileno constataam que, com exceção da amostra CASM-10N, todas as demais apresentaram uma redução da capacidade adsortiva quando comparadas CAC, gerando assim modificações que pioraram a adsorção de AM, sendo que apenas a amostra CASM-10N apresenta capacidade um pouco acima da amostra sem modificação, como visto na Figura 21.

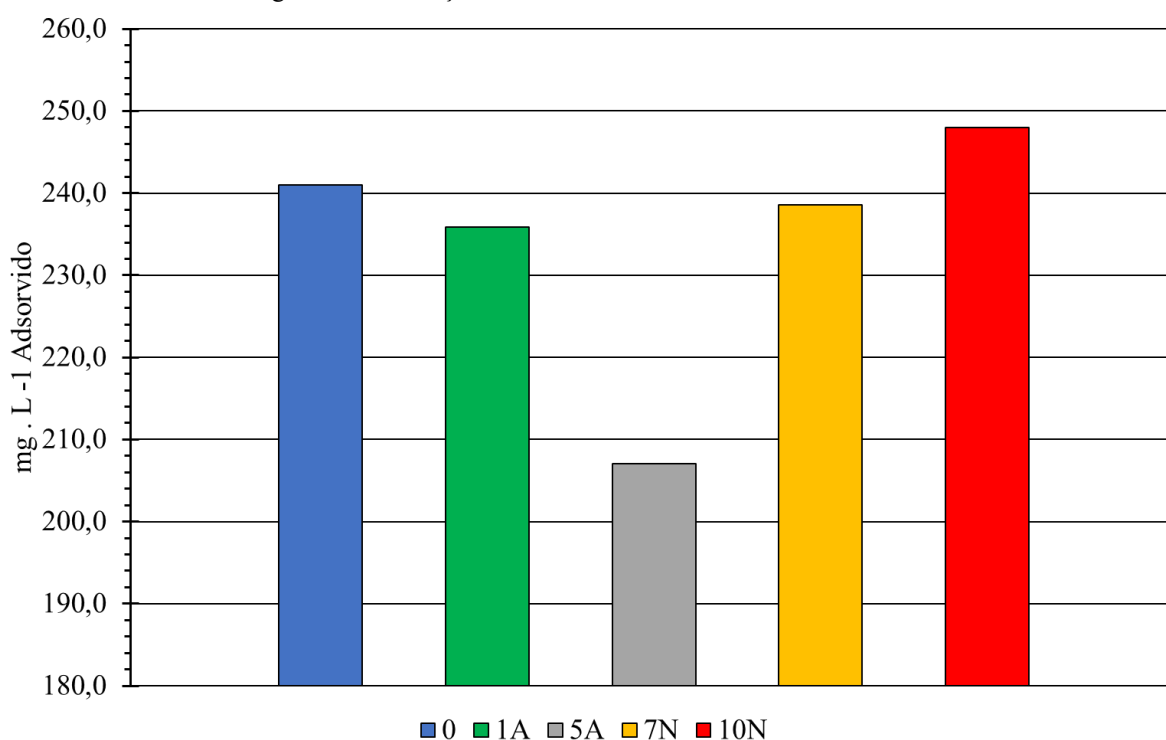
O azul não adsorve muito bem por se tratar de uma molécula que se caracteriza com o tamanho muito próximo dos microporos do carvão (PELEKANI; SNOEYINK, 2000), dificultando assim sua adsorção. Sendo assim, o CASM-10N resulta no melhor resultado, apresenta menor quantidade de microporos e, para auxiliar, apresenta carga negativa, fazendo assim melhor ligação com o AM catiônico (MONTEIRO et al., 2022).

Tabela 13 - Comparação entre as capacidades adsorptivas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) dos 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC, para uma solução de Azul de Metileno com concentração inicial de $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Amostra	Absorvância (665 nm)	Concentração restante ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Concentração adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
CAC	0,968	8,991	48,20
CASM-1A	0,428	14,154	47,17
CASM-5A	1,140	42,917	41,42
CASM-7N	1,209	11,424	47,72
CASM-10N	0,274	1,980	49,60

Fonte: (AUTOR, 2023)

Figura 21 – Adsorção das amostras utilizando Azul de Metileno



Fonte: (AUTOR, 2023)

5.5.2. Alaranjado de Metila

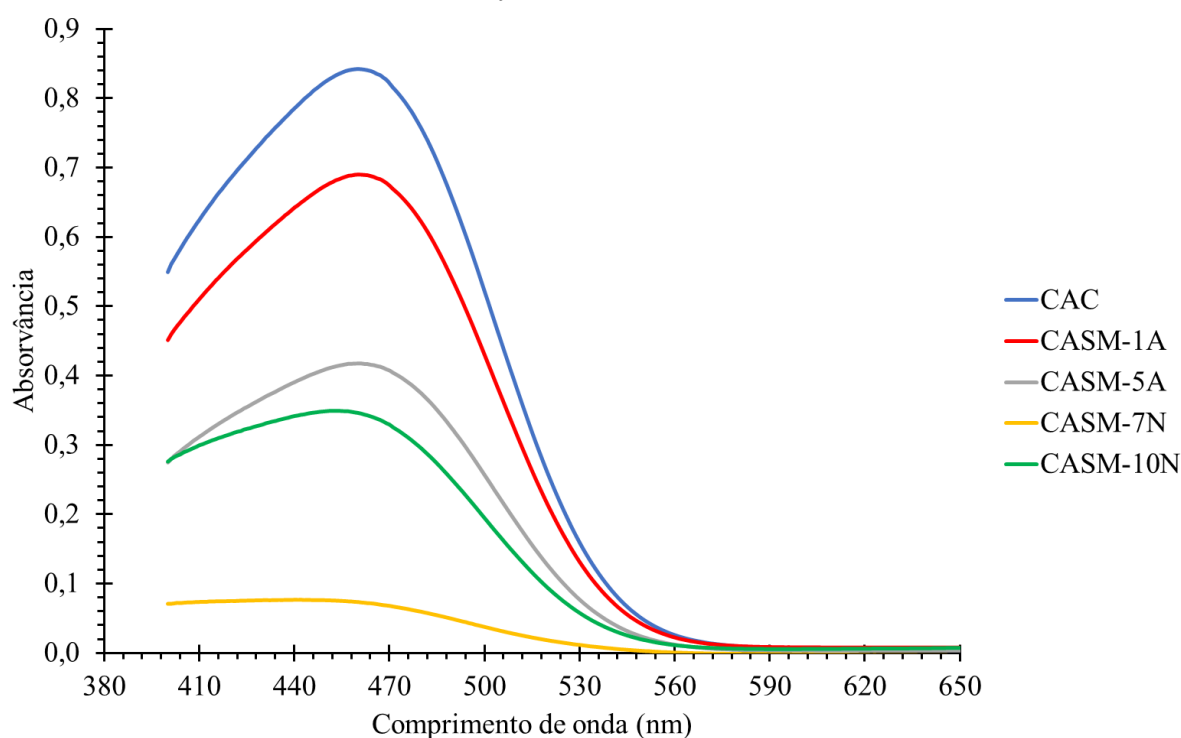
Os testes com AL apresentaram todas as modificações como positivas, sendo assim todos CASM possuem uma capacidade adsorptiva superior ao CAC. Porém, diferente de estudos realizados (JACON et al., 2022; MONTEIRO et al., 2022), o teste resultou em amostras ácidas possuindo uma capacidade adsorptiva melhor do que as modificadas com Hidróxido de amônio (Tabela 14). Isto se dá devido ao fato do AL se tratar de uma molécula de maior estatura, o que dificulta a adsorção em microporos, dando o fato de as amostras CASM- 7N e CASM-10N se caracterizarem por possuírem uma área de microporos menor, isto faz com que elas se sobressaiam nas amostras básicas, como visto na Figura 22.

