

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Instituto de Química



**REMOÇÃO DE LÍQUIDO IÔNICO CLORETO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO
(BMIMCl) POR ADSORÇÃO SOBRE CARVAO COMERCIAL**

DANIEL MUNIZ DOS SANTOS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Orientador: José Joaquín Linares León

Brasília, 27 Junho de 2016

Remoção de líquido iônico Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMImCl) por adsorção sobre carvão ativado comercial

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte das atividades para obtenção do título de bacharel do curso de Química Tecnológica da Universidade de Brasília.

Prof orientador: José Joaquín Linares León
Brasília, 2016

*Dedico este trabalho aos meus pais
Edson e Lídia e meu irmão Everton
pelo apoio, incentivo, amor e
otimismo incondicional em todos os
momentos.*

“É fazendo que se aprender a fazer aquilo que se deve aprender a fazer.”

Aristóteles, filósofo grego, 347 a.c.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de primeiramente agradecer a Deus, pela oportunidade de poder concluir mais uma etapa em minha curta vida, pela força e coragem e a renovação de minha mente a cada momento difícil em minha vida.

A meus pais Edson e Lídia, meu irmão Everton e toda minha família que sempre me apoiaram obrigado pelo seu apoio e fé e investimento que tiveram em minha graduação.

Agradeço imensamente ao orientador, Professor Dr. José Joaquin Linares Leon, que partilhou de disponibilidade e confiança para poder realizar esse trabalho, partilhando ideias, conhecimentos e experiências científicas que com imensa sabedoria me orientou, ensinou e ajudou no trabalho de conclusão de curso, agradeço grandemente sua poderosa paciência que foi decisiva para a conclusão deste trabalho.

Ao professor Dr. Marcelo Moreira pelo acesso ao laboratório e acima de tudo a confiança em usar o espaço de seu laboratório.

A aluna de Pós Graduação Suzana Maria Loures de Oliveira Marciolino, pelo acompanhamento e ajuda no trabalho e na execução dos experimentos.

Ao grupo de alunos orientandos do Professor José pela amizade e apoio no que concerne a conhecimentos teóricos e práticos.

A meus amigos e colegas de curso da UnB, obrigado pela amizade e toda ajuda e força que me deram nesta reta final de curso, Vanine, Carol, Brenda, Marcos, Ademar e Kleber pela motivação e orações.

A todos que contribuíram de forma direta e indireta para que esse trabalho se tornasse realidade.

RESUMO

A modernização de plantas industriais tem gerado uma infinidade de melhorias em processos industriais com o intuito de aumentar os ganhos econômicos e o rendimento destes. No entanto, estas melhoras vêm acompanhadas de legislações cada vez mais estritas relacionadas com o gerenciamento dos resíduos gerados, o que exige esforços mais intensos no desenvolvimento de tecnologias apropriadas para o tratamento destes. Uma ênfase especial deve ser dado aos resíduos que contêm poluentes persistentes, os quais não podem ser tratados biologicamente (lodos ativados das Estações de Tratamento de Esgoto, ETE). Estes poluentes requerem do uso de tecnologias mais avançadas para remoção.

Dentre o grupo de tecnologias de tratamento baseadas em processos físicas se encontra a adsorção sobre carvão ativado, com a vantagem de poder operar em batelada, semi-contínuo com leitos de carvão ativado em operação e outros em regeneração, e em contínuo com acoplamento dos processos de tratamento e regenerativos. Portanto, é uma tecnologia que oferece como vantagem a oportunidade de reutilização do material usado como adsorvente.

Nesta ótica, o presente trabalho aborda a possibilidade de tratamento de um líquido iônico é utilizado na indústria como é o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMImCl) por meio de adsorção sobre carvão ativado comercial. Os resultados obtidos têm demonstrado que este processo é uma possibilidade real de tratamento, especialmente a pH alcalino (pH 12). Por outro lado, a força iônica também afeta ao processo de adsorção, sendo observada uma carga iônica ótima (2,5 g/L de sulfato de sódio). Ambos os comportamentos evidenciam que deve ser dada atenção às condições do efluente para eventualmente adequá-lo com o intuito de maximizar a capacidade de remoção por adsorção.

Palavras-chave: Adsorção, Carvão Ativado, Líquido Iônico, pH, Força Iônica.

ABSTRACT

The modernisation of industrial plants has brought with a larger number of improvements in the processes with the aim of increasing the benefits and the performance. Nevertheless, such advances come accompanied of legislations more and more restricted related to the waste management, demanding of more intense efforts upon the development of appropriate treatment technologies. Special attention must be paid to the wastes containing persistent pollutants, which cannot be removed biologically (activated sludge in Wastewater Treatment Plants, WWTP). These pollutants need for the use of more advanced removal technologies.

Adsorption on activated carbon belongs to the group of treatment technologies based on physical processes, with the advantages of operating in discontinuous mode, semicontinuous with fixed beds in operation and other in regeneration, and in continuous mode with the coupling of the treatment and regeneration processes. Therefore, this technology is attractive due to the advantage of the reutilization of the adsorbent material.

Under these premises, the current study addresses the possibility of treating an ionic liquid widely used in the industry, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMImCl) by adsorption onto commercial activated carbon. The results have demonstrated that this process is a real treatment opportunity, especially at alkaline pH (pH = 12). On the other hand, the ionic strength also influences the adsorption, reporting an optimum value of 2,5 g/L of sodium sulphate. Both behaviours evidence that attention must be paid to the effluent conditions in order to eventually adequate it with the goal of maximizing the carbon removal capacity.

Keywords: Adsorption, Activated Carbon, Ionic Liquid, pH, Ionic Strength.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de cátions de LI (SÁNCHEZ RAMIREZ, 2014)	4
Figura 2. Exemplo de procedimento padrão de síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (WILKES et al., 1982)	7
Figura 3. Representação esquemática do processo de adsorção (adaptada de LYUBCHIK et al. (2011))	8
Figura 4. Esquema simplificado da estrutura do carvão ativado	10
Figura 5. Isotermas de adsorção mais comuns	11
Figura 6. Sequência operacional utilizada para o presente trabalho	16
Figura 7. Cromatogramas obtidos na curva de calibração (preto: 10 mg/L; vermelho: 25 mg/L; verde: 50 mg/L; azul: 100 mg/L; magenta: 200 mg/L)	17
Figura 8. Curva de calibração do LI.....	17
Figura 9. Curva para obtenção do PCZ do carvão	19
Figura 10. Variação da concentração de H_3O^+ (preto) ou OH^- (vermelho) em função do pH inicial	20
Figura 11. Isotermas de adsorção experimentais obtidas para diferentes pH. 21	
Figura 12. Ajuste dos dados experimentais à isoterma de Langmuir	22
Figura 13. Ajuste dos dados experimentais à isoterma de Freundlich	23
Figura 14. Isotermas de adsorção experimentais obtidas para diferentes forças iônicas (obtidas a pH = 2).....	24
Figura 15. Ajustes dos dados experimentais à isotermas de Langmuir.....	25
Figura 16. Ajuste dos dados experimentais à isoterma de Freundlich	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais ânions que formam da formulação de LI	5
Tabela 2. Produtos utilizados no presente trabalho	15
Tabela 3. Parâmetros de ajuste à isoterma de Langmuir	22
Tabela 4. Parâmetros de ajuste à isoterma de Freundlich.....	23
Tabela 5. Parâmetros de ajuste à isoterma de Langmuir	25
Tabela 6. Parâmetros de ajuste à isoterma de Langmuir	26

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	ii
Lista de figuras	iii
Lista de tabelas	iv
Sumário	v
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Os líquidos iônicos	4
3.2. O cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio	6
3.3. O processo de adsorção	7
3.4. o carvão ativado	9
3.5. Isotermas de adsorção	10
3.5.1. Isotermas tipo Langmuir	12
3.5.2. Isotermas tipo Freundlich	12
3.6. Histórico dos processos de adsorção aplicados aos líquidos iônicos	13
4. Material e Métodos	15
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
5.1. Ponto isoelétrico do carvão	19
5.2. Influência do pH nas isotermas de adsorção do BMImCl	20
5.3. Influência da força iônica nas isotermas de adsorção do BMImCl	23
6. CONCLUSÕES	27
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28

1. INTRODUÇÃO

Os processos de tratamento de resíduos industriais têm sido extensamente estudados nos últimos anos tendo em vista a grande preocupação mundial com o meio ambiente a preservação dos ecossistemas terrestres e aquáticos (PEPPER; GERBA; BRUSSEAU, 2006). Especialmente preocupantes se apresenta as crescentes concentrações de poluentes refratários presentes nos resíduos industriais, os quais não respondem aos tratamentos pelos processos convencionais aplicados nas ETE. Isto demanda o desenvolvimento de tecnologias eficiente para a remoção destes poluentes, dentre as que se encontram os processos de adsorção. Mais concretamente, a adsorção sobre materiais carbonosos possui um longo historial na remoção de poluentes presentes em águas de diferente natureza (resíduo de esgoto sanitário, resíduo industrial ou água para abastecimento) (ÇEÇEN; AKTAŞ, 2012).

