



**MATHEUS FELIPE FREIRE PEGO**

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE CARVÃO  
ATIVADO UTILIZANDO TRATAMENTO CORONA**

**LAVRAS - MG**

**2016**

**MATHEUS FELIPE FREIRE PEGO**

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE CARVÃO ATIVADO  
UTILIZANDO TRATAMENTO CORONA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Madeira como Matéria-Prima, para a obtenção de título de Mestre.

Profa. Dra. Maria Lucia Bianchi  
Orientadora

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli  
Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho  
Coorientadores

**LAVRAS – MG  
2016**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Pego, Matheus Felipe Freire.

Modificação superficial de carvão ativado utilizando tratamento  
corona / Matheus Felipe Freire Pego. – Lavras : UFLA, 2016.

77 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)–Universidade Federal de  
Lavras, 2016.

Orientador(a): Maria Lúcia Bianchi.

Bibliografia.

1. Tratamento corona. 2. Modificação superficial. 3. Química  
de superfície. 4. Madeira. 5. Adsorção. I. Universidade Federal de  
Lavras. II. Título.

**MATHEUS FELIPE FREIRE PEGO**

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE CARVÃO ATIVADO  
UTILIZANDO TRATAMENTO CORONA  
SURFACE MODIFICATION OF ACTIVATED CARBON USING  
CORONA TREATMENT**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Madeira como Matéria-Prima, para a obtenção de título de Mestre.

APROVADA em 19 de agosto de 2016.

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli UFLA

Dra. Eliane Cristina de Resende IFMG

Profa. Dra. Maria Lucia Bianchi

Orientadora

**LAVRAS – MG**

**2016**

A minha família, em especial aos meus pais, irmãos  
e minha namorada por todo apoio e suporte.

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, nosso pai eterno, pelo dom da vida, sabedoria, discernimento e oportunidade de realizar um grande sonho.

Aos meus pais, Joaquim Murta e Marlene Pego, pelos ensinamentos, educação e por serem meus exemplos de vida.

Agradeço a minha namorada por sempre estar ao meu lado durante essa jornada, pela cumplicidade, amor, paciência e companheirismo.

Aos meus irmãos, amigos e familiares agradeço por toda a força e carinho por todos esses anos.

Aos mestres, que crescendo no seu saber se dispuseram a dividi-lo comigo. Guiaram as minhas mãos enquanto elas ainda estremeciam na insegurança do meu aprender. Manifesto carinho e gratidão por terem sido verdadeiros mestres.

À minha orientadora, Maria Lúcia Bianchi e aos coorientadores, obrigado pela confiança em mim depositada, pelos ensinamentos e orientações.

À Universidade Federal de Lavras e ao programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira pelo aprendizado e pela realização deste trabalho. Às instituições, laboratórios e ao departamento de química pelas contribuições e realização das análises.

À CAPES, pela concessão da bolsa e financiamento.

Aos colegas e funcionários da Ciência e Tecnologia da Madeira, agradeço por toda ajuda e amizade. Aos amigos do laboratório de química pelas contribuições para a realização deste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento e realização de um sonho. Sintam-se abraçados e agradecidos.

## RESUMO

O carvão ativado é muito utilizado como material adsorvente em inúmeros processos. Estudos que tenham como meta melhorar a capacidade adsorvente desses materiais são de grande interesse. O tratamento corona pode ser um método para promover a modificação superficial. Nesse trabalho objetivou-se promover a modificação química da superfície de carvões ativados utilizando, para isso, o tratamento Corona (descarga elétrica). Além disso, estudar a influência desse tratamento na capacidade de adsorção dos carvões ativados tratados e não tratados. Nesse estudo foi utilizado o carvão comercial da AlphaCarbo em pó. O carvão foi submetido à descarga elétrica fornecida pelo equipamento Corona em diferentes tempos de exposição (2, 5, 8 e 10 minutos) numa altura de 4,5 cm da fonte. Para observar as diferenças promovidas pelo tratamento nos carvões ativados, foram realizadas análises da acidez, grupos funcionais superficiais, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), área superficial estimada (adsorção de Azul de Metileno), e testes de adsorção. O tratamento corona promoveu modificações na química da superfície dos carvões submetidos ao tratamento, sendo que houve uma tendência de aumento da acidez da superfície com o aumento do tempo de exposição ao Corona. A análise FTIR mostrou bandas em 3500, 1650 indicando a presença de grupos OH, C=O e -COO<sup>-</sup>. Houve diferenças nos perfis de degradação térmica e nas massas residuais finais entre os carvões, porém, essas diferenças não estão correlacionadas diretamente com o tempo de exposição dos carvões à descarga elétrica. Pela análise MEV observou-se que a superfície tornou-se mais irregular e heterogênea, havendo a destruição de estruturas porosas com o aumento do tempo de exposição. Na adsorção, houve redução da capacidade de adsorção de Azul de Metileno (AM) e Vermelho do Congo (VC). A redução foi maior para o Azul de Metileno. Na cinética de adsorção houve diferenças na velocidade de adsorção, sendo a adsorção do AM maior que a de VC.

**Palavras-chave:** Adsorção. Descarga elétrica. Área superficial. Química de superfície.

## ABSTRACT

Activated carbons are used as adsorbent material of many processes. Studies which aimed increasing adsorption capacity of these materials are requested. Corona treatment can be a method to cause surface modification. This study aimed to promote surface modification of activated carbons using, for this, Corona treatment (electrical discharge). Moreover, study the impact of this treatment on adsorption capacity from treated and no treated activated carbons. In this study was used powdered commercial activated carbon from AlphaCarbo. Activated carbons were subjected to Corona treatment, provided by the Corona equipment on different exposure times (2, 5, 8 and 10 min) at 4.5 cm height from the source. To observe differences promoted by treating, activated carbons were analyzed by acidity, surface functional groups, spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TG), scanning electron microscopy (SEM), estimated surface area and adsorption process. Corona treatment impacts surface chemistry of activated carbons submitted to the treatment. There was a trend of increasing surface acidity due to carboxylic acid increase. FTIR analysis showed peaks in the bands 3500, 1650 due increasing of time expose, showing the presence of OH, C=O e  $\text{-COO}^-$  groups. There were differences in thermal degradation profiles and final residual masses between the treatments; however these differences are not directly related to exposure time. By SEM analyses, surface became more irregular and heterogeneous and there was destruction of porous structures due the treatment. In adsorption, there was a reduction of the adsorption isotherm for Methylene Blue (MB) and Congo Red (CR). The reduction was higher for methylene blue. In the adsorption kinetics adsorption rate were different, with methylene blue kinetics adsorption higher than Congo Red.

**Keywords:** Adsorption. Electric discharge. Surface area. Surface chemistry.



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1</b>	<b>Carvão Ativado (CA) .....</b>	<b>13</b>
<b>2.2</b>	<b>Produção de carvão ativado .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Carbonização .....</b>	<b>16</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Ativação .....</b>	<b>17</b>
<b>2.3</b>	<b>Aplicações.....</b>	<b>19</b>
<b>2.4</b>	<b>Processos de adsorção .....</b>	<b>21</b>
<b>2.5</b>	<b>Caracterização e propriedades do carvão ativado .....</b>	<b>23</b>
<b>2.5.1</b>	<b>Porosidade.....</b>	<b>23</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Área superficial.....</b>	<b>25</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Química da superfície .....</b>	<b>25</b>
<b>2.5.4</b>	<b>Isoterma e cinética da adsorção .....</b>	<b>27</b>
<b>2.6</b>	<b>Modificação superficial de carvões ativados.....</b>	<b>28</b>
<b>2.7</b>	<b>Tratamento corona.....</b>	<b>32</b>
<b>2.7.1</b>	<b>Modificação superficial utilizando métodos semelhantes ao tratamento corona .....</b>	<b>34</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>37</b>
<b>3.1</b>	<b>Carvão ativado.....</b>	<b>37</b>
<b>3.2</b>	<b>Tratamento Corona.....</b>	<b>37</b>
<b>3.3</b>	<b>Caracterização dos Carvões Ativados .....</b>	<b>40</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Grupos superficiais.....</b>	<b>40</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Espectroscopia na região do infravermelho.....</b>	<b>41</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Análise termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>42</b>

3.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	42
3.3.5	Isoterma de adsorção .....	42
3.3.6	Cinética de adsorção .....	44
3.3.7	Cálculo da área superficial estimada.....	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	47
4.1	Análise da superfície e dos grupos funcionais.....	47
4.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	51
4.3	Análise termogravimétrica (TG).....	53
4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
4.5	Isoterma de adsorção .....	59
4.5.1	Isoterma Azul de Metileno.....	59
4.5.2	Isoterma Vermelho do Congo .....	62
4.6	Cinética de adsorção .....	64
4.6.1	Cinética de adsorção Azul de Metileno .....	65
4.6.2	Cinética de adsorção Vermelho do Congo .....	66
4.7	Área superficial estimada .....	67
5	CONCLUSÕES .....	69
	REFERÊNCIAS .....	71



## 1 INTRODUÇÃO

Embora seja um material usado desde a antiguidade, o carvão ativado (CA) é atualmente uma das principais tecnologias usadas em vários ramos industriais e ambientais. Como exemplos de sua importância, destaca-se seu uso em indústrias químicas, petroquímicas, alimentícias e farmacêuticas. O carvão ativado (CA) é usado como purificador de diversas substâncias, na remoção de impurezas em indústrias farmacêuticas, na remoção de moléculas que causam gosto, cor e odores desagradáveis na indústria alimentícia, como suporte para catalisadores em várias reações químicas e como purificador na síntese de compostos nas indústrias químicas. Além disso, é comum e crescente o seu uso nas áreas ambientais, destacando-se o tratamento do ar, água, águas subterrâneas e efluentes químicos constituídos de diversos tipos de poluentes.

No entanto, a produção e o consumo de carvão ativado no Brasil são inexpressíveis quando comparados ao Japão, Estados Unidos, China e alguns países europeus. Grande parte do carvão ativado consumido no Brasil é proveniente de importações. Entretanto, o consumo deste material vem aumentando consideravelmente ao longo dos anos, enfatizando que embora pequeno, é crescente o consumo deste material no Brasil (IES CHEMICAL, 2013).

O amplo uso do carvão ativado é determinado pela grande capacidade desse sólido em adsorver diversas substâncias. As características que contribuem para esse fato são a sua alta área superficial, sua porosidade e principalmente a química de sua superfície.

No intuito de melhorar as propriedades de adsorção do carvão ativado, diversas pesquisas veem sendo feitas. Os principais estudos estão relacionados

às variáveis do processo, englobando a matéria prima, o processo de carbonização e as condições de ativação. Outra forma de melhorar a adsorção é modificando a superfície do carvão ativado, causando mudanças nas estruturas dos grupos funcionais superficiais.

A maioria dos estudos de modificação superficial em carvões ativados promove a adição de átomos de oxigênio ou de outros átomos na estrutura carbônica, causando, assim modificação em sua superfície. Para isso são utilizadas algumas substâncias como ácidos, bases, agentes oxidantes, etc., que geram resíduos que devem ser tratados e descartados adequadamente após o fim do processo. Outro tipo de modificação é a utilização de plasma de gases em condições específicas.

Entretanto, esses processos muitas vezes são caros e pouco aplicados efetivamente nas indústrias para promover a melhoria na capacidade de adsorção do carvão ativado. Portanto, há a necessidade de novas tecnologias que sejam efetivas para a modificação superficial dos carvões ativados.

Um tratamento interessante é a descarga Corona, já utilizada em algumas indústrias para promover a modificação da superfície de alguns polímeros. Esse tratamento consiste em uma descarga elétrica de alta frequência e alta voltagem que é aplicada em um determinado material com o objetivo de promover a oxidação de sua superfície por meio da ionização dos gases ao seu redor (oxigênio, nitrogênio), resultando em uma superfície com alta energia. Este tratamento pode ser aplicado na superfície do carvão ativado no intuito de promover a modificação superficial e com isso mudança em suas características.

Portanto, objetivou-se neste trabalho, avaliar o efeito do tratamento corona na superfície do carvão ativado comercial, além dos seus efeitos no processo e capacidade de adsorção de corantes.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Carvão Ativado (CA)**

O termo carvão ativado é usado para designar uma série de determinados materiais, que são oriundos do carbono amórfico e que por isso possuem alto grau de porosidade e conseqüentemente área superficial muito alta. Eles são obtidos a partir da carbonização e ativação de materiais carbonáceos, que podem ou não serem simultâneos, ou de outros processos químicos de transformação de compostos orgânicos (BANSAL; GOYAL, 2005).

Segundo Marsh e Rodriguez-Reinoso (2006), o carvão ativado é um material poroso único que apresenta a capacidade de adsorção de uma infinidade de substâncias, entre elas gases e diversos tipos de soluções. O carvão ativado é composto em sua ampla maioria por átomos de carbono, possuindo como características básicas grande área superficial, porosidade e a química da superfície. Atualmente, é amplamente utilizado devido à procura por um ambiente mais preservado e com menos poluição, sendo um importante material no uso de técnicas despoluidoras, mas que requer um conhecimento aprofundado para o seu uso eficiente.

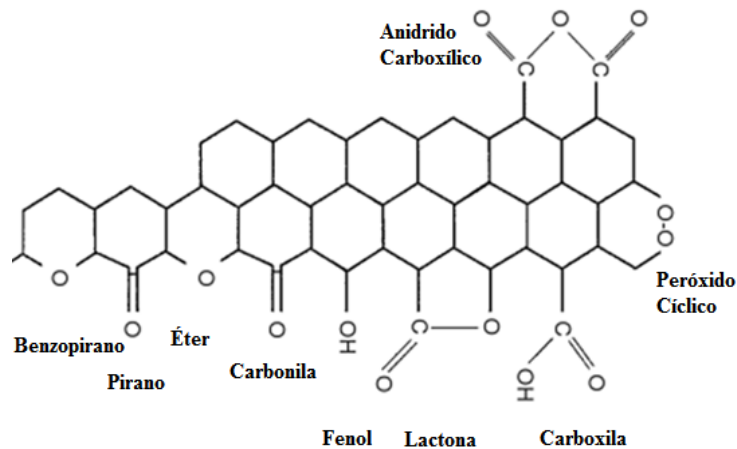
De acordo com Bansal e Goyal (2005), a composição elementar média do carvão ativado é de 88% de Carbono, 0,5% de Hidrogênio, 0,5% de Nitrogênio, 1% de Enxofre, 7% de Oxigênio e 3% de inorgânicos. O teor de oxigênio nos carvões ativados pode variar entre 1 e 20 % dependendo da fonte da matéria prima utilizada na produção e da sua preparação que inclui a carbonização, a ativação e subseqüentes tratamentos.

Todos os heteroátomos presentes na estrutura do carvão ativado têm influência sobre as suas propriedades, entretanto a maior parte vem da presença

do oxigênio e de suas ligações. Devido à eletronegatividade e a reatividade do átomo de oxigênio, os grupos funcionais formados com este átomo tem grande influência na adsorção, principalmente de adsorvatos polares em soluções aquosas (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). Estes heteroátomos são ligados nos limítrofes dos anéis aromáticos, ou em alguns átomos de carbono na superfície, formando assim, vários compostos combinados com o átomo de carbono (BANSAL; GOYAL, 2005).