Tabela 14 - Comparação entre as capacidades adsorptivas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) dos 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC, para uma solução de Alaranjado de Metila com concentração inicial de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Amostra	Absorvância (460 nm)	Concentração restante ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Quantidade adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
CAC	0,84	11,13	7,77
CASM-1A	0,69	9,08	8,18
CASM-5A	0,42	5,40	8,92
CASM-7N	0,07	0,75	9,85
CASM-10N	0,35	4,44	9,11

Fonte: (AUTOR, 2023)

Figura 22 – Espectros UV-Vis das soluções de Alaranjado de Metila (concentração inicial de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) após adsorção dos CASM e CAC.



Fonte: (AUTOR, 2023)

5.5.3. Cromo (VI)

Os testes de adsorção do Cromo(VI) foram os que obtiveram a maior diferença no resultado da capacidade adsorptiva dos CASM, onde as duas amostras com modificações ácidas apresentaram valores 6 vezes mais alto na sua capacidade do que as modificações básicas Tabela 15. O fato de os testes terem sido realizados em soluções diferentes (cromato e dicromato) devido ao fato da modificação do pH, ao se colocar o cromo em contato com os CASM de PCZ diferentes, é passível de gerar a diferença nos resultados (Figura 23), assim

possibilitando o CASM-7N e CASM-10N ter uma capacidade adsorptiva elevada (ISLAM; ANGOVE; MORTON, 2019; SOUZA et al., 2009).

Tabela 15 - Comparação entre as capacidades adsorptivas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) dos 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC, para uma solução de Cromato de Potássio com concentração inicial de Cr^{6+} de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Amostra	Absorvância (373 nm)	Concentração restante ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Concentração adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
CAC - 18h	1,986	4,411	0,118
CAC - 24h	1,970	4,375	0,125
CAC - 48h	1,956	4,342	0,132
CASM-1A - 18h	1,775	3,934	0,213
CASM-1A - 24h	1,895	4,206	0,159
CASM-1A - 48h	1,878	4,168	0,166
CASM-5A - 18h	1,956	4,343	0,131
CASM-5A - 24h	1,923	4,269	0,146
CASM-5A - 48h	1,807	4,007	0,199

Fonte: (AUTOR, 2023)

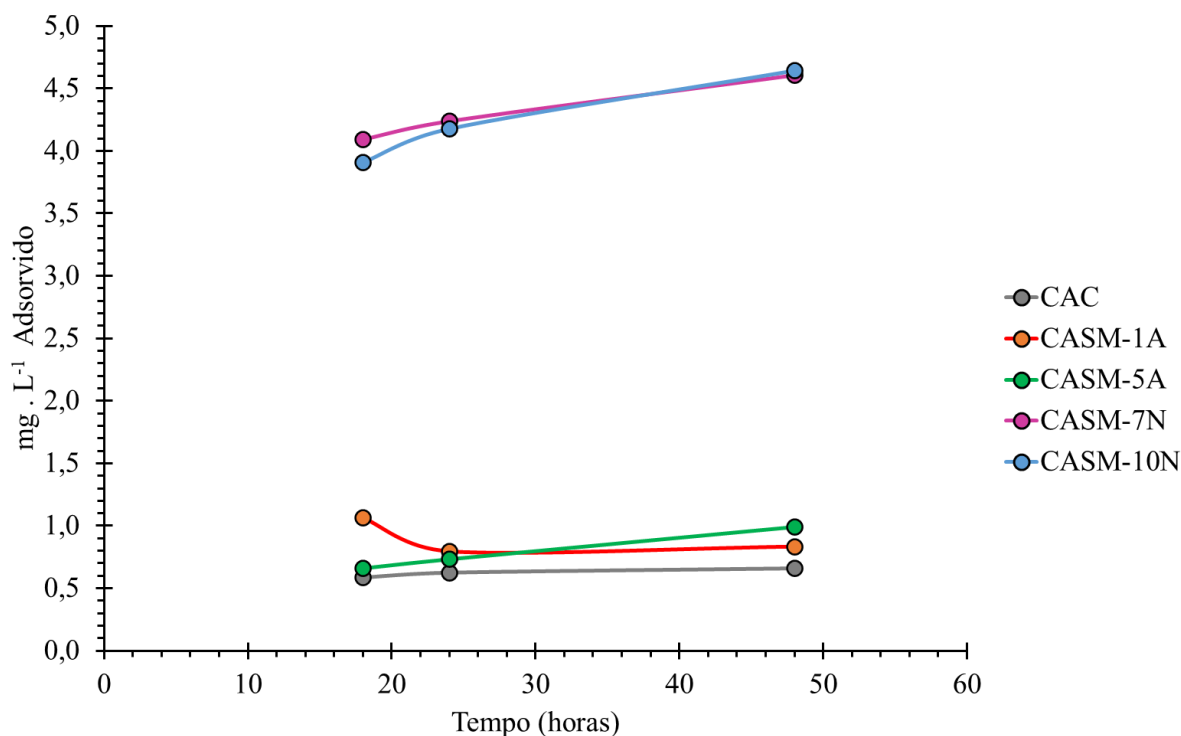
Dentre as amostras modificadas com ácidos, CASM-7N e CASM-10N apresentam resultados na adsorção muito próximos, sendo assim possível dizer que elas se comportam de maneira parecida e ambas resultam em amostras com grande capacidade adsorptiva (Tabela 16). Visto que ambas possuem o mesmo valor de k_1 (55%) e k_2 localizados em extremidades opostas (1h e 18h), é possível dizer que a modificação com Ácido Nítrico apresenta melhor capacidade adsorptiva de Cromo(VI) do que modificações com Hidróxido de Amônio, o que é compatível com as modificações existentes na literatura (YIN; AROUA; DAUD, 2007). Necessita-se, porém, de mais testes para analisar se o padrão se repete com outras amostras e soluções ácidas e básicas com PCZ semelhantes.