Dentro do grupo de novos poluentes persistentes se encontram os líquidos iônicos (LI). Estes materiais têm sido englobados dentro da *química verde* pelas suas características intrínsecas, baixo ponto de fusão, baixa pressão de vapor e a possibilidade de reutilização (ANASTAS; WARNER, 1998). Os LI estão formados pela combinação de um cátion de natureza orgânica e um ânion, contraíon, que pode ser tanto orgânico quanto inorgânico (GREEN; LONG, 2009). Pela possibilidade de combinar íons de diferentes estruturas é possível sintonizar as propriedades desejadas dos LI, tornando-os uma alternativa estratégica aos solventes tradicionais, na catálise heterogênea e como aditivo para melhora dos processos de separação (CABEZA, 2014; D. NETO; SPENCER, 2012). Dentre o grupo de LI destacam-se aqueles baseados no cátion imidazólio, os quais destacam pela atividade antimicrobiana (DAKE et al., 2014), preparação de materiais luminescentes (LI et al., 2016), sensores químicos e bioquímicos (SINGH et al., 2012), catálise (ZHANG, 2006) e em processos de separação (WALDRON, 2010). Em particular destaca o líquido iônico BMImCl, que apresenta uma alta estabilidade química e alta solubilidade em água e solventes polares. Também tem sido utilizado para obtenção de etanol de segunda geração bem como em sínteses orgânicas e inorgânicas participando como solvente (KINOSHITA et al., 2014). No entanto, o caráter de

pouca ou nula biodegradabilidade do material dificulta seu eventual tratamento mediante processos convencionais biológicos utilizados nas ETE (COLEMAN; GATHERGOOD, 2010; JORDAN; GATHERGOOD, 2015), requerendo do uso de métodos físico-químicos alternativos.

Dentre as alternativas de tratamento propostos para a degradação dos LI (dentre eles o BMImCl) se encontram os processos de oxidação avançada, baseados na ação de oxidantes fortes tais como o radical hidroxila ($\text{OH}\bullet$), água oxigenada, ozônio, etc. (ANTONOPOULOU et al., 2014). No entanto, a grande desvantagem destes processos são os elevados custos em algumas ocasiões, a necessidade de condições reacionais estritas, a adição extra de reagentes, além da não sempre remoção efetiva do poluente. Tudo isto motivou a busca de um método de remoção do BMImCl não baseados em processos químicos que envolvam transformação química, senão em métodos físicos tais como a adsorção com carvão ativado. Como ponto de partida na investigação da possibilidade de remoção do BMImCl com carvão ativado, o presente trabalho apresenta os primeiros estudos do processo de adsorção mediante a obtenção de isotermas de adsorção para diferentes condições de operação como são o pH e a força iônica do meio.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente Trabalho de Conclusão de curso é avaliar a possibilidade de remoção do BIMI-Cl mediante adsorção sobre carvão ativado. Para alcançar este objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Realização das isotermas de adsorção do BIMI-Cl sobre o carvão ativado em condições inicialmente naturais.
- Viabilidade do processo
- Análise da influência do pH sobre o processo de adsorção. Obtenção do ponto isoelétrico do carvão.
- Análise da influência da força iônica sobre o processo de adsorção.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. OS LÍQUIDOS IÔNICOS

O interesse pelos LI começou a partir da descoberta em 1914 do baixo ponto de fusão e excelente condutividade térmica do nitrato de etilamônio, chamando a atenção dos cientistas a partir desse momento para uma nova classe de compostos chamados de *Líquidos Iônicos* (AUSTEN ANGELL; ANSARI; ZHAO, 2012). Estes compostos são definidos como sais de cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos, com pontos de fusão abaixo de 100°C, líquidos à temperatura ambiente devido à fraca interação entre seus íons volumosos. Sua principal característica é a baixa pressão de vapor e além da ausência de inflamabilidade. Dentre os diferentes tipos de líquidos iônicos existentes, cabem ressaltar os líquidos iônicos a temperatura ambiente (siglas em inglês, RTIL), líquidos iônicos não aquosos (NAIL) e os sais orgânicos fundidos, sais de baixo ponto de fusão (dentre os que se encontra o BMImCl) (VISSER et al., 2003). A Figura 1 apresenta os principais cátions utilizados na formulação de um LI, enquanto a Tabela 1 agrupa os principais ânions que podem fazer parte da estrutura do LI como contraíon. (HALLETT; WELTON, 2011; MAIA, 2011; OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA, 2002; SÁNCHEZ RAMIREZ, 2014)

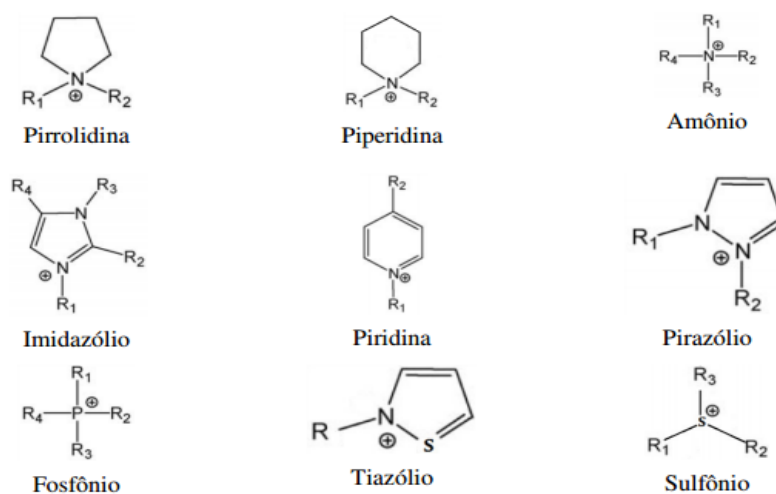


Figura 1. Exemplos de cátions de LI (SÁNCHEZ RAMIREZ, 2014)

Tabela 1. Principais ânions que formam da formulação de LI

Ânion	Exemplo
Halogenetos	Br ⁻ e Cl ⁻
Cloroaluminatos	AlCl ₄ ⁻ e Al ₂ Cl ₇ ⁻
Hexafluorofosfato	PF ₆ ⁻
Tetrafluoroborato	BF ₄ ⁻
Sulfato	SO ₄ ²⁻
Nitrato	NO ₃ ⁻
Alquilcarboxilatos	CH ₃ CO ₂ ⁻ (OAc ⁻)
Alquilsulfato	C ₂ H ₅ SO ₃ ⁻
p-toluenosulfônato	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ (OTs ⁻ = Ts ⁻)
Trifluorometilsulfônato, triflato	CF ₃ SO ₃ ⁻ (OTf ⁻)
Perfluorobutanossulfonato, nanoflato	C ₄ F ₉ SO ₃ ⁻ (ONf ⁻)
Trifluoroacetato	CF ₃ CO ₂ ⁻ (TFA ⁻ = TA ⁻)
Heptafluorobutanoato	C ₃ F ₇ CO ₂ ⁻ (HB ⁻)
Bis(trifluorometilsulfonil)amida	[N(SO ₂ CF ₃) ₂] ⁻ (Ntf ₂ ⁻ = TFSF ⁻)
Bis(perfluoroetilsulfonil)amida	[N(SO ₂ C ₂ F ₅) ₂] ⁻ (beti ⁻)
Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato	[(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃] ⁻ (FAP ⁻)
Complexos metálicos	Co(CO) ₄ ⁻ , SbF ₆ ⁻
Dicianoamida	N(CN) ₂ ⁻ (dca ⁻)
Tetracianoborato	B(CN) ₄ ⁻

A maioria dos LI são aminas alquiladas, sendo produzidas a partir de reações de substituição nucleofílica (LI de primeira geração), de troca iônica (segunda geração) ou LI tensoativos de cadeia alquílica comprida (terceira geração de LI), desenvolvidos em função do interesse industrial no uso de novos solventes que sigam os princípios da química verde. Em função da sua estrutura podem ser miscíveis na água ou hidrofóbicos. Podem atuar também como reagentes e/ou catalisadores, favorecendo a seletividade das reações químicas e minimizando os rejeitos. Além disto, as propriedades físico-químicas dos LI podem ser ajustadas na busca de estabilidade térmica /ou

eletroquímica e condutividade elétrica (KINOSHITA et al., 2014; MCEWEN et al., 1999; SATO, 2012).

Uma das aplicações mais comuns dos LI é a substituição dos solventes orgânicos voláteis, já que estes últimos possuem maiores riscos ambientais e operacionais associados à inflamabilidade, com a consequente melhora na segurança das plantas industriais. A sua inércia reacional em meios eletroquímicos favorece, por exemplo, a vida longa de dispositivos tais como as baterias. Os LI são utilizados como solvente juntos a outros solventes orgânicos ou inorgânicos devido a sua boa miscibilidade e, finalmente, sua facilidade de recuperação permite sua aplicação na dissolução de polímeros naturais como a celulose [(ANDANSON et al., 2014). Finalmente os LI podem ser utilizados como aditivos de lubrificantes para melhorar a estabilidade mecânica do óleo (YU et al., 2015), assim como na destilação extrativa em virtude da baixa volatilidade e, portanto, facilidade na recuperação na etapa final com um alto rendimento do produto destilado (PEREIRO et al., 2012).]

3.2. O CLORETO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO

Dentro do grupo de cátions possíveis nos LI, recebem especial atenção aqueles baseados no cátion imidazólio, cujas propriedades dependem das modificações que forem inseridas na estrutura base dele, tais como o aumento da cadeia alquílica (LAWAL; MOODLEY, 2015). Um LI que pertence a este grupo é o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, usado em processos industriais. Este é preparado mediante a reação entre o anel imidazólio e agentes alquilantes para quaternizar o anel imidazólico através da inserção de agrupamentos alquílicos iguais ou diferentes, com sequente associação com halletos metálicos ou metátese de ânions. Um esquema do processo de síntese do BMImCl é apresentado na Figura 2 (CAMPBELL et al., 2010; DUPONT et al., 2003; WILKES et al., 1982).

