



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**ADSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL AMARELO BÁSICO 28  
SOBRE CARVÃO ATIVADO: MODIFICAÇÃO, ISOTERMAS,  
CINÉTICA E REÚSO**

**CATIA ROSANA LANGE DE AGUIAR**

**FLORIANÓPOLIS-SC  
2014**



**CATIA ROSANA LANGE DE AGUIAR**

**ADSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL AMARELO BÁSICO 28  
SOBRE CARVÃO ATIVADO: MODIFICAÇÃO, ISOTERMAS,  
CINÉTICA E REÚSO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado

**Florianópolis  
2014**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da  
UFSC.

Aguiar, Catia Rosana Lange

Adsorção do Corante Têxtil Amarelo Básico 28 sobre Carvão Ativado: Modificação, Isotermas, Cinética e Reúso /Catia Rosana Lange de Aguiar / orientadora, Selene M. A. Guelli Ulson de Souza – Florianópolis, SC, 2014.  
208 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, CentroTecnológico.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Corante Básico. 4. Reúso. 5. Isoterma. 6. Cinética de adsorção. De Souza, Selene M. A Guelli.I. Universidade Federal de Santa Catarina. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**ADSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL AMARELO BÁSICO 28  
SOBRE CARVÃO ATIVADO: MODIFICAÇÃO, ISOTERMAS,  
CINÉTICA E REÚSO**

Por

**CATIA ROSANA LANGE DE AGUIAR**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Centro Tecnológico de Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

---

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, Dr  
Coordenador do Curso

---

Prof.<sup>a</sup>Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza Dr<sup>a</sup>  
Orientadora

---

Prof. Ayres Ferreira Morgado, Dr.  
Coorientador

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz, Dr<sup>a</sup>

---

Prof. Ana Paula Serafini Immich Boemo, Dr<sup>a</sup>

---

Prof. Cláudia Sayer, Dr<sup>a</sup>

---

Prof. Adriano da Silva, Dr.

---

Prof. Paulo Cesar de Jesus, Dr.

Florianópolis, 18 de março de 2014.



Aos meus pais, pelo amor, apoio e incentivo em  
todos os momentos de minha vida.  
Ao meu esposo, filho, nora e enteada, pelo amor,  
apoio e compreensão em todas as ocasiões.



## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo seu eterno amor, pois quem permanece no amor permanece em Deus, e Deus Nele.

À Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC e à Universidade Regional de Blumenau – FURB, por cederem todo o suporte físico para realização deste trabalho.

Aos professores Ayres Morgado Ferreira, Antônio Augusto Ulson de Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e José Alexandre Borges Valle, pela dedicação e orientação neste trabalho.

A Mauro Celso de Aguiar, meu esposo, companheiro, confidente, namorado eterno, por estar sempre ao meu lado, na saúde e na doença, na alegria e na tristeza, e nos momentos em que eu não falava em nada além da tese.

Ao meu filho Rafael, à minha nora Susan e minha enteada Laís, que tão sabiamente souberam compreender minha ausência.

Aos meus pais, Hadvig e Anelise, que me ensinaram a pensar e questionar, que me incentivaram a perseguir meus sonhos.

Às companheiras de doutorado, Lucile e Margaret, pelo apoio, dedicação e amizade.

Aos amigos Andressa Regina Vasques, Cristian Bernardi e Franciélle Girardi, por tantos momentos de auxílio.

Aos colegas Luis Antônio Loureço, Jonathan Bastos, Djonatam Francisco Rubik, monitores e bolsistas da Universidade Regional de Blumenau, os quais foram muito prestativos e companheiros e à bolsista e amiga Eloisa Zimmermann, pelo auxílio e apoio em todas as ocasiões.

Aos proprietários e funcionários da empresa ACRILAN LTDA, Rui Stah, Aires, Ricardo, Lourival e Bruno, por todos os auxílios prestados, bem como à empresa ACRILAN LTDA, por todo o apoio e materiais utilizados para a realização desta pesquisa.

À UNIASSELVI pelo apoio incondicional.

À URI – Erechim na pessoa do Sr. Rogério Dallago, pelo auxílio.

E a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e conclusão deste.



“Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou:  
toda a nossa ciência, comparada à realidade,  
é primitiva e inocente; e, portanto,  
é o que temos de mais valioso.”

Albert Einstein



## RESUMO

O reúso de água nas indústrias têxteis vem recebendo atenção por parte de seus administradores nos últimos anos devido às necessidades de adequação. Para que as empresas possam reutilizar a água industrial, é importante a remoção de corante de seus efluentes. A adsorção é uma técnica que vem sendo estudada e empregada com sucesso na remoção de corantes da indústria têxtil. Neste estudo foi utilizado o carvão ativado, proveniente de casca de coco, da Indústrias Químicas Carbomafra S/A e este foi estudado na sua forma comercial, modificado termicamente a 450 °C e modificado termicamente a 450 °C com adição de HNO<sub>3</sub> e com adição de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para adsorver o corante amarelo ouro básico 28. O corante amarelo foi selecionado por ser um corante de difícil remoção das estações de tratamento de efluentes convencionais. Foi investigada a influência de parâmetros como temperatura, pH e adição de elementos auxiliares à solução, bem como foi realizada a caracterização dos adsorventes. Através de análise de FTIR, observou-se a presença de ligações de C-O e anéis aromáticos em todas as amostras, e a presença de nitrogênio no carvão modificado com HNO<sub>3</sub>. A análise de MEV mostrou que os carvões apresentam uma superfície com presença de sítios ativos e de uma grande quantidade de fendas e cavidades. Foram efetuados ensaios cinéticos e de equilíbrio para determinar as melhores condições de adsorção, visando aplicá-las em um sistema contínuo de adsorção em leito fixo e a partir dos dados obtidos neste processo, obter parâmetros para projeto de colunas de leito fixo para aplicação na indústria. Foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich e Tempkin para ajustar os dados experimentais da variação da concentração do soluto adsorvido na fase sólida em função da concentração de equilíbrio na fase fluida. O modelo da isoterma de Langmuir ajustou-se com coeficiente de correlação linear de 0,99 aos dados obtidos com o carvão modificado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nas temperaturas de 35 °C e 45 °C. A melhor correlação para o carvão modificado termicamente a 450 °C foi obtida para o modelo de Freundlich na temperatura de adsorção de 25 °C. Os modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem ajustaram-se com coeficiente de correlação 0,99 aos dados obtidos com o carvão ativado comercial em 55 °C, porém o modelo cinético que melhor descreve os processos de adsorção para os carvões estudados foi o modelo de Pseudo-Segunda Ordem. Observou-se que na temperatura de 25 °C o carvão ativado modificado termicamente possui maior número de sítios ativos e a maior velocidade de adsorção. Ao avaliar os ensaios em contínuo, observou-se

que para maiores alturas de leito o tempo de ruptura é maior, o que também ocorre para menores vazões de operação. Os parâmetros termodinâmicos indicam que as interações entre o corante e o carvão ativado são espontâneas e favoráveis e ocorrem sem a necessidade de elevadas energias de ativação. Para o carvão ativado comercial, os processos adsorptivos são de natureza endotérmica e, para os carvões ativados modificados, os processos adsorptivos são de natureza exotérmica. Os ensaios de dessorção com os carvões ativados modificados indicam que estes apresentam melhores resultados em solução de 60% de etanol, porém com eficiência máxima de dessorção de 56,52% para o carvão ativado modificado termicamente. Ao aplicar a técnica de adsorção do presente estudo para reúso na indústria têxtil, verificou-se que os tingimentos com esta água apresentam  $\Delta E < 1,2$ , podendo ser sugerido como uma alternativa de tratamento avançado com finalidade de reúso.

**Palavras-chave:** Adsorção. Corante Básico. Reúso. Isoterma. Cinética de adsorção.

## ABSTRACT

The reuse of water in the textile companies is having great attention from the administrators of these companies in the last years due to the changing needs. For the companies to reuse their industrial water it is important the dye removal from the effluents. The adsorption is a technique that has been studied and successfully used in the dye removal in textile industry. In this research, the activated carbon, from coconut shell from the Carbomafra Chemical Industries S/A was studied in the commercial form, thermally modified at 450 °C and thermally modified at 450 °C with adding of HNO<sub>3</sub> and adding of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> to adsorb the yellow gold dye basic 28. The yellow dye was selected because the dye removal is difficult using the conventional treatment. To understand the adsorption process of this dye, the influence of parameters such as temperature, pH and the adding of auxiliary elements to the solution was investigated, as well as the characterization of the adsorbents was performed. Using FTIR analysis, it was observed the presence of C-O bonds and aromatic rings in all samples, and the presence of nitrogen in coal modified with HNO<sub>3</sub>. MEV analysis showed that coals have a surface with presence of active sites and a large number of cracks and cavities. Kinetic and thermodynamic experiments were done to determine the best adsorption conditions aiming at applying in a continuous adsorption system in fixed bed and obtaining parameters for fixed bed columns project for the industry. The models of Langmuir, Freundlich and Tempkin were used to adjust the experimental data of the concentration variation of the adsorbed solute in the solid phase as a function of the equilibrium concentration in the fluid phase. The Langmuir isotherm model sets to the data obtained with coal modified with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at temperatures of 35 °C and 45 °C, with linear correlation coefficient of 0.99. The better correlation for the thermally modified carbon at 450 °C was obtained for the Freundlich model, at adsorption temperature of 25 °C. Models of Pseudo-First and Pseudo-Second Order set to the data obtained with the commercial activated carbon at 55 °C, with correlation coefficient 0.99, but the kinetic model that best describes the adsorption processes for the adsorbent studied was the Pseudo Second Order model. For the activated carbon thermally modified, it was observed that in the temperature of 25 °C the carbon has higher number of active sites and higher velocity of adsorption. While evaluating the experiments in continuous, it was observed that for higher height of bed, the breakthrough time is bigger. The thermodynamic parameters show that the interactions between the dye

and the activated carbon are spontaneous and favorable and occur without the need of high activation energies. For the commercial activated carbon, the adsorptive processes are of endothermic nature; and for the modified activated carbon, the adsorptive processes are of exothermic nature. The experiments of desorption with the modified activated carbons show that the better results are obtained in a 60% ethanol solution, but with maximum efficiency of desorption of 56.52% for the thermally modified activated carbon. While applying the adsorption technique of the present study for the reuse in the textile industry, it has been observed that the dyeing with this water has  $\Delta E < 1,2$ , suggesting this technique as an alternative of advanced treatment with reuse purpose.

**Key words:** Adsorption. Basic Dye.Reuse.Isotherm.Adsorption kinetics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Corante catiônico com carga não-localizada .....	43
Figura 02: Corante catiônico com carga localizada .....	43
Figura 03: Isotermas de adsorção .....	54
Figura 04: Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer <i>et al.</i> (1940) .....	55
Figura 05: Categorias detécnicas de modificação de carvão ativado.....	63
Figura 06: Carvão de casca de romã ativado quimicamente com $H_3PO_4$ .....	66
Figura 07: Curva de Breakthrough .....	74
Figura 08: Curva de Ruptura .....	75
Figura 09: Fluxograma para determinação da quantidade de adsorbato utilizado no estudo .....	79
Figura 10: Espectrofotômetro Shimadzu modelo TCC – 240A utilizado no presente estudo .....	81
Figura 11: Fluxograma de escolha do adsorvente .....	84
Figura 12: Fluxograma de caracterização do adsorvente .....	88
Figura 13: Mesa Vibratória .....	89
Figura 14: Espectrofotômetro de Infravermelho, marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21 utilizado no presente estudo .....	90
Figura 15: Fluxograma de sequência de estudos de adsorção .....	91
Figura 16: Condutivímetro Digimed DM-31 utilizado no presente estudo.....	93
Figura 17: Coluna de adsorção e equipamentos auxiliares .....	96
Figura 18: Espectrofotômetro Datacolor Spectrum 400 .....	98
Figura 19: Efluente tratado coletado na estação de tratamento de efluentes da empresa Acrilan Ltda .....	102
Figura 20: Comprimento de onda para o corante amarelo ouro 28.....	102
Figura 21: Gráfico dos valores médios de concentração de corante amarelo ouro básico 28, no equilíbrio, após processo de adsorção com adsorventes modificado com diferentes ácidos, com concentração inicial de corante de 0,5 mg/L e desvio padrão .....	107
Figura 22: Gráfico dos valores médios de concentração de corante amarelo ouro básico 28, no equilíbrio, após processo de adsorção com adsorventes modificados em diferentes temperaturas, com concentração inicial de corante de 0,5 mg/L e desvio padrão .....	110
Figura 23: Gráfico dos valores médios de concentração de corante	

amarelo ouro básico 28, no equilíbrio, após processo de adsorção com adsorventes modificados com diferentes ácidos e na sequência a 450 °C, com concentração inicial decorante de 0,5 mg/L e desvio padrão .....	113
Figura 24: Gráfico dos valores médios de concentração de corante amarelo ouro básico 28, no equilíbrio, após processo de adsorção com os carvões selecionados para o estudo, com concentração inicial de corante de 0,5 mg/L e desvio padrão .....	116
Figura 25: Fração ponderal (%) retida sobre cada peneira em função do diâmetro médio das amostras de carvão .....	120
Figura 26: Espectro de FTIR para o carvão comercial .....	121
Figura 27: Espectro de FTIR para o carvão ativado termicamente .....	122
Figura 28: Espectro de FTIR para o carvão ativado com HNO <sub>3</sub> .....	123
Figura 29: Espectro de FTIR para o carvão ativado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	124
Figura 30: Microscopias de superfície para as amostras de carvão ativo (a) comercial, (b) modificado termicamente a 450°C, (c) modificado quimicamente com HNO <sub>3</sub> e (d) modificado quimicamente com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , com aumento de 300x .....	125
Figura 31: Microscopias de superfície para as amostras de carvão ativo (a) comercial, (b) modificado termicamente a 450°C, (c) modificado quimicamente com HNO <sub>3</sub> e (d) modificado quimicamente com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , com aumento de 2000x .....	126
Figura 32: Análise qualitativa das amostras de adsorvente, (a) comercial, (b) modificado termicamente a 450°C, (c) modificado quimicamente com HNO <sub>3</sub> e (d) modificado quimicamente com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	128
Figura 33: Adsorção de auxiliares de tingimento de fibras de acrílico, a 25 °C, com o adsorvente modificado termicamente .....	133
Figura 34: Adsorção do corante amarelo ouro básico 28, com concentração inicial de 0,50 mg/L, na presença de 2.000 mg/L de auxiliares de tingimento de fibras de acrílico com o adsorvente modificado termicamente a 450 °C (a), modificado com ácido nítrico (b) e modificado com ácido fosfórico (c) .....	134
Figura 35: Isotermas de adsorção experimentais obtidas para os diferentes carvões nas temperaturas de 25 °C (a), 35 °C (b), 45 °C (c) e 55 °C (d) .....	137
Figura 36: Isotermas de adsorção de Langmuir obtidas para o carvão ativado comercial (a), adsorvente modificado termicamente a 450 °C (b), adsorvente modificado com HNO <sub>3</sub> (c) e o adsorvente modificado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (d), em pH 7,0 nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C .....	139
Figura 37: Isotermas de adsorção de Freundlich obtidas para o carvão ativado comercial (a), adsorvente modificado termicamente a 450°C	

(b), adsorvente modificado com HNO <sub>3</sub> (c) e o adsorvente modificado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (d), em pH 7,0 nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C .....	145
Figura 38: Isotermas de adsorção de Tempkin obtidas para o carvão ativado comercial (a), adsorvente modificado termicamente a 450°C (b), adsorvente modificado com HNO <sub>3</sub> (c) e o adsorvente modificado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (d), em pH 7,0 nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C .....	147
Figura 39: Cinéticas comparativas para carvão ativado comercial (a), adsorvente modificado termicamente a 450 °C (b), adsorvente modificado com HNO <sub>3</sub> (c) e adsorvente modificado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (d) ...	152
Figura 40: Adsorção do corante com diferentes adsorventes a 25°C ....	153
Figura 41: Cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem obtidas para o carvão ativado comercial (a), adsorvente modificado termicamente a 450 °C (b), adsorvente modificado com HNO <sub>3</sub> (c) e o adsorvente modificado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (d), em pH7,0 nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C .....	154
Figura 42: Cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda ordem obtidas para o carvão ativado comercial (a), adsorvente modificado termicamente a 450 °C (b), adsorvente modificado com HNO <sub>3</sub> (c) e o adsorvente modificado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (d), em pH 7,0 nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C .....	159
Figura 43: Cinética de difusão intrapartícula para o carvão ativado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> em processo de adsorção a 25 °C .....	164
Figura 44: Cinéticas de adsorção de Elovich obtidas para o carvão ativado comercial (a), adsorvente modificado termicamente a 450°C (b), adsorvente modificado com HNO <sub>3</sub> (c) e o adsorvente modificado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (d), em pH 7,0 nas temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C .....	168
Figura 45: Cinética de dessorção obtida para o carvão ativado comercial (a), adsorvente modificado termicamente a 450°C (b), adsorvente modificado com HNO <sub>3</sub> (c) e o adsorvente modificado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (d), em diferentes soluções e temperaturas .....	172
Figura 46: Curvas de ruptura para altura do leito = 10 cm, onde (a) curva de ruptura para C/C <sub>0</sub> ~0,8 e (b) curva de ruptura na fase inicial para C/C <sub>0</sub> ~0,01.....	176
Figura 47: Tempo de operação (t) versus comprimento de leito crítico (D <sub>0</sub> ) .....	179
Figura 48: (a) Gráfico de N <sub>0</sub> em função da velocidade superficial, (b) Gráfico de K em função da velocidade superficial e (c) Gráfico de D <sub>0</sub> em função da velocidade superficial .....	181

Figura 49: Curva de Breakthrough para o efluente real da empresa Acrilan Ltda. (a) e para o efluente sintético produzido em laboratório com corante amarelo ouro básico 28 e auxiliares de tingimento .....	183
Figura 50: Malha produzida com fios tingidos com água destilada e águas de reuso.....	185
Figura 51: Gráfico gerado pelo espectrofotômetro para as cores analisadas .....	186

## LISTA DE QUADROS

Quadro 01:	Classificação dos Corantes Têxteis.....	41
Quadro 02:	Resumo dos processos de tratamento de efluentes têxteis.....	45
Quadro 3	Diferenças entre adsorção Física e Química.....	48
Quadro 04:	Vantagens e desvantagens das técnicas de modificação existentes.....	64
Quadro 05:	Pesquisas recentes realizadas para a modificação de materiais adsorventes.....	69
Quadro 06:	Dados dos corante amarelo ouro básico 28.....	80
Quadro 07:	Modelos cinéticos.....	94
Quadro 08:	Equações gerais das isothermas.....	94



## LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Dados do tingimento de fios de 100% acrílico realizados para determinação de concentração inicial e final de corante amarelo ouro básico 28, usados no presente trabalho .....	82
Tabela 02: Descrição dos adsorventes avaliados .....	85
Tabela 03: Formulação para tingimento com água de reuso .....	99
Tabela 04: Concentrações de corante antes e após tingimento de fios de 100% acrílico com corante amarelo ouro básico 28 .....	103
Tabela 05: Resultados do processo de adsorção de corante com diferentes adsorventes .....	104
Tabela 06: Valores médios de concentração de corante amarelo ouro básico 28, após 8h do processo de adsorção com adsorventes modificado com diferentes ácidos, com concentração inicial de corante ( $C_0$ ) de 0,5 mg/L e desvio padrão .....	106
Tabela 07: Análise estatística dos dados experimentais para modificação química .....	107
Tabela 08: Valores médios de concentração de corante amarelo ouro básico 28, após 8h do processo de adsorção com adsorventes modificados em diferentes temperaturas, com concentração inicial de corante ( $C_0$ ) de 0,5 mg/L e desvio padrão.....	108
Tabela 09: Análise estatística dos dados experimentais para modificação térmica .....	109
Tabela 10: Valores médios de concentração de corante amarelo ouro básico 28, após 8h do processo de adsorção com adsorventes modificados com diferentes ácidos e na sequência a 450 °C, com concentração inicial de corante ( $C_0$ ) de 0,5 mg/L e desvio padrão .	111
Tabela 11: Análise estatística dos dados experimentais para modificação térmica seguida de química .....	112
Tabela 12: Valores médios de concentração de corante amarelo ouro básico 28, após 8h do processo de adsorção com carvão ativado termicamente a 450°C e na sequência quimicamente com diferentes ácidos, com concentração inicial de corante ( $C_0$ ) de 0,5 mg/L e desvio padrão .....	114
Tabela 13: Análise estatística dos dados experimentais para modificação térmica seguida de química .....	114
Tabela 14: Análise estatística dos dados experimentais dos carvões selecionados .....	115
Tabela 15: Resultados da análise granulométrica realizada para	

amostra de carvão comercial .....	117
Tabela 16: Resultados da análise granulométrica realizada para amostra de carvão ativado termicamente .....	118
Tabela 17: Resultados da análise granulométrica realizada para amostra de carvão ativado com ácido nítrico .....	118
Tabela 18: Resultados da análise granulométrica realizada para amostra de carvão ativado com ácido fosfórico .....	119
Tabela 19: Quantificação dos elementos identificados nos carvões ativados .....	129
Tabela 20: Valores de área superficial, volume e tamanho de poro dos adsorventes estudados .....	131
Tabela 21: Parâmetros de equilíbrio da isoterma de Langmuir para os diferentes carvões nas diferentes temperaturas de adsorção .....	142
Tabela 22: Parâmetros de equilíbrio da isoterma de Freundlich para os diferentes carvões nas diferentes temperaturas de adsorção .....	144
Tabela 23: Parâmetros de equilíbrio da isoterma de Tempkin para os diferentes carvões nas diferentes temperaturas de adsorção .....	150
Tabela 24: Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem obtidas para os quatro carvões em estudo nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C .....	157
Tabela 25: Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda Ordem obtidas para os quatro carvões em estudo nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C .....	162
Tabela 26: Constantes cinéticas de adsorção do modelo de Difusão Intrapartícula obtidas para os diferentes carvões em estudo nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C .....	166
Tabela 27: Constantes das cinéticas de adsorção de Elovich obtidas para os quatro carvões em estudo nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C .....	170
Tabela 28: Parâmetros termodinâmicos para concentração inicial de 0,5 mg/L de corante amarelo ouro básico 28 .....	171
Tabela 29: Melhores resultados de dessorção para carvão ativo num período de 8h .....	174
Tabela 30: Resultados de dessorção para carvão ativo modificado termicamente a 450°C utilizando etanol 60% .....	175
Tabela 31: Características da coluna de adsorção em leito fixo .....	178
Tabela 32: Tempo de operação da coluna para $C/C_0 = 0,8$ .....	178
Tabela 33: Parâmetros de escalonamento .....	180

Tabela 34: Parâmetros para o escalonamento da coluna de adsorção em escala real .....	182
Tabela 35: Parâmetros $N_0$ , $K$ e $D_0$ para escala real .....	183
Tabela 36: Resultados de colorimetria das amostras tingidas em relação ao padrão.....	185



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

Abs – absorvância medida no espectrofotômetro de varredura.

CA – carvão ativado

EDS - Espectrometria de Energia Dispersiva de raiosX

FTIR – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

pH – potencial hidrogeniônico

%T – transmitância



## LISTA DE SÍMBOLOS

- $a_R$  – constante de Redlich-Peterson ( $L \cdot mg^{1/\beta-1}$ );  
 $b$  – constante relacionada à afinidade dos sítios ligantes ( $L/mg$ );  
 $C$  – concentração de corante ( $mg/L$ );  
 $C_e$  – concentração de corante na solução em equilíbrio ( $mg/L$ );  
 $C_0$  – concentração inicial de corante ( $mg/L$ );  
 $C_s$  – concentração de corante em solução no equilíbrio ( $mg/L$ );  
 $D_i$  – diâmetro da abertura da malha da peneira ( $mm$ );  
 $D_o$  – comprimento teórico do leito ( $m$ );  
 $D_s$  – diâmetro superficial da partícula ( $mm$ );  
 $D_{i1}$  – abertura menor da peneira ( $mm$ );  
 $D_{i2}$  – abertura maior da peneira ( $mm$ );  
 $h$  – velocidade de adsorção inicial ( $mg/g \cdot h$ );  
 $K$  – constante da taxa de adsorção ( $L/mg \cdot h$ );  
 $K_c$  – constante de equilíbrio ( $L/mg$ );  
 $K_{dif}$  – constante de difusão intrapartícula ( $mg/g \cdot min^{0.5}$ );  
 $k_{in}$  – coeficiente de transferência de massa que engloba difusão efetiva, dimensões e características físicas da partícula ( $mg/g \cdot (h^{1/2})$ );  
 $K_F$  – constante de Freundlich característica do sistema, indicador da capacidade de adsorção;  
 $K_L$  – constante de equilíbrio de Langmuir ( $L/g$ );  
 $K_R$  – constante de Redlich-Peterson ( $L/g$ );  
 $k_1$  – constante da velocidade de adsorção Pseudo-Primeira Ordem ( $L/h$ );  
 $k_2$  – constante da velocidade de adsorção Pseudo-Segunda Ordem ( $g/mg \cdot h$ );  
 $n$  – constante de Freundlich característica do sistema, indicador da intensidade de adsorção;  
 $N_0$  – capacidade adsortiva ( $mg/L$ );  
 $Q$  – vazão ( $L/h$ );  
 $Q$  – capacidade de adsorção em leito fixo ( $mg/g$ );  
 $q_e$  – quantidade de corante adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente ( $mg/g$ );  
 $q_m$  – quantidade máxima de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente ( $mg/g$ );

$q_1$  – quantidade adsorvida de corante no equilíbrio para cinética de Pseudo-Primeira ordem (mg/g);  
 $q_2$  – quantidade adsorvida de corante no equilíbrio para cinética de Pseudo-Segunda ordem (mg/g);  
 $q_t$  – quantidade adsorvida de corante no tempo  $t$  por unidade de massa de adsorvente (mg/g);  
 $R$  – constante dos gases ideais (atm.L/mol K);  
 $r$  – taxa de adsorção ( $h^{-1}$ );  
 $R_L$  – parâmetro de equilíbrio de Langmuir (adimensional);  
 $t$  – tempo de adsorção (min);  
 $t_e$  – tempo de equilíbrio de adsorção (min);  
 $t_0$  – tempo no instante inicial da adsorção (min);  
 $t_{st}$  – tempo estequiométrico;  
 $T$  – temperatura (K);  
 $v$  – velocidade superficial (m/h);  
 $V$  – volume do leito (L);  
 $V_c$  – volume de adsorvente (L);  
 $X_i$  – massa retida sobre cada peneira (g);  
 $\Delta S^\circ$  – entropia (kJ/mol K);  
 $\Delta H^\circ$  – entalpia de adsorção (kJ/mol);  
 $\Delta G^\circ$  – energia livre de Gibbs (kJ/mol);  
 $\Delta X_i$  – fração ponderal  
 $\alpha$  – velocidade de adsorção inicial para a cinética de Elovich (mg/g.h);  
 $\beta$  – parâmetro da cinética de Elovich (g/mg);  
 $\varepsilon$  - porosidade

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>35</b>
1.1 Objetivos .....	37
1.1.1 Objetivogeral .....	37
1.1.2 Objetivos específicos .....	38
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>39</b>
2.1 FIBRASTÊXTEIS .....	39
2.1.1Fibras Acrílicas .....	40
2.2 CORANTES .....	40
2.2.1 CorantesCatiônicos .....	42
2.3 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES TÊXTEIS .....	44
2.4 ADSORÇÃO .....	46
2.4.1 Carvão Ativado .....	48
2.4.2 Características dos Adsorventes .....	50
2.4.2.1 Características da superfície dos adsorventes .....	50
2.4.2.2 Fatores que influenciam no processo de adsorção ...	50
2.4.3 Isotermas de Adsorção .....	53
2.4.3.1 Isoterma de Langmuir .....	55
2.4.3.2 Isoterma de Freundlich .....	57
2.4.3.3 Isoterma de Tempkin .....	57
2.4.4 Cinética de Adsorção .....	58
2.4.5 Termodinâmica de Adsorção.....	61
2.5 MODIFICAÇÕES NA SUPERFÍCIE DOS ADSORVENTES .....	62
2.5.1 Ativação Química .....	65
2.5.2 Ativação Física .....	67
2.6 PESQUISAS RECENTES EM ADSORÇÃO REALIZADAS COM A APLICAÇÃO DE ADSORVENTES MODIFICADOS ...	68
2.7 DESSORÇÃO .....	73
2.8 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO .....	73
2.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	77
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>79</b>
3.1 CORANTE UTILIZADO COMO ADSORBATO .....	79
3.2 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL E FINAL DE CORANTE NO BANHO DE TINGIMENTO .....	81
3.2.1 Purga .....	81
3.2.2 Tingimento .....	81

3.2.3 Lavação .....	83
3.2.4 Leitura de absorbância para determinação de concentração de corante .....	83
3.3 ADSORVENTE APLICADO NO ESTUDO .....	83
3.4 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO CARVÃO ATIVADO .....	85
3.5 MODIFICAÇÃO TÉRMICA DO CARVÃO ATIVADO .....	86
3.6 - MODIFICAÇÃO QUÍMICA E TÉRMICA DO CARVÃO ATIVADO.....	86
3.6.1 Modificação química seguida de ativação térmica do carvão ativado .....	86
3.6.2 Modificação térmica seguida de ativação química do carvão ativado .....	87
3.7 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	88
3.7.1 Análise Granulométrica .....	88
3.7.2 Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	90
3.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	90
3.7.4 Área Superficial e Volume de Microporos .....	91
3.8 ADSORÇÃO .....	91
3.8.1 Adsorção do corante amarelo ouro básico 28 .....	92
3.8.2 Adsorção dos elementos auxiliares de tingimento de fibras de acrílico .....	92
3.8.3 Adsorção do corante amarelo ouro básico 28 na presença de elementos auxiliares de tingimento de fibras de acrílico.....	93
3.9 PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO OURO BÁSICO 28, DAS ISOTERMAS E DA TERMODINÂMICA .....	94
3.10 DESSORÇÃO .....	95
3.11 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO .....	95
3.12 TINGIMENTO DE FIBRAS DE ACRÍLICO COM A ÁGUA APÓS PROCESSO DE ADSORÇÃO DE CORANTE COM E SEM A PRESENÇA DOS AUXILIARES .....	97
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>101</b>
4.1 CONCENTRAÇÃO INICIAL E FINAL DE CORANTE NO BANHO DE TINGIMENTO.....	101
4.2 ESCOLHA DO ADSORVENTE APLICADO NO ESTUDO .....	103
...4.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO CARVÃO ATIVADO .....	104

...4.4 MODIFICAÇÃO TÉRMICA DO CARVÃO ATIVADO.....	108
4.5 MODIFICAÇÃO QUÍMICA E TÉRMICA DO CARVÃO ATIVADO .....	110
4.5.1 Modificação química seguida de ativação térmica do carvão ativado .....	110
4.5.2 Modificação térmica seguida de ativação química do carvão ativado .....	113
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	117
4.6.1 Análise Granulométrica .....	117
4.6.2 Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) .....	120
4.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	125
4.6.4 Área Superficial e Volume de Microporos .....	130
4.7 ADSORÇÃO .....	132
4.7.1 Adsorção dos elementos auxiliares sem a presença de corante .....	133
4.7.2 Adsorção do corante amarelo na presença dos elementos auxiliares .....	134
4.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	136
4.8.1 Isoterma de Langmuir .....	138
4.8.2 Isoterma de Freundlich .....	143
4.8.3 Isoterma de Tempkin .....	147
4.9 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	151
4.9.1 Cinética de Pseudo-Primeira Ordem .....	154
4.9.2 Cinética de Pseudo-Segunda Ordem .....	158
4.9.3 Difusão Intrapartícula .....	164
4.9.4 Cinética de Elovich .....	167
4.10 ESTUDO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS ...	171
4.11 ESTUDO DE DESSORÇÃO .....	172
4.12 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO .....	175
4.12.1 Curvas de ruptura .....	172
4.12.2 Determinação dos parâmetros $N_0$ , $D_0$ e.....	178
4.12.3 <i>Scale-up</i> dos dados experimentais para o projeto de colunas de adsorção .....	182
4.13 TINGIMENTO DE FIBRAS DE ACRÍLICO COM EFLUENTE APÓS PROCESSO DE ADSORÇÃO DE CORANTE .....	183
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>189</b>
<b>6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>195</b>



# 1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil brasileira constitui uma atividade tradicional, tendo sido peça fundamental na estratégia de desenvolvimento da política industrial. Através dela, o Brasil iniciou seu processo de industrialização, (FRANCO, 2009).

No Brasil, a maioria das empresas do setor têxtil é de pequeno e médio porte, que concentra entre 80% e 90% do faturamento. Quando refere-se a produção, a maior parcela do setor corresponde às atividades das indústrias de grande porte. A região Sudeste concentra a maioria dessas indústrias, seguida das regiões Sul e Nordeste do país, de acordo com Leão (2002).