Tabela 16 - Comparação entre as capacidades adsorptivas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) dos 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC, para uma solução de Dicromato de Potássio com concentração inicial Cr^{6+} de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Amostra	Absorvância (350 nm)	Concentração restante ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Concentração adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
CASM-7N - 18h	0,145	0,910	0,818
CASM-7N - 24h	0,124	0,760	0,847
CASM-7N - 48h	0,070	0,400	0,921
CASM-10N - 18h	0,172	1,090	0,782
CASM-10N - 24h	0,133	0,820	0,835
CASM-10N - 48h	0,065	0,360	0,928

Fonte: (AUTOR, 2023)

Figura 23 - Capacidades adsorptivas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ao longo do tempo para os 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC. Partindo de uma solução de Cromato de Potássio com concentração inicial de Cr^{6+} de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.



Fonte: (AUTOR, 2023)

5.5.4. Fluoreto

O Fluoreto por se tratar de uma substância aniônica tende a possuir melhor ligação com substâncias de cargas positivas, logo os resultados esperados seriam os melhores valores se apresentarem nas modificações com Hidróxido de Amônio.

Os resultados mostram que as concentrações obtidas de CASM-1A, CASM-5A e CASM-7N ficaram muito próximas de si, sendo que CASM-5A e CASM-7N apresentaram valores tecnicamente iguais após as 24h iniciais (Tabela 17). As três apresentaram melhora na capacidade adsorptiva em comparação com o CAC (Figura 24).

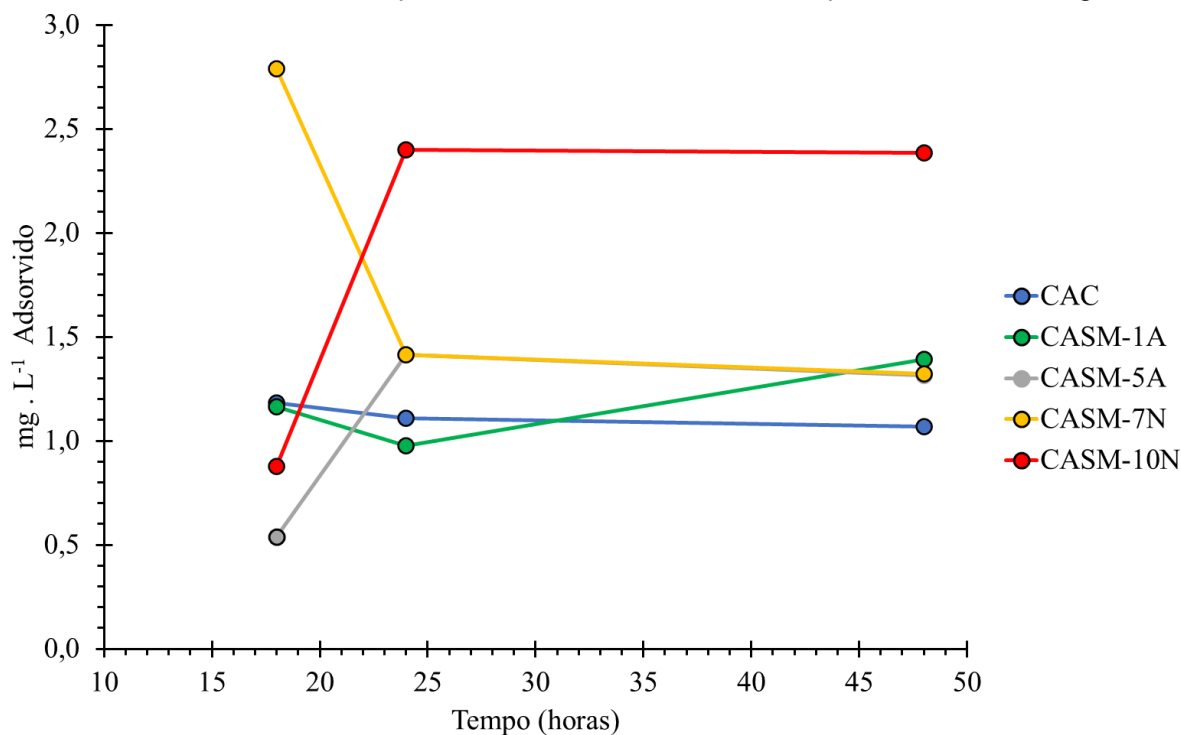
Apenas a amostra CASM-10N mostra um resultado elevado quando comparado aos outros, se destacando muito em relação as outras amostras testadas. Isso se dá provavelmente devido a área de microporos, que por ser menor possibilita a melhor adsorvância do fluoreto. Isto vai de encontro a literatura, onde outros testes mostram uma boa capacidade adsorptiva do fluoreto quando utilizados ácidos (CRUZ et al., 2015).

Tabela 17 - Comparação entre as capacidades adsorptivas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) dos 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC, para uma solução de Fluoreto de Sódio com concentração inicial F^- de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Amostra	Absorvância (570 nm)	Concentração restante ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Concentração adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
CAC-18h	-0,1605	3,8189	0,2362
CAC-24h	-0,1622	3,8893	0,2221
CAC-48h	-0,1632	3,9308	0,2138
CASM-1A - 18h	-0,1609	3,8355	0,2329
CASM-1A - 24h	-0,1654	4,0219	0,1956
CASM-1A - 48h	-0,1554	3,6077	0,2785
CASM-5A - 18h	-0,176	4,4609	0,1078
CASM-5A - 24h	-0,1549	3,5870	0,2826
CASM-5A - 48h	-0,1573	3,6864	0,2627
CASM-7N - 18h	-0,1217	2,2118	0,5576
CASM-7N - 24h	-0,1549	3,5870	0,2826
CASM-7N - 48h	-0,1571	3,6781	0,2644
CASM-10N - 18h	-0,1678	4,1213	0,1757
CASM-10N - 24h	-0,1311	2,6012	0,4798
CASM-10N - 48h	-0,1314	2,6136	0,4773

Fonte: (AUTOR, 2023)

Figura 24 - Capacidades adsorptivas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ao longo do tempo para os 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC. Partindo de uma solução de Fluoreto de Sódio com concentração inicial de F^- de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.



Fonte: (AUTOR, 2023)

5.5.5. Mercúrio(II)

Os testes realizados apresentaram as modificações em sua maioria com um decréscimo na adsorção de Mercúrio(II) quando comparados com o CAC (Tabela 18), ficando assim todos abaixo dele no tempo de 48h de contato com a solução. A exceção do CASM-10N, que apresentou valores acima do CAC em todos os momentos analisados, demonstrando assim que sua modificação apresenta uma melhora adsortiva.

A amostra 7N apresentou uma "queda" na adsorção no tempo de 24 h, voltando a adsorver. Provavelmente isso se deve a um erro experimental.

Dado o fato de o mercúrio ser catiônico, ele deveria formar uma ligação mais forte com as amostras modificadas com amônio do que as com ácido, entretanto observando o PCZ das amostras e o desempenho de adsorção (Figura 25), não se observa essa característica, sendo a apresentado nos resultados uma grande discrepância entre os valores de CASM-7N e CASM-10N, necessitando assim de mais análises das amostras para definir o motivo de uma apresentar adsorção melhor do CASM-1A e CASM-5A e a outra apresentar valores muito abaixo do esperado.