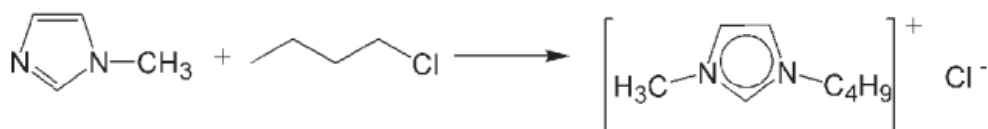


Figura 2. Exemplo de procedimento padrão de síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (WILKES et al., 1982)

Algumas possíveis aplicações do BMImCl são a utilização como solvente na dessulfuração extrativa de combustíveis líquidos (DHARASKAR et al., 2016), como surfactante aniônico (BROWN et al., 2012), em sínteses orgânicas atuando como solvente (DUNN; COLE; HARPER, 2012), na produção de hidrogênio a partir de amônia borano (VALERO-PEDRAZA et al., 2015) e na separação necessária para a produção de etanol anidro (FIGUEROA et al., 2012).

3.3. O PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é a operação unitária de separação em que se usa a capacidade de alguns sólidos para concentrar nas suas superfícies substâncias presentes em um fluido. Nos processos de adsorção é contemplada a presença de dois atores fundamentais: o adsorvente, material sólido utilizada na separação das substâncias alvo da fase fluída, e o adsorbato, substância objetivo que deseja ser retirada do fluido. Geralmente são utilizados como adsorventes sólidos com características específicas de porosidade, área superficial (m^2/g de sólido) e distribuição de tamanho de poro (microporo de 0 a 2 nm; mesoporo de 2 a 50 nm; e macroporo de 50 a 7500 nm). A adsorção é um processo dinâmico, em que se alcança uma situação de equilíbrio entre a adsorção e a dessorção de molécula na superfície do adsorvente (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005).

Nas operações de adsorção é necessário discernir entre o que se considera um processo de adsorção física (fisissorção) e a adsorção química (quimissorção). Este último caso envolve o compartilhamento de elétrons com a conseguinte formação de uma ligação química, em um processo frequentemente irreversível. Já a fisissorção tem como característica a existência de forças de interação intermoleculares (van der Waals, etc.), as quais não supõem uma alteração na configuração eletrônica dos orbitais das espécies envolvidas. Este último tipo é o de interesse para os processos de adsorção. A intensidade das forças envolvidas na adsorção depende da

natureza do sólido, do adsorbato, da solubilidade deste, além das condições do processo (pressão, temperatura, pH e força iônica). A adsorção acontece até completar a superfície disponível do adsorvente ou até uma mudança nas condições do processo que leve à redução das forças de atração entre adsorbato e adsorvente dando lugar à operação inversa à adsorção, conhecida como dessorção. Uma representação esquemática dos dois tipos de processos de fisissorção e quimissorção é apresentada na Figura 3.

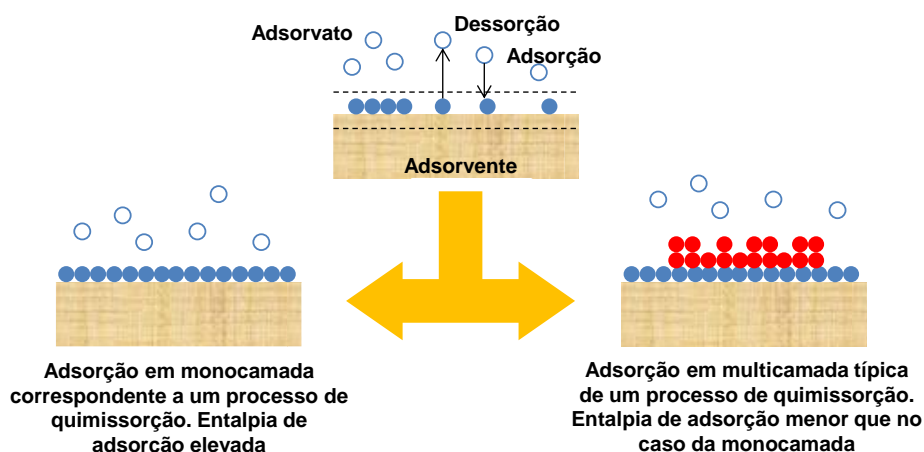


Figura 3. Representação esquemática do processo de adsorção (adaptada de LYUBCHIK et al. (2011))

Descrevendo mais em detalhe o processo de quimissorção, este se caracteriza por uma interação tão intensa que apresenta características de reação química. Forma-se apenas uma monocamada de adsorbato e muito provavelmente a molécula adsorvida experimentará algum processo químico. Sua aplicação é importante nos processos catalíticos (KRÁLIK, 2014).

Quando as interações são do tipo intermolecular, tais como forças de van der Waals, sem que exista transferência de elétrons, a adsorção é muito mais rápida e o processo é reversível. O adsorvente não é afetado pelo adsorbato e este último pode ser removido através do aumento da temperatura (por se tratar de um processo de equilíbrio exotérmico) ou pela redução da pressão do sistema. Existe a possibilidade de formação de multicamadas nos processos de fisissorção (IUPAC, 2001).

Do ponto de vista dos adsorventes, existe uma ampla gama no mercado, tais como a sílica gel, alumina ativada e carvão ativado. Também vêm sendo

utilizados aluminossilicatos cristalinos ou zeólitas. Cada material possui umas propriedades diferentes que refletem no processo de adsorção, sendo, portanto, fundamental a escolha do material para o sucesso do processo. Dentre estes fatores, cabe citar a área superficial, o tamanho dos poros juntamente com a afinidade química (COONEY, 1998).

Vantagens do processo de adsorção são a possibilidade de uso de adsorventes de origem natural, como lodos como fonte de carbono, realização de tratamentos físicos ou químicos que promovam a alta eficácia do processo de remoção do poluente sem o emprego de outros produtos químicos. No entanto, podem existir algumas desvantagens tais como o gerenciamento dos adsorventes já tratados, custos adicionais para a regeneração do adsorvente (se esta for possível) e a necessidade de otimização para melhorar a eficiência do processo de adsorção.

Algumas aplicações básicas de processos de adsorção são:

- Purificação de misturas líquidas e gasosas;
- Separação de substâncias químicas;
- Separação de isômeros;
- Remoção de impurezas de meios líquidos ou gasosos;
- Recuperação de produtos químicos e gases de ventilação;
- Purificação de água.

3.4. O CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material constituído fundamentalmente por carbono. Este se dispõe formando camadas hexagonais paralelas interligadas por vértices de átomos tetraédricos. A disposição das camadas hexagonais é randômica, dando origem à porosidade do carvão. Os carvões geralmente têm área superficial entre 300 e 1200 m²/g. A superfície do carvão é essencialmente apolar, embora uma polaridade muito pequena pode surgir da oxidação da superfície. Com este resultado os carvões tentem a ser hidrofóbicos e organofílicos. O carvão pode ser obtido a partir de matérias primas de origem orgânica, tais como madeira, ossos, petróleo, carvão mineral e vegetal. Alguns resíduos lignocelulósicos podem ser transformados em carvão ativado,

minimizando os custos e possíveis problemas ambientais através do reaproveitamento dos rejeitos, como é o caso da casca de arroz e a casca e fibra do coco (PEREIRA et al., 2008).

Para a produção do carvão ativado é necessário um processo de ativação por tratamento físico ou químico. Na ativação física, o carvão é pirolísado em uma faixa de temperaturas dentre 600 a 900 °C em atmosfera inerte de nitrogênio ou argônio. A seguir, o material é exposto a atmosfera oxidante a temperaturas acima de 250 °C. Já no caso da ativação química, a matéria prima é tratada quimicamente com agentes ativantes a base de ácidos, álcalis ou sais, e em seguida feita a carbonização. A ativação química apresenta vantagens comparada à física, pois reduz a temperatura de pirólise e aumenta a área superficial (BRUM et al., 2008; WILLIAMS; REED, 2006). As propriedades físicas do carvão ativado se derivam dos processos de ativação, definindo a porosidade, a área superficial e a presença de grupos ativos que podem estimular o processo de adsorção. Estas características o tornam importante para vários processos como podem ser a filtração, desodorização, adsorção, purificação e separação. Um esquema simplificado da estrutura do carvão ativado é apresentado na Figura 4 .

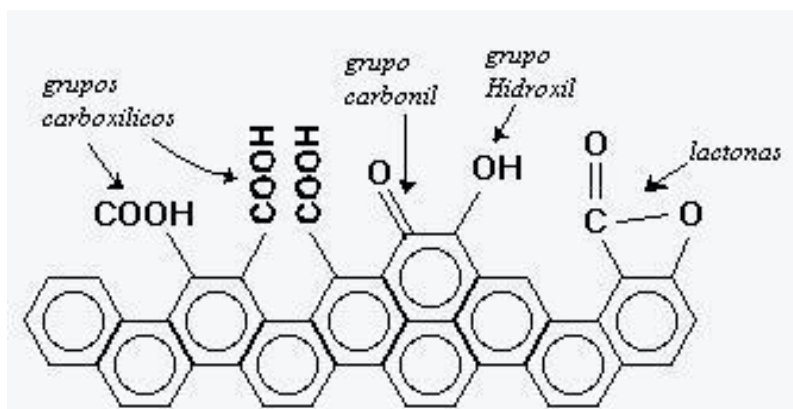


Figura 4. Esquema simplificado da estrutura do carvão ativado

3.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Uma informação muito importante que informa sobre o desempenho de um adsorvente são as isotermas de adsorção. Definem-se como a relação de

equilíbrio entre a concentração na solução e a concentração sobre o adsorvente do adsorbato, normalizado pela massa de adsorvente utilizado. Como já descrito para o processo de adsorção, as isotermas se veem influenciadas pelas condições de operação, tais como a temperatura, o pH, a pressão dentre outros fatores (LARGITTE; LODEWYCKX, 2015).