Considerando a parcela de empresas do setor têxtil brasileiro, estedetem apenas 0,6% do comércio mundial de têxteis e de confecções, estimado em US\$ 670 bilhões e projetado para atingir US\$ 856 bilhões em 2014. Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2011), as exportações brasileiras, sem a fibra de algodão, somaram US\$ 1,42 bi.

As indústrias têxteis de Santa Catarina contribuem com os dados de exportação. Algumas das principais indústrias localizadas no Vale do Itajaí são citadas a seguir: Companhia Têxtil Karsten; Cremer S/A; Hering Têxtil S/A; Malwee Malhas Ltda; Marisol S/A Indústria do Vestuário; Coteminas S/A; Teka Tecelagem Kuehnrich S/A, dentre outras. Também estão instaladas empresas de menor porte, porém não menos importantes, e dentre estas empresas, pode-se destacar a empresa Industrial Acrilan Ltda., produtora de fios de acrílico.

De acordo com (NAGEL-HASSEMER, 2012), a indústria têxtil é caracterizada por uma grande diversidade de tecnologias e processos de fabricação, utilizando um universo de matérias-primas, fibras de origem animal e vegetal, fibras sintéticas, corantes, pigmentos e produtos químicos e um elevado consumo de água. A água de descarte oriunda dos processos químico-têxteis tem sido motivo de grande preocupação nas últimas décadas.

Na indústria têxtil, a etapa de beneficiamento é a que gera efluentes líquidos, os quais possuem certa concentração de corantes que podem causar impactos ao meio ambiente. Assim, torna-se necessário o

tratamento do efluente gerado. Neste sentido, processos de adsorção têm sido empregados (MEIER *et al.* 2011).

A contaminação das águas tem sido uma preocupação constante e é um dos grandes problemas da sociedade atual. Normas e legislações vêm sendo desenvolvidas, a fim de minimizar o impacto ambiental. Desta forma, a indústria têxtil, por consumir grandes volumes de água no processo de tingimento, recebe atenção especial, devido à geração de efluentes geralmente difíceis de tratar (KUNZ *et al.* 2002).

Diversos problemas envolvem as estações de tratamento de efluentes têxteis, principalmente o baixo nível de eficiência quanto à remoção da cor. Os processos de tratamento de efluentes comumente utilizados nas indústrias têxteis envolvem as três etapas básicas: tratamento primário, secundário e terciário, onde inicialmente são removidos os sólidos grosseiros e depois ocorrem os processos de degradação de cor e matéria orgânica e inorgânica e polimentos finais, através de processos químicos e biológicos, estes, normalmente através de lodos ativados.

Algumas indústrias, seja para atender a legislação vigente ou outras finalidades, aplicam os processos conhecidos como terciários, ou avançados para obterem melhores eficiências de tratamento de efluentes, principalmente no que se refere a remoção de cor. São aplicados processos como: oxidação, ozonização, ultrafiltração, osmose reversa, adsorção por carvão ativado, dentre outras. Métodos de reutilização de efluentes de forma direta, sem o uso de processos regenerativos também vem sendo utilizados, conforme o estudo da redução do consumo de água industrial por meio da reutilização de água de lavagem contínua na indústria têxtil (SOUZA, 2010).

O carvão ativado é um material que apresenta características adequadas para a implementação em escala industrial, pois possui além de alta capacidade de adsorção, baixa reatividade térmica, resistência a grandes variações de pH no meio e capacidade de regeneração, (VASQUES, 2008).

O mercado apresenta diversas alternativas de carvão ativado, que devem ser validadas para os diferentes tipos de corantes utilizados nas indústrias têxteis e que aparecem nos efluentes tratados de forma remanescente. Estes carvões nem sempre apresentam-se aptos para

eficientes percentuais de remoção dos respectivos corantes. Para melhorar esta eficiência, modificações físicas e/ou químicas na superfície do carvão podem ser de grande relevância.

Ao buscar literatura referente ao corante amarelo básico, encontrou-se o estudo de Wu et al. (2012) que diz que as características de adsorção de amarelo básico 87 em solução aquosa foram investigadas usando dois materiais mesoporosos: MCM41 e aerogel de carbono (MCA).

Os adsorventes mesoporosos foram altamente eficazes como adsorventes para amarelo básico 87 e o custo relativamente baixo e alta capacidade adsorptiva do MCM41 e MCA os tornam adsorventes atraentes para a remoção de corantes de solução aquosa. O modelo de isoterma de Redlich-Peterson é o que melhor descreve a adsorção do corante, o processo de adsorção com MCM41 foi exotérmico e os estudos cinéticos mostram que a adsorção com os dois adsorventes seguiram o modelo cinético de pseudo segunda ordem.

O estudo apresentou a caracterização e avaliação da aplicação de carvões ativados modificados química e fisicamente na adsorção de corantes básicos presentes nos efluentes têxteis oriundos do tingimento de fibras acrílicas. Também foi avaliada a interferência dos elementos auxiliares de tingimento das respectivas fibras no processo de adsorção dos corantes.

Os resultados apresentados são de grande relevância para a remoção de corantes dos efluentes têxteis, a partir das modificações físicas e químicas do carvão. Estes carvões permitem a remoção de grande percentual de corante, proporcionando assim a possibilidade do reúso da água em processos específicos do beneficiamento têxtil.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 – Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo foi caracterizar o adsorvente carvão ativado modificado química e fisicamente, bem como avaliar a adsorção do corante amarelo básico 28 oriundo do efluente de tingimento de fibras de acrílico com o respectivo carvão.

### 1.1.2 – Objetivos Específicos

- Caracterizar o carvão ativado comercial e os adsorventes modificados através de medidas de granulometria, de área superficial e análise dos microporos, de FTIR e de MEV;
- avaliar a influência da temperatura e pH no processo de adsorção do corante amarelo ouro básico 28;
- determinar o modelo cinético do processo de adsorção que melhor ajusta os pontos experimentais utilizando os modelos cinéticos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem, de difusão intrapartícula e de cinética de Elovich ;
- interpretar fisicamente a adsorção por meio das isotermas de Langmuir, Freundlich e Tempkin nas adsorções realizadas com os diferentes carvões onde foram realizadas ativações químicas e físicas;
- investigar a influência dos auxiliares de tingimento das fibras de acrílico no processo de adsorção do corante em estudo;
- analisar a capacidade de dessorção do adsorvente em estudo;
- efetuar o processo de adsorção em coluna de leito fixo;
- realizar processos de adsorção com efluentes industriais da Empresa Industrial Acrilan Ltda, oriundos de diferentes fases do processo;
- investigar a aplicação do efluente após adsorção como água de reúso, em diferentes fases do processo de beneficiamento.

O presente estudo está estruturado conforme segue: no Capítulo II é apresentada a revisão bibliográfica a respeito do tema, onde também o estado da arte é contemplado, no Capítulo III são descritos os materiais e métodos empregados no estudo, o Capítulo IV disserta a respeito dos Resultados e Discussões e no Capítulo V são relatadas as conclusões a respeito do estudo e na sequência são apresentadas sugestões para futuros estudos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas informações sobre o setor têxtil, suas fibras e corantes utilizados, bem como métodos de tratamento de efluentes. Será atribuída maior ênfase aos fundamentos de adsorção, seus mecanismos, cinética, isoterma, adsorventes e modificações da superfície destes por serem o tema central deste estudo.

### 2.1 – FIBRAS TÊXTEIS

De acordo com o Conmetro, Resolução n.º 02, de 6 de maio de 2008, fibra têxtil ou filamento têxtil é toda matéria natural, de origem vegetal, animal ou mineral, assim como toda matéria artificial ou sintética, que por sua alta relação entre seu comprimento e seu diâmetro, e ainda, por suas características de flexibilidade, suavidade, elasticidade, resistência, tenacidade e finura está apta as aplicações têxteis.

As fibras químicas podem ser qualificadas em artificiais e sintéticas. As primeiras são geradas a partir da celulose, substância fibrosa originária da pasta da madeira ou do *linter* de algodão, sendo também conhecidas como fibras celulósicas. O *linter* de algodão foi a primeira fonte de celulose, sendo derivado da fibra curta que permanece na semente após o descaroçamento. As fibras artificiais podem ser: raion acetato, raion viscose, liocel e modal. Alguns autores também consideram o bambu como sendo fibra artificial devido ao seu processo de obtenção. O segundo grupo, que é originário da petroquímica, é composto pelo acrílico, poliamida, poliéster, polipropileno e o poliuretano.

O algodão e o linho são as fibras naturais e vegetais mais antigas cultivadas pelo homem. Na Índia, o algodão já era cultivado, fiado e tecido na Idade do Bronze, 3 mil anos antes de Cristo, por uma civilização que dominava inclusive a arte do metal. Passados tantos milênios, o algodão se mantém como a principal fibra têxtil do mundo. Ainda que as sintéticas tentem alterar sua posição no mercado, ele continua sendo preferido por conta de suas qualidades naturais, relacionadas a conforto, maciez e durabilidade (PEZZOLO, 2007)

No Brasil há uma predominância no uso de fibras naturais, principalmente o algodão. Esta preferência pode ser atribuída ao clima tropical, quente e úmido. As fibras sintéticas seguem com preferência

pelo poliéster e no sul do Brasil, onde o clima é mais ameno, há também o uso da fibra de acrílico, foco deste trabalho.

### **2.1.1 – Fibras Acrílicas**

O acrílico pertence ao grupo das fibras sintéticas, aquelas que provém do petróleo, com no mínimo 85% de acrilonitrila, e no máximo 15% de um comonômero que pode ser: acetato de vinila, cloreto de vinila, metacrilato ou acrilato de metila.

Na polimerização para produção desta fibra, são incorporados monômeros neutros tais como acetato de vinila, para aumentar a solubilidade no solvente e facilitar os processos de fiação e tingimento. Para aumentar as ligações acídicas do polímero, monômeros ácidos como estireno sulfonato são adicionados à fibra no seu processo de fabricação; bem como monômeros básicos como o vinil piridina quando se deseja capacidade tintorial ácida.

De acordo com (PEZZOLO, 2007) o acrílico é uma fibra obtida por síntese de diferentes elementos extraídos do petróleo, pode ser misturada com a maioria das outras fibras, naturais ou sintéticas. A fibra de acrílico foi desenvolvida na Alemanha em 1948. Isolante, proporciona aos artigos têxteis estabilidade dimensional, além de solidez e vivacidade das cores. Bastante utilizada na fabricação de tecidos, artigos de malha e nas imitações de pele, é conhecida também como substituta da lã por sua semelhança e leveza. No entanto, assim como o poliéster e a poliamida, absorve mal a umidade, não oferecendo o ideal em termos de conforto.

### **2.2 – CORANTES**

Corante é um composto que quando é adicionado de forma controlada a um substrato, possui o poder de alterar a cor deste. Pode ser em um processo de tingimento, de pigmentação, de tinta ou mesmo através de elementos químicos, sintéticos ou naturais. De acordo com Rosalen (2004), os corantes podem ser catiônicos (vasofílicos), aniônicos (acidofílicos) ou covalentes. Os corantes podem ser classificados conforme o Quadro 01.

Quadro 01: Classificação dos Corantes Têxteis

<b>Corante</b>	<b>Descrição</b>
Reativos	Formam ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras da celulose e também com grupos amino das poliamidas. Existe uma grande variedade e aqueles que possuem como grupos cromóforos as funções azo e antraquinona e como grupos reativos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila são os principais representantes.
Redução (à tina)	Classe mais antiga que se tem conhecimento, caracterizada pelo grupo cetônico (C=O).
Dispersos	Baixa solubilidade em água; foram desenvolvidos para tingir o acetato e principalmente o Poliéster.
Diretos (aniônicos)	Caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose através de interações de Van der Waals. Pertencem frequentemente à classe azo, podendo possuir mais de um grupo azo. Este corante confere baixa solidez.
Sulfurosos (enxofre)	Caracterizam-se por um sistema de redox reversível, com ruptura da ligação do dissulfeto e posterior reação oxidativa de condensação, sendo que os grupos tíois (SH) facilmente oxidam na fibra à sua forma original.
Ácidos (aniônicos)	Solúveis em água, tingem fibras protéicas (lã e seda) e poliamídicas. Caracterizados quimicamente pela presença de um ou mais grupamentos sulfônicos (-SO <sub>3</sub> H).
Básicos (catiônicos)	Apresentam carga positiva e são aplicados a fibras acrílicas.

Fonte: Adaptado de (SHREVE e BRINK Jr.,1977) e (VASQUES, 2008).

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

grupos cromóforos, como, por exemplo,  $-N = N-$ ,  $-ON=O$ ,  $-N=O$ ,  $-S=S-$ , entre outros (LUCAS, 2006).

Para o correto tingimento de um substrato têxtil, de acordo com (BROADBENT, 2001), existem diversos fatores envolvidos na escolha de corantes para a coloração de um tecido com um determinado tom. Algumas delas são:

- os tipos de fibras presentes;
- a forma do material têxtil, se for fio, tecido ou fibras;
- as propriedades de solidez necessárias para os processos de fabricação subsequentes e para a sua finalidade específica;
- o método de tingimento a ser utilizado, o custo global, e o tipo de maquinário disponível.

### 2.2.1 - Corantes Catiônicos

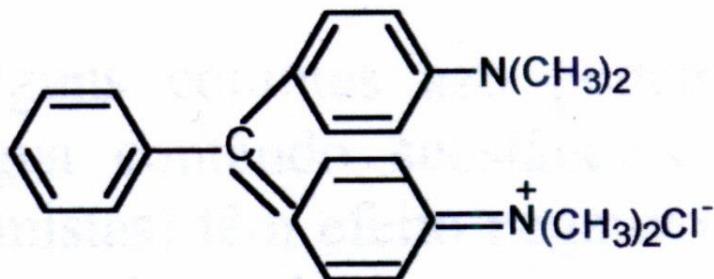
Há uma controvérsia em relação à denominação do corante, onde este é conhecido como corante básico ou como corante catiônico. A Sociedade de Corantes e Coloristas define um corante básico como caracterizado pela sua substantividade para os tipos de ácidos de fibras acrílicas e de algodão preparadas com tanino, enquanto que os corantes catiônicos são definidos como aqueles que se dissociam em solução aquosa para ceder um íon carregado positivamente (SHORE, 1990).

De acordo com Christie *et al.* (2000), corantes catiônicos são aplicados extensivamente para acrílicos comerciais, por terem alta substantividade. Fibras acrílicas contêm grupos aniônicos, em que os corantes catiônicos se ligam fortemente. No entanto, a substantividade elevada sugere que as forças de atração não iônica sejam significativas.

Conforme Lucas (2006, apud Barcellos 2004), Os corantes catiônicos podem ser divididos em dois grupos importantes.

- Corantes com a carga positiva não-localizada ou mesomérica: a carga positiva está no cromóforo, não está em um exclusivo átomo de N, mas distribuída como uma carga não-localizada (ressonância). A Figura 01 apresenta um corante catiônico com a carga não-localizada.

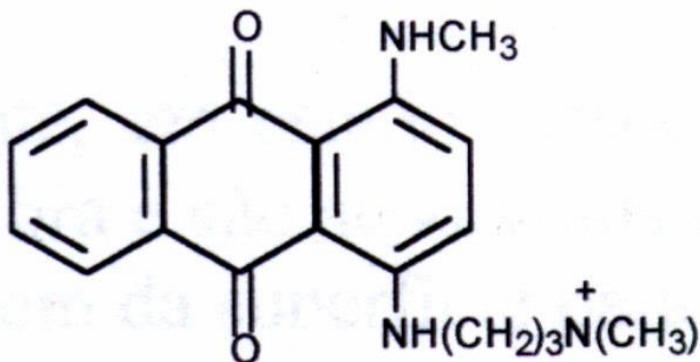
Figura 01: Corante catiônico com carga não-localizada



Fonte: LUCAS (2006)

- Corantes com carga positiva localizada: a carga positiva está localizada nas extremidades da molécula e são separadas do cromóforo por uma cadeia alifática. A Figura 02 mostra um corante catiônico com a carga localizada.

Figura 02: Corante catiônico com carga localizada



Fonte: LUCAS (2006).

De acordo com (ZOLLINGER, 1991), um importante corante é o amarelo Ouro Astrazon GL ( $R=OCH_3$ , C.I. *Basic Yellow 28*). A sequência de reações que o forma, demonstra que estes corantes podem ser chamados de corantes azometina ( $-H=N-$ ) ou corantes hidrazona ( $=N-N(H,R)-$ ) e o intermediário é um corante azo.

## 2.3 – MÉTODOS DE REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES TÊXTEIS

Mundialmente, aproximadamente 10.000 tipos de corantes são produzidos em escala industrial. Destes, cerca de 2.000 encontram-se disponíveis para a indústria têxtil. No Brasil, das aproximadamente 20 t/ano de corantes consumidos pela indústria têxtil, cerca de 20% são descartados como efluentes. A principal fonte desta perda corresponde à fixação incompleta dos corantes à fibra durante o processo de tingimento, (DALLAGO *et al.* 2005).

A indústria têxtil ainda não possui métodos adequados para a remoção de corantes nos seus efluentes. Diversas são as formas de tratamento, porém nenhum isoladamente é capaz de apresentar resultados eficazes, principalmente quando se busca resultados para reuso. De acordo com Magdalena (2010), as principais técnicas utilizadas são precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, lodo ativado, adsorção e outras.

De acordo com Mohan (2002), a destruição dos corantes utilizando métodos de oxidação, fornecem bons resultados, porém, a necessidade de grandes quantidades de agentes oxidantes, fazem com que esta alternativa de tratamento apresente um custo elevado. Da mesma forma, o processo de degradação fotoquímica é muito lento e como os corantes são sintéticos e apresentam alta estabilidade em função da complexidade estrutural, a sua ação de degradação fica limitada (MOHAN, 2002).

É necessário efetuar um correto tratamento nos efluentes têxteis, pois estes, quando não tratados adequadamente, podem gerar graves problemas ambientais. De acordo com Barcellos *et al.* (2008), em geral, as técnicas de tratamento utilizadas pela indústria têxtil estão fundamentadas nos processos de coagulação seguidos por flotação ou sedimentação. Esse processo apresenta elevada eficiência em questão de remoção de material particulado. No entanto, a remoção de cor e de compostos orgânicos dissolvidos mostra-se deficiente. Os processos de adsorção em carvão ativado também apresentam suas limitações, pois tendo este uma superfície com carga positiva, há uma limitação na adsorção de corantes catiônicos.

De acordo com Kunz et al. 2002, o material adsorvente mais utilizado para tratamento de efluentes é o carvão ativado. O desempenho no processo depende do tipo de carvão usado e das características do efluente. Apesar do processo de adsorção em carvão ativado apresentar uma eficiência significativamente maior do que em outros materiais, a adsorção de corantes de caráter catiônico é uma limitação bastante importante em função de sua superfície ser positiva.

O Quadro 02 apresenta um resumo dos processos de tratamento de efluentes em uma indústria têxtil.

Quadro 02: Resumo dos processos de tratamento de efluentes têxteis.

<b>Tratamento</b>	<b>Tipo de Processo</b>	<b>Operação Unitária</b>
Primário	Físico	Equalização Gradeamento Clarificação / Sedimentação Flotação
	Químico	Neutralização / Coagulação Sedimentação
Secundário	Biológico	Lodos Ativados Filtros Biológicos Lagoas de Estabilização
	Físico / Químico	Adsorção
Terciário	Químico	Coagulação / Precipitação Ozonização Cloração
	Físico	Clarificação Ultrafiltração
Avançado	Físico	Osmose Reversa Evaporação

Fonte: adaptado de PERES e ABRAHÃO (1998).

De acordo com Tosato (2011) os tratamentos físico-químicos como a coagulação, sedimentação e filtração, seguidos de outros processos como o biológico ou o carvão ativado estão entre os mais utilizados pelas indústrias têxteis, porém na forma comercial, sem nenhum tipo de modificação.

Segundo Franco (2009) o sistema de tratamento biológico por lodos ativados é a alternativa tecnológica com melhores resultados reportados, por já estar bem consolidada e por sua alta eficiência na remoção da matéria orgânica associada a pequena área de implantação requerida. Outros métodos de tratamento de efluentes têxteis são coagulação, floculação, filtração por membrana, osmose reversa e adsorção em carvão ativado. É possível afirmar que estes métodos possuem desvantagens para o tratamento em escala industrial, incluindo o maior custo de tratamento e menor eficiência em casos específicos (KESKINKAN e GÖKSU, 2007).

## 2.4 – ADSORÇÃO

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbato) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Ruthven (1984), diz que no processo adsorptivo algumas das espécies químicas da fase fluida (adsorbato) aderem e são ou não retidas nas superfícies da fase sólida (adsorvente) em dois principais níveis de interação. Um primeiro tipo, de natureza física, é dito adsorção física. Interações mais fortes, a nível energético de reações químicas são identificadas como adsorção química. Etapas de liberação dos componentes adsorvidos incorrem sobre o fenômeno de dessorção.

Os meios adsorventes, inclusive a argila, caracterizam-se por serem empregados na forma de pequenos cilindros, grânulos, ou pequenas partículas. As partículas de adsorventes tem uma estrutura muito porosa com muitos poros finos, constituindo os volumes de vazio de até 50% do volume total da partícula (GEANKOPLIS, 1993).

Existem quatro etapas na adsorção de moléculas de corante em diferentes adsorventes (CHU e CHEN, 2002):

-1: o movimento do corante a partir da solução para a camada limite em torno do sólido adsorvente;

-2: a difusão do corante através da camada limite aos locais exteriores onde ocorre a adsorção;

-3: a difusão do corante para o interior através dos capilares e poros dentro do sólido adsorvente;

-4: a adsorção do corante sobre os sítios disponíveis das paredes dos capilares ou superfície do adsorvente.

O processo de adsorção é um dos fenômenos físicos mais utilizados para estudar os sólidos porosos. Além da natureza do adsorbato e adsorvente outros fatores influenciam o processo, tais como: temperatura, energia de interação e o tempo de adsorção. Existem dois tipos de adsorção: adsorção física e adsorção química.

A adsorção física, ou fisissorção, constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação. É um fenômeno reversível no qual se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. De acordo com (ADAMSON e GAST, 1997) esse tipo de adsorção apresenta calor de adsorção relativamente baixo em relação à quimissorção, sendo de caráter reversível. Os baixos valores de entalpia para esse tipo de adsorção é insuficiente em proporcionar uma quebra nas ligações químicas do adsorbato, o que acarreta na manutenção da identidade das espécies fisissorvidas. No Quadro 03 são apresentadas as diferenças entre a adsorção física e química.

A adsorção é um dos processos físicos mais efetivos para a remoção de corantes de efluentes têxteis, não ocorrendo formação de intermediários e sendo dependente apenas de fatores físico-químicos, como as propriedades físicas, no caso área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/corante, pH, temperatura e tempo de contato (SCHIMMEL, 2008). Entre os diversos adsorventes conhecidos, o carvão ativado é o mais comum, porém sua capacidade de remoção de cor depende da classe de corante utilizada, da origem da matéria-prima utilizada para fabricar o carvão e também do tratamento do adsorvente, conforme apresentado por ÓRFÃO *et al.* (2001).

Quadro 03: Diferenças entre adsorção Física e Química

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
<p>Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização);</p> <p>não específica;</p> <p>monocamada ou multicamada;</p> <p>nenhuma dissociação das espécies adsorvidas;</p> <p>significante somente a temperaturas relativamente baixas;</p> <p>rápida, não ativada, reversível;</p> <p>sem transferência de elétrons. Polarização do adsorbato pode ocorrer.</p>	<p>Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização);</p> <p>altamente específica;</p> <p>somente monocamada;</p> <p>pode envolver dissociação;</p> <p>possível em uma ampla faixa de temperatura;</p> <p>ativada; pode ser lenta e irreversível;</p> <p>transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorbato e adsorvente</p>

Fonte: RUTHVEN (1984)

Quando se fala em adsorção de materiais com características poluentes, um dos materiais mais citados é o carvão ativado. Este é um sólido muito utilizado como adsorvente para remoção de elementos poluentes em diversos efluentes ao redor do mundo. Devido às suas características, tais como: elevada porosidade, estrutura química e alta área superficial, o carvão ativado possui uma excelente capacidade de adsorver substâncias menores em sua superfície. Além disso, a estrutura química superficial desse material permite modificações por tratamentos químicos ou físicos, possibilitando um aumento na capacidade de adsorção desse material. (BABEL e KURNIAWAN, 2003).

#### **2.4.1 – Carvão Ativado**

O carvão ativado provou ser um adsorvente eficaz para a remoção de uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos

poluentes dissolvidos em meio aquoso. É amplamente utilizado no tratamento de águas residuais, devido às suas áreas excepcionalmente elevadas de superfície que variam de 500 a 1500 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, possui a estrutura interna microporosa bem desenvolvida, bem como a presença de um largo espectro de grupos funcionais de superfície (YIN *et al.*, 2007).

De acordo com Castro *et al.* (2009), dentre os materiais mais empregados na remoção de poluentes do meio aquoso destaca-se o carvão ativado que apresenta excelentes características adsorventes, sendo usado em uma grande variedade de processos, tais como filtração, purificação, desodorização e separação.

Um grande número de materiais que possuem alto teor de carbono podem ser ativados. Normalmente são utilizados cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de ameixa e de azeitona, grãos de café, entre outros materiais carbonáceos. A maior parte dos materiais carbonáceos possui um certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 e 15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de 800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, (CLAUDINO, 2003)

Antes da utilização do carvão ativado em processos de adsorção, é importante realizar a ativação do material, que tem por objetivo a formação da estrutura porosa, além de aumentar a área superficial e a largura dos microporos (BALDISSARELLI, 2006).

De acordo com Gonçalves *et al.* (2006), o carvão ativado ou ativo (CA) é uma forma microcristalina, não grafitica de carbono. Apresenta-se como um sólido predominantemente amorfo, na forma de pó ou granulado, que foi processado para desenvolver porosidade interna, aumentando a área superficial e o volume de poros. Devido a sua boa propriedade de adsorção, o (CA) é amplamente usado como adsorvente em aplicações tanto em fase líquida como gasosa, sendo utilizado para purificar, filtrar, descolorir, desodorizar, dechlorificar, desintoxicar, etc.

O carvão ativado (CA) é o adsorvente mais comumente usado e mais eficaz. No entanto, seus campos de aplicação são restritos devido ao seu alto custo, (BACCAR, 2009)

## **2.4.2 – Características dos Adsorventes**

Conforme Gonçalves e Veit (2009), para que o adsorvente se torne atrativo do ponto de vista técnico e econômico, ele deve apresentar:

- eficiência e rapidez na remoção e liberação da substância adsorvida;
- baixo custo de produção;
- possibilidade de reutilização;
- tamanho de partícula, forma e propriedades mecânicas apropriadas para utilização em sistemas de fluxo contínuo, mistura completa, leito fluidizado e empacotado;
- separação eficiente, rápida e barata da solução;
- elevada seletividade de adsorção e dessorção da substância;
- alta tolerância a orgânicos.

### **2.4.2.1 – Características da superfície dos adsorventes**

A determinação de parâmetros relacionados à superfície de materiais porosos é importante para a otimização de processos de adsorção. Dentre os principais parâmetros destaca-se a área superficial específica, o tamanho e o volume dos poros (BALDISSARELLI, 2006). As características dos adsorventes também incluem: área superficial, onde quanto maior a área superficial disponível para a adsorção maior será a quantidade adsorvida; distribuição do tamanho dos poros; conteúdo de cinzas; densidade; tipo de grupos funcionais presentes na superfície; natureza do material precursor, onde a estrutura molecular do adsorvente tem grande influência no grau de adsorção em função do tipo e posição do grupo funcional (BARROS, 2001).

### **2.4.2.2 – Fatores que influenciam no processo de adsorção**

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis

pela adsorção afeta sua adsorvibilidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior (FOUST, 1982).

A solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas. Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. No entanto, o valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso. A temperatura é a variável que afeta a extensão da adsorção, que, em geral, é um processo exotérmico onde altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido. Baixas temperaturas são favoráveis à adsorção embora a velocidade e a extensão da adsorção sejam afetadas por outros fatores. De um modo geral, os seguintes parâmetros operacionais devem ser considerados: tipo de adsorvente, concentração do soluto, pH, temperatura, tempo de contato e agitação (FOUST, 1982; RUTHVEN, 1984).

Analisando alguns parâmetros que afetam o mecanismo de adsorção de corantes, é possível relacionar:

- pH: mudanças no pH afetam o processo adsorvivo por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente (MALL *et al.* 2006). Quando o adsorbato é um corante, este pode, em meio aquoso ter um caráter ácido ou básico. Desta forma, conhecer pelo menos os grupos funcionais do corante é de grande importância para prever o pH do meio e, conseqüentemente, a eficiência na adsorção (ÓRFÃO, *et. al.*, 2006).

- Temperatura: a temperatura tem uma grande influência nas relações de equilíbrio, pois em nível microscópico a temperatura afeta a agitação molecular do sistema e também interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas na fase fluida e também entre o adsorbato e o adsorvente. (WANG e ZHU, 2007). Os autores mostraram também que o aumento na temperatura proporcionou o aumento de corantes básicos adsorvida, indicando que a adsorção dos corantes utilizados é um processo endotérmico. Notaram também que a influência da temperatura sobre a quantidade adsorvida de corante, foi maior nos

corantes com moléculas maiores. A temperatura é um parâmetro importante e pode ser utilizada para identificar o mecanismo predominante no processo de adsorção (HAMEED *et al.* 2007).

- Concentração inicial de corante: a concentração inicial do corante é importante porque uma determinada massa de adsorvente só adsorve uma quantidade fixa de corante, em determinadas condições experimentais (BALDISSARELLI, 2006).

- Tamanho da partícula do adsorvente: A área superficial do adsorvente é um dos fatores mais importantes nestes processos, uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície. De modo geral, a extensão da adsorção é maior quanto maior for a área superficial específica, ou seja, quanto maior for a área total disponível para adsorção (BALDISSARELLI, 2006).

- Tempo de contato: a taxa de adsorção aumenta com o tempo até atingir um valor constante, onde nenhuma adsorção adicional acontece. Neste momento, a quantidade de corante adsorvida atinge um estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade desorvida. O tempo necessário para atingir este estado de equilíbrio é denominado tempo de equilíbrio e reflete a capacidade máxima de adsorção do adsorvente nestas condições operacionais (ÖZACAR, 2003)

De acordo com CLARK (2010), as condições de contorno para um processo de adsorção incluem:

- polaridade do solvente, quando aplicável;
- velocidade de agitação: promove dispersão de partículas homogêneas, pela diminuição da espessura da camada limite e aumento da taxa de transferência de massa;
- relação sólido-líquido: quanto mais alta, maior a taxa de adsorção;
- tamanho das partículas: quanto menor o tamanho, maior a superfície de contato e melhor a taxa de adsorção;
- concentração inicial: taxa é proporcional à concentração inicial usada porque modifica o coeficiente de difusão;
- ionização: geralmente adversa à adsorção por sólidos hidrofóbicos. Materiais altamente ionizados são fracamente adsorvidos, baixos pHs favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que pHs altos favorecem a adsorção de bases orgânicas; O valor ótimo do pH deve ser determinado para cada resíduo;
- e a presença de outras espécies competindo pelos sítios de adsorção.

### 2.4.3 – Isotermas de Adsorção

Quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida  $q_e$  e a concentração da fase fluida  $C_{eq}$  a uma dada temperatura é chamada de Isoterma de Adsorção (RUTHVEN, 1984).

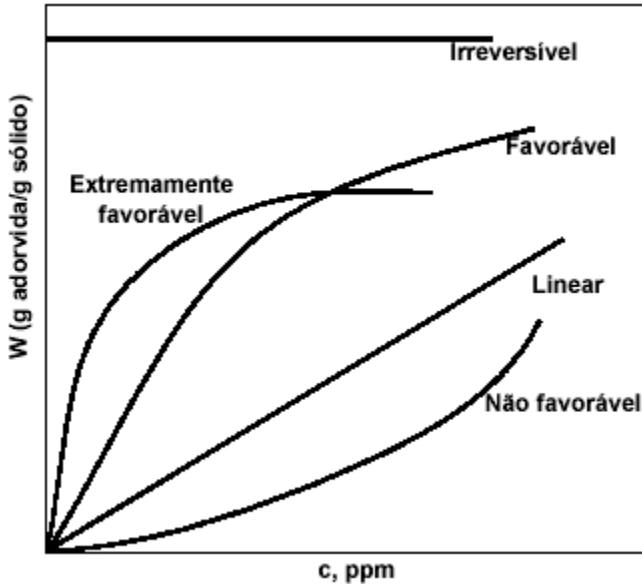
Ainda de acordo com Ruthven (1984), as isotermas de adsorção indicam:

- como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

A isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e sua concentração nas partículas de adsorvente, em uma determinada temperatura. A quantidade de adsorbato presente no sólido é expressa por massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente original. As isotermas relacionam a concentração de adsorbato na fase líquida e na fase sólida em uma determinada temperatura e são representadas na forma de gráficos, apresentando-se de várias formas que refletem o comportamento do mecanismo de adsorção. As formas mais comuns de isotermas são representadas na Figura 03, de acordo com McCabe *et al.* (1993).

A construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois o seu formato é função do tipo de porosidade do sólido. Para casos envolvendo gases, a isoterma revela ainda a relação existente entre a quantidade molar de gás adsorvida e/ou desorvida por um sólido, em dada temperatura, em função da pressão do gás (TEIXEIRA, 2001).

Figura 03: Isotermas de adsorção

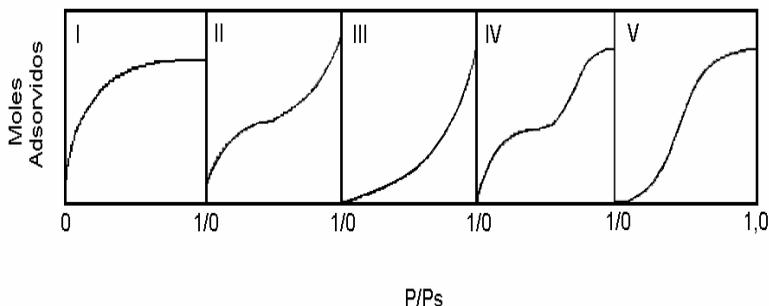


Fonte: McCabe *et al.* (1993).

Vários modelos permitem interpretar dados de sorção de gases e fornecem informações únicas e usualmente complementares sobre amostras sólidas. Os modelos mais utilizados são os de fisissorção. Dentre eles destacam-se: o modelo de BET (Brunauer, Emmett e Teller), sendo o mais popular na avaliação de áreas superficiais; o modelo de Langmuir, utilizado para a avaliação da área superficial total e o modelo de Dubinin-Radushkevich (DR) que fornece avaliação da área superficial total e volume dos microporos para materiais microporosos. Também permite o cálculo da espessura média dos poros e uma média da energia de adsorção dentro dos microporos, assumindo que estes são de forma tipo fenda, ocorrendo usualmente em materiais com alta área superficial, como por exemplo, o carvão ativado (TEIXEIRA, 2001).

A maioria das isotermas de adsorção física pode ser agrupada em cinco tipos, classificadas por Brunauer *et al.* (1940) e apresentadas na Figura 04.

Figura 04: Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer *et al.* (1940).



Fonte: (BRUNAUER *et al.* 1940)

De acordo com (RUTHVEN,1984), as isotermas para sólidos microporosos (microporos < 2nm), nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato, são normalmente representadas pelo tipo I. Isto acontece porque com estes adsorventes, existe uma saturação limite correspondendo ao enchimento completo dos microporos. Ocasionalmente se os efeitos de atração intermolecular são grandes, a isoterma do tipo V é observada. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro, este muito maior do que o diâmetro molecular do adsorbato (mesoporos: 2 a 50 nm e macroporos: >50nm), (GURSES, 2003; NAMANE, 2005). Isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros. Nestes sistemas, existe uma progressão contínua com aumento das camadas levando a uma adsorção de multicamadas e depois para condensação capilar. A isoterma do tipo II corresponde à formação de multicamadas, representando adsorbente não poroso ou de poros relativamente grandes (CLARK, 2010).

#### 2.4.3.1 – Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada na superfície contendo um número finito de sítios. O modelo desta isoterma segue a hipótese de que as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorbente em sítios ativos definidos e localizados. Cada um destes sítios ativos pode acomodar uma monocamada e a energia de adsorção de cada espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície, (CIOLA, 1981).

O modelo de Langmuir foi desenvolvido para representar a adsorção química em diferentes sítios de adsorção. Esse modelo leva os seguintes pontos em consideração, (RUTHVEN, 1984):

- as moléculas são adsorvidas por um número finito de sítios bem definidos;
- cada sítio pode adsorver apenas uma molécula;
- todos os sítios são energeticamente equivalentes e
- não há interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

O modelo de Langmuir pode ser descrito através da equação 01 e costuma ser utilizado na adsorção de corantes, metais e outros elementos em superfícies de materiais adsorventes.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (01)$$

Na equação 1,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) representa a quantidade de soluto na fase sólida no equilíbrio,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração da fase líquida no equilíbrio,  $K_L$  ( $\text{L}^{-1} \text{mg}$ ) é a constante de Langmuir e está relacionada com a capacidade e energia de adsorção (CRINI, 2008; ALLEN, 2004) e  $q_m$  representa a quantidade máxima de soluto adsorvido para a formação de uma monocamada completa ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

A constante  $K_L$  é avaliada através da linearização da equação de Langmuir, conforme a equação 02.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + q_m C_e \quad (02)$$

Através de um gráfico de  $(C_e/q_e)$  em função de  $C_e$  é possível obter o valor de  $K_L$  a partir do coeficiente linear da reta ( $1/K_L$ ) e  $q_m$  a partir do coeficiente angular da reta, que representa a capacidade máxima de adsorção em uma monocamada (ALLEN, 2003).

Para determinar se o perfil da isoterma é favorável ou desfavorável, é necessário levar em consideração o fator adimensional  $R_L$ , apresentado na equação 03.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_o)} \quad (03)$$

Nesta equação,  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração inicial do corante. A adsorção é considerada favorável se ( $0 < R_L < 1$ ), desfavorável se ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ) e irreversível ( $R_L = 0$ ) (CIOLA, 1981)

#### 2.4.3.2 – Isoterma de Freundlich

A expressão de Freundlich é uma equação exponencial e, por conseguinte, assume que, como a concentração de adsorvido aumenta o mesmo acontece com a concentração deste na superfície do adsorvente. Para isotermas fortemente favoráveis, o modelo de Freundlich, conforme equação 04, geralmente apresenta um bom ajuste, particularmente para a adsorção de líquidos (MCCABE *et al.* 1993).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (04)$$

onde  $K_F$  e  $n$  são as constantes de Freundlich. Esta expressão é caracterizada pelo fator de heterogeneidade  $1/n$ , e assim a isoterma de Freundlich pode ser usada para descrever sistemas heterogêneos, (ALLEN, 2004).

Como a isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas, conseqüentemente não assume a capacidade de monocamada (CARVALHO *et al.* 2010). O modelo de Freundlich admite adsorção em multicamadas (KALAVATHY *et al.* 2005) e sua forma linear é expressa através da equação 05.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (05)$$

onde  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são a concentração na fase líquida e a concentração na fase sólida do adsorbato no equilíbrio, respectivamente. Pode-se relacionar a constante de Freundlich,  $K_F$  com a capacidade de adsorção, e a constante  $n$  com a intensidade de adsorção. Valores de  $n$  na faixa  $1 < n < 10$  indicam adsorção favorável.

#### 2.4.3.3 – Isoterma de Tempkin

De acordo com (AL-SOU'OD, 2012), a isoterma de Tempkin contém um fator que leva em conta explicitamente na adsorção as espécies que interagem com o adsorbato. Esta isoterma assume que:

- (i) o calor de adsorção de todas as moléculas da camada diminui linearmente com a cobertura devido às interações adsorbato-adsorção, e
- (ii) a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme da energia de ligação, até uma energia de ligação máxima.

Normalmente se aplica a forma linear para a isoterma de Tempkin, de acordo com a equação 06.

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln AC_e) \quad (06)$$

A equação 06 pode ser expressa de forma linear conforme a equação 07.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (07)$$

onde  $B = \frac{RT}{b}$

#### 2.4.4 – Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorbato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorbato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção, (ZOGORSKY *et al.* 1976).

A sequência de etapas individuais do mecanismo de adsorção em sólidos porosos é a seguinte:

- transporte das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido;
- movimento das moléculas do fluido através da interface, e adsorção nos sítios superficiais externos;
- migração das moléculas do fluido nos poros, e;
- interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando os poros e espaços capilares do sólido (CLARK, 2010).

Nas etapas anteriormente citadas, a primeira etapa pode ser afetada pela concentração do fluido e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão de adsorbato da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa é dependente da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (SOARES, 1998).

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente. As cinéticas de adsorção são comumente descritas pelos modelos de pseudo-primeira-ordem, de pseudo-segunda-ordem e de difusão intrapartícula para a maioria dos sistemas de adsorção.

A forma linear da equação de pseudo-primeira ordem, de acordo com (HO & McKAY, 1999) é dada por:

$$\log_{10}(q_e - q_t) = \log_{10}q_e - k_1 t/2,303 \quad (08)$$

onde  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades de adsorbato adsorvidos em ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), respectivamente;  $k_1$  é a constante de velocidade de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ ). A constante  $k_1$  pode ser determinada pela inclinação da reta do gráfico  $\log_{10}(q_e - q_t)$  versus  $t$ . Esta equação foi a primeira a ser proposta por Lagergren (HO & McKAY, 1999). Esta equação é muito usada para determinar a velocidade de adsorção do soluto em solução líquida.

O modelo linear de pseudo-segunda-ordem pode ser representado pela equação 09.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (09)$$

onde  $k_2$  é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades de corante adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min). A partir da reta do gráfico de  $t/q$  versus  $t$ , os valores das constantes  $k_2$  e  $q_e$  podem ser determinados.

A constante  $k_2$  é utilizada para calcular a velocidade inicial de adsorção  $h$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), para  $t_0$ , conforme a equação 10:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (10)$$

Quando não é possível obter o mecanismo de processo de adsorção definitivo pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e de pseudo-segunda-ordem, adota-se então o modelo da difusão intrapartícula (BERTOLINI e FUNGARO, 2011). Se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo (WEBER e MORRIS, 1963). Desta forma, o coeficiente de difusão intrapartícula ( $k_{dif}$ ) pode ser definido pela equação 11:

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (11)$$

onde  $q_t$  é a quantidade de corante adsorvida ( $mg\ g^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de agitação (min) e  $C$  é uma constante relacionada com a resistência à difusão ( $mg\ g^{-1}$ ) e  $k_{dif}$  ( $mg\ g^{-1}\ min^{-0,5}$ ) é o coeficiente de difusão intrapartícula e pode ser obtido a partir da inclinação da reta e o valor de  $C$  da intersecção da curva do gráfico  $q_t$  versus  $t^{1/2}$ . Os gráficos da difusão intrapartícula podem apresentar uma multi linearidade, indicando que duas ou mais etapas estão limitando o processo de adsorção. De acordo com Chen *et al.* (2003), a primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorbato na solução. A dependência matemática é obtida considerando um processo de difusão em geometria cilíndrica ou esférica, e difusão convectiva na solução do adsorbato. É assumido que a resistência à transferência de massa externa é significativa apenas no início do processo.

Pela equação de Elovich é possível descrever a quimissorção ativada, que pode ser expressa pela equação 12,

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (12)$$

De acordo com Fernandes, (2005) o parâmetro  $\beta$  da equação de Elovich indica o número de sítios adequados para a adsorção em cada sistema, também é relatada como a extensão da cobertura da superfície

de energia de ativação para quimissorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ). E  $\alpha$  é a velocidade de adsorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ).

Na reação envolvendo quimissorção de gases, na superfície sólida e sem dessorção de produtos, a velocidade decresce com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície (Tseng *et al.* 2003).

#### 2.4.5 – Termodinâmica de adsorção

A estimativa dos parâmetros termodinâmicos da adsorção é importante, pois permite determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorbato. Além disso, esses parâmetros podem fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o processo envolve adsorção física ou química (KHAN e SINGH, 1987).

De acordo com Ruthven, (1984), na adsorção há uma diminuição da energia livre ( $\Delta G$ ) superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, isto é, o  $\Delta G$  é menor do que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorbato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, a entropia ( $\Delta S$ ) é menor do que zero.

O calor de adsorção ( $\Delta H^\circ$ ) e a entropia ( $\Delta S^\circ$ ) podem ser calculados pela equação linearizada de Van't Hoff, equação 13.

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (13)$$

Na equação 13,  $K_c$  é a constante de equilíbrio em temperaturas conhecidas e determinado por  $q_e/C_e$ . O gráfico  $\ln K_c$  versus  $1/T$  fornece uma equação linear, com coeficiente angular determinado por  $(-\Delta H^\circ/R)$  e coeficiente linear  $(\Delta S^\circ/R)$ . Para que ocorra uma adsorção significativa e espontânea, a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) deve ser negativa. A partir da relação termodinâmica,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (14)$$

tem-se que o processo de adsorção é exotérmico, com isso a variação de entropia ( $\Delta H$ ) é negativa (RUTHVEN, 1984).

Os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) em ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) em ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ) em ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) podem ser calculados pelas equações 15 a 18.

$$K_C = \frac{q_e}{C_e} \quad (15)$$

$$\Delta G^\circ = -2,303 R T \log K_C \quad (16)$$

$$\Delta H^\circ = 2,303 R \left( \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \frac{K_{C2}}{K_{C1}} \quad (17)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (18)$$

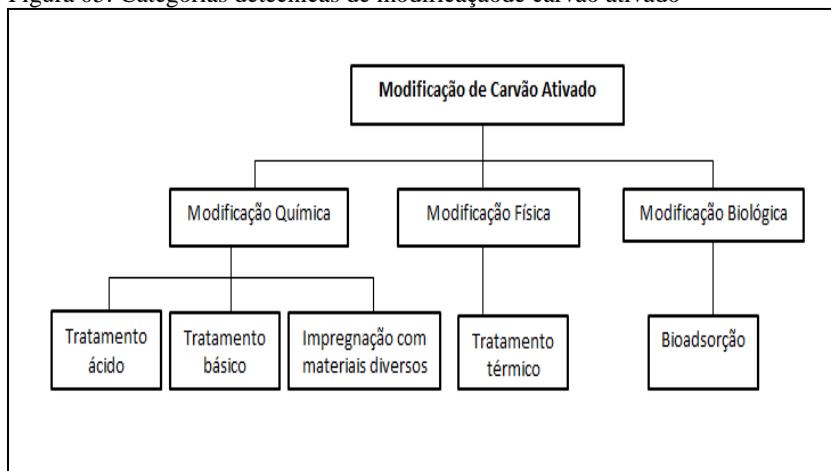
onde,  $K_C$  é a constante de equilíbrio em temperaturas definidas proveniente da isoterma de adsorção utilizada no ajuste dos dados (KHAN E SINGH, 1987);  $q_e$  é a concentração do corante adsorvido no adsorvente no equilíbrio,  $C_e$  é a concentração do corante em solução no equilíbrio,  $R$  é a constante dos gases ( $0,008314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$ ,  $T_1$  e  $T_2$  são as temperaturas em Kelvin,  $K_C$ ,  $K_{C1}$  e  $K_{C2}$  são as constantes de equilíbrio nas temperaturas  $T$ ,  $T_1$  e  $T_2$ , respectivamente.

## 2.5 – MODIFICAÇÕES NA SUPERFÍCIE DOS ADSORVENTES

O carvão vem sendo utilizado intensamente em processos de remoção de contaminantes devido a sua versatilidade e aplicação em grande escala. Diversas pesquisas estão voltadas para demonstrar que a ativação do carvão por modificação de suas propriedades superficiais, permite a melhoria na eficiência de remoção de alguns contaminantes específicos, como no caso de alguns corantes.

De acordo com Yin *et al.* (2007), pesquisas recentes tem colocado ênfase na modificação física e química em carvões ativados. Os autores também analisaram e sintetizaram diversas técnicas de modificação de carvões ativados e seus efeitos sobre a adsorção de espécies químicas a partir de soluções aquosas. A Figura 05 apresenta as diferentes categorias de modificação de carvão ativado.

Figura 05: Categorias de técnicas de modificação de carvão ativado



Fonte: Yin *et al.* (2007)

Segundo Sai e Krishnaiah (2005, apud CAMBUI, 2009), de modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção em fase gasosa, enquanto a ativação química gera carvões com poros maiores, mais apropriados a aplicações em fase líquida.

Os carvões podem ser ativados por processos físicos, químicos ou combinação dos dois métodos. A ativação física envolve a carbonização do material e a subsequente ativação em altas temperaturas, entre 800 a 1.100°C, sob fluxo de gases como vapor d'água, dióxido de carbono ou a mistura desses gases (RAMOS *et al.*, 2009).

Como nem todos os processos de ativação são vantajosos, Yin *et al.* (2007) apresentam uma lista de vantagens e desvantagens das técnicas de modificação existentes para o carvão ativado, conforme pode ser observado no Quadro 04.

Quadro 04: Vantagens e desvantagens das técnicas de modificação existentes.

<b>Modificação</b>	<b>Tratamento</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Modificação Química	Ácido	Aumenta o grupo funcional ácido na superfície do carvão ativado e aumenta a habilidade de ligação com espécies metálicas.	Podem diminuir a área de superfície BET e volume do poro.  Pode ter efeito adverso na captura de orgânicos.  Pode emitir SO <sub>2</sub> não desejável (tratamento com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ou NO <sub>2</sub> , tratamento com gás HNO <sub>3</sub> )
	Básico	Aumenta a captura de orgânicos	Pode, em alguns casos, diminuir a captura de íons metálicos.
	Impregnação de outro material	Aumenta a capacidade de oxidação catalítica.	Pode diminuir a área de superfície BET e o volume do poro.
Modificação Física	Calor	Aumenta a área de superfície BET e volume do poro	Diminui o oxigênio dos grupos funcionais de superfície.
Modificação Biológica	Bioadsorção	Prolonga a vida do carvão ativado pela rápida oxidação de orgânicos por	A espessura de encapsulamento do carvão pelo biofilme ativado pode impedir a difusão de espécies

		bactérias, antes que o material possa ocupar os sítios de adsorção.	adsortivas.
--	--	---	-------------

Fonte: Yin *et al.* (2007).

### 2.5.1 – Ativação Química

De acordo com Rodrigues *et al.* (1995, apud Ramos, *et al.* (2009)), a ativação química consiste na impregnação do material ainda não pirolisado com agentes desidratantes, como cloreto de zinco, ácido fosfórico, hidróxido de sódio, etc. E, posteriormente, carbonização em atmosfera inerte, com temperaturas entre 400 e 900°C.

No processo de preparação do carvão ativado, os dois métodos mais comumente utilizados são as ativações química ou física. A ativação química tem sido objeto de diversos estudos e apresenta algumas vantagens, como por exemplo, uso de menor temperatura de pirólise, maior rendimento e obtenção de material com maior área superficial específica. No processo de ativação química são utilizados reagentes ativantes com propriedades ácidas, tais como  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HCl$  e  $H_2SO_4$  além de reagentes básicos como  $KOH$  e  $NaOH$  (PEREIRA *et al.* 2008).

É possível observar que na ativação química, a matéria-prima é previamente impregnada com uma solução concentrada do agente de ativação à temperatura elevada, e na sequência é feita a carbonização. É comum a utilização de  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $KOH$  ou  $K_2CO_3$ , e demais elementos como agentes ativantes (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

A ativação química com  $H_3PO_4$  apresenta as seguintes vantagens sobre a ativação física: temperatura de ativação mais baixa; o agente ativante,  $H_3PO_4$ , pode ser recuperado; os carvões apresentam maior estabilidade térmica e apresentam propriedade de trocador iônico, (GUO e ROCKSTRAW, 2007; PUZIY *et al.* 2005 (apud CAMBUIM, 2009)).

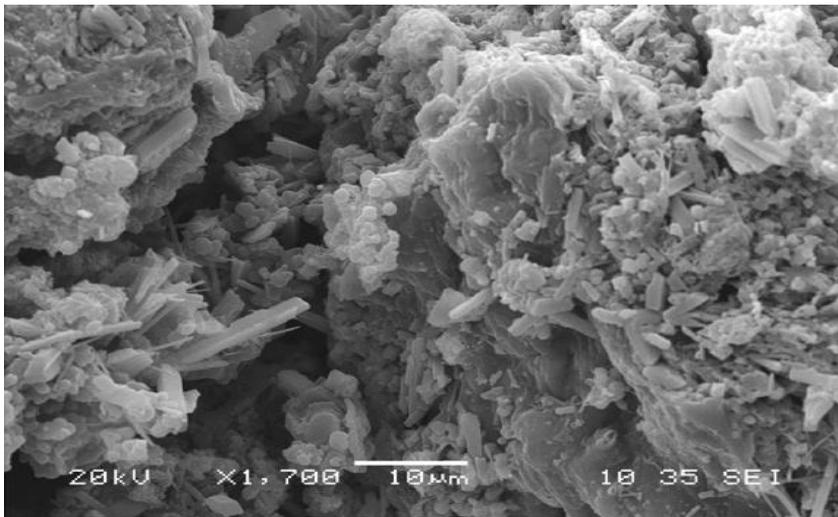
Em um estudo com ativação química em carvão ativado (PEREIRA, 2003) analisou a superfície de um carvão ativado modificado, sem mudanças significativas na sua superfície, por meios de

tratamentos químicos, usando  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , e tratamentos térmicos sob um fluxo de  $\text{H}_2$  ou  $\text{N}_2$ . As amostras foram caracterizadas em termos de sua superfície química e testadas na aplicação de remoção de diferentes classes de corantes. Foi mostrado que a superfície química de um carbono ativado desempenha um bom papel no rendimento da adsorção dos corantes. A amostra obtida através de tratamento térmico sob fluxo de  $\text{H}_2$  a  $700^\circ\text{C}$  é o melhor material para adsorção de diversos corantes testados.

Diversas ativações químicas foram realizadas com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Amin (2009) ativou o carvão de casca de romã com este ácido e caracterizou a morfologia da superfície do adsorvente, conforme a Figura 06. Esta morfologia é útil para determinar a forma da partícula, sua porosidade e distribuição de tamanho de poros do adsorvente.

Para modificar termicamente o carvão ativado, (CAMBUIM, 2009) aplicou uma temperatura de  $450^\circ\text{C}$  sobre o carvão. Da mesma forma, (Wang *et al.* 2010) impregnaram o carvão com ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e o carbonizaram a  $450^\circ\text{C}$  durante 1 hora e após esta carbonização, a amostra foi colocada em estufa a  $120^\circ\text{C}$  durante 2 h. Este carvão foi utilizado na adsorção do corante básico verde malaquite.

Figura 06: Carvão de casca de romã ativado quimicamente com  $\text{H}_3\text{PO}_4$



Fonte: Amin, (2009).

A ativação química promove reações químicas na matriz de carbono que, por sua vez, promovem alterações físicas no material precursor por favorecer a criação e o alargamento dos poros, aumentando a área superficial interna e o volume de poros. Também ocorre a modificação química superficial do adsorvente, alterando sua funcionalidade com relação a sua afinidade por adsorbatos específicos. Apesar de cada agente químico ter uma forma particular de desenvolver a porosidade, a proporção entre o agente químico e o material precursor é a variável mais influente do processo, (OLIVEIRA e FRANCA, 2008). O ácido nítrico e o ácido sulfúrico são os mais extensamente estudados (BHATNAGAR, *et al.* 2013).

De acordo com Dabrowski (2005), na ativação química, o carvão é saturado através da adição de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) ou cloreto de zinco II ( $ZnCl_2$ ). Este carvão saturado é pirolizado e lavado com o objetivo de remover o agente ativador. Durante a pirólise ocorre a desidratação do material celulósico, que resulta na aromatização da base carbônica e criação dos poros.

### **2.5.2 – Ativação Física**

Também chamada gaseificação, consiste na reação do carvão com gases oxidantes como  $CO_2$ , vapor d'água, ar ou uma combinação desses, em temperaturas na faixa de 600 a 1000 °C (CLARK, 2010). Durante a ativação, ocorre uma reação entre o gás e os átomos de carbono mais reativos, ou seja, os mais insaturados, eliminando-os sob a forma de monóxido de carbono. A perda seletiva de carbono produz um alargamento da porosidade, em que o volume dos poros aumenta quanto mais se prolongue a ativação (OLIVEIRA & FRANÇA, 2008).

Pode-se observar que a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção de gases. Já a ativação química gera carvões com poros grandes, sendo mais apropriados para aplicações de adsorção em fase líquida (SOARES, 2001).

## 2.6 – PESQUISAS RECENTES EM ADSORÇÃO REALIZADAS COM A APLICAÇÃO DE ADSORVENTES MODIFICADOS

As pesquisas recentes com modificação de materiais adsorventes pela criação de grupos funcionais específicos de superfície que tem como objetivo aumentar a eficiência de remoção de elementos contaminantes químicos de soluções podem ser encontradas no Quadro 05.

Quadro 05: Pesquisas recentes realizadas para a modificação de materiais adsorventes.

<b>Pesquisador</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>Tratamento aplicado</b>	<b>Elemento adsorvido</b>	<b>Resultado Final</b>
Pereira et al. 2003	Carvão comercial	HNO <sub>3</sub> 5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> Amônia Térmico	Diversos corantes	O estudo mostrou que para a adsorção de corantes básicos, a ativação com HNO <sub>3</sub> mostrou-se favorável.
Faria, et al. 2004	Carvão comercial	HNO <sub>3</sub> 6 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 mol L <sup>-1</sup> Térmico 700°C	Corantes vermelho básico 14, vermelho reativo 241 e azul ácido 13.	Em geral, o modelo de Langmuir proporcionou o melhor ajuste para os dados de adsorção e a melhor ativação foi a térmica para todos os corantes.
Attia et al. 2006	Carvão Comercial	Térmico 400 C e 600 C	Corantes ácido vermelho 73 e amarelo 23.	O estudo mostrou que as ativações térmicas proporcionaram aumento na adsorção dos corantes em estudo.
Órfão et al. 2006	Carvão comercial	HNO <sub>3</sub> 5 mol L <sup>-1</sup> Térmico 700°C	Corante vermelho reativo 241	O estudo mostrou que para adsorver o corante reativo o melhor carvão foi o ativado termicamente; a isoterma de Langmuir e a cinética de pseudo 2ª ordem regem o fenômeno.
Chandra et al. 2007	Carvão ativado de casca de Durian.	Solução de KOH.	Corante azul de metileno.	Houve um bom resultado de adsorção, representado pelos modelos de Langmuir e cinética de pseudo 1ª ordem.

Tsai et al. 2007	Andesita	$H_2SO_4$ a 96%	Corante azul de metileno	O processo de adsorção é bem descrito pelo modelo de pseudo 2ª ordem.
Wang e Zhu, 2007	Carvão comercial	$HNO_3$ 2 mol L <sup>-1</sup> $HCl$ 2 mol L <sup>-1</sup>	Corante violeta básico cristal, azul de metileno e rhodamine B	O melhor resultado para os três corantes foi com o HCl, a adsorção segue o modelo de pseudo 2ª ordem e é um processo endotérmico.
Amin, 2008	Carvão de de de bagaço cana açúcar	$H_3PO_4$ $ZnCl_2$ Térmico 600°C	Corante reativo laranja	A melhor eficiência de adsorção foi obtida com o $H_3PO_4$ , todos os carvões podem ser ajustados pelas isotermas de Langmuir e Freundlich e a cinética segue o modelo de pseudo 2ª ordem.
Tan et al. 2008	Carvão ativado de de casca palma.	Solução de HCl 5%.	Corante azul de metileno.	A adsorção com o carvão ativado com HCl apresentou uma eficiência 24,24% superior ao sem tratamento e a Isoterma de Langmuir foi a que melhor descreveu os dados experimentais.
Wu e Tseng, 2008	Carvão ativado comercial	NaOH concentrado	Azul ácido 74, marrom básico 1, azul de metileno e clorofenol 4.	Os resultados deste estudo, comparado com a literatura, demonstraram eficiências superiores e a Isoterma de Langmuir foi a que melhor representou a adsorção.

Amin, 2009	Carvão de casca de romã	ZnCl <sub>2</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	Corante azul direto 106	O estudo demonstrou que o corante foi bem adsorvido nas três diferentes ativações.
Nuithitikul et al. 2010	Carvão ativado de casca de Durian.	Solução de HCl 2 mol L <sup>-1</sup>	Corante verde básico 4.	Com a ativação com HCl os resultados de adsorção do corante básico foram superiores aos comparados com corantes ácidos.
Shi et al. 2010	Carvão comercial de Typha orientalis	KMnO <sub>4</sub>	Corante violeta básico 14	A ativação gerou um incremento na adsorção do corante e a isoterma de Langmuir e a cinética de pseudo 2ª ordem descrevem a adsorção.
Wang et al. 2010	Carvão de Polygonum orientale	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 28%	Corante verde malaquite básico e rhodamine B	A cinética de adsorção é bem descrita através do modelo de pseudo 2ª ordem e os dados de equilíbrio são bem descritos pelo modelo de Langmuir.
Auta Hameed, 2011	Carvão ativado de resíduos de chá	Acetato de potássio.	Corante azul ácido 25.	Foram obtidos resultados de 97,88% de eficiência de adsorção do corante.
Foo Hameed, 2011	Carvão de casca de Romã.	NaOH	Corante azul de metileno e azul ácido 15	Através da isoterma não linear de Langmuir obtiveram valores de qm de 444,45 mg/g e 501,10 mg/g para os corantes ácido e básico respectivamente.
Wang e	Carvão	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 50%	Corante amarelo	Comparado com os outros carvões de

Yan, 2011	granular de bambú	$\text{HNO}_3$ 50% $\text{ZnCl}_2$ 50% KOH 50%	direto 161	bambu o carvão ativado com ácido fosfórico foi o melhor adsorvente para o respectivo corante.
Tan, <i>et al.</i> 2012	Espiga de milho	Nano partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .	Corante básico azul de metileno.	O estudo demonstrou uma maior eficiência de adsorção com o tratamento e adsorção em pH 6,0.
Kaouah et al. 2013	Carvão ativado de caroço de azeitona	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Corante vermelho básico 46	O carvão promove excelentes níveis de adsorção, atingindo o equilíbrio em 60 min.
Villarreal et al. 2013	Carvão comercial	$\text{H}_3\text{PO}_4$ Vapor d'água	Corante azul ácido com metais $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$	Ambos tratamentos apresentam bons resultados de adsorção dos dois elementos.

Fonte: da autora

## 2.7 – DESSORÇÃO

A regeneração do adsorvente saturado utilizando solventes é uma etapa importante economicamente, pois esta permite o reuso do adsorvente.

A dessorção é o processo inverso da adsorção e vários fatores podem provocar a dessorção do adsorbato, como um aumento na temperatura, variação do pH, mudança na fase fluida, entre outros. Baixas taxas de dessorção, em casos particulares, sugerem um processo de quimissorção, como sendo o modo principal de remoção do corante pelo adsorvente (FERREIRA, 2011).

## 2.8 – ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

De acordo com Ramalho (1983), quando um efluente aquoso contendo corante percola através de uma coluna contendo um leito fixo adsorvente, os corantes são gradualmente removidos purificando progressivamente o resíduo aquoso à medida que este passa através da coluna. Não existe uma clara demarcação dos valores de concentração do resíduo alimentado e purificado no interior da coluna, ao invés disso uma zona de transição é formada a qual se desloca com o tempo, cuja concentração de adsorbato a montante é a concentração de alimentação e a concentração a jusante é praticamente zero.

Segundo Ramalho (1983), a remoção de contaminantes na coluna de carvão ativado ocorre por três mecanismos: adsorção; filtração de partículas grandes e deposição parcial de materiais coloidais. O percentual de remoção depende primeiramente do tempo de contato entre o efluente e o carvão ativado.

Normalmente não se opera uma coluna de adsorção até seu esgotamento. Na prática a operação é interrompida quando a concentração de saída atinge um valor permissível. Esta concentração é referida como “Concentração de Breakthrough”. Esta objeção pode ser circumvencida utilizando várias colunas em série, nas quais o efluente de uma coluna é aplicado na próxima coluna. Neste caso, quando a concentração do efluente da última coluna em série atingir a “Concentração de Breakthrough” (Ce), a primeira coluna da série deverá estar próxima ao esgotamento total. Neste tempo, a primeira coluna é enviada para a regeneração e o afluente é aplicado na próxima coluna da

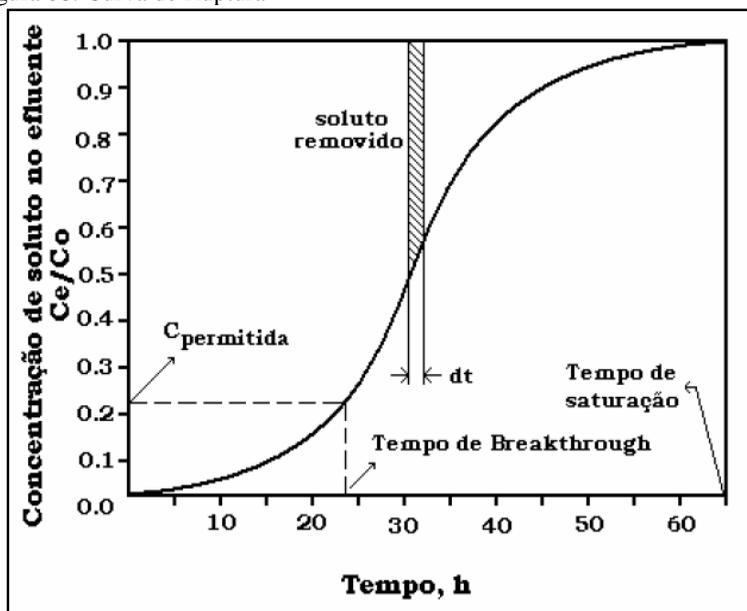


região da coluna, desde o ponto, onde a concentração do adsorbato na saída da coluna alcançou o valor do limite aceitável no efluente, até o ponto onde o carvão ativado está totalmente saturado. Se as características físico-químicas do processo são mantidas constantes durante todo o tempo que dura o processo, a ZTM se desloca a velocidade constante. (FERNANDES, 2005).