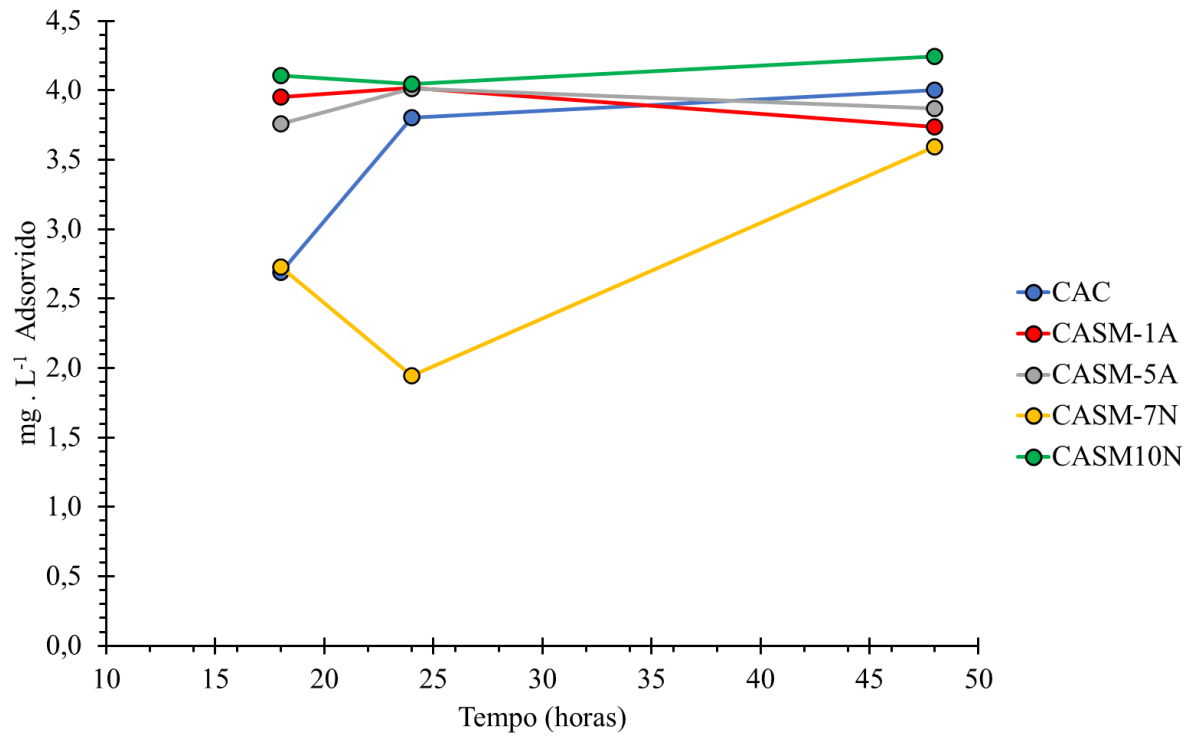
Esta capacidade adsorvida do carvão baseado no PCZ das modificações de ácido pode ser vis em vários estudos, onde as modificações apresentam melhoras na adsorção de Mercúrio(II) e outras substâncias (YIN; AROUA; DAUD, 2007).

Tabela 18 - Comparação entre as capacidades adsorptivas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) dos 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC, para uma solução de Cloreto de Mercúrio com concentração inicial Hg^{2+} de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Amostra	Absorvância (566 nm)	Concentração restante ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Concentração adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
CAC-18h	0,0636	2,3116	0,5377
CAC-24h	0,0310	1,1952	0,7610
CAC-48h	0,0253	1,0000	0,8000
CASM-1A - 18h	0,0267	1,0479	0,7904
CASM-1A - 24h	0,0247	0,9795	0,8041
CASM-1A - 48h	0,0329	1,2603	0,7479
CASM-5A - 18h	0,0323	1,2397	0,7521
CASM-5A - 24h	0,0250	0,9897	0,8021
CASM-5A - 48h	0,0291	1,1301	0,7740
CASM-7N - 18h	0,0625	2,2740	0,5452
CASM-7N - 24h	0,0853	3,0548	0,3890
CASM-7N - 48h	0,0372	1,4075	0,7185
CASM-10N - 18h	0,0222	0,8938	0,8212
CASM-10N - 24h	0,0239	0,9521	0,8096
CASM-10N - 48h	0,0182	0,7568	0,8486

Fonte: (AUTOR, 2023)

Figura 25 - Capacidades adsortivas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ao longo do tempo para os 4 CASM mais promissores juntamente com o CAC. Partindo de uma solução de Cloreto de Mercúrio(II) com concentração inicial de Hg^{2+} de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.



Fonte: (AUTOR, 2023)

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As modificações no carvão ativado resultaram em valores significativos. Em todos os testes analisados obteve-se CASM que apresentaram capacidade adsorptiva superiores ao CAC, mostrando assim que as variações utilizadas no DCCR representam grandes mudanças reais na forma que o carvão se modifica, não sendo espelhadas as variáveis de k_1 e k_2 entre as amostras com Ácido nítrico e Hidróxido de amônio. Isso ocorre pelo fato de que a amostra que apresentou os melhores valores de ácido se encontra com concentração de 55% e tempo de 1 hora e 18 horas (CASM-7N e CASM-10N, respectivamente). Já as amostras que melhor demonstraram desempenho pelo lado das modificações com base apresentaram variações de 23,2% e 10%, já com tempos de 3:29 horas e 9:30 horas (CASM-1A e CASM-5A, respectivamente).

Analisando os resultados obtidos nas adsorções dos corantes e poluentes, notamos que o CASM-10N apresentou o melhor resultado em todos os testes, sendo que no teste de fluoreto ele se apresentou muito superior aos demais. Com as amostras restantes observou-se que o CASM-7N também se apresenta promissor adsorvendo grandes quantidades de Alaranjado de Metila e Cromo(VI), podendo-se dizer que as modificações com ácido são melhores para adsorver todas as substâncias testadas, inclusive o mercúrio onde apenas o CASM-10N se mostrou superior ao CAC.

Entretanto seria incorreto afirmar que apenas as modificações ácidas apresentaram um desempenho melhorado de adsorção após a modificação. Excluindo os testes com mercúrio e Azul de Metileno, as amostras CASM-1A e CASM-5N apresentaram melhores valores do que CAC, constatando assim que foram modificações que aprimoraram a adsorção de substâncias aniônicas.

Os resultados demonstram também que a amostra CASM-10N apresenta grande capacidade adsorptiva, mesmo em teste que outras amostras mostraram um decréscimo de adsorção comparados ao CAC. Isso se dá junto do fato das amostras apresentarem a menor área superficial e área de microporos entre todas as estudadas. Mais testes devem ser realizados para analisar se existe conexão com esses fatores que interfiram no momento de adsorção dos materiais, junto com um estudo otimizado com variáveis próximas a do mesmo para se obter o ponto ótimo de adsorção dos poluentes, visto que o desempenho da amostra se torna promissora para utilização em mecanismos utilizados para descontaminação dos poluentes utilizados.