Quando se trabalha com líquidos a concentração da solução costuma ser expressa em (mg/L) ou ($\mu\text{g/L}$) do adsorbato, enquanto a “concentração” do adsorbato sobre o sólido é quantificada através da massa de adsorbato por unidade de massa de adsorvente. A Figura 5 apresenta os casos mais típicos de isotermas de adsorção.

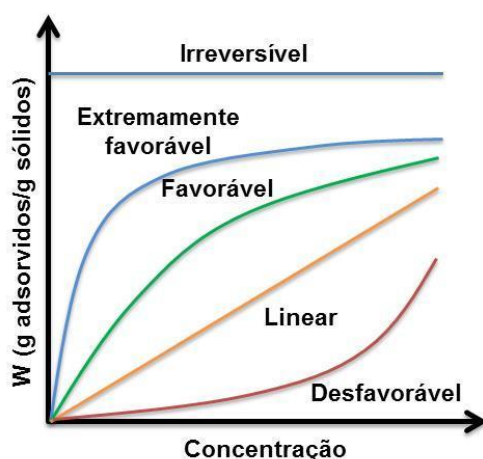


Figura 5. Isotermas de adsorção mais comuns

Uma isoterma côncava é descrita como desfavorável para o processo de adsorção. No entanto, é interessante para o processo de dessorção do leite levando em consideração que a adsorção é um equilíbrio. A isoterma descrita como irreversível representa uma quimissorção, na qual a recuperação do adsorbato não é possível já que isto suporia a modificação da estrutura do material. As isotermas convexas representam condições em que a adsorção é favorável, de forma que a baixas concentrações do adsorbato é alcançada rapidamente a saturação do adsorvente. O caso da isoterma linear representa um material com uma grande capacidade de adsorção longe da capacidade máxima de adsorção. Existem vários modelos matemáticos que permitem ajustar as isotermas de adsorção. A seguir, descrevem-se os dois modelos

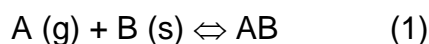
mais amplamente utilizados para os processos de adsorção convencionais, embora existam modelos mais sofisticados.

3.5.1. Isotermas tipo Langmuir

O primeiro modelo são as isotermas de Langmuir. O modelo prevê uma representação do processo de adsorção que conduz a uma expressão matemática. Parte de uma série de suposições:

- A superfície contém um número fixo de sítios de adsorção;
- As espécies adsorvidas interagem apenas com o sítio de adsorção e não entre si;
- A adsorção ocorre apenas na forma de monocamada;
- A energia de adsorção é idêntica em todos os sítios e não se vê influenciada pela vizinhança.
- A adsorção é reversível.

Nas isotermas de Langmuir o processo de adsorção é representado por um processo de equilíbrio tal como apresentado na equação 1, onde A representa ao adsorbato, B é o sólido adsorvente e AB é a representação do adsorbato sobre o sítio ativo do adsorvente.



O tratamento matemático das suposições de Langmuir levam a obtenção da equação 2, onde W é a capacidade de adsorção do adsorbato ($g_{\text{adsorbato}}/g_{\text{adsorvente}}$), $W_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção, c a concentração do adsorbato na solução em equilíbrio com o adsorvente e K é uma constante relacionada à energia do processo de adsorção.

$$W = W_{\text{máx}} \left(\frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \right) \quad (2)$$

Os adsorventes mais desejáveis são aqueles que possuem uma elevada capacidade máxima junto com um valor de K baixo, de forma que a baixas concentrações do adsorbato a concentração deste no adsorvente seja elevada.

3.5.2. Isotermas tipo Freundlich

A equação de Freundlich foi introduzida para melhorar as suposições feitas por Langmuir. Este tipo de isoterma admite uma distribuição logarítmica

dos sítios. O modelo é válido quando não existe uma interação muito intensa entre as moléculas do adsorbato. Além disto, este modelo admite a adsorção em multicamada. A equação empírica que representa o processo de adsorção é apresentada na equação 3, onde b e m são constantes vinculadas ao modelo.

$$W = bc^m \quad (3)$$

A constante b é relacionada à capacidade de adsorção, enquanto o inverso da constante m é relacionado à intensidade de adsorção. Valores de $1/m$ dentre 1 e 10 indicam uma adsorção favorável.

3.6. HISTÓRICO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO APLICADOS AOS LÍQUIDOS IÔNICOS

A história do tratamento dos LI mediante adsorção com carvão ativado se remonta ao ano de 2001, quando Anthony et al. (2001) evidenciaram que LI baseados no cátion imidazólio podiam ser adsorvidos sobre carvão ativado. No entanto, os resultados obtidos não permitiram concluir que adsorção com carvão ativado era um processo eficiente para a remoção dos LI. Apesar da baixa capacidade de adsorção apresentada neste trabalho, estudos posteriores evidenciaram a capacidade dos LI de serem adsorvidos sobre solos naturais (MATZKE et al., 2009; STEPNOWSKI; MROZIK; NICHTHAUSER, 2007), sedimentos aquáticos (BEAULIEU; TANK; KOPACZ, 2008) e sobre superfícies minerais ou biológicas (GORMAN-LEWIS; FEIN, 2004). Estes resultados estimularam as pesquisas para analisar novamente a possibilidade de remoção dos LI mediante processos de adsorção, destacando-se o grupo de pesquisa de Palomar e colaboradores do departamento de engenharia química da Universidad Autónoma de Madrid. Em 2009 este grupo de pesquisa apresentou o primeiro estudo onde analisaram a influência da hidrofobicidade do LI sobre o processo de adsorção. Eles inferiram que os LI hidrofóbicos apresentaram uma maior remoção que os LI hidrofílicos (PALOMAR et al., 2009), se bem sugeriram possíveis vias para melhorar a adsorção dos LI hidrofílicos, através da ativação da superfície do carvão ou o fenômeno do *salting-out*. Trabalhos posteriores realizados pelo grupo de pesquisa ampliaram o leque de LI objeto

de estudos com sucesso, estabelecendo-se uma sequência de eficiência na remoção dos LI cátions (amônio > fosfônio > piridínio > imidazólio > pirrolidínio > piperidínio) (LEMUS et al., 2013a). Eles também estudaram a cinética do processo de adsorção sobre diferentes carvões ativados, indicando como resultado mais interessante que o processo é controlado pela transferência de massa e, além disto, detectaram um efeito favorável da temperatura no processo de adsorção (LEMUS et al., 2013b). Trabalhos posteriores em parceria com o Dep. de Química da Universidade de Aveiro apresentaram o efeito favorável da adição de um sal (sulfato de sódio) sobre a adsorção dos LI sobre o carvão ativado (NEVES et al., 2014).

Outros grupos de pesquisa também estudaram diferentes vertentes dos processos de remoção dos LI de efluentes aquosos mediante processos de adsorção. Farooq e colaboradores (2012) estudaram o efeito do pH e da temperatura sobre o processo de adsorção, evidenciando que os pH mais afastados do ponto isoelétrico do carvão são favoráveis ao processo de adsorção. Os dados obtidos da influência da temperatura permitiram extrair dados termodinâmicos do processo. Qi e colaboradores (2014) corroboraram a possibilidade de remoção mais eficiente dos LI mediante a ativação do carvão com KOH, sendo obtido um carvão com uma alta porosidade como fortaleza extra. Finalmente, Hassan e colaboradores (2014) estudaram LI de diferente natureza e com diferentes tamanhos de cadeias laterais.

Apesar de todo o conjunto de trabalhos apresentados mostram uma boa bagagem de conhecimento, há ainda oportunidade de estudos mais aprofundados que permitam conhecer ainda melhor o comportamento deste adsorvente convencional para a remoção dos LI presentes em efluentes aquosos, sendo este o intuito básico do presente trabalho de conclusão de curso.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção serão apresenta a descrição qualitativa dos reagentes utilizados e informações acerca dos procedimentos operacionais. A Tabela 2 recolhe os diferentes produtos utilizados no trabalho de conclusão de curso.

Tabela 2. Produtos utilizados no presente trabalho

Produto	Função	Procedência	Pureza
BMIImCl	Líquido iônico	LAQUIMET (Prof. Brenno A.D. Neto)	
Hidróxido de sódio	Regulação pH	Vetec	P.A.
Ácido nítrico			
Carvão ativado granulado	Adsorvente	BDH	
Água Milli-Q	Solvente	Equipamento Millipore	Ultrapura (condutividade abaixo de 1,7 μ S/cm e COT abaixo de 2 ppm)
Sulfato de sódio	Regulação da força iônica	Vetec	P.A.

A sequência operacional para preparar as soluções a serem submetidas ao processo para obtenção das isotermas foram as seguintes. Em primeiro lugar foram preparadas as soluções de 200 mL de LI com concentrações de 10, 25, 50, 100 e 200 mg/L. Para correção do pH na primeira batelada de experimentos foram utilizadas soluções concentradas de 1 mol/L de HNO₃ e 0,1 mol/L de NaOH. Estas soluções concentradas foram escolhidas para minimizar as mudanças de volume da solução final corrigida. Feito isto, adicionavam-se 50 mg de carvão ativado e começou-se com o processo de adsorção, sendo deixada a solução por um período de 24 horas para garantir que seja alcançado o equilíbrio. Os pHs que foram objeto de estudo foram (2), (5,5), (7) e (12).

Uma vez encontrado o pH em que foi possível obter a máxima capacidade de adsorção, a seguinte batelada de experimentos incluiu a

alteração da força iônica do meio mediante a adição de sulfato de sódio. Para isto, a solução inicial de 20 mL de volume já foi preparada com a concentração desejada de Na_2SO_4 , após o qual foi ajustado o pH com as soluções supracitadas e adicionado o carvão. A Figura 6 apresenta a sequência operacional seguida no presente trabalho.