Das curvas de ruptura são obtidas várias características das colunas como: o volume de ruptura, a quantidade adsorvida na ruptura, a capacidade fracional, a altura da ZTM e a velocidade de adsorção, conforme apresenta (CASTILLA, 2004).

A capacidade total da coluna, se todo o leito atingisse a concentração  $C_0$ , pode ser apresentada como proporcional a área abaixo da curva  $\left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right)$ . Entretanto, a capacidade utilizável da coluna refere-se à área abaixo da curva até o ponto de ruptura, que corresponde ao tempo de operação ( $t_b$ ) da coluna em que a concentração na saída alcança um valor limite ( $C_b$ ). (GEANKOPLIS, 1993).

Figura 08: Curva de Ruptura



Fonte: Ramalho (1983)

Para calcular a capacidade máxima adsorvida na coluna, define-se o tempo estequiométrico, como o tempo equivalente para que um degrau de concentração na entrada da coluna apareça como um degrau da saída da mesma. O tempo estequiométrico é obtido experimentalmente através dos dados da curva de ruptura. A partir do tempo estequiométrico é calculado o valor da capacidade de adsorção de leito fixo pela equação 19,

$$\rho_s \cdot q = \frac{Q \cdot C_o \cdot t_{st}}{V(1-\varepsilon)} - \frac{\frac{\varepsilon \cdot C_o}{(1-\varepsilon)}}{\rho_s} \quad (19)$$

onde  $q$  é a capacidade de adsorção em leito fixo em  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .  $Q$  é a vazão do efluente em  $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $C_o$  é a concentração inicial do efluente a ser adsorvido em  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\varepsilon$  é a porosidade e  $V$  é o volume do leito em  $\text{ml}$  e  $t_{st}$  é o tempo estequiométrico.

O tempo estequiométrico pode ser calculado pela equação 20.

$$t_{st} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (20)$$

Para calcular a quantidade máxima de corante adsorvido, é necessário fazer um balanço de massa onde: (massa de corante adsorvida no sólido) = (massa de corante total retida na coluna) – (massa de corante na fase aquosa dentro da coluna), conforme pode ser observado na equação 21.

$$\rho_s \cdot q \cdot V \cdot (1 - \varepsilon) = Q \cdot C_o \cdot t_{st} - \varepsilon \cdot C_o \cdot V \quad (21)$$

Para a elaboração de projetos de sistemas de adsorção de leito fixo, é recomendável que dados de escala laboratorial sejam utilizados para calcular uma planta industrial. Ramalho (1983) apresenta conceitos de comprimento do leito, capacidade adsortiva e a constante da taxa de adsorção.

Comprimento de leito crítico ( $D_o$ ): é o comprimento teórico de leito empacotado para prevenir que a concentração de efluente não exceda o valor permissível da Concentração de Breakthrough no tempo  $t=0$ . O comprimento de leito crítico, a capacidade adsortiva e a constante da taxa estão relacionadas com o tempo de operação dado pela equação de Bohart e Adam, onde  $v$  representa a velocidade superficial.

$$t_s = \frac{N_o}{C_o \cdot v} \cdot D_o - \frac{1}{K \cdot C_o} \ln \left( \frac{C_o}{C_e} - 1 \right) \quad (22)$$

Capacidade Adsorviva ( $N_o$ ): é a quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida pelo adsorvente (mg de soluto/L adsorvente) quando a saturação acontece, representada na equação 23.

$$N_o = \frac{Q}{V_c} \cdot \int_{t=0}^{t=t_e} (C_o - C_e) dt \quad (23)$$

Constante da Taxa de Adsorção ( $K$ ): é a constante da taxa de adsorção linear, dada pela equação 24.

$$r = K \cdot C \quad (24)$$

A determinação dos parâmetros  $D_o$ ,  $N_o$  e  $K$  pode ser realizada a partir de dados experimentais de adsorção em colunas de leito fixo através da equação 22, com velocidade superficial constante. Estes dados podem ser utilizados no dimensionamento de uma coluna de adsorção para uso industrial.

## 2.9 – CONSIDERAÇÕES

As características da adsorção de Amarelo Básico 28 sobre resíduos de boro foram investigadas, estudando as isotermas de adsorção e a cinética que seguiu o modelo de pseudo segunda ordem. A capacidade de adsorção do corante é melhor na temperatura de 25 °C e a adsorção é de natureza exotérmica (OLGUN e ATAR, 2009).

De acordo com Dogan et al. (2009), a cinética de adsorção do corante amarelo maxilon 4GL vermelho maxilon GRL foi determinada a partir da adsorção aquosa em caulinita. O pH ideal de adsorção foi alcalino e o processo de adsorção sugeriu uma fisissorção e com o aumento da temperatura a eficiência de adsorção foi reduzindo, o que mostrou uma adsorção de natureza exotérmica. A cinética de adsorção seguiu a equação de Pseudo-Segunda ordem. Os resultados obtidos confirmaram a aplicabilidade da caulinita como adsorvente eficaz decorantes catiônicos.

Ácido metacrílico foi utilizado para adsorver o corante amarelo básico 28. Os estudos cinéticos mostraram que o modelo de pseudo-

primeira ordem se ajustou aos dados experimentais e dados termodinâmicos revelaram processos endotérmicos espontâneos. As isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich foram aplicadas nos dados de equilíbrio (PANIC et al. 2013).

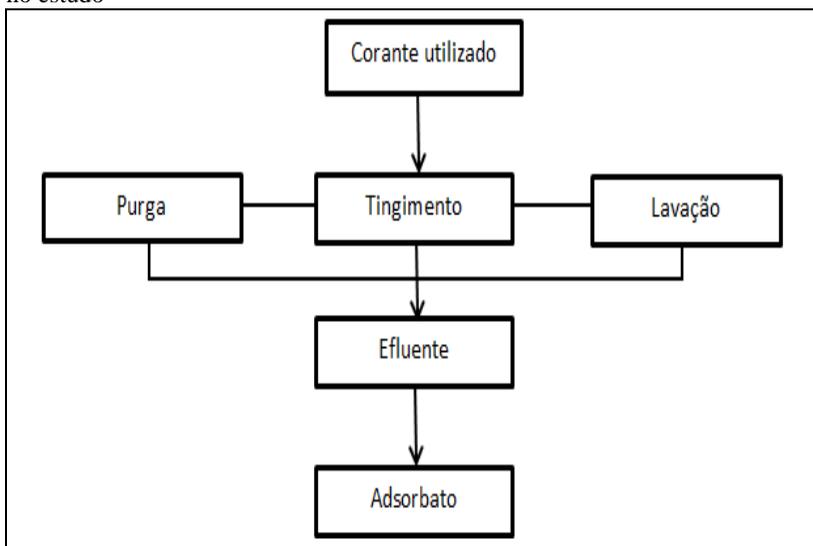
Rao et al. (2007) estudaram a biossorção de corante amarelo básico com macroalgas *scalpelliformis Caulerpa* verdes e observou que a adsorção seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem e o modelo da isoterma de Freundlich e a avaliação dos parâmetros termodinâmicos mostrou que o processo de adsorção é exotérmico e espontâneo.

Nos estudos apresentados, é possível verificar que poucos são os trabalhos publicados com o corante amarelo básico 28 adsorvido em carvão ativo, com ou sem modificações químicas ou térmicas. Devido à falta de trabalhos com corantes básicos da indústria têxtil para tingimento de fibras de acrílico, especialmente o corante amarelo ou básico 28, conforme pode ser observado ao longo deste estudo, houve a motivação pelo desenvolvimento da presente tese, para auxiliar no preenchimento desta lacuna na literatura.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e as metodologias experimentais utilizadas no processo de adsorção do corante amarelo ouro básico 28 com carvão ativado oriundo de casca de côco e suas diferentes modificações. Também serão relatados os métodos utilizados para a caracterização dos respectivos carvões bem como os procedimentos adotados para a determinação das isotermas, cinética e parâmetros termodinâmicos para a adsorção do corante amarelo ouro básico 28. Serão descritos ainda os métodos empregados para a adsorção do corante em coluna de leito fixo e processos de tingimento com água de reúso. A metodologia empregada na escolha do corante utilizado como adsorbato pode ser observada na Figura 09.

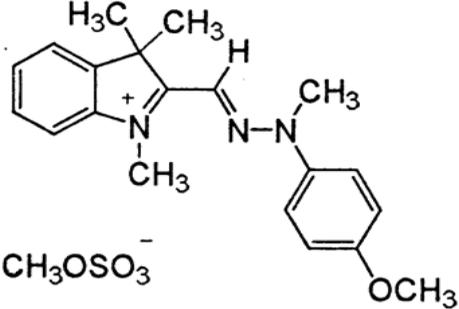
Figura 09: Fluxograma para determinação da quantidade de adsorbato utilizado no estudo



#### 3.1 – CORANTE UTILIZADO COMO ADSORBATO

Para a realização dos experimentos com adsorção, o corante utilizado foi amarelo ouro básico 28 utilizado para tingimentos de fibras de acrílico, conforme dados apresentados no Quadro 06.

Quadro 06: Dados dos corante amarelo ouro básico 28.

Propriedade	corante amarelo básico 28
C.I.	48054
Tipo	Básico - Catiônico
Classe Química	Azometino
$\lambda$ máx (nm)	439
Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	433,52
Fórmula Molecular	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S
Estrutura Molecular	

Fonte: <http://www.worlddyevariety.com/basic-dyes/basic-yellow-28.html>

Para a determinação do comprimento de onda do corante amarelo ouro básico 28, foi efetuada varredura no Espectrofotômetro de UV - visível, marca: Shimadzu modelo TCC – 240A, do Laboratório de Bioquímica, no Departamento de Engenharia Química da FURB, conforme Figura 10.

Figura 10: Espectrofotômetro Shimadzu modelo TCC – 240A utilizado no presente estudo



Fonte: da autora.

## 3.2 – CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL E FINAL DE CORANTE NO BANHO DE TINGIMENTO

Para a determinação da concentração de corante amarelo ouro básico 28 nas fases: início do tingimento, final do tingimento e primeira lavagem, foram realizados os procedimentos a seguir, no Laboratório Químico da empresa Acrilan Ltda.

### 3.2.1 – Purga

As meadas de 10 g de fio 2/15 nm de 100% Acrílico foram purgadas com 100 mL de água destilada, em recipiente específico tipo caneco, em máquina de tingimento em escala laboratorial, marca KIMAK. com 1,0 g/L de dispersante, álcool laurílico etoxilado 2EO e 0,3 g/L de hidróxido de sódio granular. O processo de purga ocorreu a 60°C durante 10 minutos. Após este tempo, os fios foram lavados em água corrente, fria e abundante. Os fios foram secos em secadora do tipo estufa, para depois serem tingidos.

### 3.2.2 – Tingimento

As meadas previamente purgadas foram tingidas com a formulação descrita na Tabela 01, na mesma máquina em que foram purgadas. Para efetuar o tingimento, o processo consistiu de um

aquecimento de 50 °C até 102 °C em um gradiente de temperatura de 1 C/min e após atingir 102 °C foi mantido nesta temperatura por 45 min. Após este tempo, o banho de tingimento foi resfriado até 60 °C e então foram coletadas as amostras de banho residual para análise de concentração de corante através da leitura de absorbância após o tingimento. Foi estabelecido para o processo de tingimento o pH 4,0, conforme orientações do fabricante do corante, que foi acertado com ácido acético no início do processo.

Tabela 01: Dados do tingimento de fios de 100% acrílico realizados para determinação de concentração inicial e final de corante amarelo ouro básico 28, usados no presente trabalho

<b>Corante *</b> <b>%</b>	<b>Volume total de</b> <b>banho (mL)</b>	<b>Concentração inicial</b> <b>corante (mg/L)</b>
2,00	151,00	1357,61
1,50	140,25	1078,43
1,00	130,07	795,72
0,50	119,93	413,99
0,10	112,04	91,03
0,05	111,02	45,93
0,01	110,20	9,07

\* : Corante calculado em percentual sobre a massa seca de fibras (10 g de fio 100% acrílico)

\*\* : Foram utilizados 10 mL de auxiliares com 2.000 mg/L, calculados sobre 100 mL de água destilada, conforme formulação usada na indústria.

Os auxiliares utilizados foram: Retardante (cloreto de benzalcônio C-12).

Igualizante (cloreto de benzalcônio C-4).

Dispersante (álcool laurílico etoxilado 2EO).

Amaciante (amina de ácido graxo cationizado).

Eletrólito (sulfato de sódio anidro).

De acordo com a Tabela 01, a quantidade de corante a ser aplicada no tingimento das meadas é calculado inicialmente em percentual (%), conforme parâmetro utilizado nas indústrias têxteis. A quantidade de auxiliares utilizada no processo de tingimento foi de 2.000 mg/L por ser uma média utilizada por estes elementos nos

processos industriais e estes foram diluídos em uma mesma solução para menor variação na relação de banho, que deve ser o mais próxima de 1:10, ou seja, para cada 1 g de fio, são utilizados 10 mL de água. A concentração inicial de corante em mg/L foi calculada considerando a quantidade de água e a quantidade de corante, em peso, aplicada ao tingimento.

### **3.2.3 – Lavação**

Após o tingimento, o banho foi coletado e as meadas foram novamente inseridas nos recipientes com 100 mL de água destilada, em temperatura ambiente. O processo de lavagem ocorreu durante 10 min a temperatura de 50 °C. Após este tempo, as meadas foram retiradas dos recipientes e as amostras do banho de lavagem foram coletadas para verificar o residual de corante após a primeira lavação, através de leitura de absorvância, conforme descrito no item 3.2.4 deste estudo.

### **3.2.4 – Leitura de absorvância para determinação de concentração de corante**

Para a determinação inicial da concentração de corante foram efetuados cálculos de acordo com a quantidade de corante utilizada e a quantidade de volume de água contida no recipiente de cada tingimento.

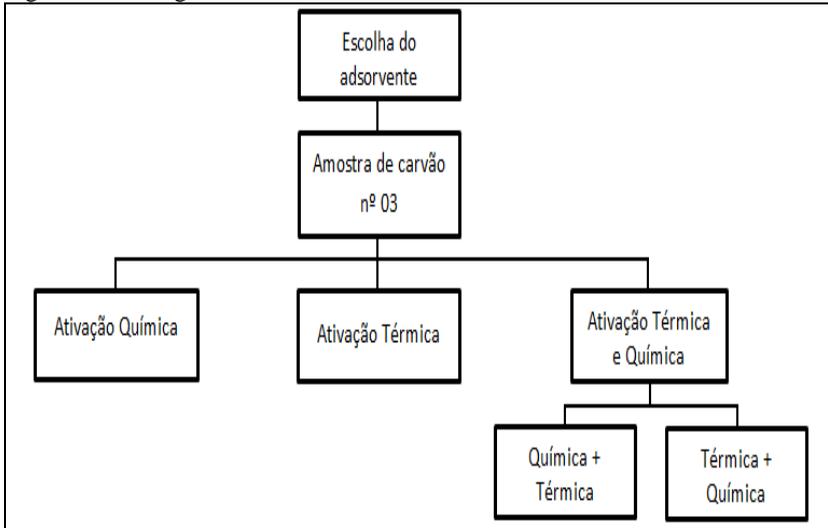
Para a determinação final e pós lavação, foram coletadas as amostras de banho e estas foram levadas ao Laboratório de Bioquímica, no Departamento de Engenharia Química da FURB, onde tiveram a leitura de absorvância efetuada em comprimento de onda de 439 nm, conforme varredura realizada para o corante amarelo ouro básico 28.

## **3.3 - ADSORVENTE APLICADO NO ESTUDO**

Para determinar o melhor adsorvente a ser aplicado na adsorção do corante amarelo ouro básico 28 foram efetuados testes preliminares de adsorção com 5 amostras de carvão ativado, de diferentes granulometrias, fornecidos pela empresa Indústrias Químicas Carbomafra S/A, situada em Curitiba / PR e uma amostra de Zeólita, fornecida pela empresa Indústrias Celta Brasil, situada em Cotia / SP. Além da avaliação do melhor adsorvente, entre carvão ativado e zeólita, foram avaliadas as diferentes granulometrias e diferentes pHs de adsorção.

A Figura 11 apresenta a sequência adotada para a seleção do adsorvente utilizado no estudo.

Figura 11: Fluxograma de escolha do adsorvente



Para a realização do ensaio, foi preparada uma solução mãe de 100 mg/L de amarelo ouro básico 28 e desta solução foi preparada uma solução de 0,5 mg/L do mesmo corante para a realização do teste de adsorção. Foi determinada a concentração de teste de 0,5 mg/L de corante por ser esta a média da concentração de corante na saída da Estação de Tratamento de Efluentes da empresa Industrial Acrilan Ltda., bem como um valor médio final dos tingimentos, após lavagem, realizados em laboratório, quando tingidas cores entre 0,01 e 0,1% de corante.

Foram transferidos para Erlenmeyers de vidro com capacidade para 125 mL, 100 mL de solução com 0,5 mg/L de corante amarelo ouro básico 28. Foi pesado 0,1 g de cada um dos adsorventes descritos na Tabela 02 e adicionado às respectivas soluções com pH 3,0, pH 5,0, pH 7,0 e pH 10. As amostras de adsorventes identificados como carvão ativado, oriundos de casca de côco, são da empresa Indústrias Químicas Carbomafra S.A e a amostra de zeólita é da empresa Indústrias Celta Brasil, conforme citados anteriormente.

Tabela 02: Descrição dos adsorventes avaliados

<b>Amostra</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>Denominação</b>	<b>Granulometria</b>
01	Carvão ativado	C 119 20 x 50	0,55 a 0,70 mm
02	Carvão ativado	C 119 12 x 25	1,05 a 1,30 mm
03	Carvão ativado	C 119 8 x 30	1,30 a 1,60 mm
04	Carvão ativado	C 119 6 x 10	2,40 a 2,90 mm
05	Carvão ativado	C 119 5,5 x 8	4,10 a 5,00 mm
06	Zeólita	ZN 0410	0,40 a 1,00 mm

As amostras foram acomodadas em incubadora com agitação orbital modelo TE-420, marca Tecnal, no Laboratório de Processos de Transferência da FURB, em agitação a 150 rpm durante 24 horas a temperatura de 25°C. Para a avaliação da adsorção do corante amarelo ouro básico 28 em cada uma das amostras em pH 3,0; pH 5,0; pH 7,0 e pH 10 foram retiradas alíquotas para acerto de pH, utilizando solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>, após 1 h, 5 h, 12 h e 24 h. Após o período de 24 h, foi efetuada a leitura de cada uma das amostras em espectrofotômetro marca Shimadzu modelo TCC – 240A a 439 nm para verificar a quantidade de corante adsorvida por cada um dos adsorventes citados nos diferentes pHs.

### 3.4 – MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO CARVÃO ATIVADO

Baseado nos resultados apresentados por Wang e Zhu (2007), neste trabalho foram efetuadas ativações químicas no carvão ativado Carbofra C-119 8x30, amostra de nº 03, utilizando os ácidos a seguir, de forma individual: ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido acético puro e 1 mol L<sup>-1</sup>, ácido clorídrico e ácido sulfúrico. Para a ativação química, foi pesado 1 g de carvão ativado em um béquer de 50 mL e adicionados 5 mL de ácido (puro ou solução 1 mol L<sup>-1</sup> para o ácido acético); a mistura foi deixada em repouso, tampada, à temperatura ambiente no Laboratório de Processos de Transferência durante 24 h. Após o tempo de repouso, os carvões foram lavados com água destilada em

abundância e secos em estufa com circulação mecânica, marca Fanem modelo 320E, a temperatura de 105 °C durante 2 h (até peso constante). Após secos, os carvões foram identificados e acondicionados em dessecador.

### 3.5 – MODIFICAÇÃO TÉRMICA DO CARVÃO ATIVADO

Para identificar a temperatura que melhor apresenta resultados de adsorção no corante amarelo ouro básico 28, foram efetuadas ativações térmicas nas temperaturas de 120 °C e 150 °C utilizando somente estufa. Nas temperaturas de 200 °C, 300 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C foram utilizadas mufla e estufa. Para esta ativação foi utilizada a metodologia a seguir: pesou-se 1 g de carvão ativado em um erlenmeyer de 125 mL e adicionado 5 mL de água destilada. A mistura foi colocada em incubadora com agitação durante 2 h e após este tempo os carvões foram filtrados com auxílio de bomba de vácuo e inseridos em um béquer de 50 mL. O carvão ativado foi modificado termicamente em estufa com circulação mecânica, marca Fanem, modelo 320E, a temperatura de 120 °C e 150 °C, respectivamente, durante 2 horas (até peso constante). Os carvões ativados que foram modificados termicamente, foram inseridos em cadinhos e levados à mufla - Quimis, a temperatura de 200 °C, 300 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C, respectivamente, durante 2 h. Após tratamento em mufla, os carvões ativados foram levados à estufa a temperatura de 120 °C durante 1,5 h (até peso constante) e após secos os carvões foram identificados e acondicionados em dessecador para uso posterior.

### 3.6 - MODIFICAÇÃO QUÍMICA E TÉRMICA DO CARVÃO ATIVADO

#### 3.6.1 – Modificação química seguida de ativação térmica do carvão ativado

Para o carvão ativado Carbomafra C-119 8x30, amostra de nº 03, foi feita uma ativação combinada, química e termicamente para a avaliação da eficiência de remoção do corante amarelo ouro básico 28. A ativação foi realizada a 450 °C e aplicados individualmente ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido acético puro e 1 mol L<sup>-1</sup>, ácido clorídrico e ácido sulfúrico. O procedimento adotado para a ativação química e térmica está descrito a seguir:

pesou-se 1 g de carvão ativado a ser modificado em um béquer de 50 mL e adicionou-se 5 mL de ácido acético puro para uma amostra e solução 1 mol L<sup>-1</sup> para a outra amostra, bem como os demais ácidos acima mencionados, um para cada amostra. A mistura foi coberta e deixada em repouso em temperatura ambiente no Laboratório de Processos de Transferência da FURB, durante 24 h. Após o tempo de repouso, os carvões foram lavados com água destilada em água corrente e modificados termicamente em mufla, localizada no Laboratório de Fenômenos de Transporte da FURB, a temperatura de 450 °C durante 2 h. Após ativação térmica em mufla, os carvões ativados foram secos em estufa, em temperatura de 120 °C durante 1,5 h (até peso constante) e após secos foram identificados e acondicionados em dessecador para uso posterior.

### **3.6.2 – Modificação térmica seguida de ativação química do carvão ativado**

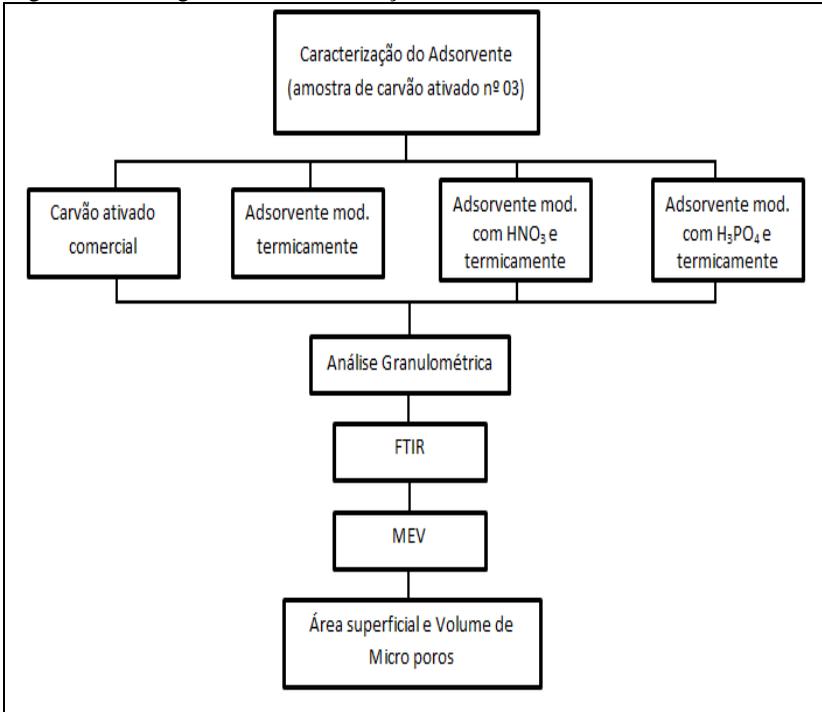
Com o objetivo de conhecer a metodologia para melhor eficiência de adsorção do corante amarelo ouro básico 28, foi realizado também uma ativação combinada, onde a sequência de ativação foi invertida, ou seja, foi efetuado primeiro uma ativação térmica e na sequência a ativação química do carvão ativado. Novamente foram utilizados o ácido nítrico e ácido fosfórico devido aos bons resultados destes dois ácidos na remoção do corante em estudo. Também foi selecionada somente a temperatura 450 °C para este estudo, devido aos melhores resultados na respectiva temperatura em testes anteriores.

A metodologia empregada para este tratamento segue: o carvão já ativado termicamente em mufla a temperatura de 450 °C, foi utilizado para o tratamento químico posterior onde pesou-se 1 g de carvão ativado em um béquer de 50 mL e adicionado 5 mL de ácido puro. A mistura foi deixada em repouso, fechada, a temperatura ambiente no Laboratório de Processos de Transferência durante 24 h. Após o tempo de repouso, os carvões foram lavados com água destilada em abundância; os carvões ativados modificados foram secos em estufa a temperatura de 120 °C durante 2 h (até peso constante) e após secos foram identificados e acondicionados em dessecador para uso posterior.

### 3.7 - CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Foram efetuados ensaios de caracterização do carvão ativado comercial, bem como dos adsorventes modificados aplicados no estudo, com o objetivo de explicar o seu comportamento adsorptivo. A sequência de ensaios realizados pode ser observada na Figura 12.

Figura 12: Fluxograma de caracterização do adsorvente



Para melhor compreensão dos resultados foi efetuada a caracterização dos carvões utilizados no estudo através de diferentes técnicas que serão apresentadas na sequência.

#### 3.7.1 – Análise Granulométrica

A distribuição do tamanho do carvão comercial foi informado pelo fabricante, porém, para conhecer a variação da dimensão do carvão após as diferentes ativações realizadas, foi realizado um ensaio de análise granulométrica de acordo com a norma NBR 7181 (ABNT,

1984) que estabelece que certa quantidade de amostra seja peneirada por conjunto de peneiras série Tyler (8 a 100) acopladas a uma mesa vibratória, de marca Produtest, modelo 1403. O conjunto de peneiras utilizado neste estudo é apresentado na Figura 13, e pertence ao Laboratório de Materiais de Construção Civil, do departamento de Engenharia Civil da Universidade Regional de Blumenau – FURB.

Figura 13: Mesa Vibratória



Fonte: da autora

Para a determinação da distribuição das frações ponderais da análise de peneira em função do diâmetro médio das partículas, foi utilizada a equação 25,

$$D_i = \frac{D_{i2} + D_{i1}}{2} \quad (25)$$

onde  $D_{i2}$  – abertura maior da peneira (mm)

$D_{i1}$  – primeira abertura menor da peneira (mm)

Para a determinação do diâmetro médio superficial da partícula, a equação 26 foi utilizada, proposta por Gomide (1980),

$$D_s = \sqrt{\frac{\sum_i^n \Delta X_i \frac{D_i}{D_i^3}}{\sum_i^n \Delta X_i}} \quad (26)$$

onde  $\Delta X_i$  = fração ponderal

### 3.7.2 – Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Os diferentes carvões utilizados no estudo foram analisados por FTIR para identificar os grupos funcionais orgânicos presentes. Esta análise FTIR foi realizada no equipamento espectrofotômetro de Infravermelho, modelo IR Prestige-21 da marca Shimadzu, localizado no Laboratório de Instrumentação I pertencente ao Departamento de Química da Universidade Regional de Blumenau – FURB, conforme Figura 14.

Figura 14: Espectrofotômetro de Infravermelho, marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21 utilizado no presente estudo



Fonte: da autora.

### 3.7.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível obter a microfotografia da estrutura física das amostras de carvão analisadas, bem como a identificação qualitativa e quantitativa da composição química das amostras. Este ensaio foi realizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica - LCME da UFSC, utilizando um microscópio eletrônico de varredura, equipado com EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X).

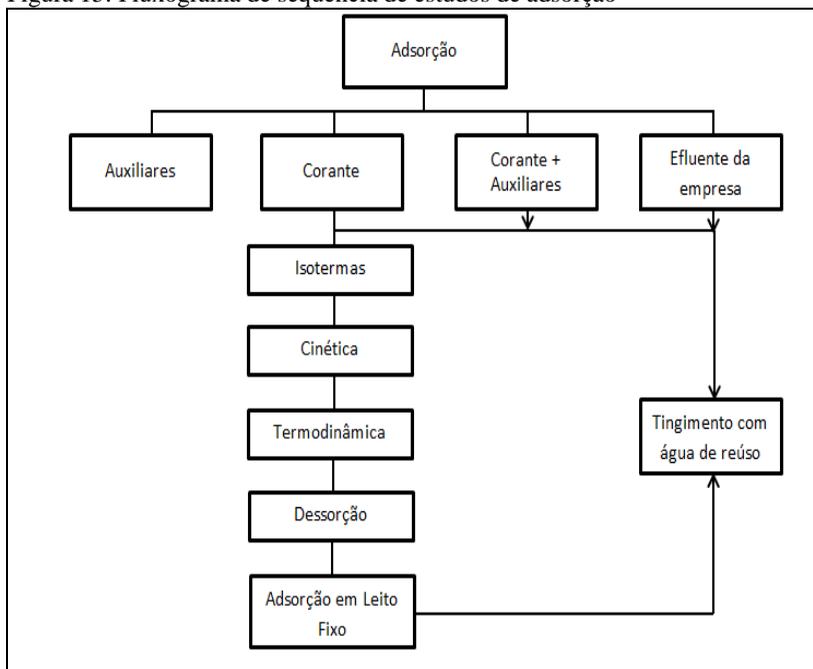
### 3.7.4 – Área Superficial e Volume de Microporos

A área superficial específica BET (Brunauer *et al.* 1940), o volume total dos poros e o diâmetro médio dos poros foram determinados por adsorção de nitrogênio a 77,4 K com o equipamento Autosorb-1 da Quantachrome, localizado no Laboratório de Química Ambiental (LAQAM) da Universidade Regional Integrada de Erechim - URI. Este equipamento opera com um programa que calcula, entre outros, a área superficial do material, e volume de poros e tamanho médio dos poros.

### 3.8 – ADSORÇÃO

Após ter sido escolhido o corante e o adsorvente, foram efetuados testes de adsorção, conforme fluxograma apresentado na Figura 15.

Figura 15: Fluxograma de sequência de estudos de adsorção



Nesta etapa foi adotada a metodologia descrita por SHI, *et al.* (2010), que para adsorver o corante Violeta Básico 14, inseriram uma amostra de 100 mL de solução de corante com concentração de 200 mg/L em um erlenmeyer, juntamente com 0,075 g de carvão ativado e disposto em incubadora com agitação para agitação durante 5 horas. A metodologia a seguir foi adotada no processo de adsorção do corante amarelo ouro básico 28.

### **3.8.1 – Adsorção do corante amarelo Ouro Básico 28**

Para efetuar o processo de adsorção do corante amarelo ouro básico 28 com carvão ativado e tratado térmica, química ou termoquimicamente, os processos foram realizados em incubadora com agitação orbital Modelo TE-420, marca Tecnal, no Laboratório de Processos de Transferência da FURB, em agitação a 150 rpm durante 08 h, com pH controlado em 7,0. Foi determinada a concentração inicial de corante a ser adsorvido de 0,25 mg/L, 0,5 mg/L, 0,75 mg/L, 1,0 mg/L, 1,25 mg/L, 1,50 mg/L, 2,50 mg/L e 4,0 mg/L em temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C para os carvões comercial, ativado termicamente a 450°C, ativado com HNO<sub>3</sub> e ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Os experimentos foram realizados em triplicata para análise estatística dos resultados. Estas temperaturas também foram aplicadas nos estudos de AL-SOU'OD, (2012) e de Gimbert *et al.* (2008) enquanto Venkatesha *et al.* (2012) determinaram a cinética de adsorção nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C. As leituras de absorvância foram realizadas nos tempos de 1h, 2h, 4h, 6h e 8h.