De acordo com Bansal e Goyal (2005), os grupos superficiais compostos de carbono e oxigênio são os mais importantes e, por isso, influenciam várias características superficiais como a molhabilidade, polaridade e acidez, além das propriedades físicas e outras propriedades químicas. A identificação desses grupos é possível usando análises físicas, químicas e de espectroscopia. No entanto, a precisa natureza desses grupos ainda não está completamente estabelecida e difere muitas vezes entre os estudos devido à superfície do carvão ativado ser complexa e difícil de ser reproduzida. Os principais grupos funcionais da superfície dos carvões ativados estão apresentados na Figura 1.

Figura 1- Estruturas dos grupos funcionais de oxigênio na superfície do carvão ativado.



Fonte: Rodriguez-Reinoso e Molina-Sabio (1998)

## 2.2 Produção de carvão ativado

O carvão ativado é produzido a partir da pirólise de uma matéria prima carbonácea que na maioria das vezes é madeira, pericarpo de coco, carvão mineral ou até mesmo resíduos agrícolas, em temperaturas altas, que podem atingir até 1000 °C. A produção se dá em duas etapas: a carbonização e a ativação (BANSAL; GOYAL, 2005).

Muitos outros materiais carbonáceos já foram estudados como precursores para a produção de carvão ativado tais como os resíduos agrícolas, cascas de noz, babaçu, etc., entretanto sua limitação comercial se dá no suprimento dessas matérias primas para as indústrias, tanto em qualidade como em quantidade da matéria prima. Isto é ilustrado pelo baixo rendimento final da produção de carvão ativado para precursores não convencionais. Se considerarmos 1000 toneladas desses materiais carbonáceos não tratados, estes



irão render apenas 100 toneladas de carvões ativados de boa qualidade. O rendimento pode ser maior (20-40%) considerando outros tipos de matéria-prima (CCI, 2006).

Ioannidou e Zabaniotou (2007) fazendo uma revisão sobre alguns resíduos agrícolas para serem utilizados como precursores na produção de carvão ativado concluíram que: existe influência da composição e estrutura dos materiais precursores nos processos de produção dos carvões ativados; existem alguns materiais que possuem baixa quantidade de cinzas quando comparados a outros tipos de resíduos agrícolas; a característica do carvão é dependente das condições de pirólise, sendo que as quantidades de oxigênio e hidrogênio diminuem com o aumento da temperatura; a área superficial e o volume de poros aumentam com a temperatura de pirólise atingindo um máximo em 500 °C e a partir deste ponto a tendência é de redução e que as condições de ativação dependem do precursor, sendo cada tipo de ativação otimizado com o tipo e forma de ativação que mais se adéqua.

O processo de produção do carvão ativado inclui uma grande variedade de materiais carbonáceos. Embora todos os materiais carbonáceos possam ser transformados em carvões ativados, as propriedades do produto final são diferentes, dependendo da natureza da matéria prima utilizada, a natureza do agente de ativação, das condições da carbonização e do processo de ativação (BANSAL; GOYAL, 2005).

### **2.2.1 Carbonização**

O processo de carbonização é a transformação do material precursor em carvão, usando para isso atmosfera controlada e temperatura adequada para a pirólise. O processo de carbonização pode ser influenciado pela taxa de aquecimento, atmosfera, pressão e temperatura.

De acordo com Bansal e Goyal (2005), durante o processo de carbonização, a maioria dos elementos constituintes do percussor, tais como o oxigênio, hidrogênio e nitrogênio são eliminados como gases voláteis pela decomposição da matéria prima com o andamento da pirólise. Dessa forma, os grupos de átomos de carbono elementar residuais são reorganizados em formas de pilhas por ligações em anéis aromáticos de maneira aleatória. Essas cadeias aromáticas são organizadas irregularmente, deixando assim pequenos espaços livres. Estes espaços darão origem à estrutura porosa do carvão ativado, fazendo com que este se torne um excelente material adsorvente. Durante a carbonização esses poros são preenchidos e bloqueados com alcatrão ou outros produtos provenientes da decomposição térmica e com alguns carbonos desorganizados e instáveis que podem condensar e se religarem. Durante a ativação estes são removidos, aumentando tanto a porosidade como a área superficial. Os poros possuem diferentes tamanhos e formatos. Os formatos mais comuns são em forma de garrafa, em fendas regulares, em formato de V e em forma de tubos capilares abertos. No entanto, é muito difícil determinar com exatidão os formatos dos poros.

### **2.2.2 Ativação**

Na ativação do carvão existe uma reação entre esse e o agente ativante. Essa interação pode se dar de várias maneiras e promove o aumento de sua porosidade, podendo a ativação ser física ou química. Na ativação física há uma gaseificação no material em atmosfera de vapor de água e/ou dióxido de carbono, no intuito de eliminar carbonos reativos e aumentar a sua porosidade. Na ativação química o material é misturado com agentes químicos como o cloreto de zinco, o ácido fosfórico e outros. Normalmente na ativação química as etapas de carbonização e ativação são realizadas em conjunto. Na ativação química o agente atua como desidratante que auxilia na degradação térmica, contribuindo para a formação dos poros. Além disso, podem ocorrer alterações

que eliminam estruturas indesejáveis, elevando assim o teor de carbono e a porosidade do carvão ativado. Na ativação química normalmente as temperaturas alcançam 450-600 °C. Já na ativação física são alcançadas grandes temperaturas alcançando até 900-1000 °C (RODRIGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1992).

O processo de ativação influencia fortemente as propriedades do carvão ativado. Hayashi et al. (2000) usaram como material precursor a lignina para produzir carvões ativados quimicamente buscando identificar como os reagentes ativadores influenciam na estrutura dos poros e no mecanismo de ativação. Na ativação, os autores usaram  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$  e alguns compostos alcalinos metálicos. Durante este trabalho foi investigada a contribuição da carbonização e do reagente ativador na estrutura dos poros do carvão ativado. Como resultados, a máxima área superficial foi obtida na temperatura de carbonização de 600 °C usando como agentes o  $ZnCl_2$  e o  $H_3PO_4$  obtendo microporos bem desenvolvidos durante a ativação, sendo então comparados aos carvões comerciais neste quesito. Já para a ativação com compostos alcalinos metálicos a máxima área superficial foi obtida na temperatura de carbonização de 800 °C.

A ativação química apresenta como principais vantagens o fato de requerer temperaturas mais baixas para a realização da pirólise e conseqüentemente desenvolvimento de um carvão ativado que apresenta boas características (PEREIRA et al., 2008); apresentar maior rendimento; permitir obtenção de uma maior área superficial; melhorar a distribuição dos poros, especialmente mesoporos. Dentre suas desvantagens destacam-se o uso de produtos químicos e necessidade de lavagem do material produzido (LILLO-RODENAS et al., 2003), o que gera resíduo.

A ativação física é caracterizada pelo uso de gases e vapores. Essa ativação tem como característica principal o surgimento de microporos. Essa

característica é desejada principalmente na adsorção de moléculas gasosas. (MORENO-CASTILLA, 2001). A ativação física apresenta como desvantagens a necessidade de mais de uma etapa para produção do CA; eliminação de uma grande quantidade da massa interna de carbono (menor rendimento) e altas temperaturas de processamento (AHMADPOUR; DO, 1996). Dentre as principais vantagens estão o fato do processo não ser corrosivo, evitando produtos químicos; a etapa de lavagem não é requerida e é um processo que não exige gastos com reativos.

### **2.3 Aplicações**

O uso do carvão ativado é muito variado. Um dos principais usos é na indústria química, no tratamento de efluentes que causam problemas ao homem e a natureza. Na indústria química, o carvão ativado já foi citado como adsorvente de Vermelho do Congo (NAMASIVAYAM; KAVITHA, 2002); íons metálicos tóxicos (KARTHIKEYAN et al., 2005; KADIRVELU; THAMARAISELVI; NAMASIVAYAME, 2001) compostos fenólicos (GUILARDUCI et al., 2006) e muitos outros.

O carvão ativado é um material utilizado como filtro para compostos químicos no tratamento de água e ar contaminados. Os carvões ativados podem adsorver uma variedade imensa de vapores, incluindo o gás radônio radioativo, além de outros compostos dissolvidos em águas subterrâneas, como combustíveis, clorados, metais, dioxinas e diferentes produtos químicos provenientes de indústrias. É amplamente utilizado nos Estados Unidos no tratamento das águas subterrâneas, uma vez que essas águas abastecem cerca de 70% da população (EPA, 2012).

De acordo com Di Bernado (2003), o uso do carvão ativado para o tratamento de água tem se tornado muito comum. Existem estações de

tratamento de água que utilizam o carvão ativado em pó para adsorção de compostos orgânicos indesejáveis, principalmente subprodutos da cloração. O carvão ativado em pó é aplicado em forma de suspensão, levando-se em consideração o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. Ainda segundo o autor, a capacidade de adsorção do carvão ativado no uso em estações de tratamento está relacionada a diversos fatores como temperatura, a natureza do carvão e das substâncias que são adsorvidas e o pH da água. Para o tratamento de águas é recomendado que o carvão ativado utilizado tenha como característica básica índice de iodo superior a 500 mg/g. Anzai et al. (2016) também relataram o uso do carvão ativado para remoção de ácidos húmicos de água, usando a separação magnética. A separação magnética foi usada em CA feita de casca de arroz impregnado com solução de nitrato de ferro. O CA ao adsorver as substâncias era retirado do curso d'água por separação magnética. Assim, o CA é um importante material para remoção de substâncias orgânicas de cursos d'água.

Segundo Fernandes (2011), outra importante aplicação do carvão ativado é sua utilização como suporte de catalisadores em reações químicas. Em alguns casos os catalisadores são metais ou óxidos metálicos caros e de difícil obtenção e muitas vezes participam das reações químicas, sendo decomposto. O carvão ativado usado como suporte fornece ao catalisador maior área superficial, favorecendo a acessibilidade do substrato; uma maior estabilidade fazendo com que o catalisador não participe de reações químicas, tendo somente sua função de catálise; maior resistência principalmente em reações exotérmicas e em meios ácidos ou básicos.

Outras aplicações do carvão ativado envolvem a área medicinal (por exemplo, em casos de intoxicações, envenenamentos e curativos); a mineração

do ouro (como adsorvente) e em processos de indústrias alimentícias, químicas, farmacêuticas e nucleares (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

O carvão ativado foi estudado por Gamby et al. (2001) em supercapacitores de carbono com objetivo de testar sua performance. Neste trabalho os autores usaram CA comercial da empresa PICA. Os carvões ativados tiveram como resultado alta capacitância específica associado com baixa resistividade, mostrando-se adequado ao objetivo proposto.

#### **2.4 Processos de adsorção**

A adsorção é um fenômeno de acumulação de uma substância na interface (superfície) de um adsorvente. A adsorção pode ser física ou química. A adsorção física é causada por forças eletrostáticas (Van der Waals) e tem como característica ser um processo exotérmico. Nesse caso o adsorvato pode ser removido (desorvido) do carvão ativado mais facilmente que na adsorção química, pode formar multicamadas e afetar pouco o adsorvente. Já a adsorção química é normalmente regida por ligações químicas (covalentes), havendo o compartilhamento de elétrons entre os constituintes. Assim como na adsorção física, o processo é exotérmico, entretanto, o calor de adsorção é muito maior. Na adsorção química há a formação de somente uma monocamada e o adsorvente é modificado na superfície (TEIXEIRA et al., 2001).

A adsorção é resultado de forças moleculares que estão presentes na superfície de um sólido. Portanto, quando algum sólido está em contato com um líquido ou gás existe uma interação entre o adsorvente e o adsorvato. A superfície do sólido poroso tende a atrair e reter em sua superfície as moléculas, átomos ou íons tanto de líquidos como de gases. Este fenômeno envolve duas forças físicas: a energia superficial e a tensão superficial. A energia superficial é a capacidade de um sólido em adsorver uma substância, sendo que quanto mais

poroso é um sólido, maior a energia superficial. A tensão superficial está relacionada à adsorvatos líquidos, e é a força necessária para manter as moléculas coesas. Para que ocorra a adsorção é necessário que o sólido tenha alta energia superficial, portanto maior porosidade e capacidade de adsorção (BANSAL; GOYAL, 2005).

Ainda, segundo Bansal e Goyal (2005), os carvões ativados possuem características singulares. Eles possuem uma estrutura porosa que determina sua capacidade de adsorção, tem a estrutura química que influencia sua interação com adsorvatos polares e apolares e tem seus sítios ativos nos limítrofes dos anéis aromáticos que determinam as reações químicas com outros átomos. Em um modelo apropriado que descreve a adsorção de carvões ativados deve-se levar em consideração a estrutura química e a estrutura porosa, assim como as características físicas e químicas do adsorvato, entre outros fatores.

A adsorção pode ser afetada por diversos fatores tais como a estrutura dos poros, a superfície química do adsorvente, as propriedades do adsorvente, os grupos funcionais e composição química, a solubilidade do soluto, o pH do meio, a temperatura, o tempo de contato e a agitação (FOUST et al., 1982).

A eficiência da adsorção do carvão ativado não é regulada por únicos fatores como, por exemplo, sua alta área superficial, mas depende de suas habilidades em adsorver certa substância, dependendo das propriedades químicas e físicas que este carvão possui. Os carvões ativados podem ser produzidos e modificados de diferentes de formas para atender diferentes objetivos (GERT STRAND, 2001).

## **2.5 Caracterização e propriedades do carvão ativado**

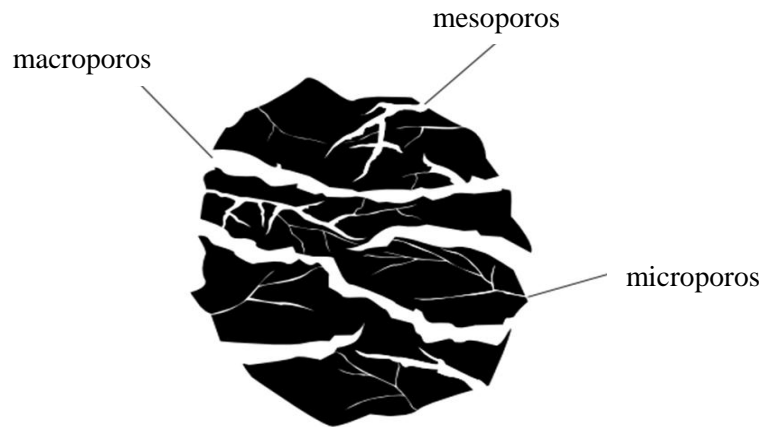
### **2.5.1 Porosidade**

A estrutura dos carvões ativados consiste basicamente de estruturas elementares de grafite, todavia essas estruturas são empilhadas de maneira aleatória, formando assim a estrutura porosa. Tanto a distribuição de poros como seu volume associado a cada estrutura de poro é sensivelmente impactada pelas variáveis de produção (RUTHVEN, 1984).