Com o auxílio da Tabela 19 é possível perceber a diferença de adsorção de cada amostra comparada ao CAC, concluindo assim que as modificações dos carvões ativados com Ácido nítrico e Hidróxido de amônio obtiveram respostas positivas, expandindo o estudo para mais

testes para se chegar em concentrações e tempos otimizados nos quais se obtenha valores maiores de adsorção.

Tabela 19 - Comparação capacidade adsortiva em porcentagem dos CASM tendo como base o CAC.

Amostra	CAC (%)	CASM-1A (%)	CASM-5A (%)	CASM-7N (%)	CASM-10N (%)
AM	100	98	86	99	103
AL	100	105	115	127	117
Cromo(VI)	100	126	151	698	703
Fluoreto	100	130	123	124	223
Mercúrio(II)	100	93	97	90	106

Fonte: (AUTOR, 2023)

REFERÊNCIAS

- ANTAL, M. J.; GRØNLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1619–1640, 16 abr. 2003.
- BAIRD, COLIN. Química ambiental. 2011.
- BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W. **Standard methods: For the examination of water and waste water**. [s.l.: s.n.].
- BARROS NETO, B. DE.; SCARMINIO, I. SPACINO.; BRUNS, R. EDWARD. **Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimeno na ciência e na indústria**. [s.l.] Editora da Unicamp, 2001.
- BELLINGIERI, J. C. Uma Análise da Indústria de Filtros de Água no Brasil. [s.d.].
- BETINA WERLANG, E. et al. Ter 4 Produção de Carvão Ativado a partir de resíduos vegetais REVISADO. **Revista Jovens Pesquisadores**, n. 1, p. 156–167, 2013.
- BRUM, S. S. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1048–1052, 2008.
- CHEN, Y. et al. Reduction and Removal of Chromium VI in Water by Powdered Activated Carbon. **Materials**, v. 11, n. 2, p. 269, 9 fev. 2018.
- CRUZ, R. R. A. et al. **TRATAMENTO DE SOLUÇÃO AQUOSA CONTAMINADA COM ÍONS FLUORETO VIA ADSORÇÃO**. Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. **Anais...2015**. Acesso em: 28 jun. 2023
- DE AGUIAR LINHARES, F.; 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. [s.d.].
- DE AGUIAR LINHARES, F.; 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. [s.d.].
- DEDAVID, A. B.; GOMES, I. C.; MACHADO, G. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA. p. 1–60, 2007.
- DOLAS, H. et al. A new method on producing high surface area activated carbon: The effect of salt on the surface area and the pore size distribution of activated carbon prepared from pistachio shell. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 191–197, 1 jan. 2011.
- DU, Y. et al. Surface modification of biomass derived toluene adsorbent: hierarchically porous characterization and heteroatom doped effect. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 293, p. 109831, 1 fev. 2020.
- FERREIRA, J. Remoção de micropoluentes emergentes em efluentes sanitários através de carvão ativado. 2011.

- HEIDARINEJAD, Z. et al. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 2, p. 393–415, 1 mar. 2020.
- HSIEH, H. S.; PIGNATELLO, J. J. Modified carbons for enhanced nucleophilic substitution reactions of adsorbed methyl bromide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 233, p. 281–288, 5 out. 2018.
- ISLAM, M. A.; ANGOVE, M. J.; MORTON, D. W. Recent innovative research on chromium (VI) adsorption mechanism. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 12, p. 100267, 1 dez. 2019.
- JACON, B. V. et al. Estudo da utilização da serragem de eucalipto como adsorvente do corante Alaranjado de Metila. **Processos Químicos e Biotecnológicos Volume 8**, p. 6, 2022.
- LI, X. et al. Effect of the oxygen functional groups of activated carbon on its electrochemical performance for supercapacitors. **New Carbon Materials**, v. 35, n. 3, p. 232–243, jun. 2020.
- MONTEIRO, K. A. et al. ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL EM CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE RESÍDUO DA AGROINDÚSTRIA. 2022.
- MÜLLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 29–38, mar. 2009.
- MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Avaliação de diferentes tipos de carvão ativo na destoxificação de hidrolisado de palha de arroz para produção de xilitol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 1, p. 94–100, mar. 2004.
- NIU, L. et al. Waste bones derived nitrogen-doped carbon with high micropore ratio towards supercapacitor applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 547, p. 92–101, jul. 2019.
- PAN, M. J.; VAN STADEN, J. The use of charcoal in in vitro culture-A review. **Plant Growth Regulation**, v. 26, p. 155–163, 1998.
- PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. **Carbon**, v. 38, n. 10, p. 1423–1436, 2000.
- RODRIGUES MAGALHÃES, F.; DENISE, S.; ROCHA, F. Genetic characterization of *Toxoplasma gondii* in animals destined for human consumption from Fernando de Noronha Island, Northeastern Brazil View project crystallization View project. [s.d.].
- SCHIMIDT, F.; BUENO, M. I. M. S.; POPPI, R. J. Aplicação de alguns modelos quimiométricos à espectroscopia de fluorescência de raios-X de energia dispersiva. **Química Nova**, v. 25, n. 6 A, p. 949–956, 2002.

SOUZA, R. S. et al. Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 3, p. 661–668, 2009.

SOUZA RIBEIRO, J. et al. CARVÃO ATIVADO A BASE LIGNINA EXTRAÍDA DE RESÍDUOS CERVEJEIROS. **Revista Ifes Ciência**, v. 7, n. 1, p. 01–07, 21 jun. 2021.


VASQUES DA, V. et al. ADSORÇÃO DE FENOL SOBRE CARVÃO ATIVADO EM MEIO ALCALINO. **Quim. Nova**, v. 29, n. 6, 1226.

YIN, C.; AROUA, M.; DAUD, W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 3, p. 403–415, jan. 2007.

APÊNDICE

Dados completos das análises de BET

Quadro A 1

			
ASAP 2020 V3.04 H	Unit 1	Serial #: 1083	Page 1
Sample: SMAC 0			
Started: 27/5/2023 21:37:25	Analysis Adsorptive: N2		
Completed: 28/5/2023 6:41:52	Analysis Bath Temp.: -195.850 °C		
Report Time: 28/5/2023 21:51:53	Thermal Correction: No		
Sample Mass: 0.7690 g	Warm Free Space: 16.0937 cm ³ Measured		
Cold Free Space: 49.9872 cm ³	Equilibration Interval: 10 s		
Low Pressure Dose: None	Automatic Degas: Yes		
Summary Report			
Surface Area			
Single point surface area at P/Po = 0.208150904: 695.6299 m ² /g			
BET Surface Area: 676.7152 m ² /g			
Langmuir Surface Area: 900.4873 m ² /g			
t-Plot Micropore Area: 547.2057 m ² /g			
t-Plot External Surface Area: 129.5094 m ² /g			
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 40.827 m ² /g			
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 49.7626 m ² /g			
Pore Volume			
Single point adsorption total pore volume of pores less than 134.4492 nm diameter at P/Po = 0.985391703: 0.340091 cm ³ /g			
Single point desorption total pore volume of pores less than 72.6886 nm diameter at P/Po = 0.972636127: 0.339968 cm ³ /g			
t-Plot micropore volume: 0.254721 cm ³ /g			
BJH Adsorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.045016 cm ³ /g			
BJH Desorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.048367 cm ³ /g			
Pore Size			
Adsorption average pore width (4V/A by BET): 2.01025 nm			
Desorption average pore width (4V/A by BET): 2.00952 nm			
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A): 4.4105 nm			
BJH Desorption average pore diameter (4V/A): 3.8878 nm			

Quadro A 2 – Resultados da análise de adsorção de N₂ da amostra CASM-1A.