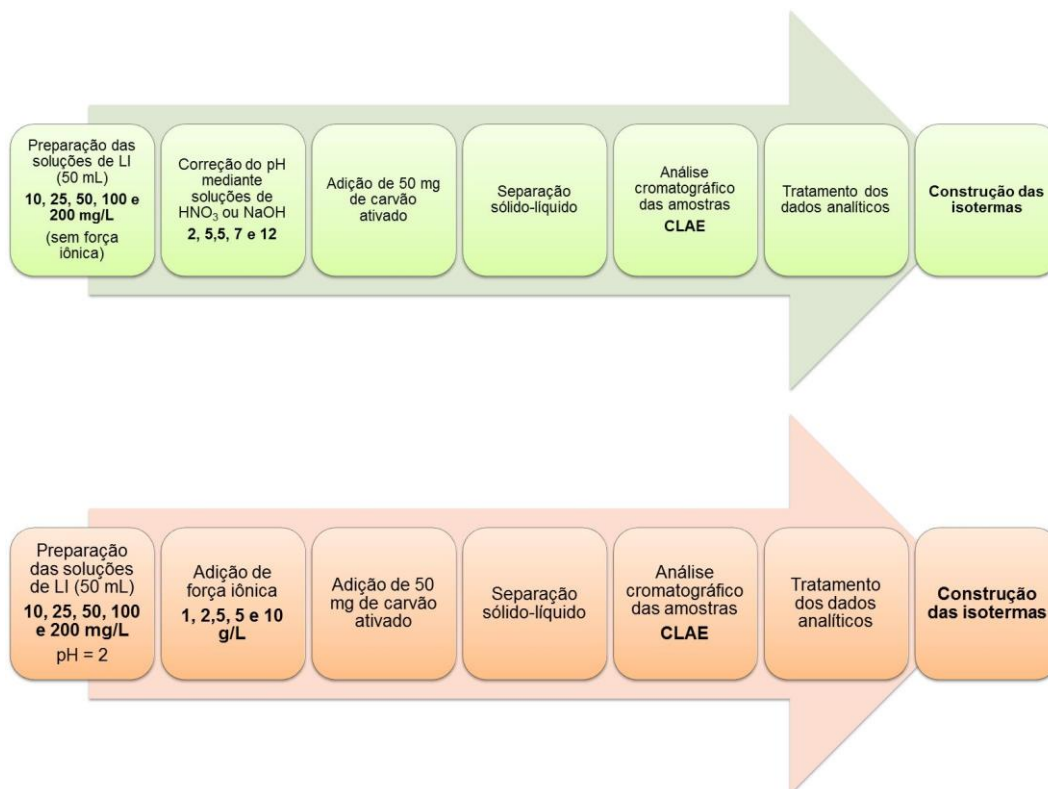


Figura 6. Sequência operacional utilizada para o presente trabalho

Para a quantificação da concentração de LI foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O procedimento utilizado é descrito em trabalhos prévios apresentados (STEPNOWSKI; MROZIK, 2005; STEPNOWSKI et al., 2003). Para a determinação do BMI_{Cl} foi utilizada uma coluna de cromatografia de fase reversa C_{18} (Brownlee, Perkin Elmer) de 30 cm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro. A fase móvel utilizada foi uma solução contendo 35% em volume de metanol e 65% de um tampão $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ 25 mmol/L de pH 3. As análises foram realizadas a uma temperatura de 30°C e uma vazão de fase móvel de 1,2 mL/min. A Figura 7 apresenta os cromatogramas utilizados para construir a curva de calibração, enquanto a Figura 8 apresenta a correspondente curva de calibração.

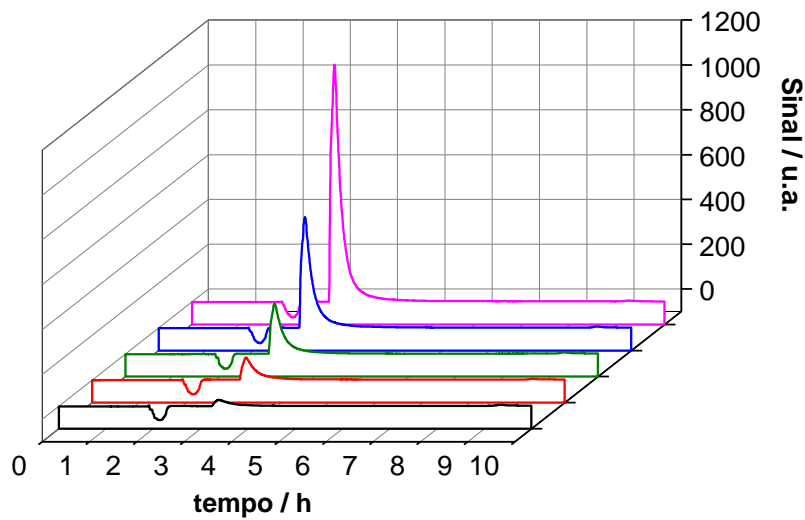


Figura 7. Cromatogramas obtidos na curva de calibração (preto: 10 mg/L; vermelho: 25 mg/L; verde: 50 mg/L; azul: 100 mg/L; magenta: 200 mg/L)

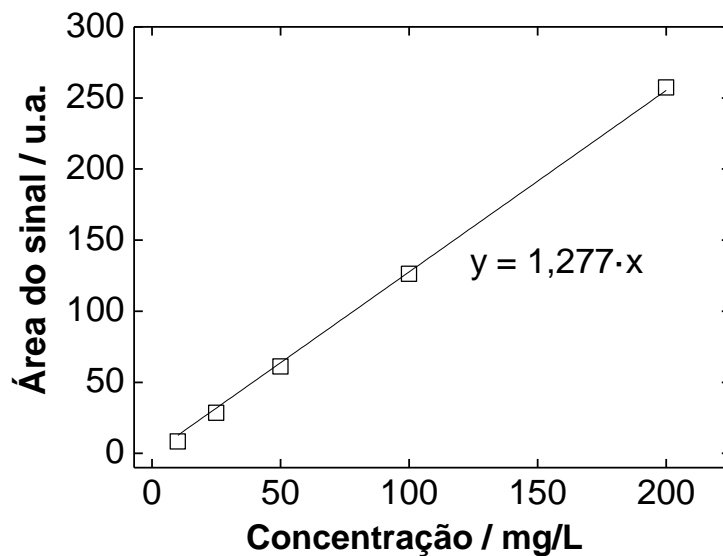


Figura 8. Curva de calibração do LI

A sequência de cálculos necessária para estimar a capacidade de adsorção do carvão é a seguinte:

- Estima-se a massa inicial de adsorbato (m_0), através da concentração inicial (C_0) de LI e o volume de solução (V) (equação 4).

$$m_0 = C_0 \cdot V \quad (4)$$

- Da mesma forma, estimasse a massa final de adsorbato (m_f) que fica na solução em equilíbrio com o adsorvente (C_f) e o volume de solução (V) (equação 5).

$$m_f = C_f \cdot V \quad (5)$$

- A capacidade de adsorção (W) se estima mediante a diferença entre a massa inicial e a massa final, sendo dividido este valor pelo massa de adsorvente ($m_{\text{adsorvente}}$), através da equação 6.

$$q = \frac{m_0 - m_f}{m_{\text{adsorvente}}} \quad (6)$$

- O valor obtido de W é plotado frente ao valor de C_f , sendo obtidas assim as isotermas de adsorção.

Um ensaio extra que foi realizado a medida da curva do ponto de carga zero do carvão. Para a realização desta medida foram adicionados a frascos de erlenmeyer 50 mg de carvão ativado, sendo mergulhado em 20 mL de soluções de HNO_3 ou NaOH com o intuito de controlar o pH inicial. A seguir as soluções eram levadas a agitação suave durante 24 horas, sendo avaliado o pH final. A representação do pH_{final} vs. $\text{pH}_{\text{inicial}}$ permitirá determinar o ponto de carga zero do carvão assim como o comportamento deste nos diferentes pH.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PONTO ISOELÉTRICO DO CARVÃO

A Figura 9 apresenta o gráfico para obtenção do ponto de carga zero (PCZ) do carvão. Em primeiro lugar, a forma sinusoidal que apresenta a curva do PI evidencia que o carvão possui tantos centros básicos quanto centros ácidos. Os centros ácidos do carvão ativado são grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, enquanto os grupos de natureza alcalina são grupos cetônicos, pirrônicos, cromenos e elétrons π dos planos basais do carvão (AL-DEGS et al., 2008). O PCZ do presente carvão é 7. Para $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ a superfície do carvão apresenta carga positiva, enquanto para $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ a superfície do carvão apresenta carga negativa. Estes resultados são importantes já que influenciarão significativamente na capacidade de adsorção do LI sobre o carvão ativado.