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1994) os poros podem ser classificados em microporos, mesoporos e macroporos (FIGURA 2). Os microporos possuem diâmetro menor que 2 nanômetros e tem funções de controlar a adsorção, principalmente de moléculas de dimensões pequenas (gases e solventes comuns) e também de serem os principais responsáveis pela grande área superficial. Os mesoporos possuem tamanho intermediário com diâmetro entre 2 e 50 nanômetros. Suas funções são de adsorver moléculas com dimensões maiores. Os macroporos possuem diâmetro acima de 50 nanômetros e possuem pouca influência na adsorção, sendo responsáveis pelo transporte de moléculas gasosas e para a acessibilidade de outras substâncias aos poros menores.



Figura 2- Representação dos diferentes tamanhos de poros presentes na estrutura de carvões ativados.



Fonte: Gert strand (2001)

Gupta et al. (2011), comparando a performance de adsorção de mesoporos de carvão ativado (produzido a partir de resíduos de pneus de borracha) e carvões ativados comerciais, concluíram que o maior volume de mesoporos foi responsável por uma maior capacidade de adsorção do CA de pneu em comparação com o CA comercial para o Azul Ácido 113, embora o carvão ativado comercial tivesse um volume de microporos e uma área de superfície maiores. Além disso, para adsorvato volumoso como Azul Ácido 113, o volume de mesoporos do carvão ativado desempenha um papel importante nos fenômenos de adsorção. A adsorção de corante depende tanto das propriedades de superfície, bem como das propriedades físicas do adsorvente, mas também depende da molécula que é analisada nos processos de adsorção. Com isso o CA de pneu é uma alternativa eficiente, de baixo custo e de rápida aquisição para a remoção de corantes a partir de águas residuais contaminadas.

### 2.5.2 Área superficial

O carvão ativado possui altíssima área superficial variando de 800 a 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, e em alguns casos atingindo até 4000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> dependendo das condições de produção. De maneira geral, quanto maior a área superficial, maior a capacidade de adsorção. O aumento na área superficial influencia outras propriedades relacionadas à capacidade de adsorção. A alta área superficial dos carvões ativados é o resultado do processo de produção, especialmente do processo de ativação, no qual o carvão, com pequena superfície interna, é oxidado em altas temperaturas (BANSAL; GOYAL, 2005).

Ainda segundo os autores, o método BET foi desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller e descreve a área superficial de materiais porosos, especialmente os carvões ativados. Nesse método ocorre a adsorção do gás nitrogênio em diversas pressões e na temperatura de 77 K, sendo a área superficial medida usando o volume de nitrogênio que é necessário para recobrir a superfície adsorvente em monocamada.

### 2.5.3 Química da superfície

A química da superfície é uma das mais importantes características do carvão ativado em processos de adsorção, uma vez que existe uma ligação ou interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato durante esse processo. Sendo assim, tanto a estrutura química do adsorvente, principalmente da superfície, assim como as características químicas das moléculas dos adsorvatos são essenciais durante a adsorção. Os principais grupos funcionais da superfície dos carvões ativados são as carboxilas, lactonas, lactóis e fenóis, de caráter ácido, e as pironas, cetonas e cromenos, de caráter básico (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

A capacidade de adsorção em carvões ativados é determinada pelas características físicas e também pela estrutura dos poros, mas é fortemente influenciada pela estrutura química da superfície. Isto é explicado pela maneira como os anéis aromáticos são ordenados de forma aleatória. Assim, este fato causa uma variação no arranjo das nuvens de elétrons nos átomos de carbono resultando na criação de elétrons desemparelhados e valências livres, tornando a superfície muito reativa, influenciando as propriedades de adsorção dos carvões ativados (BANSAL; GOYAL, 2005).

A superfície química dos carvões ativados controla positivamente ou negativamente a adsorção das moléculas. Essa superfície química pode ser modificada seletivamente visando à adsorção de uma molécula específica, sendo assim, é extremamente vantajoso quando as superfícies podem ser modificadas para adsorver seletivamente uma molécula em detrimento a outra. A superfície pode ser modificada para se ter um caráter mais ácido ou mais básico. A superfície básica, por exemplo, pode ser obtida por uma série de tratamentos usando a amônia (Shafeeyan et al. 2010).

Nesse sentido, Mangum et al. (2001) realizaram o tratamento com a amônia procurando identificar a superfície química, o tamanho dos poros e as propriedades de adsorção dos carvões ativados submetidos ao tratamento. Os autores concluíram que os grupos básicos podem ser introduzidos na superfície dos carvões ativados pela reação com amônia em altas temperaturas. A adsorção de contaminantes ácidos foi favorecida pelo tratamento com amônia quando comparados a carvões ativados não tratados, sendo que os grupos contendo nitrogênio presente na superfície do CA foram responsáveis pela adsorção. Este trabalho evidencia que é possível a modificação superficial específica de carvões ativados, e que a capacidade de adsorção de determinado adsorvato está

relacionada tanto com suas características como também à química da superfície do adsorvente.

Zhou et al. (2015) estudaram o papel da superfície química na adsorção de diversos corantes em soluções aquosas. Para isso, os autores modificaram carvões ativados com diferentes tratamentos químicos e físicos, sem modificações notáveis em sua porosidade. Os autores observaram que diferentes superfícies químicas influenciam diferentemente a adsorção dos corantes.

A estrutura do carvão ativado é essencialmente apolar. Portanto, como resultados disso os carvões ativados tendem a ser organofílicos. No entanto, a polaridade pode ser aumentada com modificações superficiais, principalmente com a oxidação e formação de grupos funcionais (RUTHVEN, 1984).

#### **2.5.4 Isoterma e cinética da adsorção**

Uma das principais características de um bom adsorvente é a quantidade de adsorvato que ele consegue adsorver. A isoterma da adsorção descreve a quantidade de uma substância adsorvida em uma quantidade de adsorvente em função da concentração dessa substância, sob certas condições.

Em estudos de adsorção a informação experimental de maior importância é a isoterma da adsorção. Pela isoterma é possível avaliar a capacidade de adsorção de um sólido poroso e assim compará-lo com outros materiais porosos. Além disso, os dados experimentais são melhores representados na forma de isoterma de adsorção, já que, o estudo de processos de adsorção em temperatura constante é mais conveniente (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

A isoterma de adsorção é muito usada para representar o estado de equilíbrio de um sistema de adsorção, fornecendo informações a respeito do adsorvato, do adsorvente e do processo de adsorção. Além disso, ajuda na

determinação na área superficial do adsorvente, o volume de poros, sua distribuição e o calor da adsorção. Existem muitas equações que descrevem a isoterma de adsorção, sendo as mais importantes as isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, BET e a de Dubinin (BANSAL; GOYAL, 2005).

A cinética de adsorção é muito usada em estudos de adsorção, uma vez que controla a eficiência do processo. A cinética descreve a velocidade em que as moléculas (adsorvato) são adsorvidas pelo sólido (adsorvente). A cinética da adsorção depende dos mesmos fatores que afetam a adsorção (RUTHVEN, 1984). Ainda, segundo o autor existem diferentes modelos que podem ser ajustados para a determinação da cinética da adsorção. Os modelos mais utilizados são os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

## **2.6 Modificação superficial de carvões ativados**

Diferentes métodos de modificação superficial dão à amostra diferentes propriedades, principalmente na química de sua superfície, evidenciando a importância dos estudos sobre a modificação da superfície dos carvões ativados e sua capacidade de adsorção.

Biniak et al. (1997) fizeram uma caracterização de carvões ativados com grupos oxigenados e nitrogenados em sua superfície, modificando o carvão comercial D43/1 (Carbo-Tech, Essen, Germany). Para causar a modificação dos carvões ativados, os autores utilizaram tratamento em alta temperatura (727 °C) em vácuo, a oxidação com ácido nítrico concentrado, tratamento com amônia e carbonos oxidados a altas temperaturas. Os carvões obtidos após as modificações apresentaram diferente natureza química e semelhante estrutura porosa. A oxidação com o ácido levou a um grande número de estruturas de superfície ácidas e o tratamento com amônia levou a um caráter mais básico. A

espectroscopia mostrou que os grupos carbonilos e álcoois são os mais abundantes grupos funcionais na superfície dos carvões. Além disso, apareceram alguns grupos funcionais nitrogenados.

Bohli e Ouederni (2015) modificaram a superfície de carvões ativados provenientes de caroço de azeitona em fase gasosa utilizando ozônio ( $O_3$ ) e em fase líquida utilizando ácido nítrico. O CA sem tratamento possuía alta área superficial ( $1194 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) com uma predominância de microporos. Com os tratamentos, o CA apresentou uma redução na área superficial e no volume de poros, no entanto houve um aumento nos grupos funcionais da superfície promovendo um aumento na hidroflicidade da superfície. Esses carvões apresentaram um excelente resultado na adsorção de íons de metais pesados como Co(II), Cu(II), e Ni(II) em soluções aquosas.

Figueiredo et al. (1999) estudando a modificação da superfície química de carvões ativados, encontraram que a oxidação em fase gasosa aumenta a concentração de grupos funcionais hidroxílico e carbonílico, enquanto a oxidação em fase aquosa aumenta especialmente a concentração de ácidos carboxílicos.

O carvão ativado é usado na adsorção de diversas substâncias que viabilizam muitas utilizações, como é o caso do siloxano no uso do biogás como fonte de energia. Gong et al. (2015) estudaram uma forma de modificação superficial do carvão ativado com o objetivo de melhorar a adsorção do siloxano, focando principalmente na estrutura textural e na química da superfície. O carvão ativado foi tratado com amônia aquosa, ácido clorídrico e calor. Como resultados, o CA modificado apresentou maior capacidade de adsorção que os carvões não tratados; alterou a distribuição e o tamanho dos poros, obtendo maior quantidade de mesoporos estreitos na superfície do CA, o que é importante para a adsorção do siloxano. A titulação de Boehm revelou a

presença de grupos fenólicos e alcalinos que são favoráveis pela adsorção de siloxano, enquanto que os grupos carboxílicos são indesejáveis para esse tipo de adsorção.

A oxidação de carvões ativados é uma prática comum que tem como objetivo introduzir diferentes funções oxigenadas na superfície do CA. Moreno-Castilla, López-Ramón e Carrasco-Marín (2000) oxidaram a superfície de carvões ativados com  $H_2O_2$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$  e  $HNO_3$  para promover mudanças químicas na superfície. Foram feitas análises dos materiais tratados. Os resultados deste trabalho mostraram que o tratamento com  $(NH_4)_2S_2O_8$  fixou a menor quantidade de oxigênio e grupos ácidos na superfície. No entanto, os grupos ácidos deste tratamento tiveram maior força de acidez. Esse fato pode ser explicado porque o tratamento favoreceu a fixação dos grupos carboxílicos perto de outros grupos, tais como carbonílico e hidroxílico, o que fez aumentar a sua acidez. Chen, Wu e Chong (2003) promoveram a modificação superficial de carvões ativados granulares usando o ácido cítrico para aumentar a adsorção de cobre. Neste trabalho, a área superficial foi reduzida em 34 %, entretanto a capacidade de adsorção de cobre foi aumentada em 140 % quando comparados aos carvões não tratados. A estrutura de superfície ficou mais homogênea, evidenciando que a modificação superficial pode ser utilizada de maneira a melhorar a capacidade de adsorção de um composto específico.

Moreno-Castilla et al. (1998) estudaram o efeito de modificações superficiais no carvão ativado devido a tratamentos com ácido oxidante ( $HNO_3$ ) e não oxidantes ( $HCl$ ,  $HF$ ), procurando reduzir o teor de cinzas e identificar as mudanças causadas na superfície do material de acordo com os grupos químicos formados com o oxigênio. Nos tratamentos com  $HCl$  foram obtidos carvões ativados que continham alguns átomos de cloro na estrutura, enquanto o tratamento com  $HF$  não fixou átomos de flúor, tendo por isso o tratamento com

HCl uma ligeira modificação na microporosidade. No entanto, o tratamento com HF aumentou a quantidade de grupos de superfície formados por CO. O tratamento com HNO<sub>3</sub> afetou a porosidade e fixou uma grande quantidade de grupos químicos superficiais com oxigênio.

Modificações do carvão ativado utilizando tratamentos térmicos combinados com a aminação (tratamento químico) produzem materiais com superfícies de caráter alcalino, uma vez que submetidos a aminação grupos aminos (-NH<sub>2</sub>) são inseridos na sua superfície, sendo estes requisitados para a adsorção de hidrocarbonetos orgânicos, conseguindo valores de adsorção aceitáveis (CHINGOMBE; SAHA; WAKEMAN, 2005).

Zhang et al. (2016) desenvolveram um método de modificação superficial de carvões ativados utilizando radiação de micro-ondas com diferentes intensidades, em atmosfera de N<sub>2</sub>. Este tratamento proporcionou pequeno aumento na superfície de microporos e no volume dos poros, além de diminuir a quantidade de grupos ácidos e aumentar os grupos básicos da superfície.

Pevida et al. (2008), com o objetivo de aumentar a seletividade e capacidade de carvões ativados comerciais em adsorver CO<sub>2</sub>, promoveram a modificação superficial introduzindo grupos nitrogenados de caráter básico nesses carvões, usando, para isso, gás amônia com temperaturas variando entre 200 e 800 °C. Em temperaturas acima de 600 °C foi incorporado nitrogênio principalmente nos anéis aromáticos, enquanto que em baixas temperaturas o nitrogênio foi introduzido em grupos funcionais mais instáveis como funções amidas. Nas propriedades de textura, o tratamento com amônia não ocasionou mudanças significativas. Ainda, segundo os autores, a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> não está relacionada com a quantidade de nitrogênio nas amostras e sim



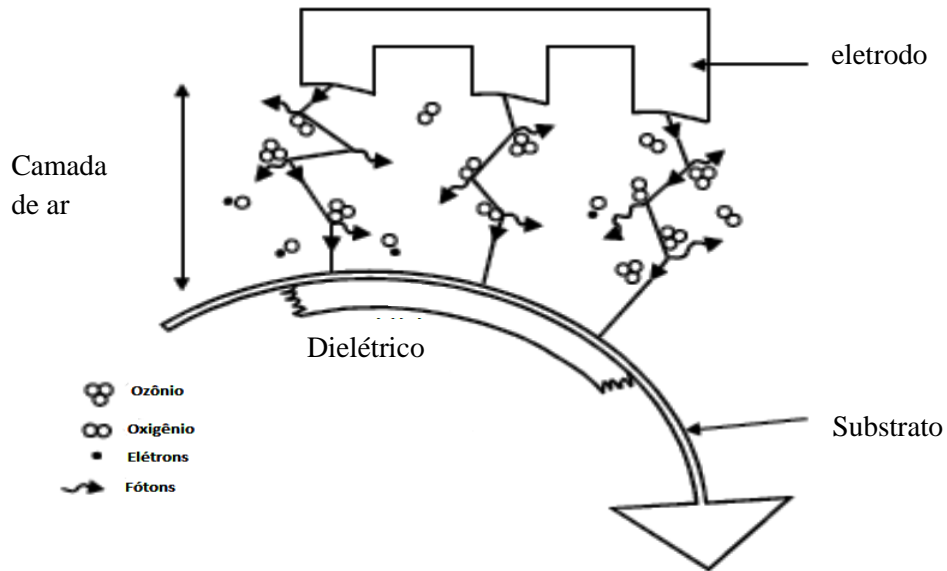
com os grupos funcionais com nitrogênio e como estes estão arranjados, uma vez que são responsáveis pela afinidade com o CO<sub>2</sub> no processo de adsorção.