### **3.8.2 – Adsorção dos elementos auxiliares de tingimento de fibras de acrílico**

Para a total eliminação de poluentes dos efluentes oriundos de tingimento de fibras de 100% acrílico é necessário estudar a eficiência de adsorção dos auxiliares que compõe a formulação de tingimento além dos corantes. Os auxiliares que compõe o tingimento das fibras citadas são dispersantes não iônicos, compostos pelo elemento álcool laurílico etoxilado 2EO; retardantes catiônicos, compostos pelo elemento cloreto de benzalcônio (cadeia - C12); igualizantes catiônicos, compostos pelo elemento cloreto de benzalcônio (cadeia – C14), amaciantes catiônicos, compostos pelo elemento amina de ácido graxo cationizado e o eletrólito, composto por sulfato de sódio anidro.

Para conhecer a interferência na adsorção dos corantes pelos auxiliares, foram efetuados diferentes testes de adsorção, com e sem a adição de corante. Primeiramente foi efetuada a adsorção, conforme descrito no ítem 3.8.1, em pH controlado de 7,0, sem adição de corante, com concentração inicial de 2.000 mg/L de cada um dos auxiliares anteriormente relacionados.

Para avaliar a concentração de auxiliares após o processo de adsorção, foi utilizada a leitura de condutividade elétrica no Laboratório de Química da FURB, no aparelho de marca Digimed, modelo DM-31, conforme apresentado na Figura 16. Para cada um dos auxiliares analisados, foi construída uma curva de calibração.

Figura 16: Condutímetro Digimed DM-31 utilizado no presente estudo



Fonte: da autora.

### **3.8.3 – Adsorção do corante amarelo ouro básico 28 na presença de elementos auxiliares de tingimento de fibras de acrílico**

Para avaliar a interferência dos elementos auxiliares na adsorção do corante amarelo, foram efetuados estudos com a solução de 0,50 mg/L de corante na presença de cada um dos elementos individualmente, conforme metodologia descrita no ítem 3.8.2. As leituras de cor foram realizadas com o auxílio de espectrofotômetro marca Shimadzu modelo TCC – 240A, pertencente ao Laboratório de Bioquímica, do Departamento de Engenharia Química da FURB, no comprimento de onda do corante amarelo de 439 nm.

### 3.9 – PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO OURO BÁSICO 28, DA CINÉTICA E DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Para a determinação da cinética e das isotermas de adsorção do corante amarelo ouro básico 28 com o carvão ativado Carbomafra C-119 8x30 (granulometria de 1,30 a 1,60mm) foi preparada uma solução mãe de 100 mg/L do respectivo corante e desta solução foram preparadas soluções de 0,25 mg/L, de 0,5 mg/L, de 0,75 mg/L, de 1,00 mg/L, de 1,25 mg/L, de 1,50 mg/L, de 2,5 mg/L e de 4,00 mg/L em pH 7,0. As adsorções foram realizadas em batelada, em temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55°C e todas os processos de adsorção foram realizados em triplicata para que pudessem ser realizados análises estatísticas. Os modelos cinéticos foram validados a partir das equações lineares apresentadas no quadro 07, com auxílio do *software* origin na Universidade Regional de Blumenau – FURB, que possui a respectiva licença.

Quadro 07: Modelos cinéticos

Modelo	Equação
Pseudo 1ª Ordem	$\log_{10}(q_e - q_t) = \log_{10}q_e - k_1 t/2,303$
Pseudo 2ª Ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$
Difusão Intrapartícula	$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$

Para determinação das isotermas o procedimento supracitado foi adotado e os modelos foram validados a partir das equações não lineares apresentadas no quadro 08, e os parâmetros foram calculados com auxílio do *software* origin.

Quadro 08: Equações gerais das isotermas

Modelo	Equação
Langmuir	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$
Tempkin	$q_e = \frac{RT}{b} (\ln A C_e)$

### 3.10 - DESSORÇÃO

Com o objetivo de regenerar e reutilizar o adsorvente impregnado de corante, foi aplicado o processo de dessorção. Para este estudo foram utilizadas amostras do carvão ativado comercial, do carvão ativado modificado termicamente, do carvão ativado modificado com ácido nítrico e do carvão ativado modificado com ácido fosfórico, provenientes de um processo de adsorção em batelada, a 25 °C em agitação orbital de 150 rpm, com a finalidade posterior de dessorção, com concentração inicial de 10 mg/L de corante, temperatura de 25 °C e 150 rpm de agitação. Foram utilizadas então amostras de 0,10 g de carvão ativo com corante adsorvido, inseridos em frascos com 100 mL de solução de acetona 20 %, solução de acetona 60 %, solução de etanol 60 % e solução de hidróxido de sódio pH 12. Alíquotas foram coletadas a cada 2 horas até um período de 24 h e depois analisadas em espectrofotômetro para leitura de absorbância.

Para dar continuidade aos experimentos com dessorção, foi eleito o carvão ativado termicamente a 450°C. Após a primeira dessorção este carvão foi novamente utilizado em um novo processo de adsorção com solução inicial de 10 mg/L de corante e novamente dessorvido para avaliar a sua capacidade de regeneração. O processo de dessorção com os carvões ativados e modificados termicamente, com ácido nítrico e ácido fosfórico também foi realizado a 45 °C com etanol 60%, e a 25 °C e 45 °C somente com água.

### 3.11 – ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

O processo de adsorção foi realizado em coluna de vidro, com fluxo descendente, equipamentos e vidrarias em escala laboratorial, no Laboratório de Processos de Transferência da FURB. Para que a solução de corante pudesse ser transferida para a coluna, foi utilizada uma bomba peristáltica da marca Milan.

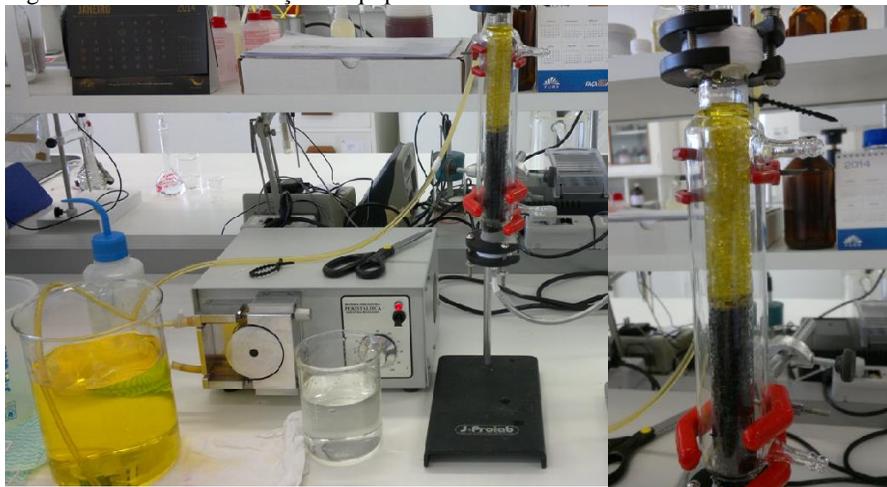
O adsorvente utilizado no estudo foi o carvão ativado modificado termicamente a 450 °C, em temperatura ambiente de 25 °C e pH 7,0. Este adsorvente foi escolhido por apresentar bons resultados para a adsorção do corante amarelo ouro básico 28 e não utilizar elementos químicos no seu processo de modificação. Para a construção das curvas de ruptura, foram coletadas alíquotas em intervalos de 1 minuto nos primeiros 5 minutos, e depois em intervalos 10, 20 e 30

minutos até o tempo em que  $C/C_0 \sim 0,8$ . A concentração de corante remanescente retirada da saída da coluna foi obtida mediante leitura da absorbância feita no Espectrofotômetro marca Shimadzu modelo TCC – 240A, em comprimento de onda de 439 nm, do Laboratório de Bioquímica, no Departamento de Engenharia Química da FURB.

O tempo de ruptura ideal é o tempo necessário de operação da coluna até a obtenção de um efluente de saída com concentração de corante zero. Como o objetivo deste efluente é o reúso para tingimentos posteriores, para o dimensionamento de colunas de adsorção foi considerado o tempo de ruptura quando  $C/C_0 = 0,25$  por ter sido este o ponto final de coleta de efluente adsorvido utilizado para os tingimentos e que apresentaram bons resultados.

A Figura 17 apresenta a coluna de vidro em operação, bem como vidrarias utilizadas como reservatórios de alimentação e coleta do efluente e a bomba peristáltica utilizada como equipamento auxiliar para a realização dos ensaios de adsorção em contínuo.

Figura 17: Coluna de adsorção e equipamentos auxiliares



Fonte: da autora

A concentração inicial da solução adsorbato utilizada nos ensaios em contínuo, na coluna de leito fixo, foi de 10 mg/L de amarelo

ouro básico 28, em pH 7,0. Esta concentração foi determinada considerando-se situações de limite máximo de corante na saída final da estação de tratamento de efluentes da indústria têxtil. Foram obtidas curvas de ruptura para o corante amarelo para a altura do leito de 10,0 cm de adsorvente e sobre este adsorvente foram colocadas esferas de vidro para o completo empacotamento da coluna e esta foi operada em modo afogado. Variou-se a vazão de alimentação do adsorbato na coluna em 15, 20 e 25 mL/min. A porosidade do leito manteve-se constante durante todo o procedimento experimental. O adsorvente utilizado na coluna foi o carvão ativado modificado termicamente a 450°C conforme metodologia apresentada no ítem 3.5.

O uso de colunas de adsorção é comumente utilizado em efluentes para a obtenção de parâmetros de lançamento, neste caso específico de cor, conforme preconizam as Legislações Ambientais, sejam de ordem federal, estadual ou municipal. No presente estudo, o objetivo é o dimensionamento de uma coluna para uso industrial para reúso de água em tingimentos. Para tanto, considerou-se o tempo necessário para reduzir a concentração inicial do adsorbato a 25%. De acordo com Vasques (2008), o tempo de quebra ou de *breakthrough* é importante para a obtenção de parâmetros de capacidade adsortiva ( $N_0$ ), altura de leito crítica ( $D_0$ ) e constante da taxa ( $K$ ) os quais serão úteis para obtenção do tempo de serviço de uma coluna quando feito o *scale-up* dos dados laboratoriais. Estes parâmetros permitem o escalonamento dos dados obtidos a nível laboratorial para um sistema em planta piloto ou industrial por meio da utilização da equação 22 apresentada no Capítulo 2. Para a determinação dos parâmetros de escalonamento, foi utilizado o carvão com granulometria de 1,05 a 1,30 mm, neste estudo denominado carvão 02, modificado termicamente a 450 °C conforme metodologia já descrita. Para o cálculo dos parâmetros, foi variada a altura da coluna em 5 cm e 10 cm e a vazão em 15 mL/min e 25 mL/min. Este procedimento foi necessário devido ao término do carvão 01 utilizado em todo o estudo.

### 3.12 – TINGIMENTO DE FIBRAS DE ACRÍLICO COM EFLUENTE APÓS PROCESSO DE ADSORÇÃO DE CORANTE

Para verificar a viabilidade do estudo na indústria, foram efetuados processos de adsorção em contínuo, em coluna de leito fixo, utilizando efluente tratado na Estação de tratamento de Efluentes (ETE) da empresa Acrilan Ltda. e efluente sintético produzido em laboratório.

O efluente sintético, que simula o banho de lavação de um tingimento foi preparado em laboratório, com a formulação de 0,5 mg/L de corante amarelo ouro básico 28, 0,2 g/L de cloreto de Benzalcônio C-12, 0,2 g/L de cloreto de benzalcônio C-14, 0,2 g/L de sulfato de sódio anidro e 0,2 g/L de álcool laurílico etoxilado. Não foi adicionado amaciante à composição por este interferir na leitura final de absorbância e industrialmente ser possível aplica-lo após o processo de lavação.

As duas amostras passaram pelo processo de adsorção, conforme metodologia apresentada no item 3.11 deste estudo, utilizando como adsorvente o carvão ativo modificado termicamente a 450 °C, empacotado com 10 cm de adsorvente na coluna e vazão de alimentação do adsorbato de 15 mL/min. As amostras de efluente tratado foram coletadas nos 30 minutos iniciais do processo, gerando assim quantidade suficiente para efetuar tingimentos de fios em escala laboratorial.

Para a avaliação do efluente adsorvido com o carvão ativado modificado termicamente a 450 °C foram efetuados diferentes tingimentos, com água industrial, efluente da empresa adsorvido em coluna, efluente tratado da empresa sem passar pelo processo de adsorção e efluente sintético adsorvido em coluna na formulação apresentada na Tabela 03.

Figura 18: Espectrofotômetro Datacolor Spectrum 400.



Fonte: da autora

Tabela 03: Formulação para tingimento com água de reuso.

<b>Corante *</b>	<b>Auxiliares** (mL)</b>	<b>Volume total de banho (mL)</b>	<b>Concentração inicial corante (mg/L)</b>
0,0450 % Amarelo 0,1430 % Vermelho 0,0515 % Azul	10	120,00	281,51

\* : Corante calculado em percentual sobre a massa seca de fibras (10 g de fio 100% acrílico)

\*\* : Foram utilizados 2.000 mg/L de auxiliares, calculados sobre 100 mL de banho, conforme formulação usada na indústria.

Os auxiliares utilizados foram: Retardante (cloreto de benzalcônio C-12)  
Iguarizante (cloreto de benzalcônio C-4)  
Dispersante (álcool laurílico etoxilado 2EO)  
Amaciante (amina de ácido graxo cationizado)  
Eletrólito (sulfato de sódio anidro)

Os tingimentos foram realizados em máquina de tingimento em escala laboratorial, marca KIMAK e o processo consistiu de um aquecimento de 50 °C até 102 °C, em um gradiente de 1 °C/min e após atingir 102 °C foi mantido nesta temperatura por 45 min. Após este tempo, o banho de tingimento foi resfriado até 60 °C e descartado.

Os fios foram encaminhados para secagem e após secos foi tecida uma malha com as amostras de fios dos tingimentos com efluente sintético de lavagem, água industrial da empresa Acrilan Ltda., efluente da empresa adsorvido e efluente da empresa sem adsorção, respectivamente, para avaliação da reprodutibilidade da cor nos diferentes tingimentos. As amostras de fio também tiveram a cor lidas em espectrofotômetro marca Datacolor Spectrum, modelo datacolor 400, conforme Figura 18.

Finalizando o capítulo onde são descritos os materiais e métodos utilizados neste estudo, a seguir são apresentados os resultados obtidos bem como as discussões pertinentes a estes resultados.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e as discussões relativas à utilização do processo de adsorção com carvão ativado do corante amarelo ouro básico 28. Para a remoção do respectivo corante, foram estudadas a influência de parâmetros como pH, temperatura e a presença dos auxiliares de tingimento. Também são apresentados os resultados da caracterização do carvão ativado comercial, bem como dos adsorventes modificados termicamente e quimicamente.

As melhores condições de remoção do corante obtidas foram empregadas para avaliar a eficiência do processo de remoção em colunas de adsorção em leito fixo, visando estabelecer o tempo de operação real de possíveis sistemas contínuos. Desta forma, foi possível prever a viabilidade do emprego de colunas de adsorção para o tratamento de efluentes de indústrias têxteis, produtoras de fios de acrílico.

### 4.1 CONCENTRAÇÃO INICIAL E FINAL DE CORANTE NO BANHO DE TINGIMENTO

Através da leitura de absorvância do efluente final tratado na indústria têxtil Acrilan Ltda., produtora de fios de acrílico, comparado com o resultado de absorvância de soluções conhecidas de corante amarelo ouro básico 28, conforme pode ser observado na Tabela 04, foi possível determinar que a concentração média de corante na saída da estação de tratamento de efluentes é de 0,50 mg/L de corante. A coloração deste efluente é levemente amarela, conforme pode ser observado na Figura 19, o que levou ao estudo de adsorção com o corante em questão.

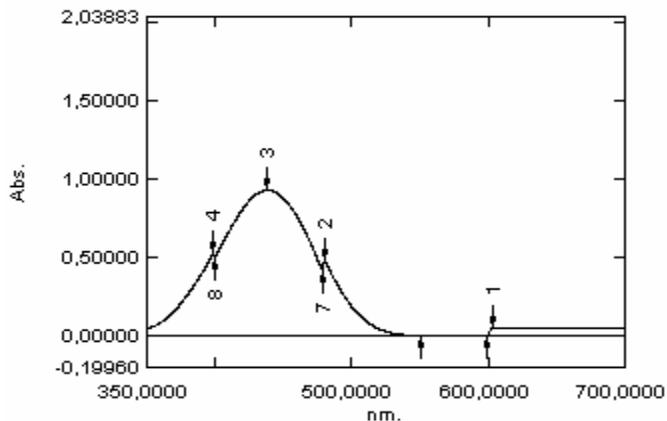
Figura 19: Efluente tratado coletado na estação de tratamento de efluentes da empresa Acrilan Ltda.



Fonte: da autora.

Para a determinação do residual de corante ao final do tingimento de fibras de acrílico, foram realizados os ensaios descritos no item 3.2 que apresentaram os resultados que podem ser observados na Tabela 03. A determinação da concentração de corante nas soluções residuais foi determinada através de absorbância, em comprimento de onda de 439 nm, conforme determinado através de varredura, de solução de corante amarelo ouro básico 28, sem a adição de auxiliares, demonstrada na Figura 20.

Figura 20 - Comprimento de onda para o corante amarelo ouro básico 28.



Fonte: da autora.

Tabela 04: Concentrações de corante antes e após tingimento de fios de 100% acrílico com corante amarelo ouro básico 28

<b>% Corante sobre peso seco de fibra</b>	<b>Conc. inicial de corante (mg/L)</b>	<b>Conc. final de corante (mg/L)</b>	<b>Conc. pós 1ª lavação (mg/L)</b>
2,0	1357,615	247,557	98,154
1,5	1078,431	97,720	38,436
1,0	795,725	17,372	4,853
0,5	413,991	2,595	1,857
0,1	91,038	1,183	0,641
0,05	45,937	1,314	0,532
0,01	9,074	1,531	0,499

Os tingimentos de fibras de acrílico, por serem realizados através de processo por esgotamento, requerem baixas concentrações iniciais de corante, bem como apresentam baixos residuais de corante no banho após o tingimento. Em média, a concentração inicial de corante para tingimentos de cores escuras é de aproximadamente 1,0% de corante sobre o peso seco da fibra, de aproximadamente 0,5% para cores médias e aproximadamente 0,1% para cores claras, o que representa em torno de 800 mg/L, 410 mg/L e 90 mg/L, respectivamente. A concentração de corante no banho ao final do tingimento, após a primeira lavação é de aproximadamente 5,0 mg/L, 2,0 mg/L e 0,6 mg/L de acordo com as concentrações médias iniciais supracitadas. Considerando que a concentração final de corante no efluente foi determinada sendo aproximadamente 0,50 mg/L e que a menor concentração de corante após lavação também é próxima deste valor, os estudos de adsorção foram então realizados com esta concentração inicial, tendo em vista que o objetivo é a remoção do corante ao final do tratamento convencional de efluentes.

#### 4.2 ESCOLHA DO ADSORVENTE APLICADO NO ESTUDO

Para determinar o adsorvente com melhor eficiência de remoção do corante amarelo ouro básico 28 foram testados cinco amostras de carvões ativados da empresa Indústrias Químicas Carbomafra S.A. com granulometrias diferentes, amostras de 1 a 5, bem como uma amostra de zeólita da empresa Indústrias Celta Brasil, amostra seis, cujos resultados após o processo de adsorção estão apresentados na Tabela 05. A

concentração inicial de corante foi de 0,50 mg/L, conforme descrito no ítem 4.1.

Tabela 05: Resultados do processo de adsorção de corante com diferentes adsorventes.

Amostra	Concentração final (mg/L)			
	pH 3,0	pH 5,0	pH 7,0	pH 10,0
1	0,023	0,023	0,030	0,025
2	0,032	0,023	0,024	0,026
3	0,028	0,025	0,022	0,026
4	0,030	0,025	0,025	0,056
5	0,033	0,027	0,031	0,037
6	0,034	0,039	0,055	0,078

É possível observar através dos resultados apresentados na Tabela 05, que o corante amarelo ouro básico 28 é adsorvido pela zeólita em pH ácido, porém conforme este pH passa para neutro e alcalino os resultados de adsorção vão diminuindo e inviabilizando o processo. Para as amostras do carvão ativado comercial, o melhor resultado obtido foi para a amostra de número 3 em pH 7,0 embora a adsorção em pH 5,0 também trouxe resultados significativos. A granulometria comercial deste carvão está na faixa de 1,30 a 1,60 mm, o que também poderá trazer bons resultados em coluna de leito fixo, pois a possibilidade do carvão reduzir a vazão de passagem da solução com o adsorbato é pequena. O pH com melhor resultado de adsorção tendo sido 7,0 também trouxe vantagens ao estudo por ser o pH médio de saída do tratamento de efluentes. Em casos de aplicação industrial, esta faixa de pH exigirá mínimos ajustes de parâmetros de trabalho.

#### 4.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO CARVÃO ATIVADO

Conforme pode ser observado na Tabela 5, a amostra de carvão que proporcionou os melhores resultados de adsorção foi a amostra de número 3 com granulometria na faixa de 1,3 a 1,60 mm. A partir destes resultados, esta amostra foi selecionada para dar continuidade aos estudos através de modificações químicas e térmicas, buscando assim um incremento nos resultados de adsorção do corante amarelo ouro básico 28.

Para melhores resultados de adsorção de corantes com carvão ativado, diversos autores ativaram quimicamente este adsorvente. De acordo com Shi (2010), o carvão ativado foi preparado a partir da *Typha orientalis* e em seguida tratado com  $\text{KMnO}_4$  e então utilizado para a remoção do corante Violeta Básico 14 em uma solução aquosa e esta ativação mostrou que o  $\text{KMnO}_4$  influenciou nas propriedades físicas do carbono, melhorando a sua capacidade de adsorção.

A natureza da superfície dos carvões ativados pode ser modificada através de características físicas, químicas, electroquímicas e ativações por meio de oxidação em fase líquida, usando  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  em diferentes concentrações, temperaturas, e tempos de contato (ÓRFÃO *et al.* 2006).

Wang e Zhu (2007), ativaram um carvão comercial com diferentes soluções ácidas, como  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ , durante 24 h à temperatura ambiente. Após o tratamento, as amostras foram lavadas com água destilada e secas em estufa a  $105^\circ\text{C}$ .

Após a ativação química individual com os ácidos nítrico, fosfórico, acético, sulfúrico e clorídrico dos carvões, foi realizado o processo de adsorção do corante amarelo ouro básico 28 a temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , em duplicata, e foram obtidos os resultados demonstrados na Tabela 06.

Tabela 06: Valores médios de concentração de corante amarelo ouro básico 28, após 8h do processo de adsorção com adsorventes modificados com diferentes ácidos, com concentração inicial de corante ( $C_0$ ) de 0,5 mg/L e desvio padrão.

Tratamento	Concentração final de corante (mg/L)		
	$C_f^*$	+/- Desvio padrão em relação a $C_f$	Eficiência (%)
ácido nítrico	0,054	0,000	89,2
ácido fosfórico	0,076	0,007	84,8
ácido acético (1 mol L <sup>-1</sup> )	0,073	0,012	85,4
ácido acético	0,098	0,046	80,4
ácido sulfúrico	0,065	0,010	87,0
ácido clorídrico	0,065	0,015	87,0
comercial	0,043	0,015	91,4

\* $C_f$ : Concentração final média.

Após a realização da ativação química dos carvões, é possível observar através da eficiência de adsorção que os carvões modificados não promoveram melhora na adsorção do corante amarelo ao comparar com a adsorção realizada com o carvão comercial, inclusive considerando-se o desvio padrão. De acordo com Calvo *et al.* (2002) e Otero *et al.* (2003), o carvão de lodo ativado tratado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% não apresentou resultados satisfatórios na adsorção do corante azul de metileno, apresentando resultados inferiores quando comparados ao carvão sem tratamento. Os estudos de Wibowo *et al.* (2006) apresentaram que o carvão ativado comercial, tratado com HNO<sub>3</sub> não apresentaram melhora na adsorção do Benzeno e do Tolueno em soluções.

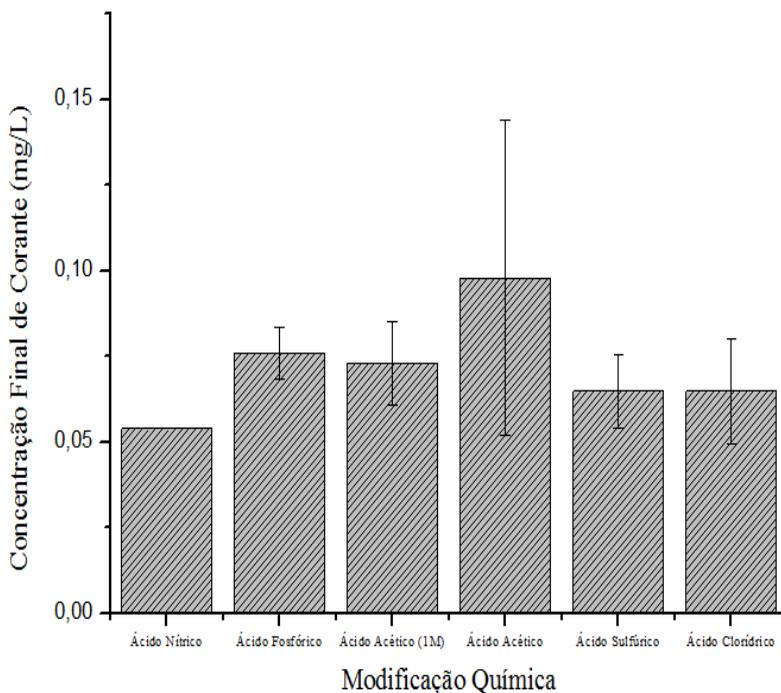
A Tabela 07 apresenta a análise estatística dos dados experimentais para a modificação química no carvão ativo e pode-se observar que de acordo com o valor p na ordem de 0,50 é possível afirmar que a modificação química não foi significativa ao nível de 5% de significância.

Tabela 07: Análise estatística dos dados experimentais para modificação química

Efeito	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Valor F	Valor p
Modificação química	0,002171	5	0,000434	0,9710	0,502528
Erro	0,002683	6	0,000447		

Ao analisar a Figura 21, pode-se observar que a adsorção realizada com o carvão ativado modificado com ácido nítrico apresenta o melhor resultado, porém a eficiência de adsorção de 89,2 % ainda é inferior à eficiência de adsorção do carvão ativado comercial, sem nenhuma modificação.

Figura 21: Gráfico dos valores médios de concentração de corante amarelo ouro básico 28, no equilíbrio, após processo de adsorção com adsorventes modificado com diferentes ácidos, com concentração inicial de corante de 0,5 mg/L e desvio padrão.



Os resultados da adsorção com os carvões tratados quimicamente não apresentaram melhoria na eficiência de adsorção quando comparados ao carvão comercial, motivando assim a pesquisa por outros métodos de ativação.

#### 4.4 MODIFICAÇÃO TÉRMICA DO CARVÃO ATIVADO

Com o objetivo de identificar qual a melhor temperatura de ativação do carvão comercial, foram efetuados experimentos nas temperaturas de 120 °C, 150 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C e 450 °C. Ao efetuar a ativação em temperatura igual ou superior a 500 °C o carvão não resistiu e converteu-se em cinzas, que não adsorvem o corante, o que levou a concluir que a temperatura máxima de ativação do respectivo carvão ativado é de 450 °C.

Por meio dos resultados obtidos após o processo de adsorção, pode-se concluir que a melhor temperatura de ativação para o carvão ativado em estudo é de 450 °C, conforme pode ser observado na Tabela 08.

Tabela 08: Valores médios de concentração de corante amarelo ouro básico 28, após 8h do processo de adsorção com adsorventes modificados em diferentes temperaturas, com concentração inicial de corante ( $C_0$ ) de 0,5 mg/L e desvio padrão.

Tratamento	Concentração final de corante (mg/L)		
	$C_f^*$	+/- Desvio padrão em relação a $C_f$	Eficiência (%)
120 °C	0,076	0,031	84,8
150 °C	0,065	0,008	87,0
200 °C	0,076	0,004	84,8
300 °C	0,043	0,011	91,4
400 °C	0,022	0,008	95,6
450 °C	0,011	0,001	97,8
500 °C	cinzas		

\* $C_f$ : Concentração final média.

De acordo com Órfão *et al.* (2006), a adsorção de corantes reativos é favorável quando submetida a processos de adsorção com

carvão comercial tratado a 700 °C, porém o autor não cita a fonte do carvão, o que leva a concluir que seja diferente da fonte do carvão deste estudo, por permitir ativação em temperatura mais elevada. Da mesma forma, Przepiórski (2006) detectou que a adsorção do mercúrio com carvões tratados a 800°C é mais eficiente. Os corantes ácido vermelho 73 e amarelo 23 foram melhor adsorvidos com carvão ativado tratado a 400 °C e 600 °C (ATTIA *et al.* 2006). Yoo *et al.* (2005) observaram que o carboidrato malto-oligossacarídeo é melhor adsorvido com carvões ativados tratados a 350 °C.

Tabela 09: Análise estatística dos dados experimentais para modificação térmica.

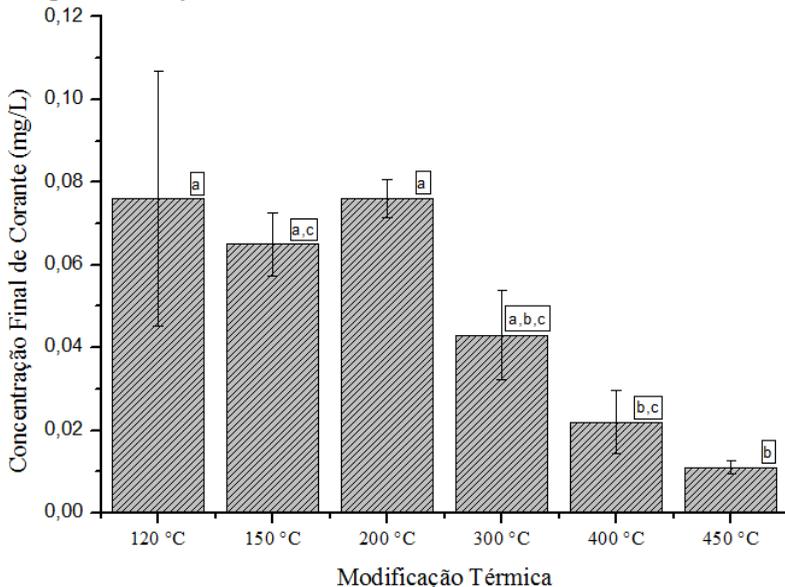
Efeito	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Valor F	Valor p
Modificação térmica	0,007899	5	0,001580	7,8978	0,012885
Erro	0,001200	6	0,000200		

A Tabela 09 apresenta a análise estatística dos dados experimentais para a modificação térmica no carvão ativo e pode-se observar que de acordo com o valor  $p < 0,50$  é possível afirmar que a modificação térmica foi significativa ao nível de 5% de significância.

No carvão ativado modificado termicamente, observa-se que nas temperaturas de 300 °C, 400 °C e 450 °C os resultados de adsorção se sobrepõe, ao levar em consideração o desvio padrão, porém o melhor resultado de adsorção é para o carvão modificado a 450 °C, com eficiência de 97,8 %. Portanto, fez-se necessário a realização do teste de Tukey ao nível de 5% de significância, em que letras iguais não diferem entre si. Na Figura 22 estes resultados podem ser visualizados, onde as barras secundárias representam o desvio padrão e as letras a, b e c representam a análise do teste de Tukey.

Conforme pode ser observado na Figura 22, o carvão ativo modificado termicamente a 450 °C não somente apresenta o melhor resultado de adsorção do corante amarelo, como também não se sobrepõe aos resultados de adsorção realizados com os carvões ativados modificados nas temperaturas de 120 °C, 150 °C e 200 °C, pelo teste de Tukey a 5% de significância. Pode-se dizer que o carvão ativo modificado na temperatura de 450 °C proporciona uma eficiência de adsorção superior às demais temperaturas de adsorção.

Figura 22: Gráfico dos valores médios de concentração de corante amarelo ouro básico 28, no equilíbrio, após processo de adsorção com adsorventes modificados em diferentes temperaturas, com concentração inicial de corante de 0,5 mg/L e desvio padrão.



#### 4.5 – MODIFICAÇÃO QUÍMICA E TÉRMICA DO CARVÃO ATIVADO

A partir dos resultados com tratamentos químicos e tratamentos térmicos no carvão comercial, foram efetuados tratamentos que combinam os dois métodos, cujos resultados são apresentados conforme segue.