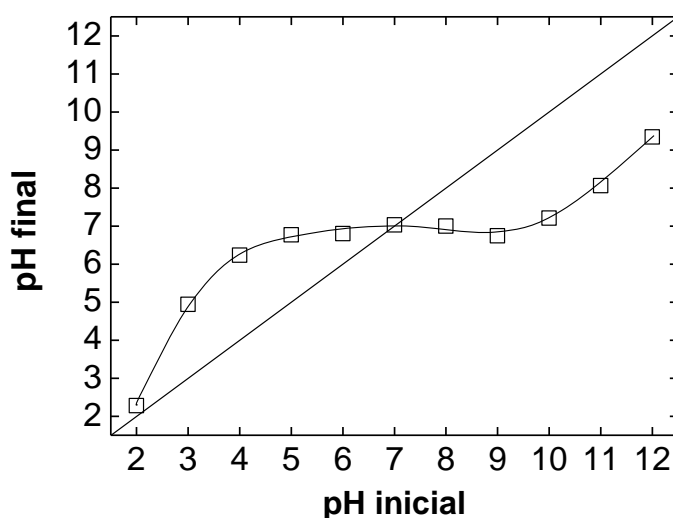


Figura 9. Curva para obtenção do PCZ do carvão

Além de plotar o gráfico dessa forma, também resulta interessante o gráfico na forma de concentração absoluta de cátions hidrônio já que pode dar uma melhor aproximação da quantidade real desta espécie que são adsorvidos (ficando a superfície do carvão positivamente carregada) ou desorvidos (ficando a superfície do carvão negativamente carregada). A Figura 10 apresenta os resultados correspondentes. Como pode ser observado, existe

um ponto de inflexão correspondente ao PCZ. Como pode ser observado, para os pH mais baixos a superfície do carvão fica mais intensamente carregada positivamente, de forma que o carvão apresenta uma aparente forte tendência à adsorção de cátions. Da mesma forma, para os pH mais elevados o carvão se carrega com uma maior quantidade de grupo OH⁻ tornando desta forma sua superfície mais negativa.

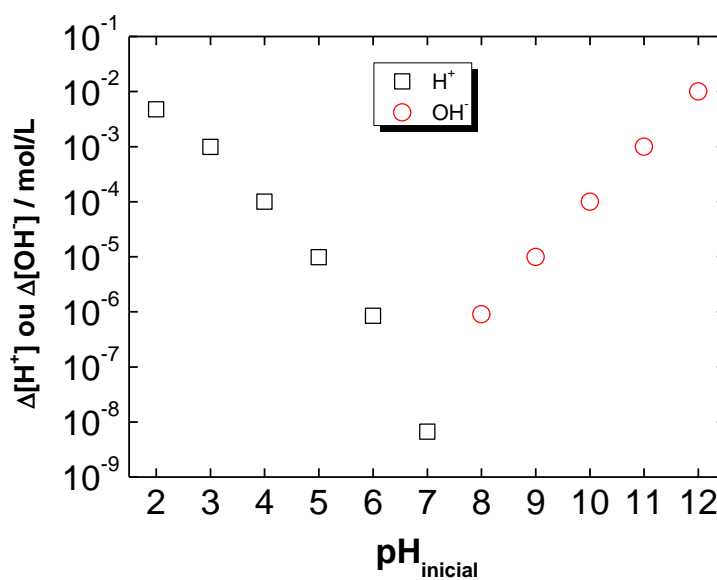


Figura 10. Variação da concentração de H₃O⁺ (preto) ou OH⁻ (vermelho) em função do pH inicial

5.2. INFLUÊNCIA DO PH NAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO BMIMCL

A Figura 11 apresenta os resultados experimentais das isotermas de adsorção obtidas para quatro diferentes pH, ácido (2), natural do LI (aproximadamente 5,5), neutro (7, igual ao pH_{PCZ}) e alcalino (12). Como pode ser observado o carvão apresenta capacidades de adsorção mais elevadas para os pH extremos. Quanto mais extremo são os pH mais carregado aparece o carvão tal como apresentado na Fig. 10. No caso dos pH mais alcalinos, é possível observar que o LI consegue se adsorver mais intensamente que aos pH mais próximos à neutralidade aonde as isotermas resultam ser mais baixas. Aos pHs mais alcalinos resulta fácil entender o comportamento devido à possível atração eletrostática entre a carga negativa presente no carvão e a carga positiva do cátions imidazólio (FAROOQ et al., 2012). Aos outros pH a

capacidade de adsorção do LI se vê reduzida devido à neutralidade ou inclusive carga positiva da superfície do carvão.

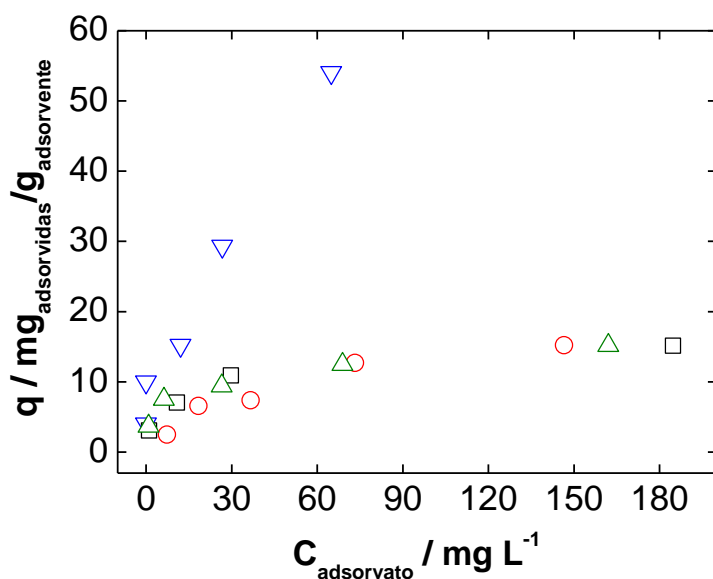


Figura 11. Isotermas de adsorção experimentais obtidas para diferentes pH

Apresentados os resultados, o seguinte passo é o ajuste dos dados experimentais às isotermas mais comuns de Langmuir, a qual assume a existência de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente, e de Freundlich que inclui a possibilidade de formação de multicamadas. A Figura 12 apresenta os resultados correspondentes à isoterma de Langmuir. Cabe ressaltar que o ajuste foi feito mediante o método de regressão não linear de Levenberg-Marquardt. Os parâmetros do ajuste são recolhidos na Tabela 3, junto com os valores do coeficiente de correlação quadrático (R^2).

Como pode ser observado a condição mais favorável à adsorção corresponde ao pH 12 como observado na Fig. 11, com a máxima capacidade de adsorção do LI. Esta apenas aumenta de forma significativa para o pH alcalino. Os valores de K apresentados se encontram aproximadamente na mesma ordem de grandeza, exceto para o caso de pH 7 onde é observado um valor superior que indicaria que o equilíbrio de adsorção está deslocado favoravelmente. No entanto, os resultados devem ser analisados cautelosamente em função do valor mais baixo do coeficiente de correlação.

A Figura 13 apresenta o gráfico de ajuste à isoterma de Freundlich para os diferentes pHs, junto com os parâmetros de ajuste bem como o valor do coeficiente de correlação quadrático na Tabela 4.

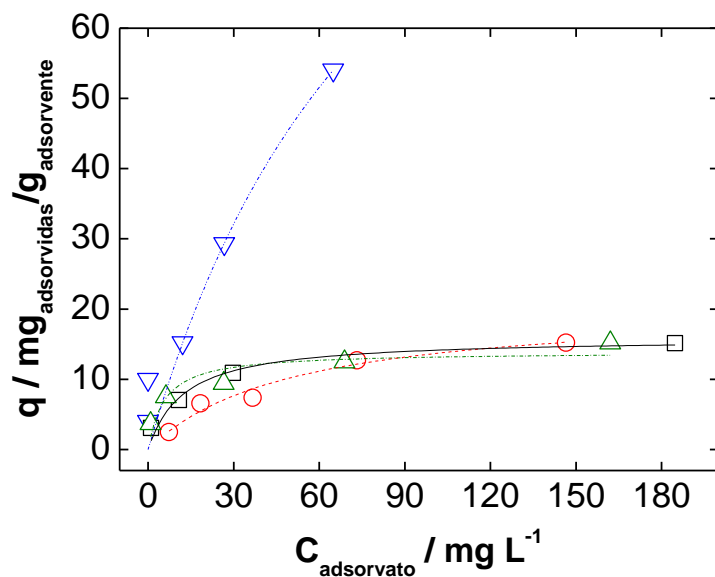


Figura 12. Ajuste dos dados experimentais à isoterma de Langmuir

Tabela 3. Parâmetros de ajuste à isoterma de Langmuir

pH	$W_{\text{máx}} / \text{mg}_{\text{adsorbato}} / \text{mg}_{\text{adsorvente}}$	$K / \text{L/mg}$	R^2
2	15,8	0,08	0,955
5,5	20,5	0,020	0,956
7	13,9	0,179	0,815
12	130,3	0,011	0,934

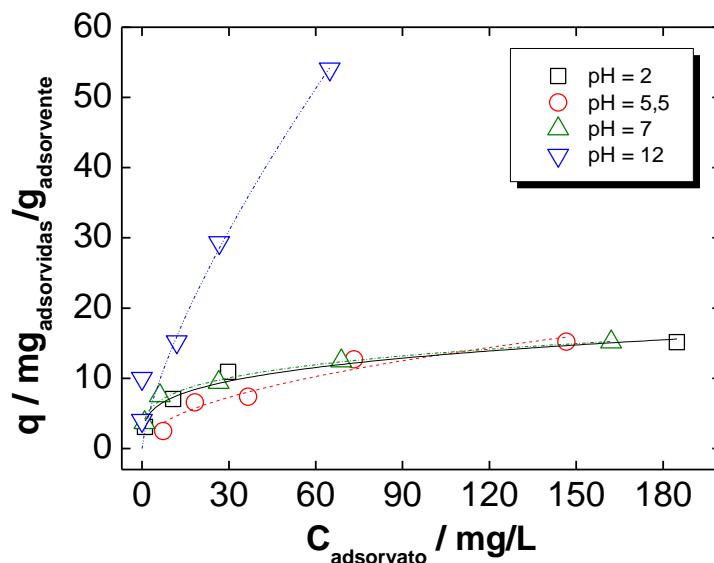


Figura 13. Ajuste dos dados experimentais à isoterma de Freundlich

Tabela 4. Parâmetros de ajuste à isoterma de Freundlich

pH	b	m	R ²
2	3,858	0,267	0,948
5,5	1,377	0,490	0,937
7	4,343	0,350	0,985
12	2,634	0,725	0,902

Em função dos valores dos coeficientes de correlação, os dois modelos parecem ajustar com boa bondade aos dados experimentais. No entanto, tirando o dado a pH 7 em que é observado um baixo coeficiente de ajuste da isoterma de Langmuir, no resto dos casos o ajuste de Langmuir parece ser melhor.