Gong et al. (2016) realizaram modificação superficial de carvões ativados em pó por dois métodos de oxidação. O primeiro método foi a oxidação por via úmida com persulfato de amônia e o segundo método foi um tratamento térmico depois da acidificação com ácido clorídrico. O carvão tratado com o segundo método apresentou maior área superficial e melhor adsorção do bisfenol.

## **2.7 Tratamento corona**

Segundo Sadeghnejad et al. (2014) o tratamento corona é um tratamento que usa descarga de alta frequência e alta voltagem a ser aplicado na superfície do material a ser tratado. Durante esse tratamento, ocorre oxidação da superfície (FIGURA 3), causando modificações nas propriedades do material devido às reações químicas, principalmente por ligações covalentes entre os átomos de oxigênio e carbono. A oxidação é causada pela ionização dos gases que estão presentes entre o eletrodo e a superfície do material. Este tratamento proporciona ao material tratado aumento na energia superficial melhorando a capacidade adsortiva do material.

Figura 3- Esquema de aplicação e da oxidação da superfície do tratamento corona sobre algum material.



Fonte: Bronze (2007)

Carvalho (2015) estudou o efeito de pré-tratamentos entre eles o tratamento corona em bagaço de cana-de-açúcar com o objetivo de favorecer a hidrólise ácida do material. O tratamento Corona foi realizado com variação no tempo de exposição da biomassa à descarga elétrica do aparelho. As fibras foram submetidas a uma descarga elétrica produzida pelo equipamento corona, com uma altura de 3,5 cm, quantidade de 6,0 gramas de cada amostra e o tempo de 2, 6 e 10 minutos. Observou-se que o tratamento corona causou modificações nas paredes das fibras e na sua cristalinidade, sendo que as alterações ocorridas foram diretamente proporcionais ao tempo de exposição à descarga elétrica. Houve um aumento da cristalinidade do material, ou seja, diminuição da quantidade de material amorfo.

O tratamento corona foi utilizado em fibras de juta com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas das fibras. O uso da descarga de alta voltagem e alta frequência nas fibras promoveu o aumento do caráter polar de seus componentes e mudanças na energia superficial, principalmente devido ao aumento da quantidade dos grupos carboxílicos e hidroxílicos na superfície. Além disso, o aumento do tempo de exposição ao tratamento corona levou a uma notória diminuição na tenacidade da fibra e o módulo de elasticidade foi aproximadamente constante durante todos os tratamentos. Com o aquecimento da fibra pela exposição à alta voltagem pode ocorrer degradação da fibra e redução do grau de polimerização, tenacidade e modificações físicas e estruturais na superfície das fibras (GASSAN; GUTOWSKI, 2000).

O efeito do tratamento corona em tecidos de poliéster foi estudado por Brzeziński et al. (2009). De acordo com os autores, houve mudanças significativas nas estruturas físicas e químicas da superfície, que resultaram em mudanças consideráveis nas propriedades tecnológicas e de desempenho dos tecidos. As principais mudanças foram nas propriedades adesivas, na energia superficial, molhabilidade, razão entre oxigênio e carbono e de grupos polares na camada superficial.

### **2.7.1 Modificação superficial utilizando métodos semelhantes ao tratamento corona**

A influência de descargas elétricas na porosidade e nas propriedades da superfície foram estudadas em carvões ativados granulados por Zhang et al. (2012) em fase líquida. Os métodos usados no trabalho para avaliação dos carvões ativados foram: metodologia  $S_{BET}$  (Brunauer-Emmett-Teller) para avaliação da área superficial, a metodologia HK (Horváth-Kawazoe) para determinação de microporos, a distribuição dos tamanhos dos poros pela dessorção por BJH (Barrett-Joyner-Halenda) para determinação dos mesoporos e

a caracterização dos grupos funcionais pela titulação de Boehm. Segundo os autores, as propriedades texturais dos carvões foram pouco influenciadas, entretanto a química de superfície foi altamente modificada. Eles concluíram ainda que tanto os grupos funcionais ácidos como básicos poderiam ser aumentados baseados na influência da descarga, sendo que os maiores aumentos foram nos grupos funcionais ácidos ocasionados pela oxidação da superfície.

Qu et al. (2013) estudaram o efeito da descarga de plasma com barreira dielétrica na modificação superficial de carvões ativados granulares, avaliando seu uso na adsorção de pentaclorofenol. Neste trabalho os autores utilizaram plasma de  $N_2$  e  $O_2$  e compararam as propriedades superficiais dos materiais usando microscopia eletrônica de varredura, difração de raio-X, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a metodologia  $S_{BET}$  para determinação da área superficial. Os carvões ativados tratados com o plasma obtiveram uma superfície mais lisa, indicando que a modificação por meio de plasma afeta a estrutura da superfície externa em microescala. A difração de raios-x comprovou que a cristalinidade (superfície externa) não foi significativamente afetada pelo efeito da descarga. A capacidade de adsorção do pentaclorofenol no carvão ativado tratado com plasma de  $O_2$  foi maior que no carvão sem tratamento, que por sua vez foi maior que no carvão tratado com  $N_2$ , evidenciando que a adição de grupamentos funcionais oxigenados contribui na adsorção.

Qu et al. (2013) utilizaram um processo de remoção de poluentes da água usando a descarga de plasma corona juntamente com carvões ativados (sistema degradação por plasma com a adsorção de carvão ativado). Este método se mostrou eficiente para a remoção de íons de cádmio e fenol comparado ao carvão sem tratamento, demonstrando que o uso deste tipo de tecnologia melhora a capacidade de adsorção para determinados compostos.

Tang et al. (2007) trabalharam com a modificação superficial de carvão ativado utilizando o tratamento com plasma de oxigênio a baixa pressão. Neste trabalho os autores observaram o surgimento de microporos na superfície do carvão ativado provocado pelo bombardeamento de plasma e aumento de 10% na área superficial e no volume de microporos.

No trabalho de Kostov et al. (2013) foi usado o tratamento corona para melhorar as propriedades de molhabilidade no polipropileno. Houve mudanças na hidrofiliabilidade da superfície, que foi caracterizada pela mensuração do ângulo de contato. As mudanças na superfície foram ocasionadas pela oxidação da superfície, afetando a molhabilidade e a rugosidade, através da oxigenação da superfície e mudanças superficiais causadas pelo tratamento.

Zhang et al. (2015) fizeram um estudo em que carvões ativados foram tratados com plasma não-termal em atmosfera de ar com o objetivo de aumentar a adsorção de mercúrio. Os carvões ativados tratados tiveram maior eficiência na remoção de mercúrio que os carvões não tratados, sendo que o aumento do tempo de exposição aumentou também a quantidade de material removido.

Já para Ji, Qu e Li (2013) usando carvões ativados granulados tratados por descarga de plasma na adsorção de pentaclorofenol observaram que a cinética de adsorção do carvão tratado foi pior que o não tratado. Além disso, os resultados da cinética de adsorção indicaram que os modelos de pseu-primeira ordem e pseu-segunda ordem poderiam ser utilizados para prever as cinéticas dos carvões.

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 Carvão ativado**

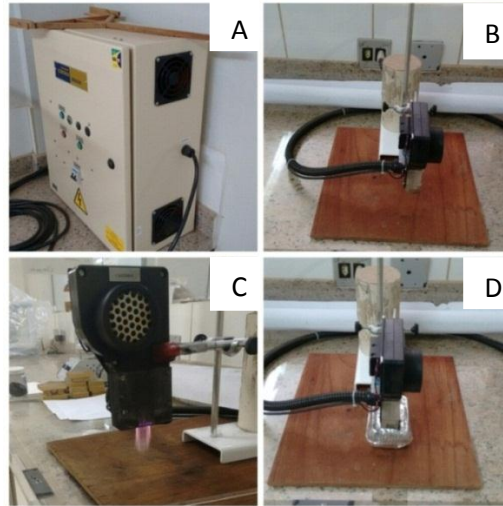
O material utilizado nesse estudo foi o carvão ativado comercial produzido pela empresa AlphaCarbo. O tipo do carvão foi o AlphaCarbo LA e pertencia ao lote 3680 da empresa. O carvão ativado foi utilizado na forma de pó.

Os procedimentos foram realizados no Laboratório de Biomateriais do Departamento de Ciências Florestais, na Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) no Departamento de Química e no Laboratório de microscopia eletrônica do Departamento de fitopatologia da Universidade Federal de Lavras.

#### **3.2 Tratamento Corona**

Os carvões ativados foram submetidos a uma descarga elétrica produzida pelo equipamento Corona para Superfícies, Plasma Tech – Corona Brasil, Modelo PT-1 potência 0,5 kW, 220 volts e frequência de 60 Hz (FIGURA 4).

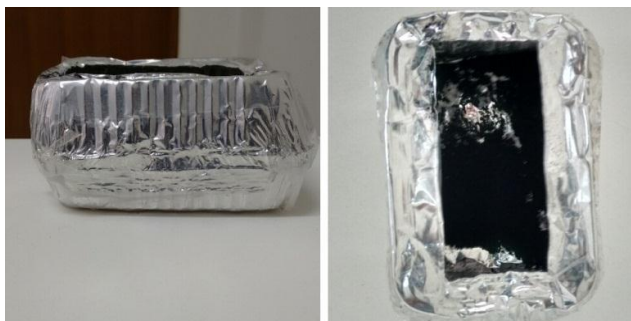
Figura 4- Equipamento corona: (A) Caixa de comando, (B) Cabeçote, (C) Cabeçote ligado, (D) Layout do tratamento superficial.



Fonte: Do autor (2015)

O tratamento Corona foi utilizado para promover a oxidação da superfície dos materiais. As amostras foram colocadas em uma caixa de alumínio (FIGURA 5), confeccionada no intuito de promover tratamento uniforme e evitar perdas durante o processo.

Figura 5- Caixas de alumínio preparadas para suporte do carvão ativado durante os tratamentos.



Fonte: Do autor (2015)

Foram realizadas quatro exposições ao corona, variando o tempo de exposição das amostras ao equipamento, sendo T1 o tempo zero. Para isso, foram pesados aproximadamente 2,0 g do carvão ativado para cada tratamento. Os tempos de exposição foram de 2, 5, 8 e 10 minutos de acordo com a Tabela 1. A altura do cabeçote foi fixada em 4,5 cm. Foi estabelecida a altura de 4,5 cm uma vez que, alturas menores apresentaram grandes perdas e alturas maiores ficavam distante do CA. A metodologia da exposição ao tratamento corona foi baseada no trabalho de Carvalho (2015). Após tratadas as amostras foram armazenadas em recipiente fechado.

Tabela 1- Representação dos parâmetros experimentais.

Tratamentos	Tempo de exposição (min)
T1	0
T2	2
T3	5
T4	8
T5	10



### 3.3 Caracterização dos Carvões Ativados

#### 3.3.1 Grupos superficiais

A titulação de Boehm foi realizada com o objetivo de identificar os principais grupos oxigenados da superfície dos carvões ativados. Esta titulação foi realizada de acordo com a metodologia de Boehm (BOEHM, 1994). Este método tem como princípio o fato de que, diferentes grupos funcionais da superfície possuem grau de acidez diferente, devido a sua formação química e estes podem ser neutralizados por substâncias de diferentes forças (basicidade).

A titulação foi realizada em um titulador potenciométrico Metrohm, modelo Titrando 888 (FIGURA 6), usando o software Tiamo.

Figura 6- Titulador potenciométrico Metrohm (A) e sistema de retirada dos gases (B).



Fonte: Do autor (2015)

Durante a titulação foram utilizados como reagentes o NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub>. Estes reagentes possuem diferentes ações na neutralização dos grupos funcionais. Assim, o hidróxido de sódio neutraliza, principalmente, o fenol, ácido carboxílico e grupos lactônicos, o carbonato de sódio neutraliza anéis de lactona e lactol e o bicarbonato de sódio neutraliza o ácido carboxílico.

As diferenças na reatividade em relação aos reagentes foram usadas para quantificar os grupos funcionais. Para determinar o ponto final da titulação foi utilizado um pHmetro acoplado ao titulador potenciométrico

Para quantificar os grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados foram pesados 0,25 g de material seco e adicionados 10 mL de NaOH (0,05 mol L<sup>-1</sup>). Estes foram agitados por 24 h em um agitador orbital Certomat MO II na velocidade de 200 rpm. O mesmo processo foi repetido utilizando como reagentes o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub> (0,05 mol L<sup>-1</sup>). Após o período de agitação, a solução foi filtrada em papel filtro (80 g m<sup>-2</sup> de gramatura, 205 µm de espessura, 14 µm de poros). Foi retirada uma alíquota de 5 mL da solução filtrada. Nas alíquotas contendo NaOH e NaHCO<sub>3</sub>, foram adicionados 10 mL de ácido clorídrico padronizado (0,05 mol L<sup>-1</sup>) e nas amostras contendo Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, foram adicionados 15 mL do ácido. Após a adição desses reagentes, as amostras foram colocadas em suporte de madeira e deixadas por 2 horas sob fluxo de N<sub>2</sub> para que fossem removidos os gases que podem interferir no pH das amostras. Após esse período, foi feita a titulação em um titulador automático, com soluções padronizadas de NaOH e HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>. A partir dos dados das titulações o número de sítios de caráter ácido foi calculado de acordo com os pontos de viragem, os volumes, as concentrações e a massa do adsorvente.

### **3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho**

Os espectros foram colhidos na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR), buscando identificar grupos funcionais na superfície do material. Foi realizado no equipamento IRAffinity da Shimadzu, com a faixa espectral de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 scans.

As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr. Para isso, foram pesados aproximadamente 1,0 mg de cada amostra de carvão ativado e 199 mg de KBr. A referência foi uma pastilha constituída somente de KBr.

### **3.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)**

Para obtenção das curvas de perda de massa, foram pesados 4 mg de amostra que passou pela peneira de 200 mesh e ficou retida na peneira de 270 mesh, que em seguida foram aquecidas até 1000 °C, com a taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>.

### **3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As amostras de carvão ativado com e sem tratamento foram submetidas a análise de microscopia da superfície para avaliar as mudanças ocorridas na estrutura do material. As análises foram realizadas em aparelho Evo40 LEO XVP com tensão de 25kV. As amostras foram fixadas em stubs de alumínio revestidos por uma película de papel alumínio, utilizando para isso uma fita dupla face de carbono, e por fim cobertas por uma fina camada de ouro.