##### 4.5.1 – Modificação química seguida de ativação térmica do carvão ativado

Os resultados de adsorção do corante amarelo ouro básico 28 com os carvões ativados quimicamente com os ácidos nítrico, fosfórico, acético, sulfúrico e clorídrico seguidos de ativação térmica a 450 °C são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Valores médios de concentração de corante amarelo ouro básico 28, após 8h do processo de adsorção com adsorventes modificados com diferentes ácidos e na sequência a 450 °C, com concentração inicial de corante ( $C_0$ ) de 0,5 mg/L e desvio padrão.

Tratamento	Concentração final de corante (mg/L)		
	$C_f^*$	+/- Desvio padrão em relação a $C_f$	Eficiência (%)
ácido nítrico	0,000	0,000	100
ácido fosfórico	0,000	0,000	100
ácido acético (1M)	0,033	0,018	93,4
ácido acético	0,011	0,001	97,8
ácido sulfúrico	0,000	0,000	100
ácido clorídrico	0,011	0,001	97,8
Mod. térmica 450 °C	0,011	0,001	97,8

\* $C_f$ : Concentração final média.

De acordo com a Tabela 10, é possível afirmar que as ativações ácidas seguidas da ativação térmica a 450 °C promoveram uma melhoria na quantidade de corante adsorvido pelos carvões em comparação com o carvão comercial sem nenhum processo de modificação. Dentre as diferentes ativações, os resultados com melhor eficiência são com as ativações realizadas com os ácidos nítrico, fosfórico e sulfúrico, que após o tempo de equilíbrio de 8 h, adsorveram 100% de corante presente na solução.

Para a continuidade do presente estudo, foram selecionados para novos ensaios os carvões ativados com ácido nítrico e com ácido fosfórico. Esta escolha foi realizada levando-se em consideração fatores de segurança, pois o ácido sulfúrico implica em maiores cuidados, bem como dados presentes na literatura, que apresentam diversos estudos com carvões tratados e ativados com os ácidos nítrico e fosfórico.

Chingombe *et al.* (2006) concluíram que o carvão comercial ativado termicamente a 900 °C e com a adição de anidrido acético, ácido nítrico e ácido sulfúrico apresentou uma melhoria na eficiência de adsorção da atrazina. Para Villarreal *et al.* (2013), a ativação do carvão com ácido fosfórico melhorou a adsorção do corante azul ácido 25. O carvão ativado a 400 °C e com adição de ácido clorídrico

0,5 mol L<sup>-1</sup> promoveu uma melhoria na adsorção do corante azul de metileno (CHANDRA, 2007).

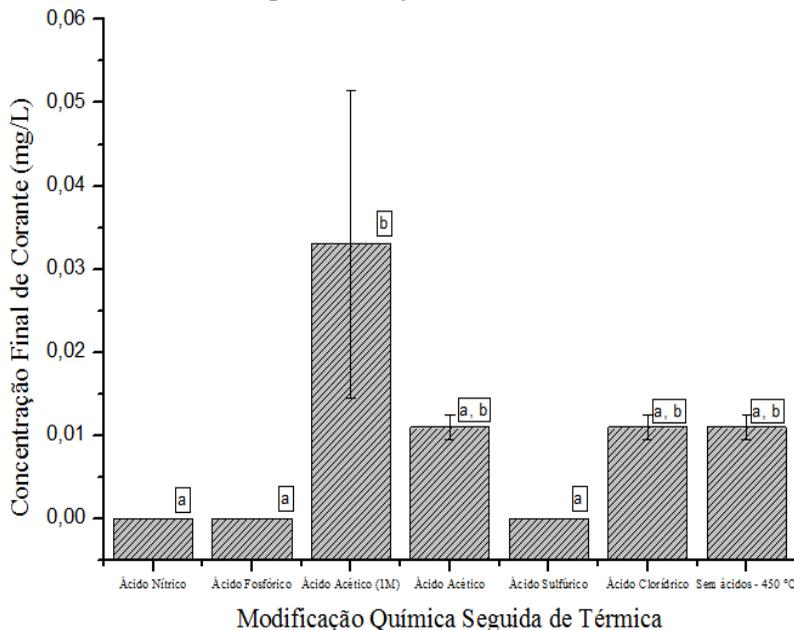
Na Tabela 11 é possível observar a análise estatística dos dados experimentais para a modificação química do carvão ativado, seguido de modificação térmica.

Tabela 11: Análise estatística dos dados experimentais para modificação química seguida de térmica.

<b>Efeito</b>	<b>Soma dos Quadrados</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Média dos Quadrados</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor p</b>
Modificação química seguida de térmica	0,001617	6	0,000269	5,44218	0,021316
Erro	0,000439	3	0,000146		

A Figura 23 apresenta a concentração final de corante adsorvido com os carvões com diferentes ativações e confirma que os melhores resultados são para os carvões ativados modificados com ácido nítrico, ácido fosfórico e ácido sulfúrico, seguidos dos carvões ativados modificados com ácido acético, ácido clorídrico e somente térmico a 450 °C. Estes resultados podem ser visualizados através de barras secundárias que representam o desvio padrão e as letras a, b e c representam a análise do teste de Tukey. O carvão ativado modificado com Ácido Acético 1 mol L<sup>-1</sup> apresentou o pior resultado de adsorção quando comparado aos demais carvões. Como a capacidade de adsorção do corante para este carvão foi muito inferior aos demais, esta modificação é considerada inviável.

Figura 23: Gráfico dos valores médios de concentração de corante amarelo ouro básico 28, no equilíbrio, após processo de adsorção com adsorventes modificados com diferentes ácidos e na sequência a 450 °C, com concentração inicial de corante de 0,5 mg/L e desvio padrão.



#### 4.5.2 – Modificação térmica seguida de ativação química do carvão ativado

Devido às pequenas diferenças nos resultados entre os tratamentos com diferentes ácidos, e na literatura PEREIRA *et al.* (2003), ÓRFÃO *et al.* (2006), FARIA, *et al.* (2004) e WANG e ZHU, (2007) estudaram modificações químicas com ácido fosfórico e obtiveram bons resultados, bem como VILLARREAL *et al.* (2013), AMIN, (2009), AMIN, (2008), WANG *et al.* (2010) e WANG e YAN, (2011) obtiveram resultados semelhantes para modificações em carvão ativo com ácido nítrico, foram selecionados somente o ácido nítrico e o ácido fosfórico para avaliação da interferência da modificação ácida após o tratamento térmico a 450 °C.

Tabela 12: Valores médios de concentração de corante amarelo ouro básico 28, após 8h do processo de adsorção com carvão ativado termicamente a 450 °C e na sequência quimicamente com diferentes ácidos, com concentração inicial de corante ( $C_0$ ) de 0,5 mg/L e desvio padrão.

Tratamento	Concentração final de corante (mg/L)		
	$C_f^*$	+/- Desvio padrão em relação a $C_f$	Eficiência (%)
ácido nítrico	0,043	0,006	91,4
ácido fosfórico	0,022	0,019	95,6
Mod. térmica 450 C	0,011	0,001	97,8

\* $C_f$ : Concentração final média.

De acordo com a Tabela 12 é possível observar que o ácido fosfórico apresentou um melhor resultado na adsorção do corante amarelo ouro básico 28, comparado ao ácido nítrico, porém, ao comparar estes resultados com a ativação química seguida de ativação térmica, esta segunda apresenta resultados superiores de capacidade adsorptiva. Analisando a superfície do carvão ativado modificado com os dois ácidos através de MEV, conforme as Figuras 31c e 31d, percebem-se poros bem definidos em ambos carvões, e que os elementos N e P foram agregados à superfície dos mesmos, porém em quantidades pequenas, o que pode também ter afetado inversamente na sequência de ativação em que a modificação química foi posterior a modificação térmica. Nesta sequência, a quantidade de N e P agregados ao carvão pode ter sido muito superior, afetando na eficiência final de adsorção do corante. A Tabela 13 apresenta análise estatística dos dados experimentais para a modificação térmica seguida de química do carvão ativado.

Tabela 13: Análise estatística dos dados experimentais para modificação térmica seguida de química

Efeito	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Valor F	Valor p
Modificação térmica seguida de química	0,001100	2	0,000550	3,76344	0,152136
Erro	0,000439	3	0,000146		

É possível observar na Tabela 13 que de acordo com o valor  $p > 0,50$ , a modificação térmica seguida de química não foi significativa ao nível de 5% de significância.

Considerando os resultados apresentados, foram selecionados para dar continuidade ao estudo com os carvões ativados, o carvão modificado termicamente a 450 °C e os carvões modificados termicamente seguidos de modificação química, onde uma amostra foi modificada com ácido nítrico e outra amostra foi modificada com ácido fosfórico. Esta escolha deu-se ao levar em consideração os impactos ambientais causados pelos ácidos utilizados nas modificações químicas, bem como questões logísticas e de segurança.

Para validar os métodos de ativação, foram analisados os resultados de adsorção do corante amarelo para os carvões ativados com suas respectivas modificações e comparados ao resultado de adsorção com o carvão ativado comercial.

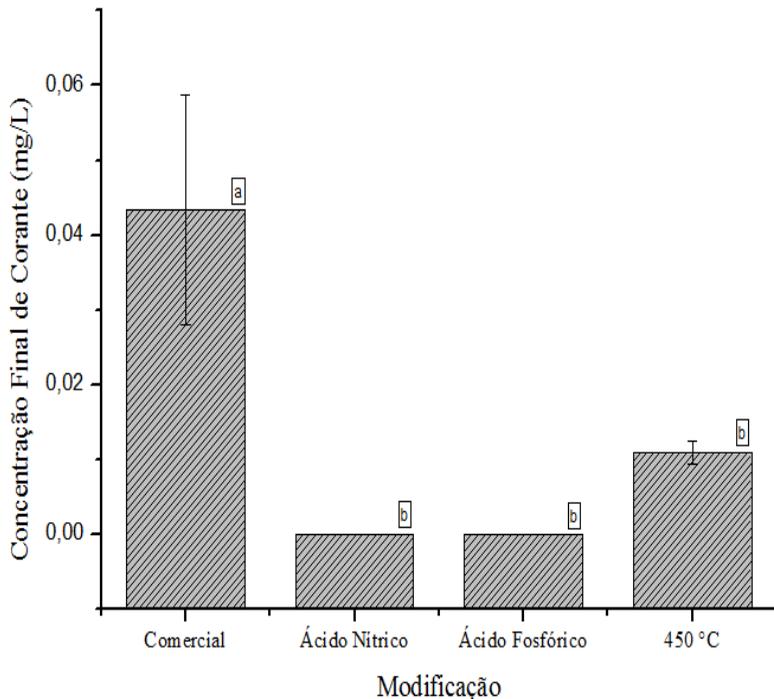
A Tabela 14 mostra a análise estatística dos dados experimentais dos carvões selecionados, comparados ao carvão comercial e de acordo com o valor  $p < 0,05$  é possível afirmar que as modificações são significativas ao nível de 5% de significância.

Tabela 14: Análise estatística dos dados experimentais dos carvões selecionados

Efeito	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Valor F	Valor p
Modificação Química	0,002535	3	0,000845	14,19142	0,013428
Erro	0,000238	4	0,000060		

Os resultados de adsorção do corante amarelo com os carvões ativados modificados escolhidos para dar continuidade ao estudo, comparado ao carvão comercial, podem ser observados na Figura 24. É possível afirmar que as diferentes modificações para o carvão ativado proporcionam um ganho significativo em capacidade de adsorção do corante amarelo ouro básico 28 quando comparado ao carvão ativado comercial, porém, entre as diferentes modificações, pode-se afirmar que estas não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Figura 24: Gráfico dos valores médios de concentração de corante amarelo ouro básico 28, no equilíbrio, após processo de adsorção com os carvões selecionados para o estudo, com concentração inicial de corante de 0,5 mg/L e desvio padrão.



Com as análises feitas com as diferentes modificações nos carvões ativados, ficou claro que a adsorção do corante amarelo ouro básico 28 com o carvão comercial é pouco eficiente, porém, esta eficiência pode ser melhorada, obtendo-se assim resultados superiores, após modificações neste mesmo carvão ativado. Também é possível observar, através da Figura 24, que os resultados de adsorção para os carvões modificados com ácido nítrico, com ácido fosfórico e termicamente a 450 °C e somente termicamente na temperatura de 450 °C não apresentam diferenças significativas, podendo-se optar pela modificação de menor custo e menor impacto para a indústria. Através de uma análise simples, sem efetuar cálculos de custos, pode-se afirmar que a modificação térmica é a mais econômica, já que não agrega ácidos em seu processo de modificação.

#### 4.6 - CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Para a compreensão dos resultados de adsorção promovidos pelo carvão, com suas diferentes ativações, foi efetuada a caracterização destes. Os carvões denominados  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sofreram ativação química seguida de ativação térmica, por terem sido as ativações cujos resultados demonstraram melhor eficiência de adsorção, estes foram os carvões selecionados para a continuidade dos estudos. Os resultados desta caracterização podem ser observados conforme segue.

##### 4.6.1 – Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada conforme apresentado no item 3.6.1 do Capítulo 2. Nas Tabelas 15, 16, 17 e 18 são apresentados os resultados da análise granulométrica realizada para o carvão comercial, carvão ativado termicamente a  $450^\circ\text{C}$ , carvão ativado com ácido nítrico e carvão ativado com ácido fosfórico.

Tabela 15: Resultados da análise granulométrica realizada para amostra de carvão comercial

Peneira	Abertura $D_i$ (mm)	$X_i$ (g)	Fração Ponderal (%)	Fração Acumulada (%)	Diâmetro médio (mm)
1	2,36	0,14	5,05	5,05	2,36
2	1,18	2,09	75,45	80,51	1,77
3	0,60	0,53	19,13	99,64	0,89
4	0,30	0,01	0,36	100	0,45
5	0,15	0,00	0,00	100	0,23
Total		2,77	100	100	

Tabela 16: Resultados da análise granulométrica realizada para amostra de carvão ativado termicamente

<b>Peneira</b>	<b>Abertura D<sub>i</sub> (mm)</b>	<b>X<sub>i</sub> (g)</b>	<b>Fração Ponderal (%)</b>	<b>Fração Acumulada (%)</b>	<b>Diâmetro médio (mm)</b>
1	2,36	0,1	4,37	4,37	2,36
2	1,18	1,64	71,62	75,98	1,77
3	0,60	0,54	23,58	99,56	0,89
4	0,30	0,01	0,44	100,00	0,45
5	0,15	0,00	0,00	100	0,23
Total		2,29	100	100	

Tabela 17: Resultados da análise granulométrica realizada para amostra de carvão ativado com ácido nítrico

<b>Peneira</b>	<b>Abertura D<sub>i</sub> (mm)</b>	<b>X<sub>i</sub> (g)</b>	<b>Fração Ponderal (%)</b>	<b>Fração Acumulada (%)</b>	<b>Diâmetro médio (mm)</b>
1	2,36	0,11	6,47	6,47	2,36
2	1,18	0,91	53,53	60,00	1,77
3	0,60	0,66	38,82	98,82	0,89
4	0,30	0,02	1,18	100,00	0,45
5	0,15	0	0,00	100	0,23
Total		1,7	100	100	

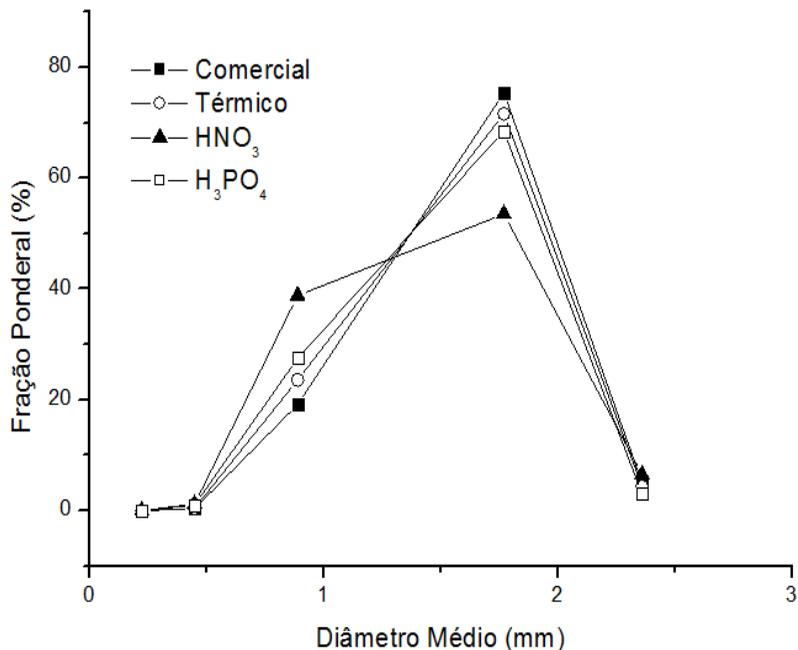
Tabela 18: Resultados da análise granulométrica realizada para amostra de carvão ativado com ácido fosfórico

<b>Peneira</b>	<b>Abertura D<sub>i</sub> (mm)</b>	<b>X<sub>i</sub> (g)</b>	<b>Fração Ponderal (%)</b>	<b>Fração Acumulada (%)</b>	<b>Diâmetro médio (mm)</b>
1	2,36	0,09	3,02	3,02	2,36
2	1,18	2,04	68,46	71,48	1,77
3	0,60	0,82	27,52	98,99	0,89
4	0,30	0,03	1,01	100,00	0,45
5	0,15	0	0,00	100	0,23
Total		2,98	100	100	

Analisando a Tabela 15, a maior fração ponderal de carvão ativado comercial ficou retida na segunda peneira, cujo diâmetro médio é de 1,77 mm. Calculando o diâmetro médio superficial das partículas de cada um dos carvões, através da equação 26, obteve-se o valor de 1,22 mm para o carvão ativado comercial, 1,16 mm para o carvão ativado modificado termicamente, 1,01 mm para o carvão ativado modificado com ácido nítrico e 1,08 mm para o carvão ativado modificado com ácido fosfórico. Com estes diâmetros médios, foi possível observar que apesar da distribuição das partículas através da fração ponderal apresentar a maior concentração em 1,77 mm para todos os carvões, houve uma redução no seu diâmetro médio na ordem de 4,5 % para a modificação térmica e uma redução de 17 % e 11 % nas modificações com ácido nítrico e fosfórico respectivamente. Acredita-se que a alta temperatura, associada a aplicação dos ácidos promovem uma degradação na superfície dos carvões.

A Figura 25 apresenta a fração ponderal (%) retida sobre cada peneira versus o diâmetro médio das partículas das amostras dos diferentes carvões peneirados. O pico máximo apresenta o diâmetro médio da maior quantidade, em peso, de carvão retido sobre cada peneira. É possível observar que todas as amostras obtiveram o pico máximo no mesmo diâmetro médio de 1,77 mm, conforme o carvão comercial. A ativação do carvão com HNO<sub>3</sub> diminuiu a fração ponderal nesta faixa, demonstrando que houve maior redução no diâmetro de algumas partículas de carvão com esta ativação.

Figura 25: Fração ponderal (%) retida sobre cada peneira em função do diâmetro médio das amostras de carvão



#### 4.6.2 – Caracterização dos adsorventes por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

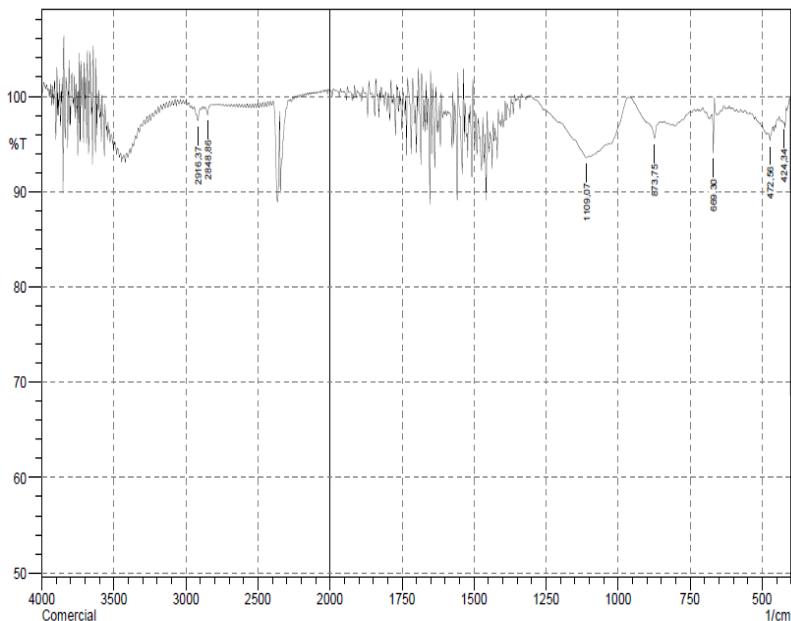
Neste estudo, a Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) foi usada para que se pudesse obter informações sobre a estrutura química e grupos funcionais do carvão ativado comercial e dos carvões ativados modificados.

As amostras de carvão ativado comercial, carvão ativado modificado quimicamente com ácido nítrico e com ácido fosfórico, seguida de modificação térmica, bem como a amostra de carvão ativado modificado termicamente a 450 °C foram analisados por FTIR.

De acordo com a Figura 26, que apresenta o espectro de FTIR realizado para o carvão ativado comercial, pode-se observar bandas características nas regiões 2916, 2848, 1109, 873  $\text{cm}^{-1}$  e em 669  $\text{cm}^{-1}$ .

As bandas em  $2916\text{ cm}^{-1}$  e  $2848\text{ cm}^{-1}$  representam uma deformação axial entre  $2800$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  e indicam a presença de um grupo funcional alquila, com ligação C-H. A banda localizada em  $1109\text{ cm}^{-1}$  representa uma ligação C-O. A banda  $873\text{ cm}^{-1}$  representa um anel aromático e a banda  $669\text{ cm}^{-1}$  está indicando a presença de uma ligação  $-\text{CH}=\text{CH}-$ .

Figura 26: Espectro de FTIR para o carvão comercial

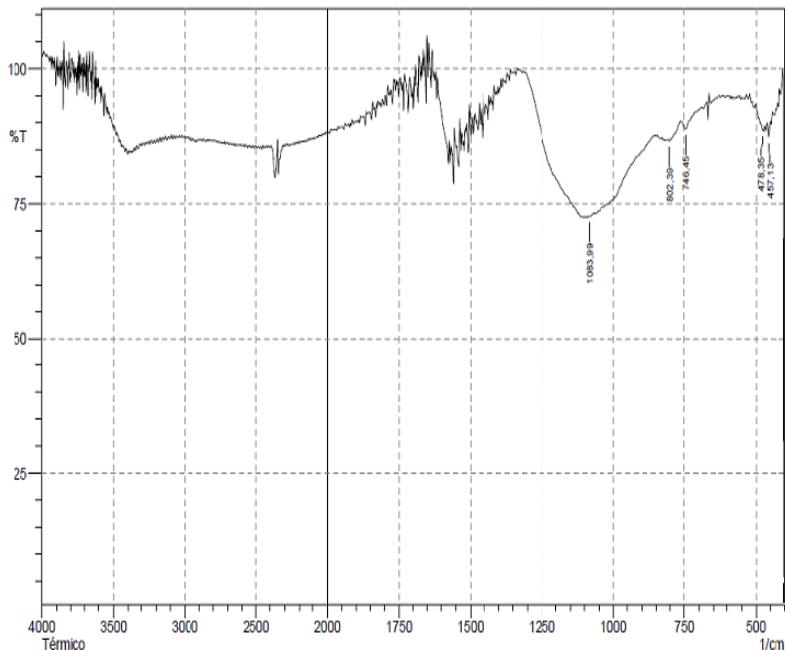


Fonte: da autora.

Na Figura 27, observa-se o espectro de FTIR realizado para o carvão ativado modificado termicamente. Observa-se uma banda na região de  $1083\text{ cm}^{-1}$  e observam-se bandas características em  $802$ ,  $746$  e  $476\text{ cm}^{-1}$ . A banda na região de  $1083\text{ cm}^{-1}$  pode indicar a presença de uma ligação C-O, a presença de anel aromático em  $802\text{ cm}^{-1}$ , conforme apresentado por (CHEN et al. 2012) que diz que a região entre  $700 - 900\text{ cm}^{-1}$  indica a deformação fora do plano de grupos aromáticos. A análise indica também a presença de uma ligação  $-\text{CH}=\text{CH}$  na região de  $746\text{ cm}^{-1}$ . O estudo de Baccar *et al.* (2009), que apresenta o espectro de FTIR do carvão ativado, mostra que a superfície do carvão ativado é rica em

aromáticos, o que também foi possível observar no carvão ativado do presente estudo.

Figura 27: Espectro de FTIR para o carvão ativado modificado termicamente

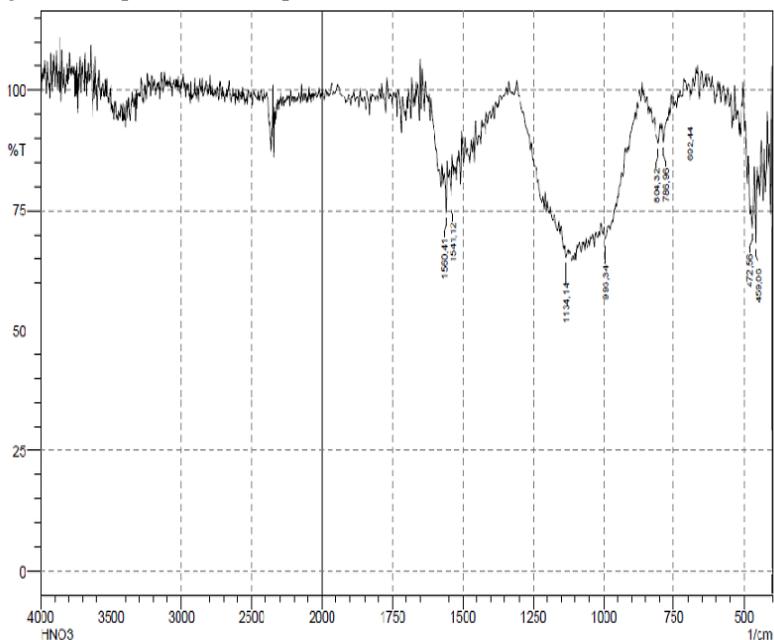


Fonte: da autora.

A amostra de carvão ativado modificado com  $\text{HNO}_3$  e termicamente a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  também foi analisada e o resultado do espectro de FTIR pode ser observado na Figura 28.

No FTIR realizado na amostra de carvão ativado modificado com  $\text{HNO}_3$ , conforme pode ser observado na Figura 28, as bandas mais características são de  $1560$ ,  $1541$ ,  $1134$ ,  $993$ ,  $804$  e  $786\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas indicam a presença de  $\text{NO}_2$  em  $1560\text{ cm}^{-1}$ , a presença de uma ligação N-H na região que vai de  $1495$  até  $1580\text{ cm}^{-1}$ , a presença de ligações C-O na região da banda  $1134\text{ cm}^{-1}$  e anéis aromáticos na região que vai de  $750$  a  $860\text{ cm}^{-1}$ . O estudo de Schimmel, (2008) que analisou o carvão ativado de proveniência de pinus identificou a presença de uma ligação N-O identificado através de uma banda na faixa de  $1350 - 1500\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 28: Espectro de FTIR para o carvão ativado com  $\text{HNO}_3$  e termicamente.



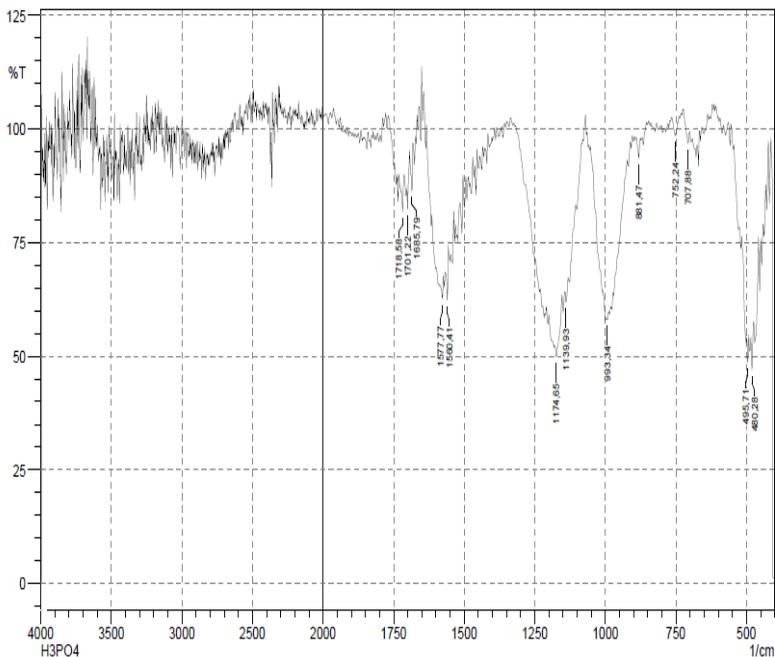
Fonte: da autora.

O FTIR e a análise química realizada através de Espectrometria Dispersiva de Raio-X (EDS) sugerem que a modificação química com ácido nítrico conduz à incorporação do elemento nitrogênio na estrutura do carbono.

De acordo com Baccar et al. (2009), uma diminuição dramática na intensidade da banda correspondente aos grupos  $\text{C}=\text{O}$  ( $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ ), sugerem que os carvões ativados modificados com ácido fosfórico contêm menos grupos de  $\text{CO}$  do que o carvão original. A diminuição da quantidade de grupos carbonil pode ser devido à hidrólise ocasionada pelo  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , resultando na decomposição desses grupos e posterior liberação de seus subprodutos como matéria volátil.

Conforme pode ser observado na Figura 29, que apresenta o espectro de FTIR realizado com a amostra de carvão ativado modificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , as bandas mais características foram encontradas em 1718, 1701, 1685, 1577, 1560, 1174, 1139, 993, 881, 752 e  $707 \text{ cm}^{-1}$ .

Figura 29: Espectro FTIR para o carvão ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e termicamente.



Fonte: da autora.

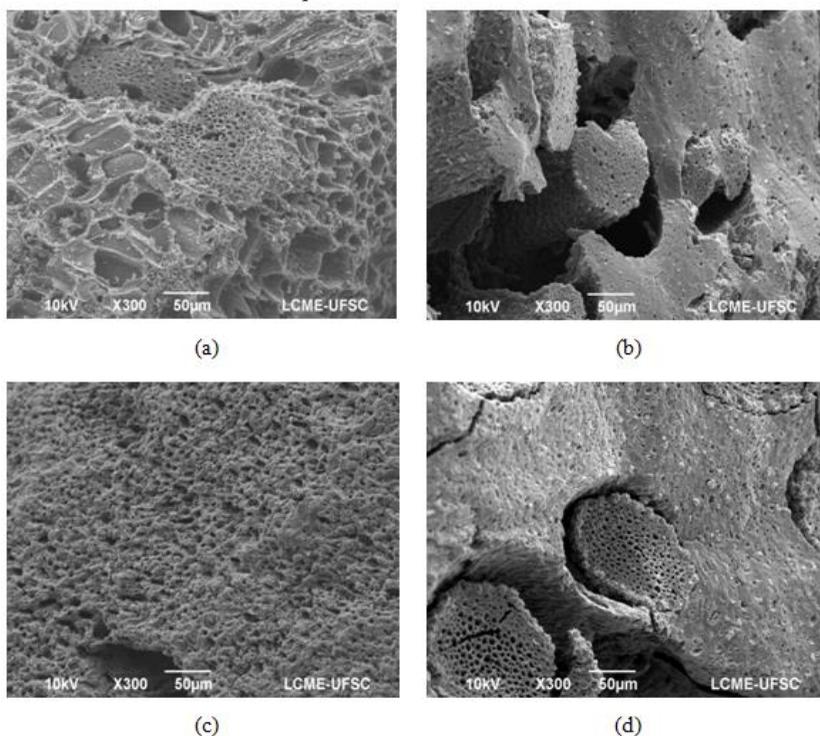
As bandas presentes em 1718 e 1701  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de ligações C=O de cetonas, por estarem entre 1700 e 1720  $\text{cm}^{-1}$ . A banda 1685  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de uma ligação C=O de amida por estar na região entre 1630 e 1700  $\text{cm}^{-1}$ . A banda de 1577  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de uma ligação C=C e a banda de 1560 indica  $\text{NO}_2$ , conforme é apresentado também no carvão ativado com  $\text{HNO}_3$ . As bandas 1174 e 1139  $\text{cm}^{-1}$  podem indicar a presença de ligações C-O. Já as bandas 881, 752 e 707  $\text{cm}^{-1}$  indicam, respectivamente, a presença de anéis aromáticos.

Ao observar os resultados obtidos através da análise de FTIR, observou-se que o carvão utilizado, com e sem modificações térmica ou químicas, é um material formado por cadeias de carbono em cujas extremidades existem vários elementos, tais como o oxigênio e o hidrogênio, constituindo diversos grupos funcionais e que permitem processos de adsorção.