ASAP 2020 V3.04 H

Unit 1

Serial #: 1083

Page 1

Sample: SMAC 1A

Started: 27/5/2023 6:10:43
 Completed: 27/5/2023 14:09:21
 Report Time: 28/5/2023 0:13:46
 Sample Mass: 0.5799 g
 Cold Free Space: 49.9594 cm³
 Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N₂
 Analysis Bath Temp.: -195.850 °C
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 16.2779 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Automatic Degas: Yes

Summary Report**Surface Area**Single point surface area at P/Po = 0.206016128: 697.9016 m²/gBET Surface Area: 679.2593 m²/gLangmuir Surface Area: 901.4434 m²/gt-Plot Micropore Area: 546.1599 m²/gt-Plot External Surface Area: 133.0994 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 42.828 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 52.9197 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
 less than 123.3355 nm diameter at P/Po = 0.984050670: 0.341965 cm³/g

Single point desorption total pore volume of pores
 less than 71.4707 nm diameter at P/Po = 0.972158613: 0.341866 cm³/g

t-Plot micropore volume: 0.253463 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.047544 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.051574 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 2.01375 nm

Desorption average pore width (4V/A by BET): 2.01317 nm

BJH Adsorption average pore diameter (4V/A): 4.4404 nm

BJH Desorption average pore diameter (4V/A): 3.8983 nm

Quadro A 3



ASAP 2020 V3.04 H

Unit 1

Serial #: 1083

Page 1

Sample: SMAC 5A

Started: 2/6/2023 0:55:58
 Completed: 2/6/2023 9:29:01
 Report Time: 2/6/2023 22:05:27
 Sample Mass: 0.6404 g
 Cold Free Space: 51.9152 cm³
 Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2
 Analysis Bath Temp.: -195.850 °C
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 16.7363 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Automatic Degas: Yes

Summary Report**Surface Area**Single point surface area at P/Po = 0.206621355: 692.1398 m²/gBET Surface Area: 672.0430 m²/gLangmuir Surface Area: 895.7352 m²/gt-Plot Micropore Area: 538.3124 m²/gt-Plot External Surface Area: 133.7306 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 41.824 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 51.2711 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
 less than 124.9898 nm diameter at P/Po = 0.984265603: 0.338945 cm³/g

Single point desorption total pore volume of pores
 less than 72.0501 nm diameter at P/Po = 0.972387827: 0.338899 cm³/g

t-Plot micropore volume: 0.250792 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.046460 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.049912 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 2.01740 nm

Desorption average pore width (4V/A by BET): 2.01712 nm

BJH Adsorption average pore diameter (4V/A): 4.4434 nm

BJH Desorption average pore diameter (4V/A): 3.8940 nm

Quadro A 4



ASAP 2020 V3.04 H

Unit 1

Serial #: 1083

Page 1

Sample: SMAC 7N

Started: 2/6/2023 21:58:50
 Completed: 3/6/2023 8:12:00
 Report Time: 3/6/2023 22:39:30
 Sample Mass: 0.7178 g
 Cold Free Space: 48.9369 cm³
 Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2
 Analysis Bath Temp.: -195.850 °C
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 15.8234 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Automatic Degas: Yes

Summary Report**Surface Area**Single point surface area at P/Po = 0.207911227: 649.4352 m²/gBET Surface Area: 630.7303 m²/gLangmuir Surface Area: 840.7734 m²/gt-Plot Micropore Area: 510.3417 m²/gt-Plot External Surface Area: 120.3886 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 37.057 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 45.0061 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
 less than 123.4879 nm diameter at P/Po = 0.984070714: 0.316946 cm³/g

Single point desorption total pore volume of pores
 less than 85.4419 nm diameter at P/Po = 0.976806307: 0.317685 cm³/g

t-Plot micropore volume: 0.237948 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.042898 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.044736 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 2.01003 nm

Desorption average pore width (4V/A by BET): 2.01471 nm

BJH Adsorption average pore diameter (4V/A): 4.6305 nm

BJH Desorption average pore diameter (4V/A): 3.9760 nm

Quadro A 5



ASAP 2020 V3.04 H

Unit 1

Serial #: 1083

Page 1

Sample: SMAC 10N
 Started: 3/6/2023 22:51:57
 Completed: 4/6/2023 5:22:39
 Report Time: 8/6/2023 23:21:39
 Sample Mass: 0.3038 g
 Cold Free Space: 47.3365 cm³
 Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2
 Analysis Bath Temp.: -195.850 °C
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 15.6980 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Automatic Degas: Yes

Summary Report**Surface Area**Single point surface area at P/Po = 0.202641626: 663.6533 m²/gBET Surface Area: 645.1055 m²/gLangmuir Surface Area: 854.0713 m²/gt-Plot Micropore Area: 517.8400 m²/gt-Plot External Surface Area: 127.2655 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 41.091 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 46.5653 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
 less than 133.8109 nm diameter at P/Po = 0.985320790: 0.324585 cm³/g

Single point desorption total pore volume of pores
 less than 71.3432 nm diameter at P/Po = 0.972107684: 0.324434 cm³/g

t-Plot micropore volume: 0.239739 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.045866 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.046512 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 2.01260 nm

Desorption average pore width (4V/A by BET): 2.01167 nm

BJH Adsorption average pore diameter (4V/A): 4.4648 nm

BJH Desorption average pore diameter (4V/A): 3.9954 nm

Análises por EDS

Figura A 1 – Determinação da composição química por EDS da amostra CAC.