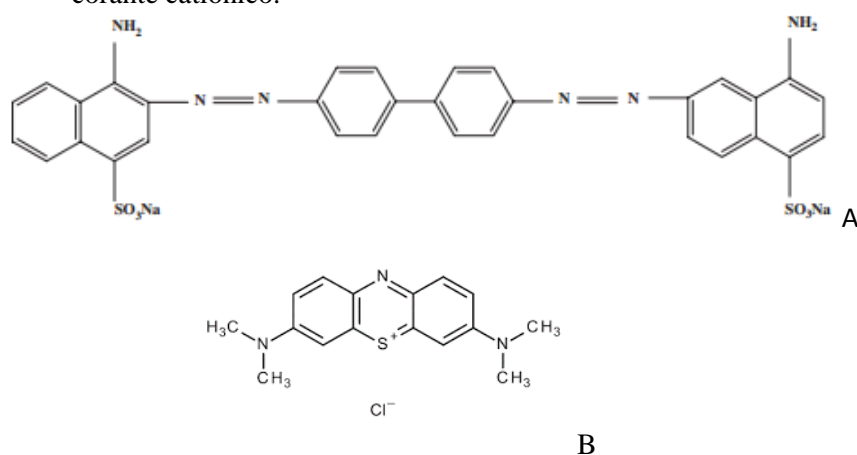
### **3.3.5 Isoterma de adsorção**

A isoterma de adsorção é o meio mais comum de avaliar a capacidade de adsorção de um sólido. A avaliação da capacidade de adsorção dos carvões ativados foi realizada utilizando-se dois tipos de corantes (FIGURA 7): um com carga negativa (aniônico) que foi o Vermelho do Congo e outro com carga positiva (catiônico) que foi o Azul de Metileno.

Para obter as isotermas de adsorção foram pesados 10 mg dos carvões ativados (tratados e sem tratamento) e 10 ml de solução de diferentes concentrações (25, 50, 100, 200, 400, 800, 1000 mg L<sup>-1</sup>) do Azul de Metileno e (10, 25, 50, 75, 100, 200, e 400 mg L<sup>-1</sup>) do Vermelho do Congo. Estes foram mantidos sob agitação de 200 rpm, durante 24 horas em agitador mecânico

orbital Certomat MO II, na temperatura ambiente ( $\pm 23$  °C). O material foi centrifugado e a determinação da concentração de equilíbrio foi realizada por leituras no UV-visível, no espectrofotômetro Biospectro (modelo SP-22 UV) nos comprimentos de ondas de 665 nm para o Azul de Metileno e 500 nm para o Vermelho do Congo.

Figura 7- Corantes utilizados nos testes de adsorção dos carvões ativados. A) Vermelho do Congo – corante aniônico. B) Azul de Metileno – corante catiônico.



Fonte: Lachheb et al. (2002)

Inicialmente foi preparada uma solução estoque de concentração 1000 mg L<sup>-1</sup>, que foi diluída de acordo com as concentrações a serem preparadas. O preparo das soluções e a determinação das concentrações para obtenção da isoterma de adsorção foi realizada em temperatura ambiente e pH 3,7 - 4,2 para o Azul de Metileno e temperatura ambiente e pH 6,5-7 para o Vermelho do Congo.

Foram preparadas curvas de calibração com as soluções de concentrações conhecidas dos corantes.

A quantidade de corante adsorvida, por unidade de massa do carvão ativado ( $\text{mg g}^{-1}$ ), foi calculada de acordo com a seguinte equação 1:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) * V}{m} \quad (1)$$

Em que:

$C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = concentração inicial;

$C_{eq}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = concentração no equilíbrio;

$V$  (L) = volume de adsorvato;

$m$  (g) = massa do material adsorvente.

### 3.3.6 Cinética de adsorção

O estudo da cinética permite determinar qual o tempo necessário para atingir o equilíbrio da reação de adsorção. Esses estudos são importantes para determinar a eficácia da adsorção.

Os adsorvatos foram os mesmos usados na isoterma de adsorção. Foram pesados 5 mg dos carvões ativados de cada tratamento juntamente com 5 mL dos adsorvatos, na concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  para o AM e na concentração de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  para o VC. Em intervalos de tempos (5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 720 e 1440 minutos), alíquotas foram retiradas, centrifugadas e suas concentrações foram determinadas, utilizando os comprimentos de ondas citados na isoterma de adsorção. As leituras da absorbância foram realizadas no espectrofotômetro Biospectro (modelo SP-22 UV).

### 3.3.7 Cálculo da área superficial estimada

Pode-se estimar a área superficial de materiais sólidos utilizando a molécula modelo de Azul de Metileno, de acordo com algumas características, tais como o seu diâmetro. A molécula de Azul de Metileno tem características importantes que contribuem para que essas moléculas possam ser utilizadas como estimadores da área superficial de carvões ativados (NUNES; GUERREIRO, 2011). O Azul de Metileno (FIGURA 7A) é muito utilizado em processos de adsorção e é um método muito utilizado para a quantificação da área superficial.

Utilizando a área superficial da molécula de Azul de Metileno é possível estimar a área superficial usando a equação 2 a seguir.

$$S_{AM} = 1000 * S^{\circ}_{AM} * q_m \quad (2)$$

Em que:

$S_{AM}$  ( $m^2 g^{-1}$ )= área de carvão ativado acessível ao Azul de Metileno;

$S^{\circ}_{AM}$  = área superficial da molécula de Azul de Metileno ( $1,93 m^2 mg^{-1}$ );

$q_m$  (mg/g) = Capacidade máxima de adsorção do Azul de Metileno dos carvões.



## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Análise da superfície e dos grupos funcionais**

O estudo da química de superfície dos carvões ativados é muito importante uma vez que, para certas aplicações, é necessário que haja uma reação e/ou interação entre o adsorvente e o adsorvato. A química da superfície está relacionada à presença de grupos funcionais na superfície dos carvões ativados e suas características.

O efeito da heterogeneidade da superfície química controla os mecanismos de adsorção em carvão ativado. Diferentes carvões com diferentes quantidades de grupos funcionais apresentam diferenças na capacidade de adsorção para um dado adsorvato de acordo com as condições do processo de adsorção. Os principais mecanismos que controlam a química da superfície são as interações repulsivas e dispersivas, ligações de hidrogênio e as propriedades dos grupos funcionais pelos quais os grupos de oxigênio superficiais influenciam a capacidade de adsorção (FRANZ; ARAFAT; PINTO, 2000).

De acordo com a Tabela 2, pode-se observar que embora seja pouco variável, existe uma tendência no aumento da acidez com o aumento do tempo de exposição ao tratamento Corona. Assim, pode-se inferir que houve a oxidação da superfície, através da inserção de átomos de oxigênio e formação de grupos funcionais por meio de ligações químicas, o que modificou a superfície química dos carvões. De acordo com Stepczyńska (2015), as reações químicas ocorridas pela exposição ao tratamento corona promovem a formação de ligações covalentes entre os átomos da superfície do carvão e os átomos incorporados pelo tratamento, principalmente os átomos de oxigênio. A modificação e oxigenação da superfície através de descargas elétricas já são



usuais para diversos materiais como polímeros, filmes, borrachas, adesivos, tintas, folhas metalizadas, entre outros, melhorando as propriedades físicas, químicas e tecnologias desses materiais.

Tabela 2- Acidez em mmol de H<sup>+</sup> por grama de carvão ativado em função dos tratamentos.

Tratamento	Acidez total (mmol de H <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> )
T1 (0 min)	1,0207
T2 (2 min)	0,9934
T3 (5 min)	1,0336
T4 (8 min)	1,0369
T5 (10 min)	1,0483

A oxidação da superfície é explicada pela ionização dos gases atmosféricos e conseqüentes mudanças em suas propriedades através de reações químicas. A oxidação da superfície em diversos materiais já foram estudadas por Brzeziński et al. (2009); Zhang et al. (2012); Kostov et al. (2013), que usaram o tratamento Corona para promover a oxidação de alguns materiais, entre eles o carvão ativado e que conseguiram como resultados, aumento da quantidade de grupos polares na superfície, aumento da acidez e mudanças na hidrofiliçidade.

Outras alterações na estrutura dos grupos funcionais que não sejam por oxidação também são usadas e dependem das características dos processos de adsorção. A adição de outros átomos é possível de acordo com o tipo de tratamento que é feito, ou mesmo a atmosfera em que o tratamento é realizado. Che, Zhou e Wang (2013), usando atmosfera de N<sub>2</sub> verificaram que átomos de nitrogênio foram inseridos na superfície dos carvões tratados com o plasma e que a distribuição dos grupos funcionais foi significativamente alterada, como consequência da modificação, corroborando para o fato que diferentes

modificações contribuem significativamente para as mudanças nas características dos grupos funcionais.

Observa-se, na Tabela 3, a quantidade dos diferentes grupos funcionais em função dos tratamentos realizados. De modo geral, o grupo funcional mais presente nos tratamentos é o ácido carboxílico, em comparações com os outros grupos funcionais. Assim como a acidez, existe uma tendência de aumento da quantidade de grupos formados por ácido carboxílico, com o aumento do tempo de exposição ao tratamento Corona. Isso explica a tendência de aumento na acidez, uma vez que esses grupos são ácidos mais fortes, sendo os principais constituintes da acidez dos carvões ativados. A formação de grupos carboxílicos com o aumento do tempo de exposição se dá pela oxidação da superfície, com formação de ligações covalentes entre o carbono do CA e o oxigênio atmosférico.

Para os grupos lactona e fenol existe uma tendência de diminuição com o aumento do tempo de exposição, com exceção do tratamento quatro (T4). Estes grupos são considerados ácidos fracos e, portanto, interferem menos no teor de acidez dos carvões ativados. As tendências de aumento e diminuição desses grupos funcionais podem ser explicadas pelas reações que acontecem durante o tratamento, modificando a quantidade de grupos através de reações químicas de oxidação.

Tabela 3- Quantidade de grupos funcionais em função dos tratamentos.

Tratamento	Grupos (mmol g <sup>-1</sup> )		
	Ácido carboxílico	Lactona	Fenol
T1 (0 min)	0,8344	0,1510	0,0352
T2 (2 min)	0,8647	0,1241	0,0045
T3 (5 min)	0,9034	0,1227	0,0075
T4 (8 min)	0,8669	0,1484	0,0216
T5 (10 min)	0,9142	0,1163	0,0179

Tang et al. (2007) usando radiação com plasma de oxigênio relataram a existência e formação de grupos funcionais C-O, C=O e COO<sup>-</sup>, os quais foram formados na superfície de carvões ativados tratados com o plasma de oxigênio em baixa pressão. Kostov et al. (2013) também relatam a introdução de grupos C-O, C=O e COO<sup>-</sup> na superfície de acordo com aumento da exposição ao tratamento corona, na superfície do polipropileno.

A presença de grupos polares oxidados foi reportada por Sellin e Campos (2003) em filmes de polipropileno com o uso do tratamento corona. Os principais grupos encontrados foram C=O, C-O e COH.

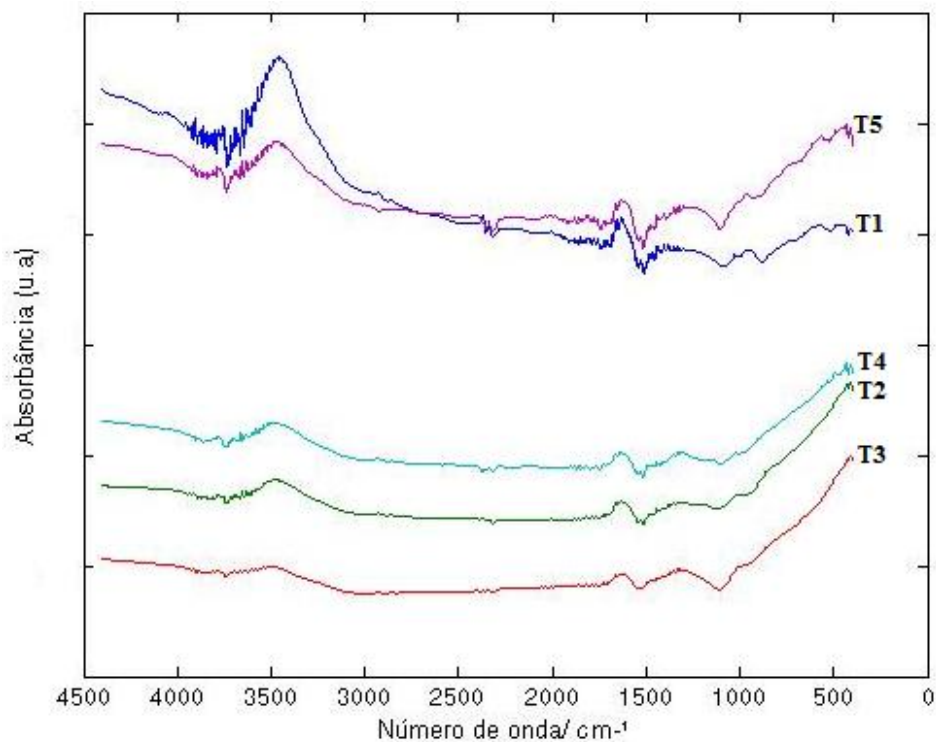
Corroborando com os resultados encontrados neste trabalho Zhang et al. (2012), estudando o efeito da influência de descargas elétricas no carvão ativado concluiu que o tratamento promove o aumento dos grupos ácidos da superfície, quando comparados aos carvões sem tratamento, e em alguns casos até o aumento dos grupos básicos, sendo este mais raros. De acordo com os autores, com o aumento da exposição ao tratamento é reduzida a densidade de elétrons das camadas de grafite dos carvões diminuindo, assim, as propriedades redutoras dos carvões. Já Vignesh, Vijayalakshmi e Karthikeyan (2016) relataram que o tratamento de plasma aumentou a quantidade de grupos funcionais oxigenados na superfície, principalmente os grupos carboxílicos. Zhang et al. (2015) estudando a modificação superficial com plasma não-termal na adsorção de mercúrio relataram o aumento de grupos carbonilos (C=O) e grupos éster (C(O)-O-C), que desempenharam importante papel na adsorção de mercúrio. O grupo que mais afetou a adsorção foi o grupo éster. Ainda segundo os autores, o estudo da química da superfície e dos respectivos grupos funcionais é crucial para o entendimento e para melhorias na capacidade de adsorção de diversas substâncias. No estudo, aumentar os sítios ativos dos carvões ativados foi mais

eficiente que o aumento da área superficial para melhorar a eficiência da remoção de mercúrio.

#### 4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros dos carvões tratados e do carvão ativado não tratado estão apresentados na Figura 8.

Figura 8- Espectro FTIR dos carvões ativados T1 (não tratado), T2, T3, T4 e T5 (tratados).



De acordo com os espectros, existem basicamente duas bandas principais que caracterizam os carvões de acordo com energia vibracional das moléculas. A banda de 3500 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento do O-H,

principalmente no grupo funcional ácido carboxílico. A banda que vai de 1600 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento do C=O em ácidos carboxílicos ou de lactonas em grupos fenólicos (ZIELKE et al., 1996).

Não se pode afirmar, observando o espectro de FTIR, que houve mudanças nas bandas em 3500  $\text{cm}^{-1}$  e 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$  já que essas bandas são muito influenciadas pela presença de água. Além disso, estamos falando sobre mudanças ocorridas somente na superfície dos materiais, sendo difícil observar as espécies formadas. Entretanto, uma pequena alteração na banda em aproximadamente 1300  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente a OH de álcool secundário e ácido carboxílico, é observada.