### 4.6.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de imagem e composição química dos adsorventes foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). A Figura 30 apresenta as imagens de superfície dos adsorventes em estudo, ampliadas 300x.

Figura 30: Microscopias de superfície para as amostras de carvão ativo (a) comercial, (b) modificado termicamente a 450°C, (c) modificado quimicamente com  $\text{HNO}_3$  e (d) modificado quimicamente com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , com aumento de 300x.

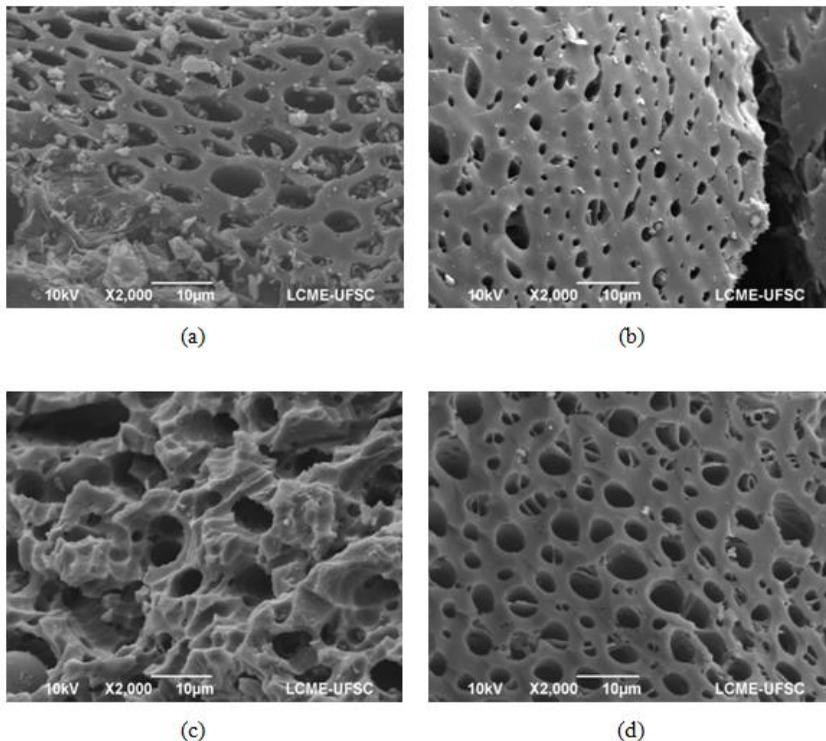


Fonte: da autora.

Conforme imagens apresentadas na Figura 30, é possível dizer que as amostras de carvão ativo são sólidos porosos e o carvão ativado comercial apresenta em sua superfície grande quantidade de fragmentos soltos, aparentando resíduos. A Figura 31 apresenta as

imagens das mesmas superfícies ampliadas 2000x para melhor visualização da superfície dos adsorventes. No estudo de Tan *et al.* (2008), é possível observar que a morfologia do carvão utilizado, proveniente de casca de palma, é muito semelhante ao carvão deste estudo. O estudo de Zuim, (2010) que analisou o carvão ativado de casca de coco, apresentou uma superfície irregular, heterogênea e desordenada. Além disso, apresentou a presença de corpos globulares de sílica que contêm aglomerações pontiagudas e cônicas.

Figura 31: Microscopias de superfície para as amostras de carvão ativo (a) comercial, (b) modificado termicamente a 450°C, (c) modificado quimicamente com  $\text{HNO}_3$  e (d) modificado quimicamente com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , com aumento de 2000x.



Fonte: da autora

O adsorvente em estudo, com e sem modificações, apresenta uma superfície com presença de sítios ativos e de uma grande

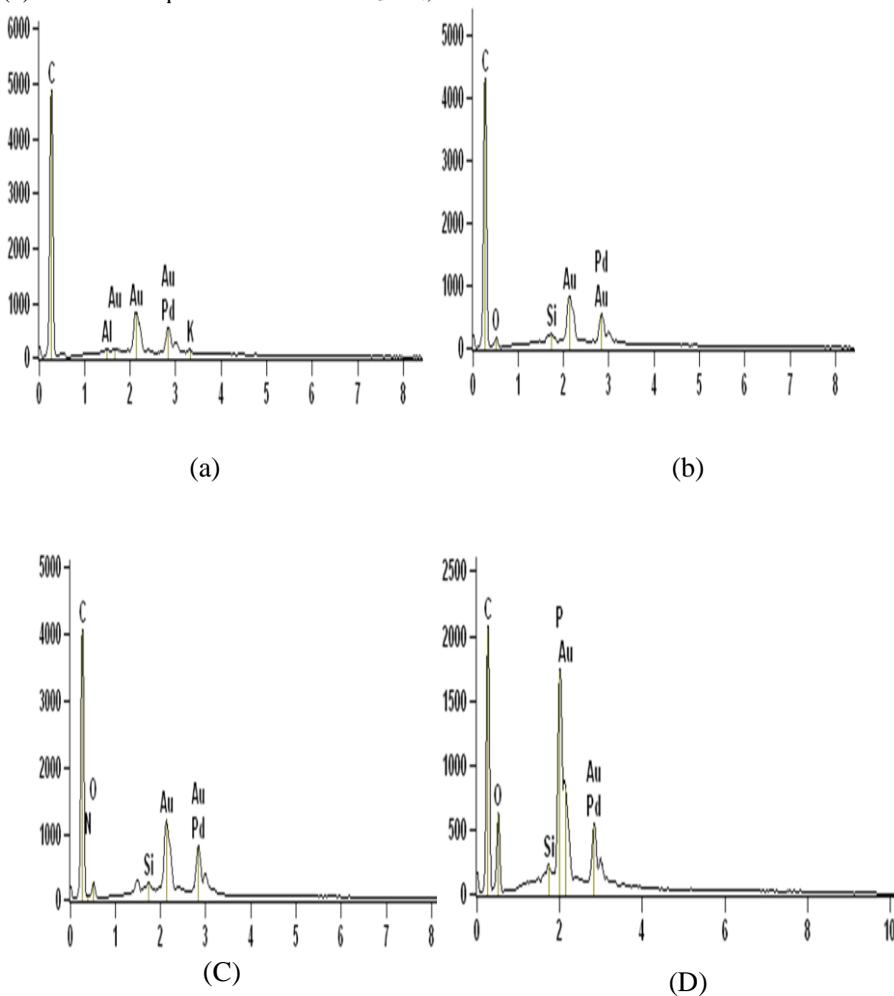
quantidade de fendas e cavidades, favorecendo assim a adsorção. Com o aumento de 2000x, é possível identificar com maior nitidez os resíduos situados na superfície do carvão comercial, o que não ocorre na superfície dos carvões com as modificações. Como todas as modificações foram realizadas em meio aquoso onde as amostras foram lavadas com água destilada e ativadas a 450 °C, acredita-se que estes resíduos presentes no carvão comercial possam ter sido lavados e removidos.

Também é possível observar na Figura 31 (a) que os resíduos estão inclusive no interior dos poros do carvão comercial, o que pode dificultar a entrada do adsorbato, justificando assim eficiências de adsorção mais baixas, quando comparadas com os carvões ativados modificados.

Em todas as amostras analisadas identifica-se a presença predominante de Carbono por ser o componente principal da composição do carvão. As amostras de carvão modificado apresentaram presença de silício, porém em pequena quantidade, que pode ser atribuído como um resíduo presente no carvão original. A presença de Ouro e Paládio é justificada pelo seu uso no recobrimento das amostras para a análise. Na amostra modificada com  $\text{HNO}_3$ , observou-se a presença do elemento Nitrogênio e na amostra modificada com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  foi observada a presença de Fósforo, o que indica que estes elementos foram agregados ao carvão através de seu processo de modificação.

As amostras também foram analisadas qualitativamente através de EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X), a qual identificou os elementos químicos presentes nas amostras e que podem ser observados na Figura 32.

Figura 32: Análise qualitativa das amostras de adsorvente, (a) comercial, (b) modificado termicamente a 450°C, (c) modificado quimicamente com HNO<sub>3</sub> e (d) modificado quimicamente com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,



Fonte: da autora

É possível observar que há predominância no elemento carbono em todos os carvões, por ser o elemento principal de sua composição, tendo em vista a sua origem, a casca de coco. O carvão comercial

apresentou pequena quantidade de alumínio e potássio que se acredita ser advindo do processo de fabricação do carvão.

Os resultados da quantificação dos elementos identificados nas amostras analisadas são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: Quantificação dos elementos identificados nos carvões ativados.

Elemento	Amostra			
	Comercial	Térmico	HNO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	% atômico			
<b>Carbono</b>	96,55	95,16	85,62	79,21
<b>Nitrogênio</b>	-	-	6,38	-
<b>Fósforo</b>	-	-	-	6,13
<b>Potássio</b>	0,39	-	-	-
<b>Alumínio</b>	0,10	-	-	-
<b>Sílica</b>	-	0,35	0,25	0,25
<b>Oxigênio</b>	-	1,16	3,26	10,93
<b>Paládio</b>	1,77	2,06	2,87	2,25
<b>Ouro</b>	1,19	1,27	1,62	1,23
<b>Total</b>	100	100	100	100

Nas três amostras dos carvões ativados modificados houve a presença de pequena quantidade de Sílica, que também foi detectada nas análises de Zuim, (2010) e nos estudo de Vasques, (2009). Neste estudo acredita-se ter sido incorporado ao carvão já no seu processo de fabricação. Na amostra modificada quimicamente com Ácido Nítrico, a presença de Nitrogênio é expressiva, 6,38% em base atômica e na amostra modificada quimicamente com Ácido Fosfórico a presença de 6,13% de Fósforo em base atômica também é expressiva e comprova que os carvões tiveram estes elementos aderidos à sua superfície após o processo de modificação.

#### 4.6.4 – Área superficial e Volume de Microporos

As isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  proporcionaram a caracterização física dos adsorventes. Os modelos de sorção de gases são interpretações teóricas de como as moléculas empilham-se e fixam-se em superfícies sólidas. Permitem a derivação de várias características dos sólidos porosos, como área superficial, volume e diâmetro dos poros. A obtenção destes parâmetros é importante, uma vez que tem relação com os sítios disponíveis para adsorção (BALDISSARELLI, 2006).

Os principais parâmetros obtidos foram a área superficial, o volume e o tamanho dos poros. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 20.

As propriedades texturais dos carvões apresentadas na Tabela 20 indicam que estes apresentam uma grande área superficial, tipicamente encontrada em carvões comerciais. Normalmente, os poros do adsorvente podem ser divididos em microporos (diâmetro de poro  $< 2$  nm), mesoporos (diâmetro do poro entre 2 e 50 nm), e macroporos (diâmetro de poro  $> 50$  nm) (SCHIMMEL, 2008). Avaliando os resultados obtidos para o tamanho dos poros, é possível concluir que os adsorventes estudados possuem poros na faixa de microporos.

Tabela 20: Valores de área superficial, volume e tamanho de poro dos adsorventes estudados.

Carvão	Área Superficial (BET)	RaiodosPoros	Volume Total dos Poros	Volume de Microporos
	m <sup>2</sup> /g	Å	cm <sup>3</sup> /g	cm <sup>3</sup> /g
Carvão 01 – Comercial*	763,910	8,038	0,307	0,306
Carvão 01 – Térmico	822,249	9,471	0,389	0,374
Carvão 01 – HNO <sub>3</sub>	821,492	8,498	0,349	0,346
Carvão 01 – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	114,976	10,337	0,059	0,057
Carvão 02 – Comercial**	778,738	8,205	0,319	0,317
Carvão 02 - Térmico	766,934	8,338	0,319	0,317

\*: Carvão ativado comercial granulometria de 1,3 a 1,6 mm.

\*\* : Carvão ativado comercial granulometria de 1,05 a 1,30 mm.

Observa-se que os diferentes tratamentos efetuados sobre o carvão ativado comercial proporcionaram características texturais importantes na superfície do adsorvente. Analisando a modificação térmica e química com  $\text{HNO}_3$ , percebeu-se um aumento na ordem 7,6% na área superficial para ambos adsorventes. Ao avaliar o volume total de poros, observou-se um aumento de 26% no volume total dos poros do carvão modificado termicamente em relação ao carvão comercial e 13% quando avaliado o carvão ativado modificado com  $\text{HNO}_3$ . Estes resultados revelam que a modificação térmica do carvão ativado proporciona alterações texturais ao adsorvente, podendo proporcionar melhores eficiências de adsorção.

Ao avaliar o carvão ativado modificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  observou-se que houve uma importante redução na área superficial e no volume dos poros. De acordo com El-Hendawy (2006), tempos de impregnação mais longos promovem a difusão do ácido fosfórico no material, resultando no enfraquecimento da estrutura devido à quebra das ligações do biopolímero e colapso dos poros, conduzindo a uma redução nas propriedades físico-químicas do carvão ativado. Conclusão semelhante também foi alcançada por FIERRO et al. (2006), ao investigar o efeito do tempo de impregnação na preparação de carvão ativado de lignina Kraft ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , em que um tempo de impregnação maior que 1 hora, reduziu a área superficial e o volume total dos poros. Como o tempo de impregnação do material com o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  foi de 24 horas, este longo tempo pode ter alterado as características texturais do carvão.

Levando-se em consideração os resultados apresentados e considerando-se que um bom adsorvente deve possuir elevada área superficial, microporosidade desenvolvida, entre outras características, é possível sugerir o carvão modificado termicamente para estudos de adsorção do corante amarelo básico 28.

#### 4.7 – ADSORÇÃO

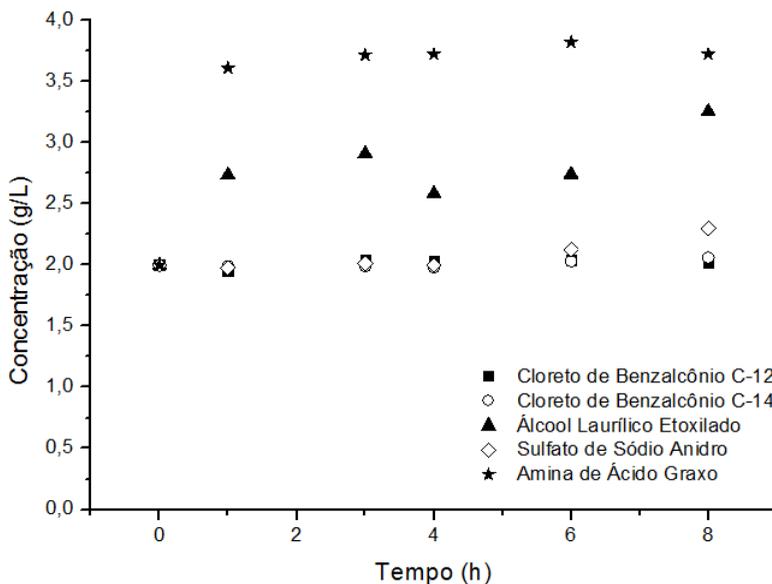
Os resultados dos processos de adsorção realizados somente com o corante amarelo ouro básico 28 são apresentados nos estudos de cinética. A seguir são apresentados os resultados da adsorção dos elementos auxiliares de tingimento de fibras de acrílico, bem como do corante na presença destes mesmos auxiliares.

#### 4.7.1 – Adsorção dos elementos auxiliares sem a presença de corante

Ao efetuar o processo de adsorção com os carvões em estudo, pode-se observar que os elementos auxiliares de tingimento de fibras de acrílico não são adsorvidos e o comportamento da adsorção destes elementos é similar para todos os carvões em estudo. Na Figura 33 é possível observar os resultados do processo de adsorção dos elementos auxiliares a 25 °C, com o uso do carvão ativado termicamente.

Também é possível observar através da Figura 33 que o carvão, ao estar em contato com a amina de ácido graxo e com o álcool etílico etoxilado, liberou algum elemento que interferiu na leitura da condutividade, induzindo a resultados de concentração superiores ao inicial.

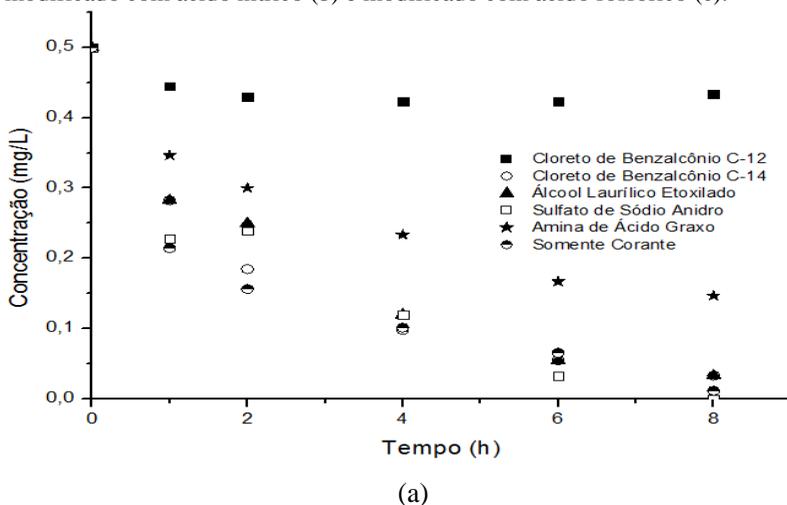
Figura 33: Adsorção de auxiliares de tingimento de fibras de acrílico, a 25 °C, com o adsorvente modificado termicamente.

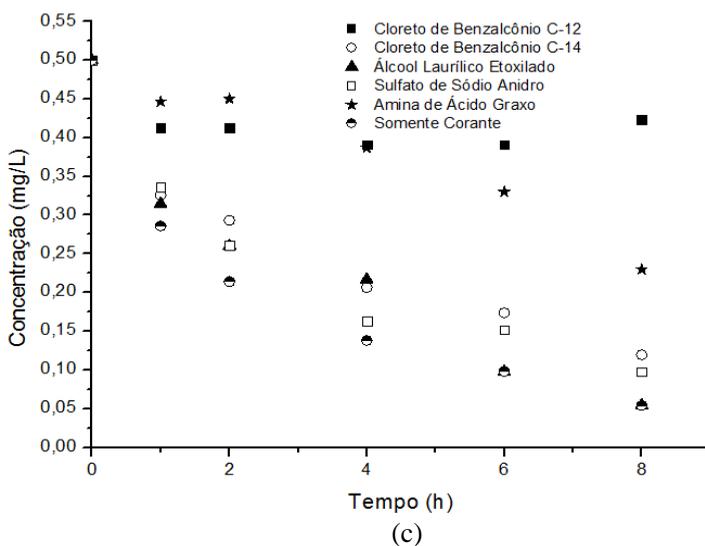
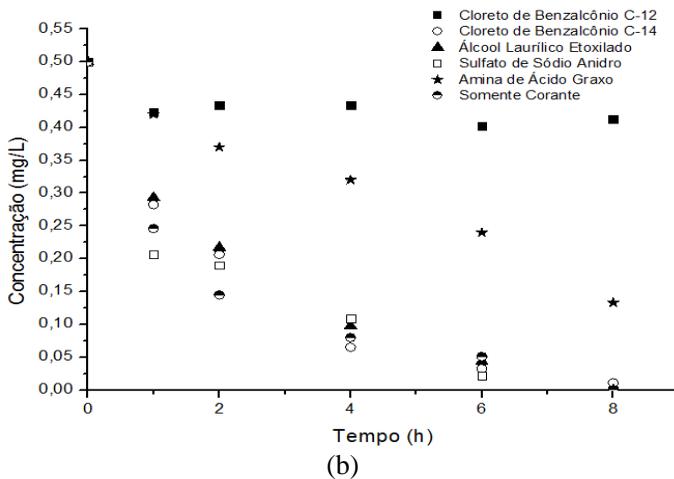


#### 4.7.2 – Adsorção do corante amarelo na presença dos elementos auxiliares

A capacidade de adsorção do corante amarelo ouro básico 28 na presença de auxiliares de tingimento de fibras de acrílico foi estudada, tendo-se aplicado os três diferentes carvões modificados. Através da Figura 34 pode-se observar que o cloreto de benzalcônio (C12) permite uma eficiência média de 16% de adsorção do corante amarelo ouro básico 28 e a amina de ácido graxo diminui a capacidade de adsorção nos três carvões ativados, proporcionando uma eficiência de 70% para o carvão ativado modificado termicamente e 54% para o carvão modificado com ácido fosfórico.

Figura 34: Adsorção do corante amarelo ouro básico 28, com concentração inicial de 0,50 mg/L, na presença de 2.000 mg/L de auxiliares de tingimento de fibras de acrílico com o adsorvente modificado termicamente a 450 °C (a), modificado com ácido nítrico (b) e modificado com ácido fosfórico (c).





Os melhores resultados de adsorção na presença de auxiliares podem ser observados com o uso do carvão ativado termicamente e com o uso do carvão ativado com  $\text{HNO}_3$ . O sulfato de sódio anidro apresentou 100% de eficiência de adsorção no tempo de 8h, o cloreto de benzalcônio (C14) permitiu eficiência de adsorção de 97,8% do corante amarelo ouro básico 28 com o carvão ativado modificado com  $\text{HNO}_3$  e o álcool laurílico etoxilado não apresenta interferência importante na

adsorção do corante amarelo ouro básico 28, apresentando eficiência de adsorção de 94 e 100% para o carvão modificado termicamente e modificado com  $\text{HNO}_3$ , respectivamente. Quando é avaliada a adsorção do corante puro, sem adição de elementos auxiliares, observa-se uma maior capacidade adsorptiva, porém é importante para aplicações posteriores conhecer a interferência destes elementos devido ao objetivo final de reúso industrial, já que nenhum tingimento pode ser realizado sem a presença dos auxiliares.

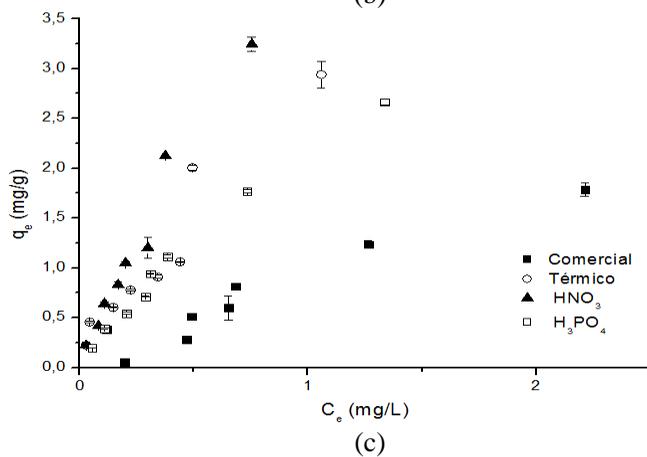
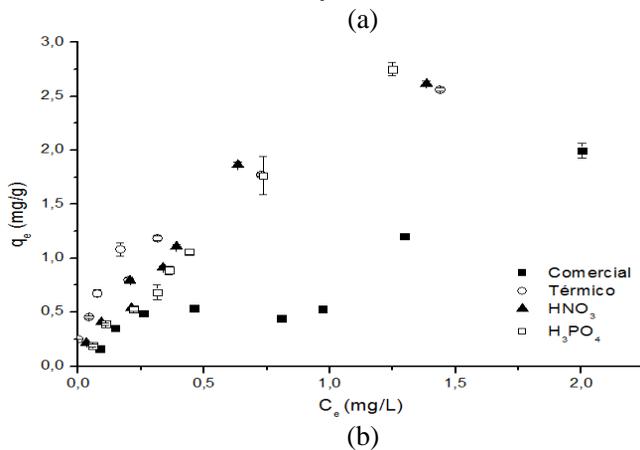
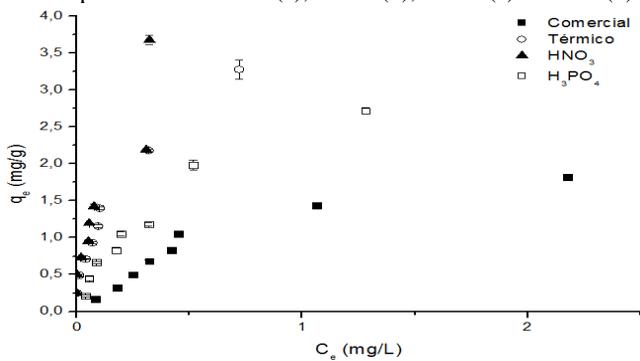
Analisando os resultados da eficiência de adsorção nos três carvões ativados modificados, na presença de auxiliares, observou-se que o sulfato de sódio anidro foi o auxiliar que proporcionou melhor eficiência de adsorção, sendo esta de 100% no carvão modificado termicamente e no carvão modificado com  $\text{HNO}_3$ , sendo estes resultados superiores à adsorção do corante amarelo ouro básico 28 puro, sem a adição de auxiliares. Em sequência o melhor resultado foi obtido na presença de álcool etílico etoxilado com 94% e 100% de eficiência de adsorção. Os resultados de eficiência obtidos para o carvão ativado modificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  foram inferiores, indicando que na presença de auxiliares, este carvão não é indicado para a adsorção do corante amarelo ouro básico 28.

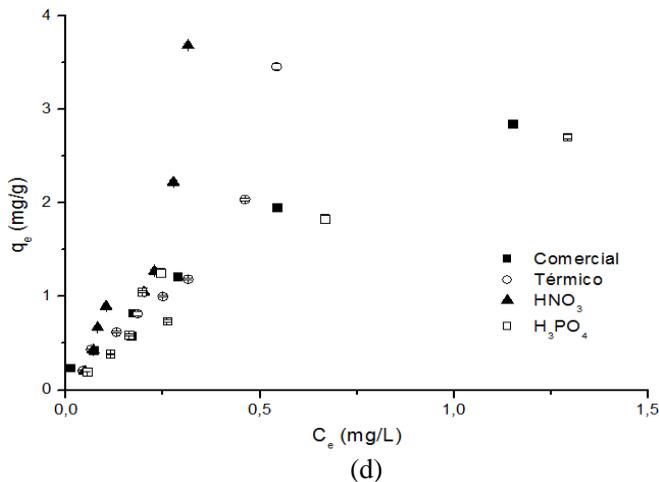
#### 4.8 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

De acordo com Ruthven (1984), as isotermas de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação requerida pode ser obtida, bem como apresenta uma estimativa máxima da capacidade de adsorção.

Nos processos de adsorção, normalmente são empregados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para interpretar os dados experimentais de adsorção, devido à facilidade de transformar estas equações para a forma linear e, conseqüentemente, os parâmetros poderem ser estimados a partir de modelos (CHAVES, 2009).

Figura 35: Isotermas de adsorção experimentais obtidas para os diferentes carvões nas temperaturas de 25 °C (a), 35 °C (b), 45 °C (c) e 55 °C (d).





Na Figura 35, é possível observar os gráficos das isotermas a partir dos dados experimentais, sem o emprego de nenhum modelo. Observa-se uma tendência a formação de monocamada na temperatura de 25 °C, o que poderá ser analisado nas curvas obtidas através do modelo de Langmuir e nas demais temperaturas uma tendência de comportamento de multicamadas.

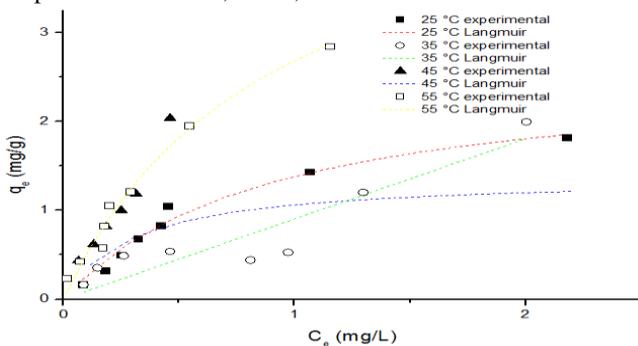
Com o auxílio do *software* Origin, foram graficados e calculados os parâmetros de equilíbrio das isotermas pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Tempkin, a partir dos dados experimentais apresentados na Figura 35. Como o software solicita a inserção inicial de parâmetros para o cálculo através da equação não linear de cada um dos modelos, foram inicialmente determinados estes parâmetros através das equações lineares, onde os parâmetros foram determinados a partir das curvas dos gráficos, pela regressão dos respectivos modelos e estes inseridos no software, para promover o cálculo dos parâmetros que serão demonstrados no estudo.

#### 4.8.1 – Isoterma de Langmuir

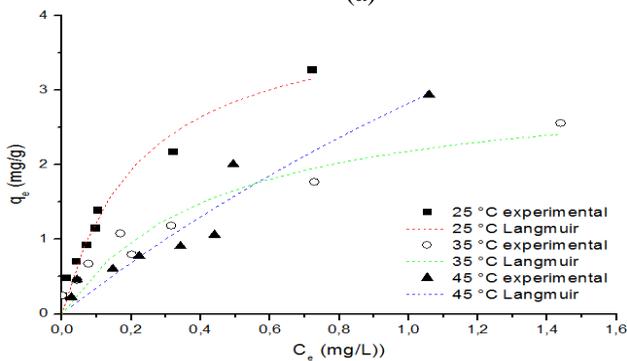
O modelo de isoterma de equilíbrio de Langmuir é teórico, baseado na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula. Todas as moléculas são adsorvidas sobre um

número fixo e definido de sítios (KUMAR e SIVANESAN, 2006, apud VASQUES, 2008).

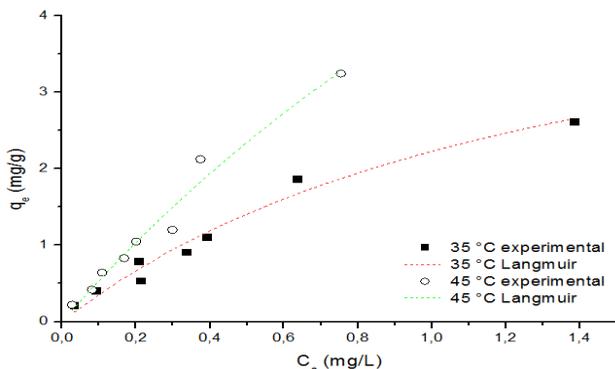
Figura 36: Isotermas de adsorção de Langmuir obtidas para o carvão ativado comercial (a), adsorvente modificado termicamente a 450 °C (b), adsorvente modificado com HNO<sub>3</sub> (c) e o adsorvente modificado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (d), em pH 7,0 nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C.



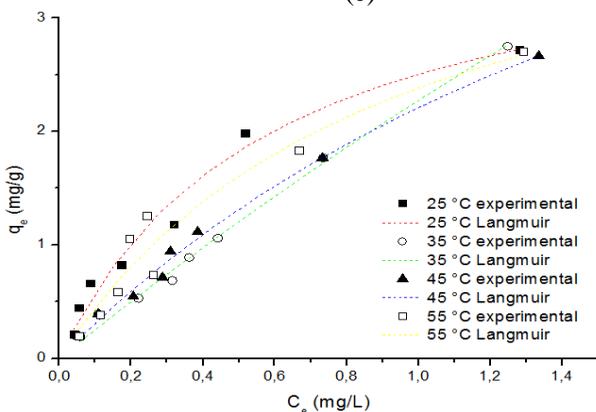
(a)



(b)



(c)



(d)

Através da Figura 36 é possível observar os ajustes dos dados experimentais ao modelo da isoterma de Langmuir dos carvões estudados, nas diferentes temperaturas de adsorção. É possível observar que para o carvão ativado comercial o modelo se ajustou aos dados obtidos nas quatro temperaturas. No carvão ativado modificado termicamente e com  $\text{HNO}_3$  esta condição pode ser observada nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C e para o carvão ativado modificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o modelo se ajustou nas quatro temperaturas estudadas. Ao analisar o modelo da isoterma de Langmuir para a adsorção com o carvão modificado termicamente a 55 °C e com o carvão modificado com  $\text{HNO}_3$  a 25 °C e 55 °C, pôde-se observar que o modelo não se ajustou, o que leva a interpretação de que não há formação de monocamada, mas sim de outro fenômeno físico, que poderá ser justificado através de outro modelo de isoterma. O estudo de Gimbert

etal. (2008) identificou que o melhor modelo de isoterma para a adsorção do corante Azul Ácido 25 foi o modelo de Langmuir, bem como o estudo de Al-Soud, et al. (2012) que adsorveu Cr (VI). Outro trabalho que demonstrou que o melhor modelo de adsorção foi a Isoterma de Langmuir, foi o estudo de (KARACA, 2008) que adsorveu o corante catiônico Azul de Metileno com carvão ativado, bem como o estudo de (RODRÍGUEZ, et al. 2009) que adsorveu corantes catiônicos e aniônicos com carvão ativado.