5.3. INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA NAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO BMIMCL

A Figura 14 apresenta os resultados correspondentes à influência da força iônica sobre o processo de adsorção do LI sobre o carvão.

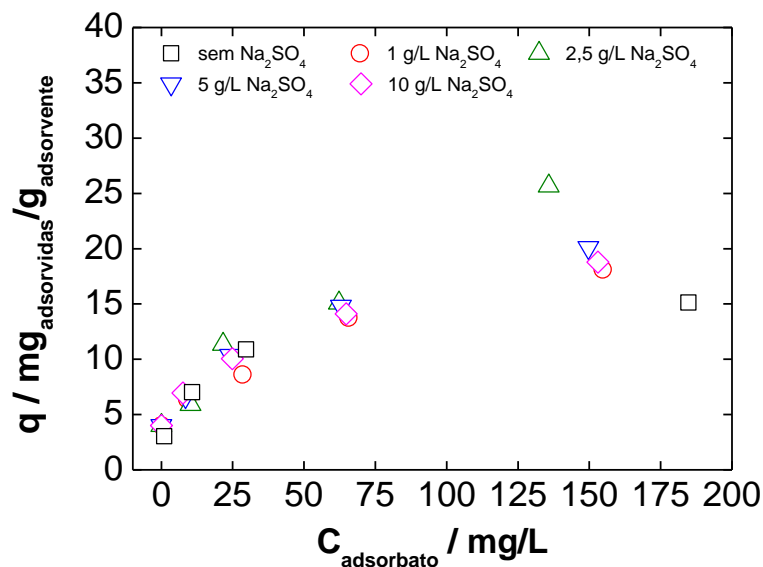


Figura 14. Isotermas de adsorção experimentais obtidas para diferentes forças iônicas (obtidas a pH = 2)

Em função dos resultados, pode ser observado uma melhora no processo de adsorção em função do aumento da força iônica até o valor limite de 2,5 g/L. Concentrações maiores resultam prejudiciais para o processo de adsorção. No primeiro caso, o aumento da força iônica pode levar ao fenômeno de *salting-out* que favoreça a interação entre o carvão e o LI frente à permanência do LI dentro da solução, tal como observado por Neves e colaboradores (2014). Por outro lado, um excesso de força iônica pode resultar em um enfraquecimento das forças interativas entre o LI e o carvão ativado devido à formação de uma pantalha de íons sobre a superfície do LI. A Figura 15 apresenta os resultados correspondentes ao ajuste dos dados ao modelo de Langmuir, enquanto os parâmetros resultantes do ajuste, assim como os coeficientes de correlação são recolhidos na Tabela 5.

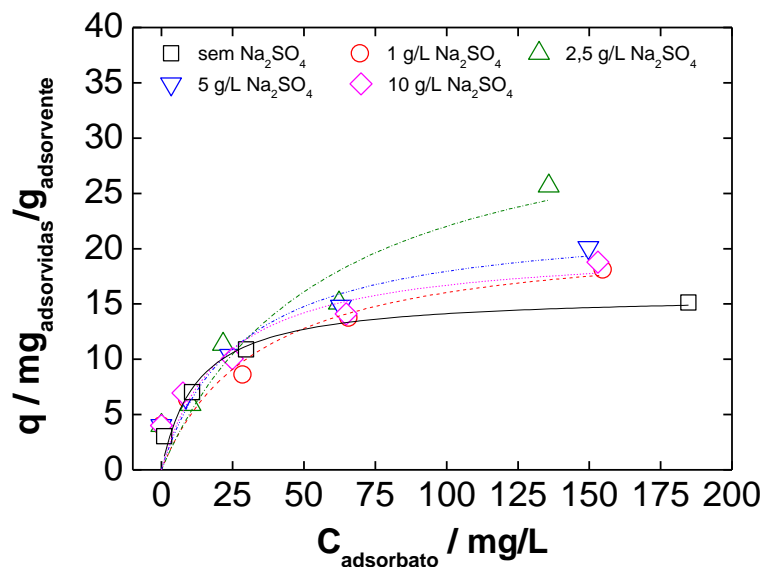


Figura 15. Ajustes dos dados experimentais à isoterma de Langmuir

Tabela 5. Parâmetros de ajuste à isoterma de Langmuir

$[\text{Na}_2\text{SO}_4] / \text{g/L}$	$W_{\text{máx}} / \text{mg}_{\text{adsorbato}} / \text{mg}_{\text{adsorvente}}$	$K / \text{L/mg}$	R^2
0	15,8	0,080	0,934
1	21,8	0,029	0,784
2,5	34,8	0,017	0,864
5	23,1	0,036	0,843
10	20,6	0,046	0,787

Como pode ser observado, a inclusão da força iônica conduz a um incremento inicial na capacidade máxima do adsorvente tal como comentado anteriormente. Por outro lado, a constante de equilíbrio apresenta uma diminuição no valor, indicativo de um equilíbrio de adsorção mais desfavorável que demanda de uma concentração maior de eletrólito para a adsorção acontecer, efeito que pode ser devido à pantalha associada à presença dos íons na solução. No entanto, os resultados devem ser analisados com máxima cautela em função da limitada bondade do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir.

A Figura 16 apresenta o gráfico de ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich, enquanto a Tabela 6 apresenta os parâmetros

resultantes do ajuste dos dados experimentais ao modelo junto com os coeficientes de correlação.

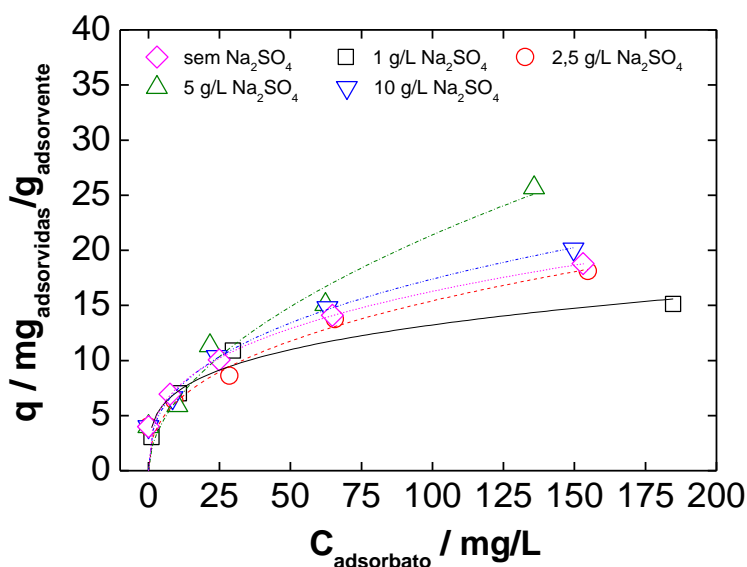


Figura 16. Ajuste dos dados experimentais à isoterma de Freundlich

Tabela 6. Parâmetros de ajuste à isoterma de Langmuir

[Na ₂ SO ₄] / g/L	b	m	R ²
0	3,858	0,267	0,948
1	2,552	0,390	0,824
2,5	1,918	0,523	0,900
5	3,088	0,375	0,870
10	3,460	0,336	0,843

Apesar da bondade do ajuste ainda ser significativamente limitada, os valores de R² são mais elevados que no caso da isoterma de Langmuir. Isto dá uma ideia de que na presença do LI a adsorção se afasta das suposições feitas por Langmuir de monocamada e inexistência de interação entre cada par centro adsorvente-adsorbato com os vizinhos. O incremento na quantidade de íons no meio pode explicar este afastamento das condições ideais definidas na isoterma de Langmuir.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho tem evidenciado a possibilidade de remoção do BMImCl mediante adsorção sobre carvão ativado. Apesar de tratar-se de um estudo preliminar, os primeiros resultados mostram como as condições operacionais possuem uma influência importante sobre o desempenho do processo de adsorção. O pH determina fortemente a capacidade de adsorção, sendo observado uma capacidade de remoção maior para pH alcalino (pH = 12) em que o carvão fica carregado negativamente e atrai ao cátion BMIm⁺, sendo recomendável a operação nesta condição. No caso da força iônica,

parece existir uma concentração ótima que permita promover o fenômeno de *salting-out* sem um excesso de íons que possam mascarar este efeito positivo. No entanto, em função dos resultados obtidos são necessários estudos mais aprofundados que permitam extrair conclusões mais sólidas sobre este processo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-DEGS, Y. S. et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 16–23, 2008.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. **Green chemistry: theory and practice**. [s.l.] Oxford University Press, 1998.

ANDANSON, J.-M. et al. Understanding the role of co-solvents in the dissolution of cellulose in ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 2528, 22 abr. 2014.

ANTHONY, J. L.; MAGINN, E. J.; BRENNECKE, J. F. Solution Thermodynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids and Water. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 44, p. 10942–10949, 2001.

ANTONOPOULOU, M. et al. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. **Water Research**, v. 53, p. 215–234, 2014.

AUSTEN ANGELL, C.; ANSARI, Y.; ZHAO, Z. Ionic Liquids: Past, present and future. **Faraday Discuss.**, v. 154, p. 9–27, 2012.

BEAULIEU, J. J.; TANK, J. L.; KOPACZ, M. Sorption of imidazolium-based ionic liquids to aquatic sediments. **Chemosphere**, v. 70, n. 7, p. 1320–1328, 2008.