Segundo Che, Zhou e Wang (2013) que utilizaram descarga dielétrica de plasma sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , a análise FTIR dos carvões tratados mostrou bandas diferentes em relação ao espectro dos carvões não tratados, sugerindo que houve a adição de novos átomos na estrutura dos carvões com o tratamento. Qu et al. (2013) em trabalho similar mostrou que as principais bandas eram correspondentes às ligações O-H, C-H e C=C em 3500, 2900 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Zhang et al. (2016) utilizando tratamento de plasma não-termal observaram que houve diferença entre os tratamentos (tempo de exposição) e o carvão ativado sem tratamento. As bandas foram observadas nas regiões de 1080  $\text{cm}^{-1}$ , 1440  $\text{cm}^{-1}$ , 1580  $\text{cm}^{-1}$  e 1710  $\text{cm}^{-1}$  as quais corresponderam aos estiramentos das ligações C=O e C-O sendo atribuídos à oxidação provocada pelo tratamento.

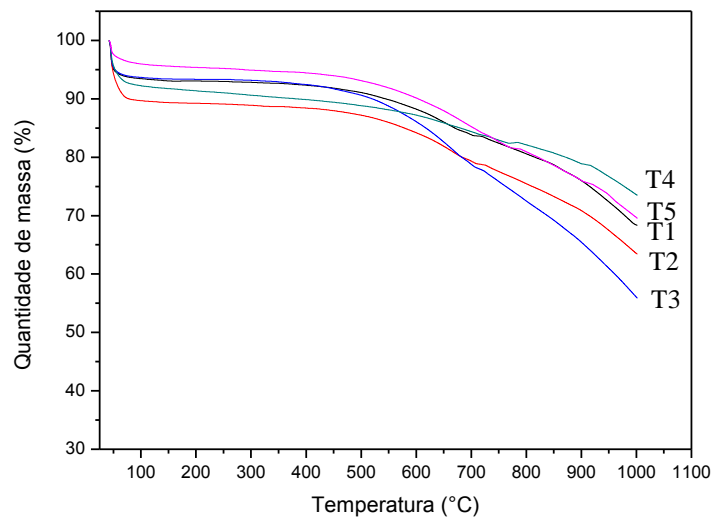
Vignesh, Vijayalakshmi e Karthikeyan (2016), trabalhando com nanocompostos de carvão de bambu modificados com plasma juntamente com átomos de prata observaram bandas de FTIR em 1400-1800  $\text{cm}^{-1}$ , referente às vibrações de C=O. Ainda segundo os autores, foram observadas bandas referentes a grupos funcionais polares contendo oxigênio. Nesse caso os radicais

livres de oxigênio, formados durante o processo, reagem com a superfície do material quando as amostras são colocadas sob a ação do plasma.

### 4.3 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica está representada na Figura 9. De acordo com a figura é possível observar os perfis de degradação dos carvões tratados e do padrão. A análise permite avaliar a estabilidade térmica do carvão ativado submetido a altas temperaturas, que influencia na qualidade do produto, já que os carvões podem ser usados em processos que exigem temperaturas elevadas.

Figura 9 - Curvas termogravimétricas do carvão não tratado (T1) e para os respectivos tratamentos, em atmosfera de N<sub>2</sub>.



É possível observar que os diferentes tratamentos possuem certas diferenças nos perfis de decomposição térmica. Houve também variação das massas residuais dos diferentes tratamentos, sendo os tratamentos T2, T5 e T1

com padrões de maior semelhança. Os tratamentos T4 e T3 se destacaram com maiores diferenças entre as massas residuais finais. As diferenças nos perfis de degradação podem estar associadas à presença de diferentes grupos funcionais na superfície do material. Durante o processo térmico, dependendo do grupo funcional presente, ocorre a formação de diferentes produtos que podem induzir a maior ou menor perda de massa.

A primeira perda de massa ocorreu por volta de 80 °C, e está relacionada à perda de água. Também houve maior perda de massa a partir da temperatura de 550 °C.

Tabela 4- Massas residuais em porcentagem dos respectivos tratamentos

Tratamentos	Massa residual (%)
T1 (0 min)	68,3
T2 (2 min)	63,2
T3 (5 min)	55,4
T4 (8 min)	73,2
T5 (10 min)	68,9

A perda de massa nessa temperatura pode estar relacionada com as quantidades de grupos funcionais na superfície, uma vez que é a única fonte de variação entre os carvões ativados. A perda de massa das estruturas em temperaturas acima de 500 °C, principalmente aquelas que possuem átomos de C e O em sua estrutura, pode estar relacionada com a decomposição dos grupos funcionais, principalmente lactonas, quinonas, hidroquinonas e fenóis presentes na superfície dos carvões ativados (PURI, 1970).

Para Ji, Qu e Li (2013) a análise termogravimétrica de carvões ativados granulados tratados por descarga de plasma mostrou que não houve diferenças significativas na perda de peso final de acordo com o aumento da temperatura nos carvões tratados e também para os não tratados sendo as curvas do DTG similares. No entanto, a taxa de perda de massa do carvão tratado foi mais rápida que o carvão não tratado.

#### **4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Analisando as Figuras 10 e 11 observa-se que houve mudanças nas estruturas dos materiais com o aumento do tempo de exposição ao tratamento corona. De acordo com a Figura 10, acredita-se que houve quebras das estruturas porosas com o aumento do tempo de exposição, tornando-a mais irregular e heterogênea. A Figura 11 mostra a estrutura interna dos poros, suas regularidades e tamanho. De acordo com essa figura observa-se que houve destruição dos poros com o aumento do tempo de exposição. A destruição dos poros se deu tanto na superfície como na estrutura interna. Observando o T1 (Figura 11 A) nota-se que as estruturas porosas parecem estar bem arranjadas, sendo uma estrutura de grande dimensão que está com os poros regulares e intactos. Já o T5 (Figura 11 E) observa-se que houve grande destruição das estruturas porosas.

A destruição das estruturas porosas dos carvões ativados pode estar relacionada com a temperatura que é gerada durante o tratamento e talvez com a movimentação dos materiais dentro da caixa de alumínio, já que o impacto da descarga é alto. A movimentação do material é devido à baixa granulometria e por ser material leve, fazendo com que a descarga elétrica promova a agitação do pó, sendo necessário o uso da caixa de alumínio para que não houvesse perdas durante o tratamento. De acordo com Yavuz e Saka (2013), altos tempos



de exposição ao tratamento corona podem destruir a estrutura dos grupos funcionais e porosidade.

Figura 10- Micrografias eletrônicas (100x) do carvão sem tratamento T1(A) e dos tratamentos T2(B), T3(C), T4(D) e T5(E).

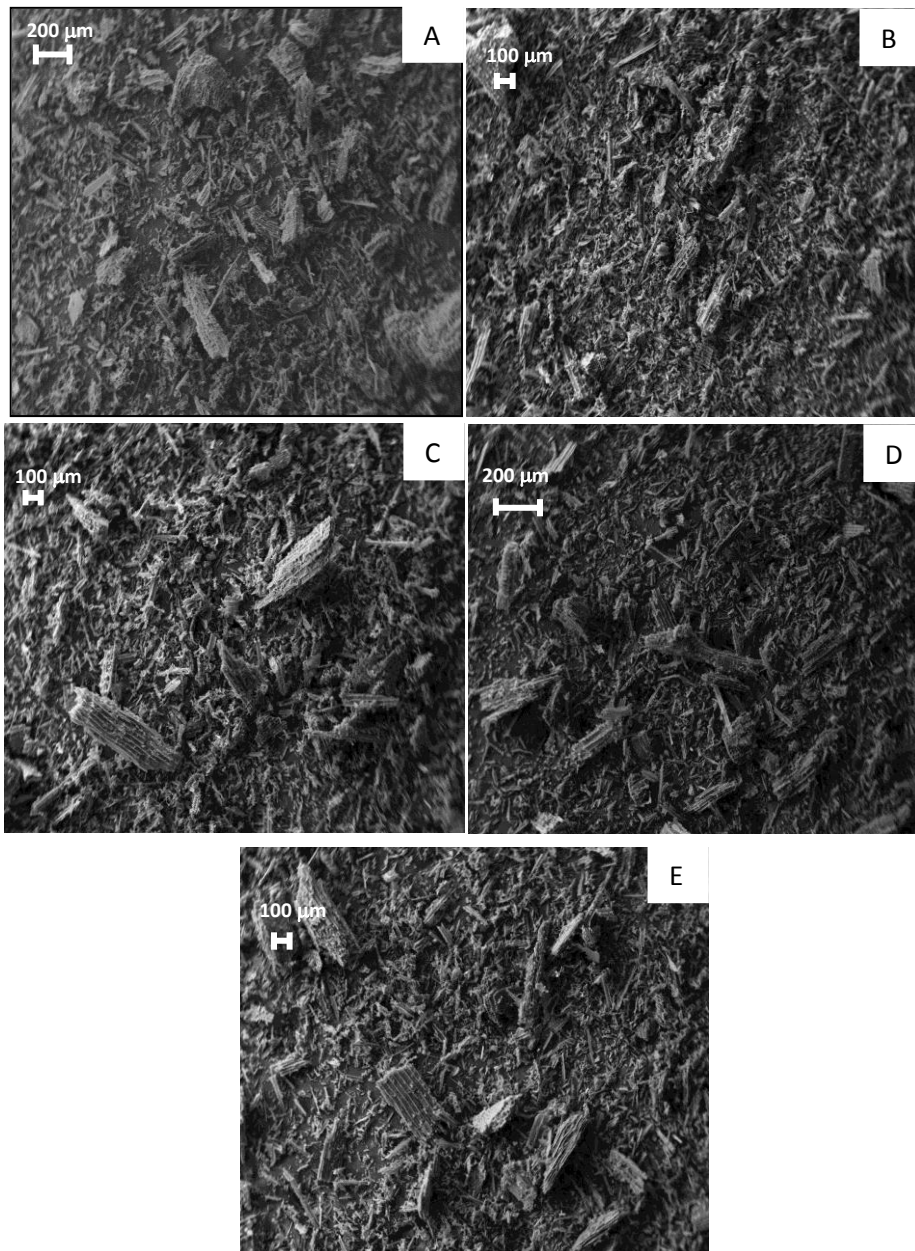
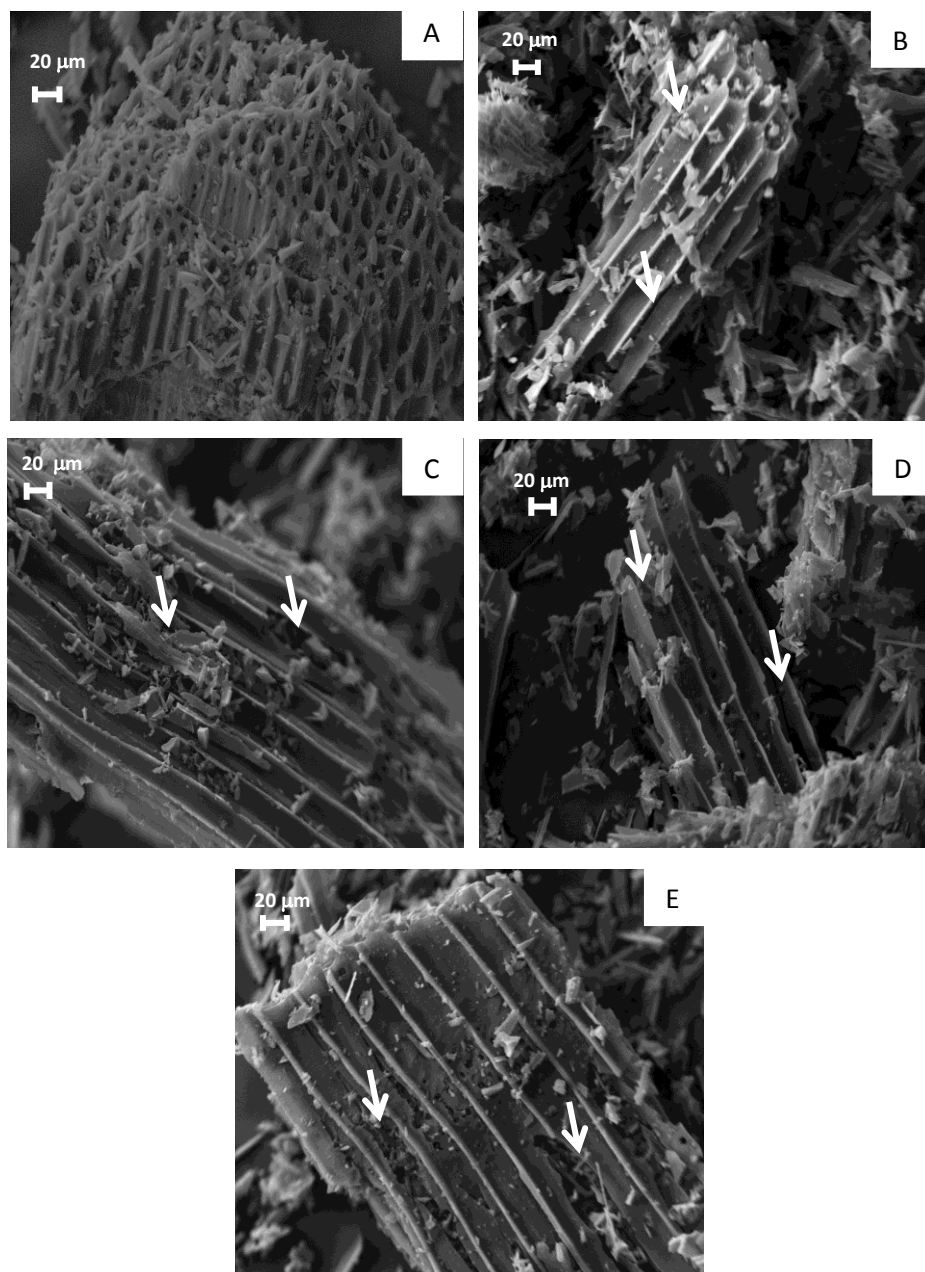


Figura 11- Micrografias eletrônicas (759x) do carvão sem tratamento T1(A) e dos tratamentos T2(B), T3(C), T4(D) e T5(E).



A análise da superfície de carvões ativados utilizando processos similares ao tratamento corona é divergente no que tange as modificações superficiais. Assim, as modificações da estrutura são dependentes da metodologia de tratamento que é utilizada.

Che, Zhou e Wang (2013) analisando a superfície de carvões tratados observaram que a superfície não foi muito destruída pelo efeito do plasma, mas se tornou mais áspera. No entanto, os autores citam que o tratamento pode afetar a superfície externa em microescala. Neste sentido, Ji, Qu e Li (2013) também trabalhando com o mesmo tratamento em carvões ativados verificaram que a superfície se tornou irregular e heterogênea. Já Vignesh, Vijayalakshmi e Karthikeyan (2016) verificaram com a análise MEV que o tratamento com plasma não causou nenhum dano estrutural e também manteve as dimensões e massa dos materiais comparados com os carvões não tratados.

Os usos de alguns aparatos durante o tratamento de carvões ativados podem impedir a degradação da superfície. Qu et al. (2013) usando tratamento de plasma de  $N_2$  e  $O_2$  em um reator usando barreira de quartzo, observaram que o tratamento de plasma tornou a superfície mais suave, e que, algumas partículas que estavam contidas no carvão sem tratamento foram eliminadas.