Application Note



314

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
C	6	111381	88,36	88,36	90,86	9,89	11,20
O	8	2529	7,61	7,61	5,87	1,37	17,95
N	7	400	3,37	3,37	2,97	1,01	30,00
Si	14	3698	0,66	0,66	0,29	0,03	4,84
Au	79	4171	0,00	0,00	0,00	0,00	0,85
Sum			100,00	100,00	100,00		

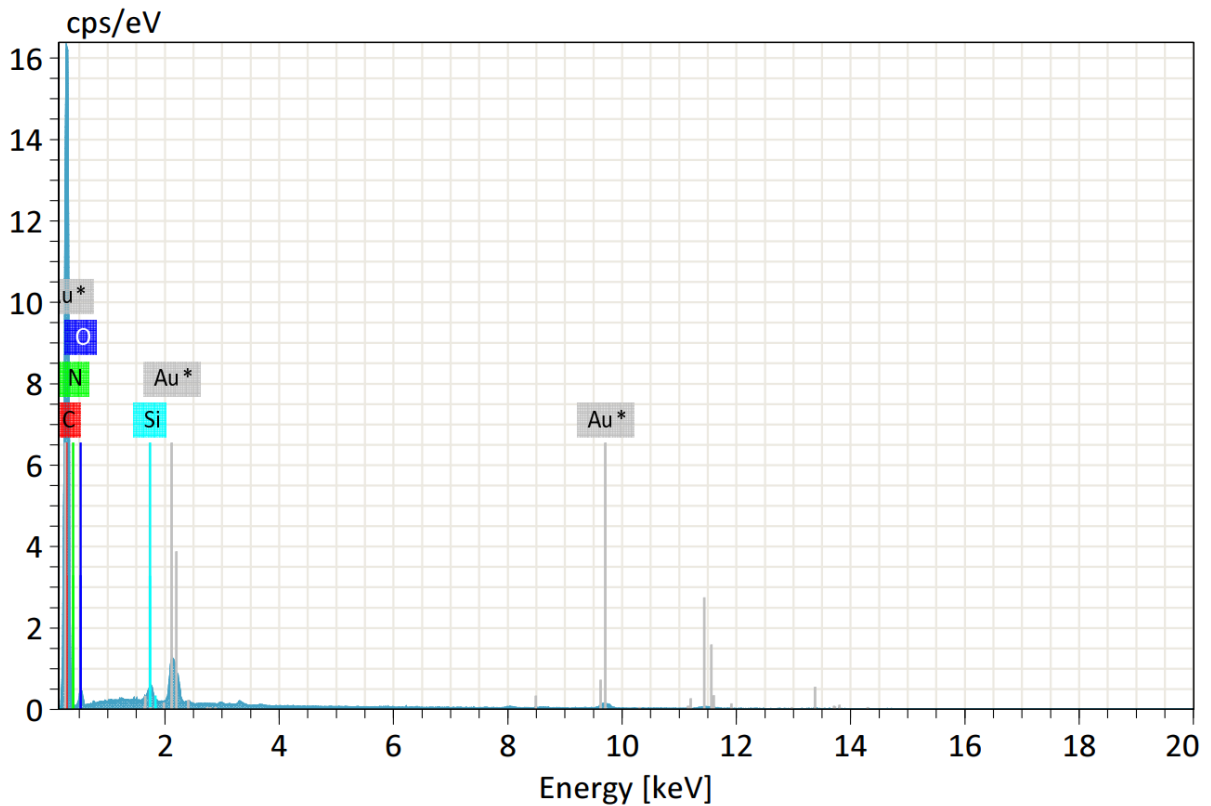


Figura A 2 – Determinação da composição química por EDS da amostra CASM-1A.

Application Note



314

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
C	6	110170	87,83	87,83	90,54	9,84	11,21
O	8	2803	8,20	8,20	6,35	1,44	17,56
N	7	375	3,09	3,09	2,73	0,95	30,67
Si	14	5011	0,88	0,88	0,39	0,04	4,70
Au	79	3982	0,00	0,00	0,00	0,00	0,85
Sum			100,00	100,00	100,00		

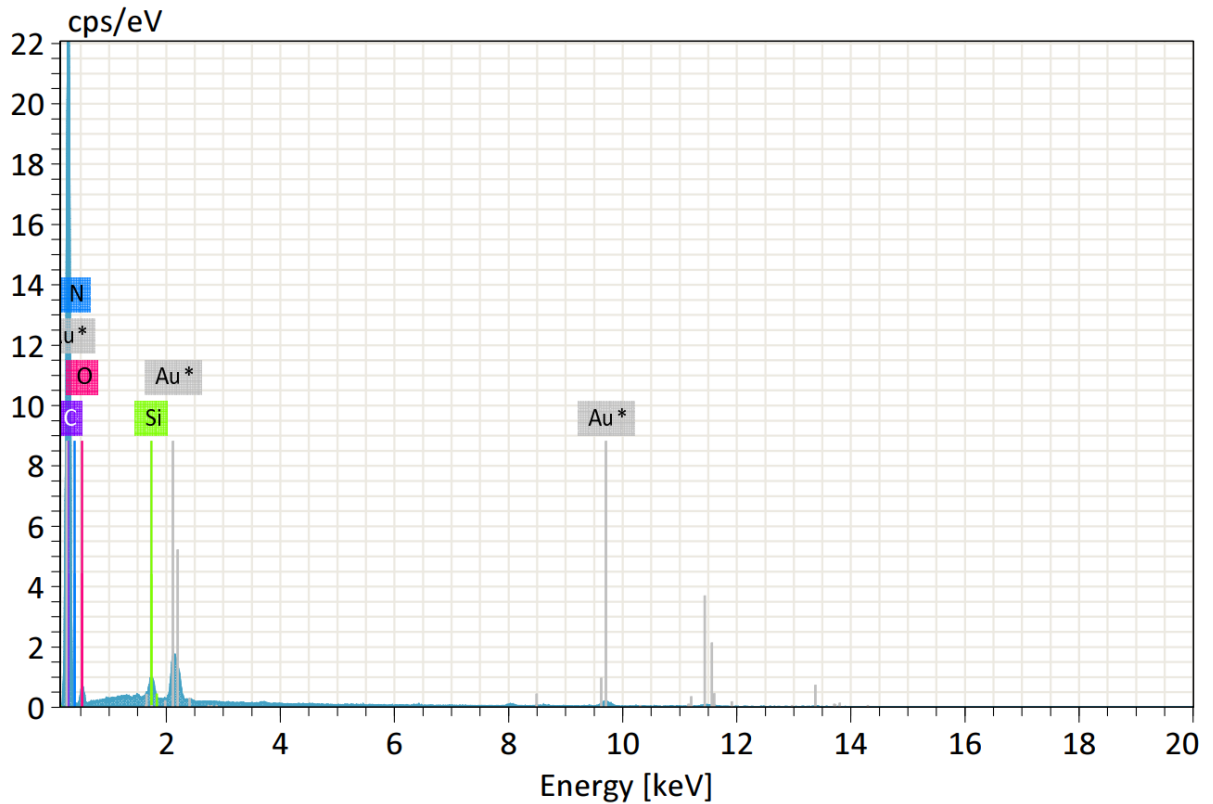


Figura A 3 – Determinação da composição química por EDS da amostra CASM-5A.