BROWN, P. et al. Anionic Surfactant Ionic Liquids with 1-Butyl-3-methylimidazolium Cations: Characterization and Application. **Langmuir**, v. 28, n. 5, p. 2502–2509, 2012.

BRUM, S. S. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1048–1052, 2008.

CABEZA, O. Properties and Green Aspects of Ionic Liquids. In: PÉREZ DE LOS RÍOS, A.; HERNÁNDEZ FERNÁNDEZ, F. J. (Eds.). **Ionic Liquids in Separation Technology**. Amsterdam: Elsevier, 2014. p. 1–93.

CAMPBELL, P. S. et al. Synthesis and characterisation of ionic liquids based on 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and MCl(4), M = Hf and Zr. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, v. 39, n. 5, p. 1379–88, 7 fev. 2010.

ÇEÇEN, F.; AKTAŞ, O. **Activated carbon for water and wastewater treatment integration of adsorption and biological treatment**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012.

COLEMAN, D.; GATHERGOOD, N. Biodegradation studies of ionic liquids. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 2, p. 600, 2010.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. 1. ed. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press LLC, 1998.

D. NETO, B. A.; SPENCER, J. The impressive chemistry, applications and features of ionic liquids: properties, catalysis & catalysts and trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 6, p. 987–1007, jun. 2012.

DAKE, S. A. et al. Imidazolium Ionic Liquids: An Environment-Friendly Medium for Various Applications. In: K. L. AMETA; ANSHU DANDIA (Eds.). **Green Chemistry: Synthesis of Bioactive Heterocycles**. New Delhi: Springer India, 2014. p. 201–230.

DHARASKAR, S. A. et al. Synthesis, characterization and application of 1-butyl-

3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 578–587, 2016.

DUNN, M. H.; COLE, M. L.; HARPER, J. B. Effects of an ionic liquid solvent on the synthesis of γ -butyrolactones by conjugate addition using NHC organocatalysts. v. 2, n. 27, p. 10160–10162, 2012.

DUPONT, J. et al. Preparation of 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids. In: **Organic Syntheses**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003. p. 236.

FAROOQ, A. et al. Adsorption of ionic liquids onto activated carbons: Effect of pH and temperature. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 158, p. 55–63, 1 ago. 2012.

FIGUEROA, J. J. et al. Improvements on Anhydrous Ethanol Production by Extractive Distillation using Ionic Liquid as Solvent. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 1016–1026, 2012.

GORMAN-LEWIS, D. J.; FEIN, J. B. Experimental Study of the Adsorption of an Ionic Liquid onto Bacterial and Mineral Surfaces. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 8, p. 2491–2495, 1 abr. 2004.

GREEN, M. D.; LONG, T. E. Designing Imidazole-Based Ionic Liquids and Ionic Liquid Monomers for Emerging Technologies. **Polymer Reviews**, v. 49, n. 4, p. 291–314, 30 out. 2009.

HALLETT, J. P.; WELTON, T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2. **Chemical reviews**, v. 111, n. 5, p. 3508–76, 11 maio 2011.

HASSAN, S. et al. Effect of cation type, alkyl chain length, adsorbate size on adsorption kinetics and isotherms of bromide ionic liquids from aqueous solutions onto microporous fabric and granulated activated carbons. **Journal of Environmental Management**, v. 144, p. 108–117, 1 nov. 2014.

IUPAC. **Chemisorption and physisorption**. Disponível em: <http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node16.htm>. Acesso em: 3 jul. 2016.

JORDAN, A.; GATHERGOOD, N. Biodegradation of ionic liquids – a critical review. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 22, p. 8200–8237, 2015.

KINOSHITA, S. et al. Additive effect of ionic liquids on the electrochemical property of a sulfur composite electrode for all-solid-state lithium–sulfur battery. **Journal of Power Sources**, v. 269, p. 727–734, dez. 2014.

KRÁLIK, M. Adsorption, chemisorption, and catalysis. **Chemical Papers**, v. 68, n. 12, p. 1625–1638, 2014.

LARGITTE, L.; LODEWYCKX, P. Modeling the influence of the operating conditions upon the sorption rate and the yield in the adsorption of lead(II).

Microporous and Mesoporous Materials, v. 202, p. 147–154, jan. 2015.

LAWAL, I. A.; MOODLEY, B. Synthesis, characterisation and application of imidazolium based ionic liquid modified montmorillonite sorbents for the removal of amaranth dye. **RSC Adv.**, v. 5, n. 76, p. 61913–61924, 16 jul. 2015.

LEMUS, J. et al. Composition and structural effects on the adsorption of ionic liquids onto activated carbon. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 15, n. 9, p. 1752–1759, 2013a.

LEMUS, J. et al. On the Kinetics of Ionic Liquid Adsorption onto Activated Carbons from Aqueous Solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 8, p. 2969–2976, 27 fev. 2013b.

LI, H. et al. Ionic Liquids and Rare Earth Soft Luminescent Materials. In: J. CHEN (Ed.). . [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2016. p. 157–178.

LYUBCHIK, S. et al. Comparison of the Thermodynamic Parameters Estimation for the Adsorption Process of the Metals from Liquid Phase on Activated Carbons. In: MORENO PIRAJÁN, J. C. (Ed.). . **Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases**. [s.l.] InTech, 2011.

MAIA, A. Room Temperature Ionic Liquids: a “Green” Alternative to Conventional Organic Solvents? **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 178–185, 1 maio 2011.

MATZKE, M. et al. Sorption and desorption of imidazolium based ionic liquids in different soil types. **Chemosphere**, v. 74, n. 4, p. 568–574, 2009.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Fixed-Bed Separations. In: **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7. ed. [s.l.: s.n.]. p. 1168.

MCEWEN, A. B. et al. **Imidazolium Ionic Liquids: The non-Haloaluminates Imide, Beti, and Methide Anions** Molten Salts XII: proceedings of the International Symposium. **Anais...** Pennington, N.J.: Electrochemical Society, 1999 Disponível em:
<<http://tdl.libra.titech.ac.jp/journaldocs/en/recordID/article.bib-01/ZR000000364301?hit=-1&caller=xc-search>>. Acesso em: 8 maio. 2016

NEVES, C. M. S. S. et al. Enhancing the adsorption of ionic liquids onto activated carbon by the addition of inorganic salts. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 305–310, 15 set. 2014.

OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 182-183, p. 419–437, maio 2002.

PALOMAR, J. et al. Adsorption of ionic liquids from aqueous effluents by activated carbon. **Carbon**, v. 47, n. 7, p. 1846–1856, 2009.

PEPPER, I. L.; GERBA, C. P.; BRUSSEAU, M. L. **Environmental and Pollution Science**. 2^a. ed. Londres, Reino Unido: Elsevier/Academic Press,

2006.

PEREIRA, E. et al. Preparation of Activated Carbon at Low Carbonization Temperatures: Utilization of FeCl₃ as an alternative activating Agent. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1296–1300, 2008.

PEREIRO, A. B. et al. Ionic liquids in separations of azeotropic systems – A review. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 46, p. 2–28, mar. 2012.

QI, X. et al. Removal of hydrophilic ionic liquids from aqueous solutions by adsorption onto high surface area oxygenated carbonaceous material. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 407–414, 15 nov. 2014.

SÁNCHEZ RAMIREZ, N. **New ionic liquids for applications as electrolytes**. [s.l.] Universidade de São Paulo, ago. 2014.

SATO, B. M. **Synthesis and properties of ionic liquids and surfactants**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 18 nov. 2012.

SINGH, V. V. et al. Applications of Ionic Liquids in Electrochemical Sensors and Biosensors. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2012, p. 1–19, 2012.

STEPNOWSKI, P. et al. Reversed-phase liquid chromatographic method for the determination of selected room-temperature ionic liquid cations. **Journal of Chromatography A**, v. 993, n. 1-2, p. 173–178, abr. 2003.

STEPNOWSKI, P.; MROZIK, W. Analysis of selected ionic liquid cations by ion exchange chromatography and reversed-phase high performance liquid chromatography. **Journal of separation science**, v. 28, n. 2, p. 149–54, fev. 2005.

STEPNOWSKI, P.; MROZIK, W.; NICHTHAUSER, J. Adsorption of Alkylimidazolium and Alkylpyridinium Ionic Liquids onto Natural Soils. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 2, p. 511–516, 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REY. **Carvão Ativo**. Disponível em: <http://www.ufsj.edu.br/dcnat/carvao_ativo.php>. Acesso em: 15 nov. 2015.

VALERO-PEDRAZA, M. J. et al. Kinetics of hydrogen release from dissolutions of ammonia borane in different ionic liquids. **Energy**, v. 91, p. 742–750, 2015.

VISSER, A. E. et al. Room Temperature Ionic Liquids as Replacements for Traditional Organic Solvents and Their Applications Towards “Green Chemistry” in Separation Processes. In: ROGERS, R. D.; SEDDON, K. R.; VOLKOV, S. (Eds.). **Green Industrial Applications of Ionic Liquids**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003. p. 137–156.

WALDRON, K. W. **Bioalcohol production: biochemical conversion of lignocellulosic biomass**. [s.l.] CRC Press, 2010.

WILKES, J. S. et al. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. **Inorganic Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 1263–1264, mar. 1982.

WILLIAMS, P. T.; REED, A. R. Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 2, p. 144–152, 2006.

YU, B. et al. Ionic liquid modified multi-walled carbon nanotubes as lubricant additive. **Tribology International**, v. 81, p. 38–42, jan. 2015.

ZHANG, Z. C. Catalysis in Ionic Liquids. **Advances in Catalysis**, v. 49, p. 153–237, 2006.