Então, é evidente que, as condições em que o tratamento é realizado têm enormes influências sobre a estrutura dos materiais. As condições específicas de aplicação do tratamento determinam as propriedades e morfologia das superfícies dos carvões ativados. Os principais parâmetros são o uso de barreiras, reatores, condições de pressões determinadas e atmosferas específicas.

#### **4.5 Isoterma de adsorção**

As isotermas de adsorção foram feitas com o objetivo de verificar certos parâmetros e estudar o processo de adsorção dos corantes no CA. A isoterma estuda a adsorção dos adsorvatos em temperatura constante até que o equilíbrio de adsorção seja atingido.

As isotermas relacionam a capacidade do adsorvente em adsorver determinada substancia, sendo representado pela quantidade de adsorvato que é adsorvido por unidade de massa do adsorvente ( $Q_{eq}$ ) e a concentração do adsorvato quando é atingindo o equilíbrio da adsorção ( $C_{eq}$ ).

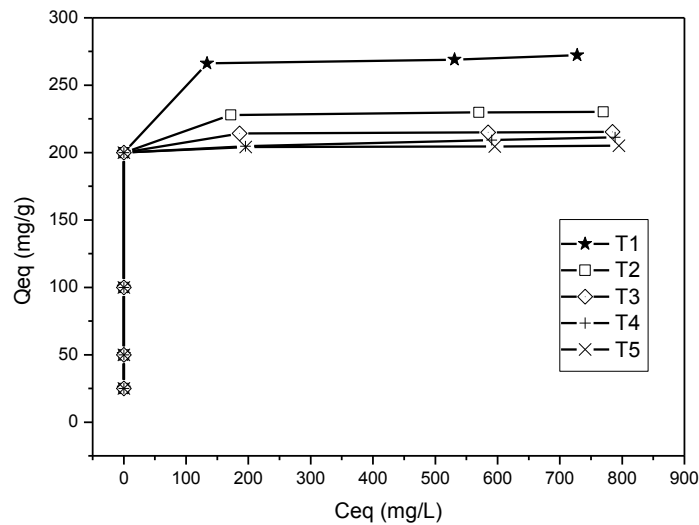
As Figuras 12 e 13 apresentam as isotermas de adsorção dos corantes Azul de Metileno (AM) e Vermelho do Congo (VC), respectivamente. Elas mostram que houve uma diminuição da quantidade de corante adsorvida com o aumento do tempo de exposição dos CAs ao tratamento corona. Assim, o tratamento não melhorou as propriedades de adsorção dos carvões ativados.

A redução da adsorção dos carvões ativados pode estar relacionada às características do adsorvato, a relação adsorvato/adsorvente e mudanças na porosidade e textura da superfície do adsorvente causadas pela descarga elétrica, como evidenciado na análise de microscopia eletrônica de varredura.

##### **4.5.1 Isoterma Azul de Metileno**

As isotermas de adsorção para o corante Azul de Metileno (catiônico) dos carvões ativados são apresentadas na Figura 12. De acordo com a figura é possível verificar que exista um decréscimo na capacidade de adsorção do carvão ativado com o aumento do tempo de exposição ao tratamento corona. Este decréscimo é de aproximadamente 25% comparando o carvão não tratado com o carvão que ficou com maior tempo de exposição ao corona e atingiu o menor valor de  $Q_{eq}$ .

Figura 12- Isotermas de adsorção do Azul de Metileno nos diferentes tratamentos (10 mg de CA; 10 mL de solução; pH= 3,7 - 4,2; 200 rpm; concentrações 25-1000 ppm; temperatura ambiente= 22,5 °C).



Sendo assim, o carvão que apresentou maior capacidade de adsorção foi o carvão não tratado (T1), com o  $Q_{eq}$  de  $272,2 \text{ mg g}^{-1}$ . Após 24 horas todos os tratamentos atingiram o equilíbrio de adsorção. Os valores de  $Q_{eq}$  para os tratamentos T2, T3, T4 e T5 foram respectivamente de 230,2; 215,3; 211,4 e  $205,1 \text{ mg g}^{-1}$ .

Os tratamentos superficiais de carvões ativados e de outras substâncias que utilizam processos parecidos de modificação superficial com o tratamento corona utilizam na maioria das vezes condições especiais, tais como: atmosfera específica, condições de pressão diferenciadas, reatores e processos acoplados. Essas características conferem aos carvões mudanças em suas propriedades ou

mesmo proteção. Nota-se que a diminuição da capacidade de adsorção pode estar relacionada com diversos fatos, tais como: a relação entre adsorvato e adsorventes, a mudanças estruturais causadas pelo corona, as mudanças superfícies e as características do próprio corante.

Ainda é possível inferir que características da superfície como a acidez e a basicidade influenciam na capacidade de adsorção. Existem alguns estudos que demonstram que a adsorção de Azul de Metileno é potencializada em materiais que tem superfície mais básica (WANG et al., 2005). Sendo assim, superfícies que possuem grande quantidade de grupos ácidos, geralmente, não são ideais para a adsorção de Azul de Metileno, corroborando com os resultados encontrados, onde foi observado aumento da acidez com o tratamento, elevando a diminuição da adsorção do Azul de Metileno.

O comportamento da isoterma de adsorção em função de tratamentos superficiais parecidos com o tratamento corona é diferente dependendo dos fatores que influenciam a adsorção e do material adsorvente. Neste sentido, Qu et al. (2013) estudando o efeito da descarga de plasma (tratamento similar ao corona) de  $N_2$  e  $O_2$  na adsorção de pentaclorofenol, observaram que a descarga em atmosfera de  $O_2$  obteve melhor adsorção comparado ao carvão não tratado e que a descarga em atmosfera de  $N_2$  obteve desempenho inferior tanto ao tratamento com  $O_2$  quanto ao carvão não tratado. Os autores relataram que esse fato foi devido à redução da área superficial e da química da superfície.

Já Che, Zhou e Wang (2013) usando descarga dielétrica de plasma sob atmosfera de  $N_2$ , encontraram que, depois do tratamento com o plasma, a isoterma de adsorção para o  $SO_2$  indicou que o carvão tratado teve melhor capacidade de adsorção que o carvão original devido aos grupos funcionais nitrogenados introduzidos e também aos novos grupos funcionais formados, que são benéficos para a adsorção de  $SO_2$ . Adsorção foi melhorada porque houve

uma modificação com adição dos átomos de nitrogênio, tornando a superfície mais básica com grupos funcionais piridina, que tem um importante papel na quimiosorção de  $\text{SO}_2$ .

No entanto, Hao, Zhang e Lei (2009) encontraram que o tratamento com plasma teve impacto negativo na adsorção de paraclorofenol. Os autores relatam que houve degradação dos grupos funcionais, principalmente grupos ácidos pelo calor e o surgimento de novos grupos básicos que atrapalharam o processo de adsorção. O mesmo foi observado por Ji, Qu e Li (2013) na adsorção de carvões tratados por plasma, em que, o carvão tratado obteve menor capacidade de adsorção comparada ao carvão não tratado para a adsorção de pentaclorofenol.

O comportamento da capacidade de adsorção em relação ao tempo de exposição foi estudado em outros materiais. Yavuz e Saka (2013) fizeram modificação superficial de caulino, que é um adsorvente mineral, com plasma frio para melhorar a adsorção de Azul de Metileno. O efeito do tratamento com plasma na capacidade de adsorção não seguiu uma tendência, levando em consideração o tempo de tratamento. A capacidade de adsorção diminuiu (5-10 minutos) e passou a aumentar depois de 10 minutos de tratamento e depois caindo novamente, em escala menor de 15 a 30 minutos. A maior eficiência de adsorção foi alcançada no tempo de 15 minutos. A capacidade de adsorção aumentou de 12.65 para 22.18 mg/g, considerando o pior e melhor impacto da modificação superficial na capacidade de adsorção.

#### **4.5.2 Isoterma Vermelho do Congo**

As isotermas de adsorção para o corante Vermelho do Congo (aniônico) dos carvões ativados são apresentadas na figura 13. De acordo com o gráfico verifica-se que assim como na isoterma de adsorção do Azul de Metileno houve decréscimo na capacidade de adsorção em função do tempo de exposição ao

tratamento corona. Esperava-se que a adsorção aumentasse já que houve aumento da acidez. No entanto, a diminuição pode estar relacionada com a diminuição da área superficial. Entretanto, o decréscimo não foi tão regular quanto o observado para a isoterma do Azul de Metileno, principalmente nos tratamentos T2 e T3. O decréscimo é de aproximadamente 14 % comparando o carvão não tratado com o carvão que ficou o maior tempo de exposição ao corona e atingiu o menor valor de  $Q_{eq}$ .

Então, o carvão que apresentou maior capacidade de adsorção foi o carvão não submetido ao tratamento corona (T1), com o  $Q_{eq}$  de 256,2 mg/g. Após 24 horas todos os tratamentos atingiram a estabilização da adsorção. Os valores de  $Q_{eq}$  para os tratamentos T2, T3, T4 e T5 foram respectivamente de 256,1; 236,4; 223,6 e 220,3 mg/g. A elevada capacidade de adsorção desses carvões se deve ao fato destes serem carvões ativados comerciais.

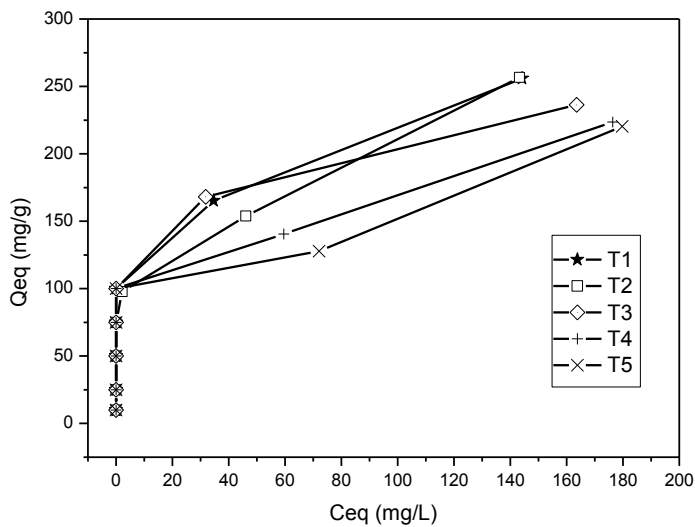
De acordo com os resultados, é possível inferir que a isoterma de adsorção do Vermelho do Congo foi menos impactada que a do Azul de Metileno. Isto pode estar relacionado com a reação entre o adsorvente e o adsorvato, principalmente na influência de algumas variáveis como o pH e temperatura. Segundo Yavuz e Saka (2013) o pH tem um importante aspecto nos processos de adsorção e influencia grandemente a capacidade de adsorção.

No entanto, as cargas podem ter sido as responsáveis pela diferença de adsorção entre os dois tipos de corantes. A molécula de Azul de Metileno por ter uma carga positiva é atraída por superfícies mais básicas e repelida por superfícies mais ácidas. Já a molécula de Vermelho do Congo por ter uma carga negativa, é mais atraída por superfícies mais ácidas e repelida por superfícies mais básicas.



Dawood e Sem (2012) usaram cones de pinheiro como material adsorvente para a remoção de Vermelho do Congo. Os autores fizeram tratamento ácido e compararam com o material virgem. O tratamento foi constituído no uso de ácido clorídrico. Os resultados indicaram que o tratamento melhorou a adsorção do corante em questão.

Figura 13- Isotermas de adsorção do Azul de Metileno nos diferentes tratamentos (10 mg de CA; 10 mL de solução; pH= 6,5-7; agitação mecânica de 200 rpm; concentrações 10-400 ppm; temperatura ambiente= 20 °C).



#### 4.6 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção difere-se da isoterma de adsorção uma vez que, a cinética de adsorção demonstra a eficiência da adsorção, ou seja, a velocidade com que ocorre o processo de adsorção. Além disso, os processos cinéticos

fornecem informações sobre o processo e também informações para a aplicação e uso dos carvões ativados.

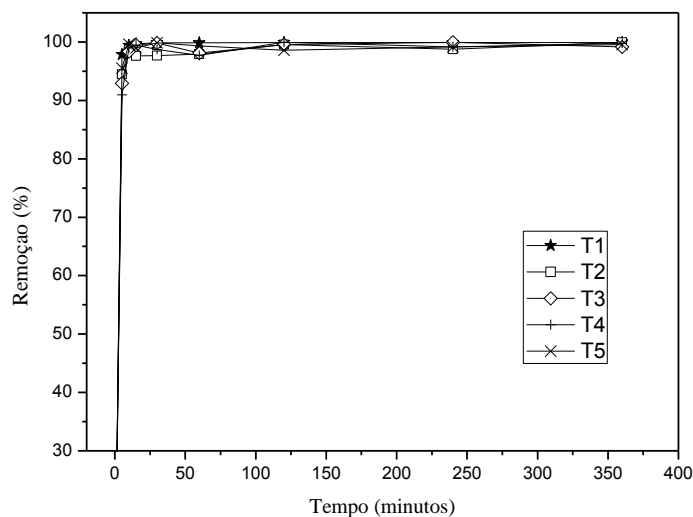
Assim como na adsorção, para o estudo da cinética de adsorção foram utilizados os mesmos corantes. As Figuras 14 e 15 mostram que não houve grandes diferenças na velocidade da adsorção. Além disso, as diferenças ocorridas parecem não estar correlacionadas com o tempo de exposição dos carvões ao tratamento corona. Ainda, é possível notar que a cinética de adsorção do Vermelho do Congo apresentou menos diferenças entre os tratamentos quando comparados com a cinética do Azul de Metileno. Todos os carvões apresentam grande velocidade inicial de adsorção dos corantes. Após um pequeno intervalo de tempo foi possível observar que o equilíbrio da reação já tinha sido alcançado para os dois corantes.

#### **4.6.1 Cinética de adsorção Azul de Metileno**

A cinética de adsorção para o Azul de Metileno é mostrada na Figura 14. De acordo com a figura, nota-se que não houve diferenças significativas nos comportamentos cinéticos para os vários tratamentos. Não foi possível relacionar o comportamento da cinética com aumento do tempo de exposição ao tratamento corona (tratamentos) e todos os carvões adsorveram aproximadamente 100 % do corante em poucos minutos.

A velocidade inicial de adsorção do Azul de Metileno para todos os tratamentos foi muito rápida, atingindo o equilíbrio de adsorção após 16-18 minutos, indicando um rápido preenchimento dos sítios para todos os carvões.

Figura 14- Cinética de adsorção do Azul de Metileno, concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  (5 mg de CA e 5 mL de solução).