Application Note



314

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
C	6	95522	87,65	87,65	90,13	9,90	11,29
O	8	2587	9,29	9,29	7,17	1,66	17,86
N	7	303	3,07	3,07	2,70	1,01	32,97
Au	79	4767	0,00	0,00	0,00	0,00	0,85
Sum			100,00	100,00	100,00		

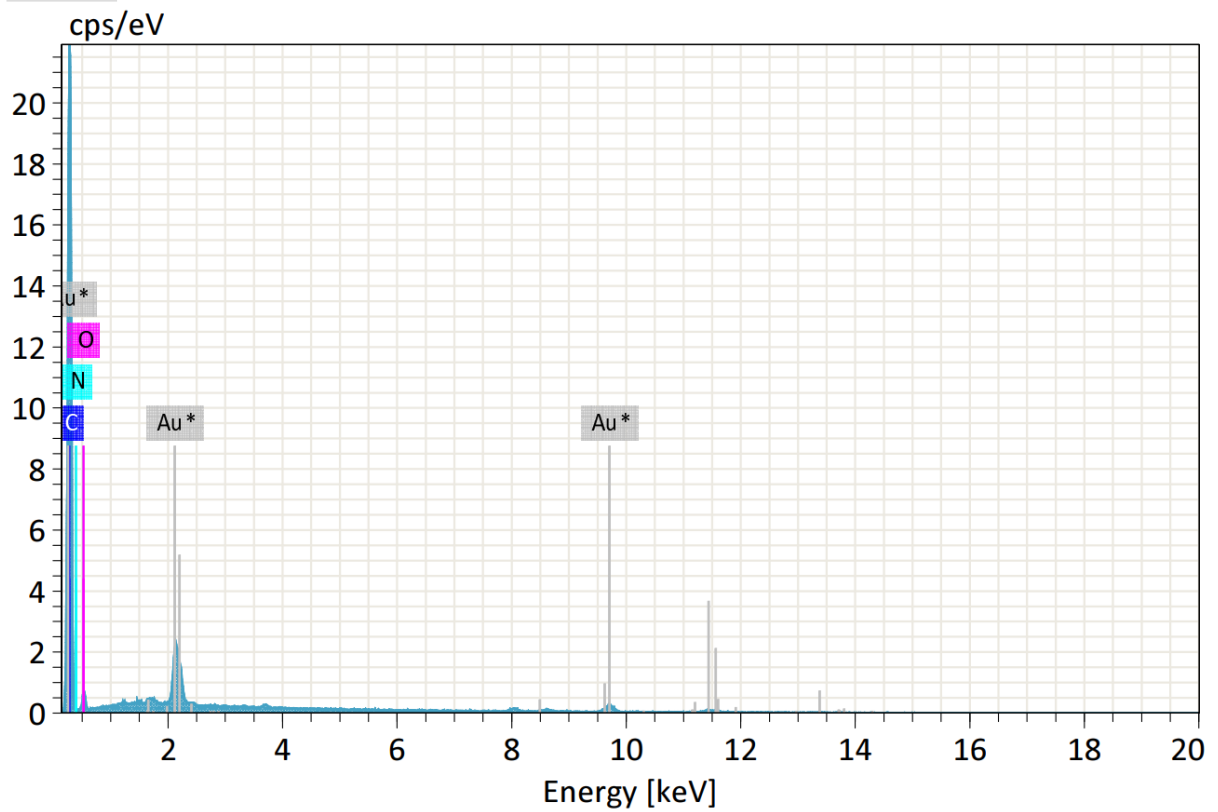


Figura A 4 – Determinação da composição química por EDS da amostra CASM-7N.

Application Note



314

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
C	6	84446	83,98	83,98	87,25	9,55	11,38
O	8	3235	11,36	11,36	8,86	1,94	17,03
N	7	417	4,08	4,08	3,63	1,21	29,60
Si	14	2667	0,58	0,58	0,26	0,03	5,04
Au	79	5399	0,00	0,00	0,00	0,00	0,85
Sum			100,00	100,00	100,00		

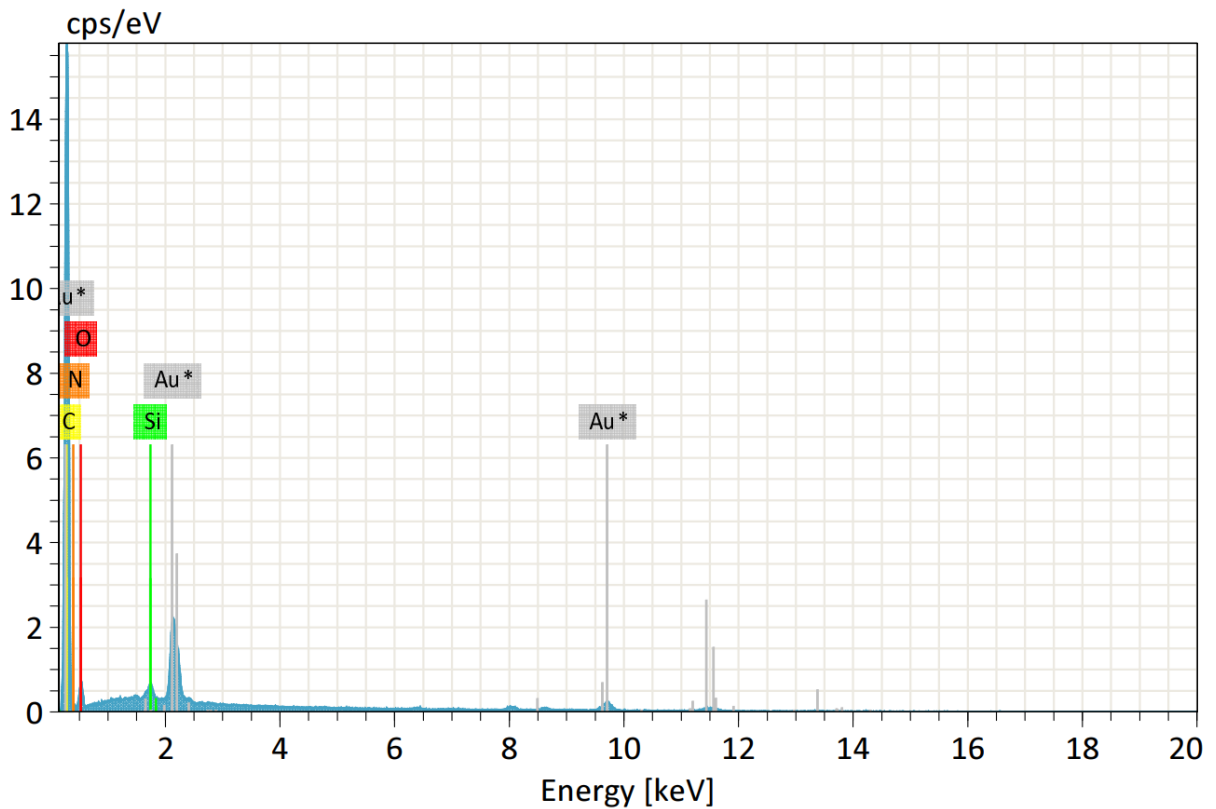


Figura A 5 – Determinação da composição química por EDS da amostra CASM-10N.

Application Note



314

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
C	6	129520	86,23	86,23	88,99	9,58	11,11
O	8	4223	10,67	10,67	8,27	1,72	16,16
N	7	436	3,11	3,11	2,75	0,91	29,16
Au	79	3193	0,00	0,00	0,00	0,00	0,85
Sum			100,00	100,00	100,00		