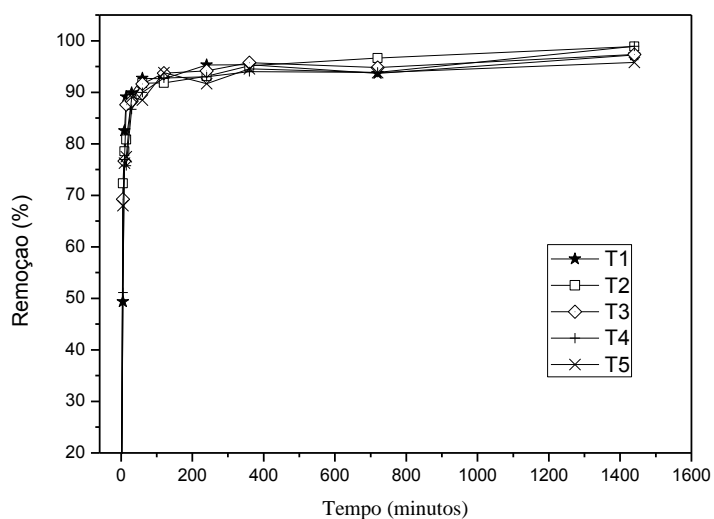
#### 4.6.2 Cinética de adsorção Vermelho do Congo

A cinética de adsorção para o Vermelho do Congo é mostrada na Figura 15. De acordo com a figura, nota-se que não houve diferenças significativas entre os comportamentos cinéticos para os vários tratamentos. Não houve um padrão de comportamento com o aumento do tempo de exposição ao tratamento corona.

A velocidade de adsorção do VC pelos diferentes carvões foi menor que para o Azul de Metileno. O equilíbrio de adsorção foi atingido após aproximadamente 4 horas, com mais de 95% de remoção do corante. As diferenças entre as velocidades de adsorção podem estar relacionadas com as diferentes propriedades das moléculas, principalmente o seu tamanho e as

cargas. A molécula de Vermelho do Congo (696,68 g/mol) tem massa molecular maior que a molécula de Azul de Metileno (356 g/mol), além disso, apresentam cargas opostas que interferem na velocidade de adsorção até que seja atingido o equilíbrio. Chowdhury, Sarkar e Bandyopadhyay (2009) observaram diferenças entre os padrões de velocidade de adsorção, sendo o Azul de Metileno obteve maior rapidez de adsorção, quando comparado ao Vermelho do Congo.

Figura 15- Cinética de adsorção do Vermelho do Congo, concentração de 25 mg L<sup>-1</sup> (5 mg de CA e 5 mL de solução)



#### 4.7 Área superficial estimada

A área superficial foi estimada utilizando a adsorção da molécula de Azul de Metileno. Este método é rápido e de simples realização que trazem informações importantes sobre a estrutura do material adsorvente. De acordo com a tabela 4 é possível inferir que o aumento da exposição ao tratamento

corona diminuiu a área superficial dos carvões ativados, que foi dependente da capacidade de adsorção do Azul de Metileno. A temperatura alcançada e a agitação obtida com a descarga elétrica pode ter ocasionado a destruição de estruturas porosas, contribuindo negativamente para a área superficial.

Tabela 4- Valores estimados de área superficial em função dos tratamentos.

Tratamento	Área superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
T1	525,34
T2	444,29
T3	415,53
T4	408,00
T5	395,84

A modificação superficial utilizando o tratamento de plasma pode causar a redução da área superficial e o volume total dos poros. A redução é condicionada devido à exposição dos carvões ao tratamento atuar na superfície adicionando novos grupos funcionais que podem ser alocados na entrada dos poros e fazendo com que haja redução da área superficial e o do volume total de poros. A redução pode também estar condicionada aos fatores inerentes à modificação superficial, tais como temperatura, pressão, exposição, entre outros (CHE; ZHOU; WANG, 2013).

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, avaliou-se o efeito do tratamento corona na modificação superficial de carvões ativados comerciais e seu respectivo impacto nos processos de adsorção.

O tratamento corona promoveu a modificação superficial dos carvões ativados de acordo com o tempo de exposição à descarga elétrica. Essa modificação ocorreu devido às reações de oxidação da superfície, principalmente formação de ligações covalentes entre os átomos de oxigênio e carbono. As reações ocorrem por meio da ionização de gases que estão presentes entre o eletrodo e a superfície do material.

De um modo geral os carvões tratados apresentaram maior acidez que o carvão ativado não tratado, sendo que o aumento da acidez foi diretamente proporcional ao tempo de exposição ao tratamento. Houve também uma tendência de aumento na quantidade de grupos carboxílicos com o tratamento.

Os valores de área superficial estimada pela adsorção da molécula Azul de Metileno indicam uma diminuição da área com o aumento do tempo de exposição ao tratamento. Isto se deve, principalmente, porque houve quebras das estruturas porosas, tornando a superfície mais irregular e heterogênea, graças ao efeito das altas temperaturas e a agitação, promovidas pela descarga elétrica.

A modificação da superfície utilizando o tratamento corona não foi capaz de melhorar a capacidade de adsorção de Azul de Metileno e Vermelho do Congo, não sendo possível, aqui, inferir sobre outros adsorvatos. Observou-se que, quanto maior o tempo de exposição ao tratamento, menor a quantidade de corante adsorvida. Essa diminuição na capacidade de adsorção pode estar correlacionada também com a diminuição da área superficial.

Os dados de cinética mostraram que a adsorção de AM pelos carvões tratados e não tratados foram semelhantes. O mesmo ocorreu para as adsorções com VC. Entretanto observou-se que a adsorção de AM foi mais rápida que a de VC. Possivelmente devido à diferença de tamanho e carga das moléculas.

Nesse caso a química da superfície não teve influência significativa nos processos de adsorção, sendo este realizado por outros fatores, tais como a estrutura da superfície, a porosidade e a área superficial. Embora durante o processo ocorra certa oxidação da superfície, essa não foi suficiente para alterar, significativamente, a capacidade de adsorção dos corantes.

## REFERÊNCIAS

AHMADPOUR, A.; DO, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. **Carbon**, Elmsford, v. 34, n. 4, p. 471–479, Oct. 1996.

ANZAI, T. et al. Removal of Humic Acid in Water by Rice Hull Magnetic Activated Carbon and Magnetic Separation. **IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY**, Piscataway, v. 26, n. 4, p. 8–11, June 2016.

BANSAL R. C.; GOYAL, M.; **Activated carbon adsorption**. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2005. 497 p.

BINIÁK, S. et al. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. **Carbon**, Elmsford, v. 35, n. 12, p. 1799–1810, Apr. 1997.

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

BOHLI, T.; OUEDERNI, A. Improvement of oxygen-containing functional groups on olive stones activated carbon by ozone and nitric acid for heavy metals removal from aqueous phase. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, n. L, Mar. 2015.

BRONZE, B.; **Tratamento superficial por efeito corona**. 2007. 44 p. Monografia. Centro Universitário Nossa Senhora do Patrocínio – CEUNSP, Salto, 2007.

BRZEZIŃSKI, S. et al. Effect of the corona discharge treatment of polyester fabrics on their adhesive properties. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, Lodz, v. 75, n. 4, p. 98–102, July/Aug. 2009.

CCI. **Activated carbon manufacture, structure and properties**. Havre de Grace: Box 995, 2006. 11 p.

CARVALHO, J. A.; **Efeito do pré-tratamento do bagaço de cana na hidrólise ácida para obtenção de glicose**. 2015. 61 p. Dissertação (Mestrado em agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.



CHE, Y.; ZHOU, J.; WANG, Z. Plasma Modification of Activated Carbon Fibers for Adsorption of SO<sub>2</sub>. **Plasma Science and Technology**, Bristol, v. 15, n. 10, p. 1047, Oct. 2013.

CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K. H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**, Elmsford, v. 41, n. 10, p. 1979–1986, May 2003.

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R. J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. **Carbon**, Elmsford, v. 43, n. 15, p. 3132–3143, Aug. 2005.

CHOWDHURY, A. K.; SARKAR, A. D.; BANDYOPADHYAY, A. Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of Methylene Blue and Congo Red in aqueous phases. **Clean - Soil, Air, Water**, Hoboken, v. 37, n. 7, p. 581–591, June 2009.

DAWOOD, S.; SEN, T. K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. **Water Research**, Oxford, v. 46, n. 6, p. 1933–1946, Jan. 2012.

DI BERNARDO, L. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. Rio de Janeiro: ABES, 2003. 498 p.

EPA. **A citizen's guide to activated carbon treatment**. United States environmental protection agency: Washington:EPA, 2012. 2 p.

FERNANDES, J. S. **Catalisadores de paládio suportado em carvão ativado para produção de biocombustíveis**. 2011. 102 p. Dissertação (Mestrado em química)- Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

FIGUEIREDO, J. et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, Elmsford, v. 37, n. 9, p. 1379–1389, Dec. 1999.

FOUST, S. A et al. **Princípios das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: LTC, 1982. 684 p.

FRANZ, M.; ARAFAT, H. A; PINTO, N. G. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. **Carbon**, Elmsford, v. 38, n. 13, p. 1807–1819, Dec. 2000.

GAMBY, J. et al. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 101, n. 1, p. 109–116, Jan. 2001.

GASSAN, J.; GUTOWSKI, V. S. Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 60, n. 15, p. 2857–2863, Aug. 2000.

GERT STRAND. **Activated carbon for purification of alcohol**: and some useful distillation tips. Malmoe: Box 50221, 2001. 28p.

GONG, H. et al. Surface modification of activated carbon for siloxane adsorption. **Renewable Energy**, Oxford, v. 83, p. 144–150, Apr. 2015.

GONG, Z. et al. Self-flocculated powdered activated carbon with different oxidation methods and their influence on adsorption behavior. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 304, p. 222–232, Oct. 2016.

GUILARDUCI, V. V. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1226–1232, jun. 2006.

GUPTA, V. K. et al. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, n. 1, p. 891–901, Nov. 2011.

HAO, X. L.; ZHANG, X. W.; LEI, L. C. Degradation characteristics of toxic contaminant with modified activated carbons in aqueous pulsed discharge plasma process. **Carbon**, Elmsford, v. 47, n. 1, p. 153–161, Sept. 2009.

HAYASHI, J. et al. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. **Carbon**, Elmsford, v. 38, n. 13, p. 1873–1878, Jan. 2000.

IES CHEMICALS, **Chemical Economics Handbook: Activated Carbon**; 86 p. 2013.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of chemical terminology**: gold book. Zurich, 1994. Disponível em: <<http://www.iupac.org/home/publications.html>>. Acesso em: 20 dez. 2015.

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

Jl, P.; QU, G.; LI, J. Effects of Dielectric Barrier Discharge Plasma Treatment on Pentachlorophenol Removal of Granular Activated Carbon. **Plasma Science and Technology**, Bristol, v. 15, n. 10, p. 1059–1065, Oct. 2013.

KADIRVELU, K.; THAMARAISELVI, K.; NAMASIVAYAM, C. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 76, n. 1, p. 63–65, May 2001.

KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 124, n. 1-3, p. 192–199, June 2005.

KOSTOV, K. G. et al. Study of polypropylene surface modification by air dielectric barrier discharge operated at two different frequencies. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 234, p. 60–66, Oct. 2013.

LACHHEB, H. et al. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 39, n. 1, p. 75–90, Mar. 2002.

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

MANGUN, C. L. et al. Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. **Carbon**, Elmsford, v. 39, n. 12, p. 1809–1820, Nov. 2001.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; **Activated Carbon**. London: Elsevier, 2006. 536 p.

MORENO-CASTILLA, C. et al. Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. **Carbon**, Elmsford, v. 36, n. 1-2, p. 145–151, Aug. 1998.

MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; CARRASCO-MARÍN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, Elmsford, v. 38, n. 14, p. 1995–2001, Feb. 2000.

MORENO-CASTILLA, C. et al. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. **Carbon**, Elmsford, v. 39, n. 9, p. 1415–1420, Oct. 2001.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 54, n. 1, p. 47–58, Mar. 2002.

NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 472–476, Jan. 2011.

PEREIRA, E. et al. Preparation of Activated Carbon at Low Carbonization Temperatures: Utilization of FeCl<sub>3</sub> as an alternative activating Agent. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1296–1300, July. 2008.

PEVIDA, C. et al. Surface modification of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 254, n. 22, p. 7165–7172, May 2008.

PURI, B.R. **Chemistry and physics of carbon**. New York: M. Dekker, 1970. 191p.

QU, G. et al. Simultaneous removal of cadmium ions and phenol from water solution by pulsed corona discharge plasma combined with activated carbon. **Chemical engineering journal**, Lausanne, v. 228, p. 28–35, May 2013.

QU, G.-Z. et al. Surface modification of a granular activated carbon by dielectric barrier discharge plasma and its effects on pentachlorophenol adsorption. **Journal of Electrostatics**, Amsterdam, v. 71, n. 4, p. 689–694, Apr. 2013.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. **Carbon**, Elmsford, v. 30, n. 7, p. 1111–1118, Mar. 1992.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 76-77, p. 271–294, July 1998.

RUTHVEN, D. M.; **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: J. Wiley, 1984. 453 p.

SADEGHNEJAD, A. et al. Antibacterial nano silver coating on the surface of polyethylene films using corona discharge. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 245, p. 1–8, Feb. 2014.

SELLIN, N.; CAMPOS, J. S. D. C. Surface composition analysis of PP films treated by corona discharge. **Materials Research**, São Carlos, v. 6, n. 2, p. 163–166, Mar. 2003.

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

STEPCZYŃSKAL, M. Analysis of the decay of some effects of modification of polylactide surface layers. **Polimery**, Warsaw, v. 60, n. 7-8, p. 462-467, Sept. 2015.

TANG, S. et al. Novel Effects of Surface Modification on Activated Carbon Fibers Using a Low Pressure Plasma Treatment. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 111, n. 4, p. 1820–1829, Nov. 2007.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 808, abr. 2001.

VIGNESH, K.; VIJAYALAKSHMI, K. A.; KARTHIKEYAN, N. Impact of Plasma Surface Treatment on Bamboo Charcoal/Silver Nanocomposite. **Surface Review and Letters**, Singapore, v. 23, n. 01, p. 1550089, Oct. 2016.

WANG, S. et al. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 284, n. 2, p. 440–446, Dec. 2005.

YAVUZ, Ö.; SAKA, C. Surface modification with cold plasma application on kaolin and its effects on the adsorption of methylene blue. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 85, n. 1, p. 96–102, Oct. 2013.

ZHANG, B. et al. Increasing oxygen functional groups of activated carbon with non-thermal plasma to enhance mercury removal efficiency for flue gases.

**Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 263, p. 1–8, 2015.

ZHANG, J. et al. Adsorptive removal of gas-phase mercury by oxygen non-thermal plasma modified activated carbon. **Chemical Engineering Journal**,

Lausanne, v. 294, p. 281–289, Feb. 2016.

ZHANG, L. et al. Modification of Activated Carbon Using Microwave Radiation and Its Effects on the Adsorption of SO<sub>2</sub>. **Journal of Chemical**

**Engineering of Japan**, Tokyo, v. 49, n. 1, p. 52–59, May 2016.

ZHANG, Y.-Z. et al. Influence of Pulse Discharge on Pore Structure and Surface Properties of Activated Carbon. **Energy Procedia**, Bangkok, v. 16, p. 1886–1890, Oct. 2012.

ZHOU, H. et al. Role of the surface chemistry of activated carbons in dye removal from aqueous solution. **International Journal of Minerals,**

**Metallurgy, and Materials**, Beijing, v. 22, n. 7, p. 770–776, July. 2015.

ZIELKE, U.; HUTTINGER, K. J.; HOFFMAN, W. P. Surface-oxidized carbon fibers .1. Surface structure and chemistry. **Carbon**, Elmsford, v. 34, n. 8, p. 983–998, Jan. 1996.