Os coeficientes de correlação,  $R^2$ , e os parâmetros  $q_{máx}$ ,  $K_L$  e  $R_L$  podem ser observados na Tabela 21. Para o cálculo de  $q_{máx}$  foi utilizada a equação 01, onde:

$$q_e = \frac{q_{máx} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Ao avaliar os parâmetros obtidos na Tabela 21 para a isoterma de Langmuir, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção de cada um dos carvões estudados,  $q_{máx}$  em mg/g não segue uma mesma tendência, pois os valores variam sem ordem crescente ou decrescente conforme aumenta a temperatura. Quando se avalia a capacidade máxima de adsorção na temperatura de 25 °C, que pode ser uma temperatura viável para aplicações industriais, já que não requer importantes fontes de energia para ser obtida, observa-se que o melhor resultado ocorre com o carvão ativado modificado termicamente. Ao analisar somente os carvões ativados modificados a maior capacidade de adsorção foi observada na adsorção com carvão ativado modificado com  $H_3PO_4$  na temperatura de 55 °C, que apresentou um  $q_{máx} = 16,255$  mg/g porém a adsorção é linear e o coeficiente  $R^2$  é o menor dentre as quatro temperaturas estudadas.

Tabela 21: Parâmetros de equilíbrio da isoterma de Langmuir para os diferentes carvões nas diferentes temperaturas de adsorção.

T (°C)	Carvão Ativado Comercial				Carvão modificado Termicamente			
	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R_L$	$R^2$	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R_L$	$R^2$
25	2,610	1,125	0,640	0,973	4,157	4,367	0,314	0,957
35	6,721	0,198	0,909	0,950	3,164	2,229	0,473	0,915
45	1,378	3,360	0,373	0,855	12,663	0,287	0,875	0,903
55	5,094	1,112	0,643	0,976	N.A			
T (°C)	Carvão modificado com HNO <sub>3</sub>				Carvão modificado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			
	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R_L$	$R^2$	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R_L$	$R^2$
25	N.A				3,972	1,704	0,540	0,974
35	5,316	0,722	0,735	0,971	2,041	0,125	0,941	0,994
45	14,704	0,379	0,841	0,969	6,954	0,465	0,811	0,993
55	N.A				16,255	0,805	1,000	0,897

N.A: modelo não se ajusta

Para determinar se o perfil da isoterma é favorável ou desfavorável, esta pode ser expressa em termos de um fator de separação adimensional constante ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio,  $R_L$  obtido pela Equação 03. Para o carvão comercial, a isoterma é favorável em todas as temperaturas. No carvão ativado termicamente, na temperatura de 55 °C a adsorção é irreversível, pois o  $R_L$  é igual a zero, o que também pode sugerir que para esta temperatura não há a formação de monocamada e entre 25 °C e 45 °C a adsorção é favorável pois  $R_L$  está entre zero e um. Ao analisar os resultados de  $R_L$  para o carvão ativado com  $HNO_3$ , conclui-se que a adsorção é irreversível nas temperaturas de 25 °C e 55 °C, temperaturas em que a isoterma de Langmuir não se ajustou, indicando também que não há a formação de monocamada, e favorável a 35 °C e 45 °C, enquanto que no carvão ativado com  $H_3PO_4$  na temperatura de 55 °C a adsorção é linear e nas demais temperaturas é favorável.

#### 4.8.2 – Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas, conseqüentemente não assume a capacidade de monocamada (CARVALHO *et al.* 2010). O estudo de (PANIC, 2013) sugeriu que os modelos de Langmuir e Freundlich se adaptam muito bem para a adsorção do corante básico amarelo 28.

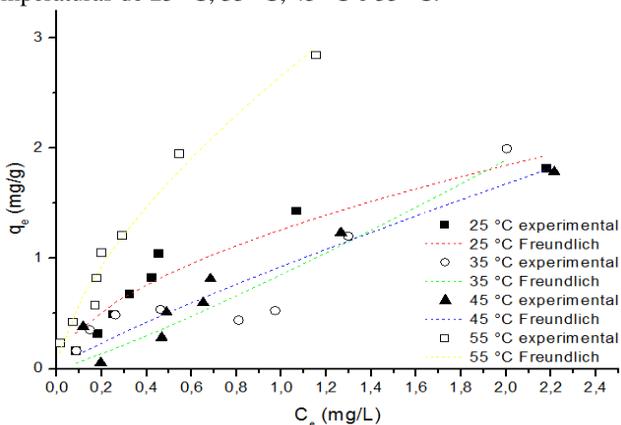
De acordo com Crini (2008),  $1/n$  é o fator de heterogenicidade, e este parâmetro  $n$  para a isoterma de Freundlich situado entre 1 e 10, indica que a adsorção é favorável. Ao analisar os dados na Tabela 22, observa-se que o carvão ativado modificado com  $H_3PO_4$  apresenta o valor  $n$  nesta faixa em todas as temperaturas e para o carvão ativado comercial, modificado termicamente e com  $HNO_3$ , o valor de  $n$  é inferior a 1,0 nas temperaturas de 35 °C, 55 °C e 55 °C respectivamente, indicando que nestas temperaturas a adsorção não é favorável, o que pode ser também observado nas curvas apresentadas na Figura 3, de acordo com McCabe *et al.* (1993).

Tabela 22: Parâmetros de equilíbrio da isoterma de Freundlich para os diferentes carvões nas diferentes temperaturas de adsorção.

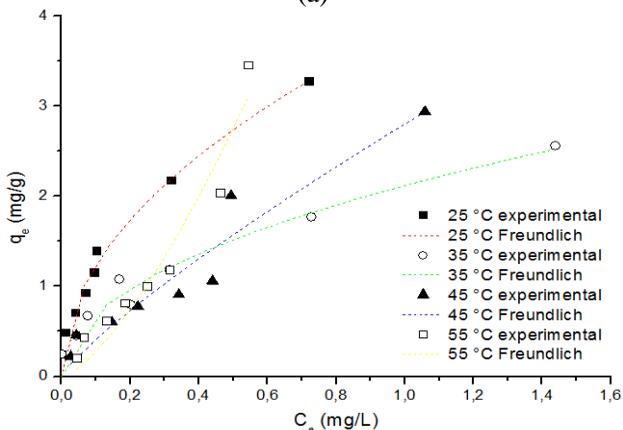
T (°C)	Carvão Ativado Comercial			Carvão modificado Termicamente		
	n	K <sub>F</sub> (mg/L)	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub> (mg/L)	R <sup>2</sup>
	(mg/L)			(mg/L)		
25	1,826	1,262	0,923	2,021	3,858	0,982
35	0,872	0,854	0,831	2,074	2,119	0,960
45	1,171	0,928	0,915	1,202	2,801	0,908
55	1,546	2,660	0,972	0,696	7,451	0,922
T (°C)	Carvão modificado com HNO <sub>3</sub>			Carvão modificado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
	n	K <sub>F</sub> (mg/L)	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub> (mg/L)	R <sup>2</sup>
	(mg/L)			(mg/L)		
25	1,851	5,506	0,817	1,775	2,452	0,962
35	1,447	2,157	0,963	1,088	2,256	0,994
45	1,146	4,214	0,967	1,289	2,161	0,990
55	0,454	42,266	0,857	1,529	2,329	0,928

Através da Figura 37 é possível observar as curvas obtidas a partir da aplicação do modelo da isoterma de Freundlich aos carvões estudados, nas diferentes temperaturas de adsorção. As curvas obtidas a partir do modelo de Freundlich indicam adsorções favoráveis, lineares e não favorável no carvão ativado termicamente e com  $\text{HNO}_3$ , ambos na temperatura de  $55\text{ }^\circ\text{C}$ , conforme informações apresentadas na Figura 03.

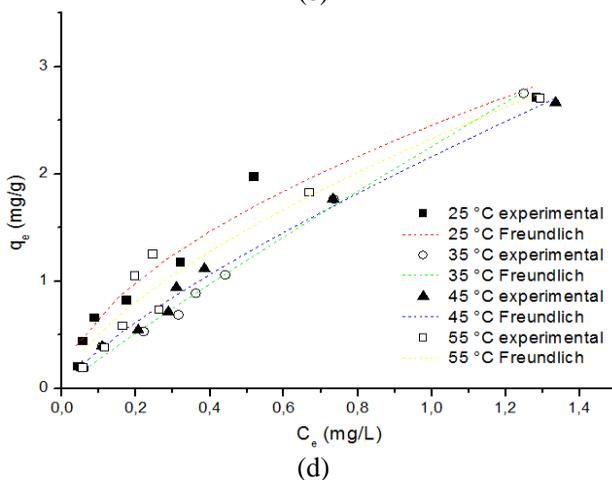
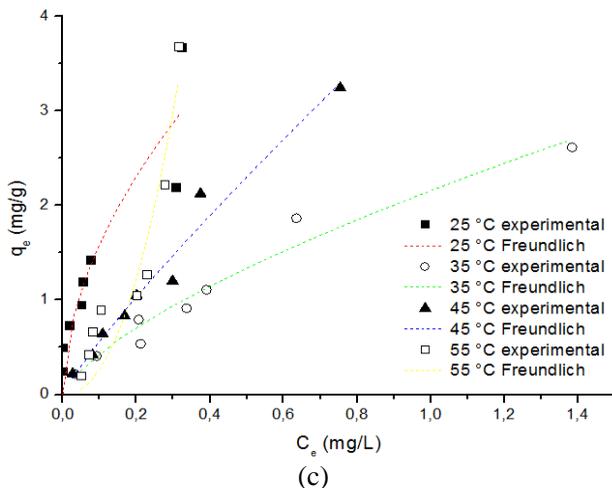
Figura 37: Isotermas de adsorção de Freundlich obtidas para o carvão ativado comercial (a), adsorvente modificado termicamente a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (b), adsorvente modificado com  $\text{HNO}_3$  (c) e o adsorvente modificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (d), em pH 7,0 nas temperaturas de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $35\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $45\text{ }^\circ\text{C}$  e  $55\text{ }^\circ\text{C}$ .



(a)



(b)



O modelo da isoterma de Freundlich ajustou-se bem aos dados experimentais obtidos para o carvão comercial em 55 °C, para o carvão modificado termicamente em 25 °C e 35 °C, para o carvão modificado com  $\text{HNO}_3$  a 35 °C e 45 °C e para o carvão modificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 25 °C, 35 °C e 45 °C. O carvão ativado modificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  apresentou os melhores coeficientes de correlação linear e o carvão modificado termicamente apresentou valor de  $K_F$  igual a 3,858 mg/L na temperatura de adsorção igual a 25 °C, sendo inferior apenas ao valor de  $K_F$  na temperatura de 55 °C. Na temperatura de 25 °C, o melhor ajuste do modelo da isoterma de Freundlich foi para o carvão ativado modificado

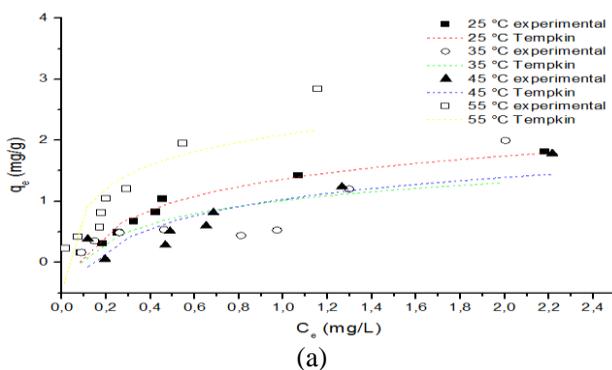
termicamente. Partindo desta premissa, é possível afirmar que para o carvão ativado modificado termicamente, em processo de adsorção do corante amarelo ouro básico 28 a 25 °C o modelo da isoterma de Freundlich é o que melhor se ajusta para este processo. Neste caso, é possível afirmar que a adsorção sobre o carvão ativado modificado termicamente a 25 °C ocorre com a formação de multicamadas. Esse fenômeno pode também ser explicado pelo conceito de fisissorção, que ocorre em temperaturas mais baixas e proporciona a formação de multicamadas, além do conceito de multicamadas proposto pelo modelo de Freundlich.

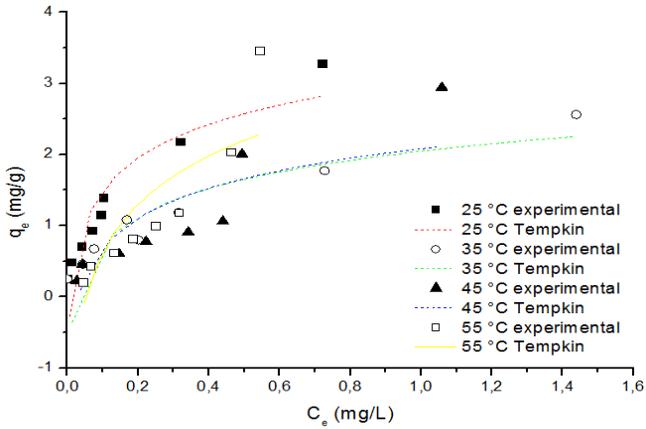
#### 4.8.3 – Isotherma de Tempkin

A isoterma de Tempkin assume que o calor de adsorção de todas as moléculas da camada diminui linearmente com a cobertura devido às interações adsorbato-adsorção, e a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme da energia de ligação, até uma energia de ligação máxima.

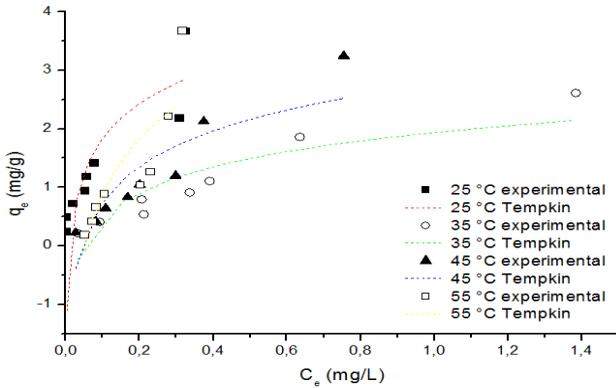
Observando as curvas apresentadas na Figura 38, para a isoterma de Tempkin todas as curvas indicam adsorção favorável, tendendo inclusive para adsorção muito favorável, porém, para algumas temperaturas estas curvas podem não ser representativas devido ao baixo valor do coeficiente de correlação.

Figura 38: Isothermas de adsorção de Tempkin obtidas para o carvão ativado comercial (a), adsorvente modificado termicamente a 450°C (b), adsorvente modificado com HNO<sub>3</sub> (c) e o adsorvente modificado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (d), em pH 7,0 nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C.

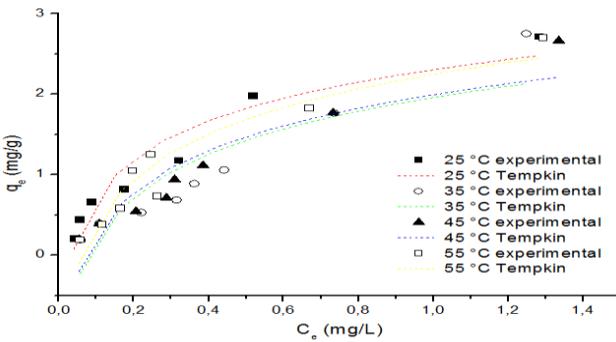




(b)



(c)



(d)

acordo com Gimbert (2008), Tempkin e Pyzhev consideraram os efeitos de algumas interações indiretas de adsorvente/adsorbato nas isotermas de adsorção. Eles sugeriram que, por causa dessas interações e ignorando concentrações muito baixas ou muito altas, o calor de adsorção de todas as moléculas na camada adsorvida, diminuiria linearmente com esta cobertura. O parâmetro A indica a ligação de equilíbrio correspondente a energia de ligação máxima, enquanto que o parâmetro B permite o cálculo do calor de adsorção. Na Tabela 23 é possível observar os parâmetros A e B.

Tabela 23: Parâmetros de equilíbrio da isoterma de Tempkin para os diferentes carvões nas diferentes temperaturas de adsorção.

T (°C)	Carvão Ativado Comercial			Carvão modificado Termicamente		
	A	B	R <sup>2</sup>	A	B	R <sup>2</sup>
	(L/g)	(mg/L)		(L/g)	(mg/L)	
25	12,366	0,543	0,959	91,857	0,672	0,876
35	11,328	0,418	0,526	36,695	0,568	0,893
45	7,352	0,518	0,712	31,352	0,604	0,639
55	48,474	0,538	0,699	18,796	0,981	0,641
T (°C)	Carvão modificado com HNO <sub>3</sub>			Carvão modificado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
	A	B	R <sup>2</sup>	A	B	R <sup>2</sup>
	(L/g)	(mg/L)		(L/g)	(mg/L)	
25	84,846	0,858	0,776	27,965	0,691	0,924
35	21,209	0,634	0,788	12,836	0,767	0,775
45	23,739	0,873	0,752	14,092	0,753	0,848
55	19,238	1,357	0,644	16,255	9,805	0,897

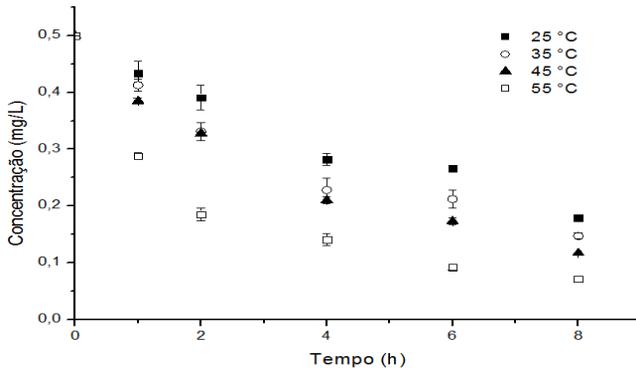
De acordo com a Tabela 23 observa-se que o maior valor para o parâmetro B, que indica a energia de ligação máxima, foi obtido para o carvão ativado modificado termicamente a 25 °C, embora não apresente um bom ajuste ao modelo. Como este carvão apresentou bons resultados de adsorção e sua ativação é efetuada sem auxílio de elementos químicos, este foi selecionado para a continuidade do estudo. Quando efetuado o processo de dessorção, cujos resultados serão visualizados no ítem 4.11, percebeu-se que este não dessorve bem, o que pode estar relacionado a esta alta energia de ligação.

#### 4.9 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO

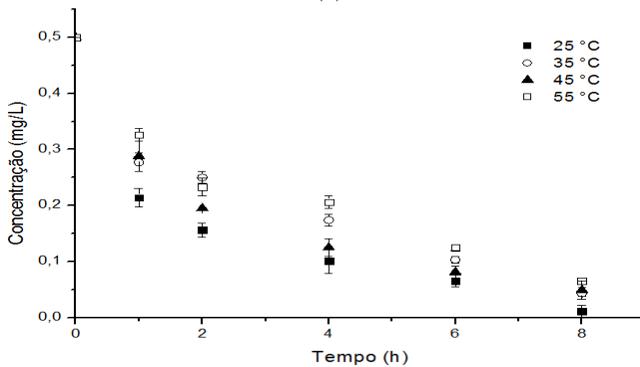
Os ensaios para a determinação da cinética de adsorção foram realizados com uma solução de corante com concentração inicial de 0,50 mg/L. Na Figura 39, são apresentados os resultados comparativos experimentais da cinética para os carvões modificados, em processo de adsorção de corante em diferentes temperaturas.

Ao analisar o carvão comercial, percebe-se que há um aumento na capacidade adsortiva com o aumento na temperatura, o que ocorre inversamente nos demais carvões. Para o carvão ativado termicamente, pode-se observar que na temperatura de 25 °C a concentração de corante remanescente na solução de equilíbrio foi de 0,011 mg/L enquanto que na temperatura de 55 °C esta foi de 0,065 mg/L, ou seja, houve uma redução na capacidade adsortiva do adsorvente de 54,6% com relação à temperatura de 55 °C quando comparada à temperatura de 25°C. Estes dados revelam que para o carvão ativado termicamente a 450 °C, o sistema indica ser exotérmico, não necessitando de altas temperaturas para que a adsorção ocorra.

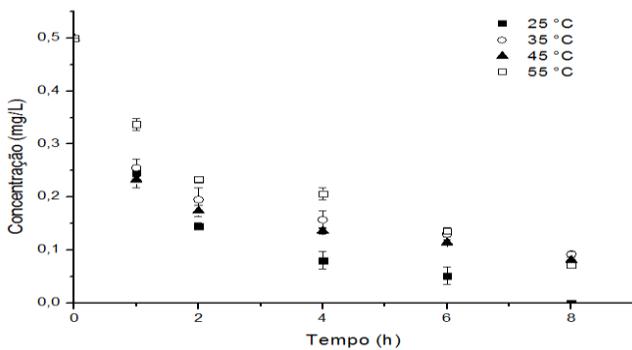
Figura 39: Cinéticas comparativas para carvão ativado comercial (a), adsorvente modificado termicamente a 450 °C (b), adsorvente modificado com HNO<sub>3</sub> (c) e adsorvente modificado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (d).



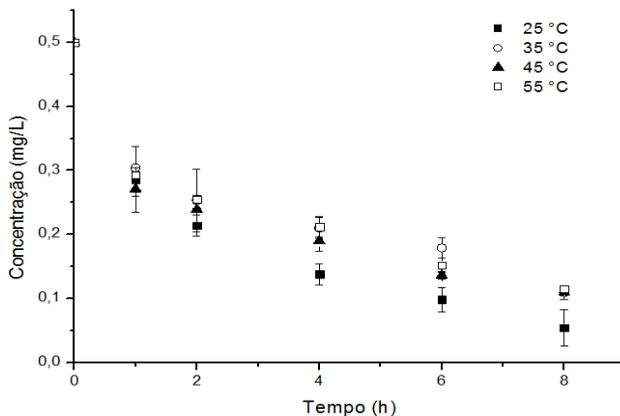
(a)



(b)



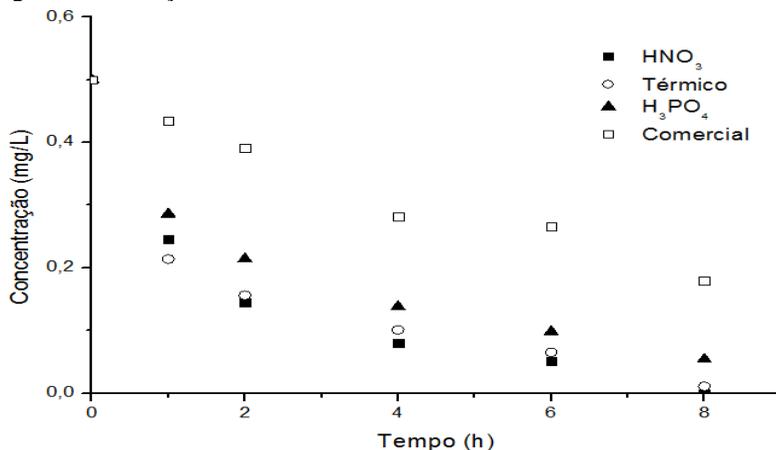
(c)



(d)

Para o carvão ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , o comportamento é similar ao carvão ativado termicamente, mostrando que neste carvão ativado, a eficiência de adsorção sofre uma redução na ordem de 52,6% entre as temperaturas de 25 °C e 55 °C, onde esta eficiência é reduzida com o aumento da temperatura. O carvão ativado com  $\text{HNO}_3$  apresentou excelente resultado para a temperatura de 25 °C, onde a eficiência de adsorção foi de 100%. Avaliando os resultados experimentais de cinética de adsorção, é possível concluir que para os carvões ativados modificados a melhor temperatura de trabalho é de 25 °C, conforme apresentado na Figura 40.

Figura 40: Adsorção do corante com diferentes adsorventes a 25 °C

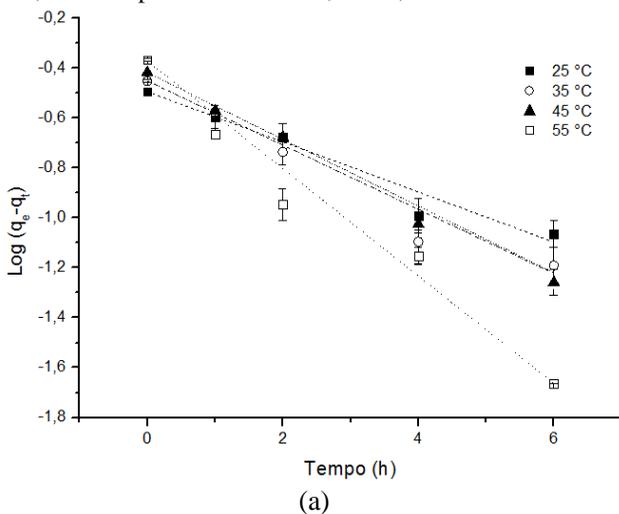


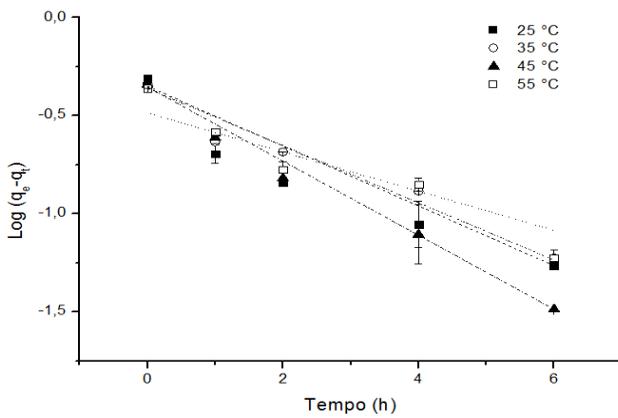
Na adsorção realizada com o carvão ativado tratado com  $\text{HNO}_3$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , a eficiência de adsorção foi de 100%, o que indica que não atingiu o equilíbrio e a adsorção realizada com o carvão ativado modificado termicamente apresentou resultados bastante favoráveis, atingindo o equilíbrio no tempo de 8h.

#### 4.9.1 – Cinética de Pseudo-Primeira Ordem

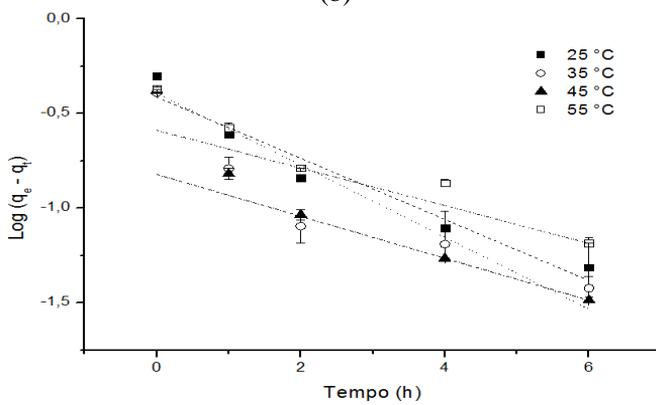
A Figura 41 apresenta as cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem obtidas para os quatro carvões estudados, nas temperaturas de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $35\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $45\text{ }^\circ\text{C}$  e  $55\text{ }^\circ\text{C}$ .

Figura 41: Cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem obtidas para o carvão ativado comercial (a), adsorvente modificado termicamente a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (b), adsorvente modificado com  $\text{HNO}_3$  (c) e o adsorvente modificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (d), em pH 7,0 nas temperaturas de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $35\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $45\text{ }^\circ\text{C}$  e  $55\text{ }^\circ\text{C}$ .

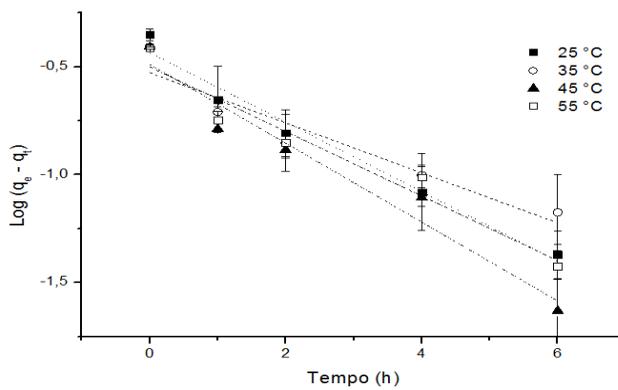




(b)



(c)



(d)

Por meio da Figura 41 foi possível obter os coeficientes lineares e os parâmetros calculados para cada uma das temperaturas e carvões ativados modificados utilizados no estudo.

Tabela 24: Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem obtidas para os quatro carvões em estudo nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C.

T (°C)	q <sub>e</sub>	Carvão Comercial					q <sub>e</sub>	Carvão Ativado Termicamente				
	exp.	K <sub>1</sub>	+/- d	q <sub>1</sub>	+/- d	R <sup>2</sup>	exp.	K <sub>1</sub>	+/- d	q <sub>1</sub>	+/- d	R <sup>2</sup>
	(mg/g)	(L/h)		(mg/g)			(mg/g)	(mg/g)		(L/h)		
25	0,321	0,231	0,016	0,321	0,005	0,981	0,489	0,351	0,021	0,446	0,061	0,983
35	0,353	0,295	0,016	0,354	0,005	0,986	0,546	0,233	0,009	0,331	0,012	1,000
45	0,383	0,308	0,011	0,383	2,45E-5	0,995	0,456	0,435	0,007	0,442	0,022	0,998
55	0,429	0,496	0,004	0,426	0,015	0,999	0,429	0,335	0,037	0,435	3,38E-5	0,951
T (°C)	q <sub>e</sub>	Carvão Ativado com HNO <sub>3</sub>					q <sub>e</sub>	Carvão Ativado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>				
	exp.	K <sub>1</sub>	+/- d	q <sub>1</sub>	+/- d	R <sup>2</sup>	exp.	K <sub>1</sub>	+/- d	q <sub>1</sub>	+/- d	R <sup>2</sup>
	(mg/g)	(L/h)		(mg/g)			(mg/g)	(mg/g)		(L/h)		
25	0,500	0,592	0,050	0,500	3,32E-5	0,971	0,445	0,411	0,020	0,437	0,019	0,988
35	0,408	0,438	0,064	0,405	0,017	0,919	0,391	0,448	0,106	0,375	0,028	0,807
45	0,418	0,255	2,85E-14	0,151	1,80E-14	1,000	0,391	1,043	0,133	0,463	0,062	0,888
55	0,429	0,287	0,037	0,369	0,048	0,930	0,386	0,403	0,051	0,382	0,016	0,940

É possível analisar que de acordo com a Tabela 24, a cinética de adsorção do carvão ativado comercial obedece o modelo de Pseudo-Primeira Ordem em todas as temperaturas, apresentando um coeficiente de correlação igual a 0,999 em 55 °C mas nas demais temperaturas esta correlação também é considerável. Em 55 °C ocorre a maior velocidade de adsorção do soluto na solução líquida, com o valor de  $K_1 = 0,496$  L/h. Também observa-se que o parâmetro  $q_1$  é muito próximo ao  $q_e$  experimental.

Para o carvão ativado modificado termicamente e modificado com  $\text{HNO}_3$ , estes obedecem o modelo de Pseudo-Primeira Ordem nas temperaturas de 35 °C e 45 °C respectivamente, atingindo um coeficiente de correlação de 1,0. Porém, diferente do carvão ativado comercial, nestas temperaturas a velocidade de adsorção do soluto em solução líquida foi a menor comparada às demais temperaturas de adsorção. Também observa-se que o carvão modificado termicamente a 35 °C, a pesar de boa correlação linear, apresenta o valor de  $q_1$  muito inferior ao  $q_e$  e sua velocidade inicial de adsorção é baixa.

Também pode-se considerar um bom ajuste ao mecanismo de Pseudo-Primeira Ordem na temperatura de 25 °C em todos os carvões pela proximidade obtida entre os valores de  $q_e$  determinados experimentalmente com os valores de  $q_e$  calculados pelo modelo.

Ao verificar os dados constantes na literatura, foi possível observar que de acordo com Rao *et al.* (2007), ao efetuar estudos de adsorção com o corante amarelo básico sobre um adsorvente de alga, a cinética de Pseudo-Primeira ordem apresentou grandes diferenças na quantidade de corante adsorvida experimentalmente com a quantidade calculada e os valores de  $R^2$  foram menores que 0,99 variando entre 0,91 e 0,97, enquanto que para a cinética de Pseudo-Segunda ordem estes valores foram todos de 0,999. Em contrapartida, PANIC *et al.* (2013) ao adsorver o corante amarelo básico 28 sobre hidrogel, obtiveram como melhor modelo de adsorção a cinética de Pseudo-Primeira ordem.

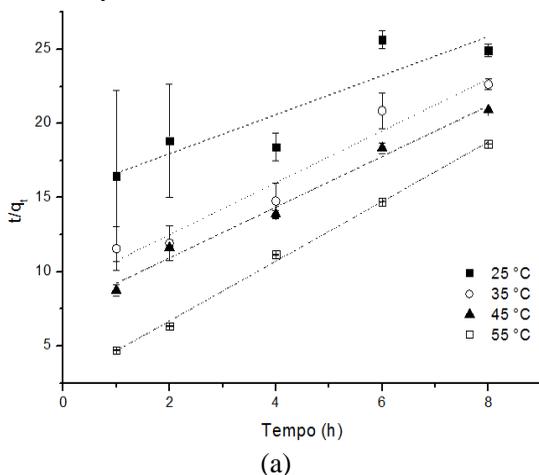
#### 4.9.2 – Cinética de Pseudo-Segunda Ordem

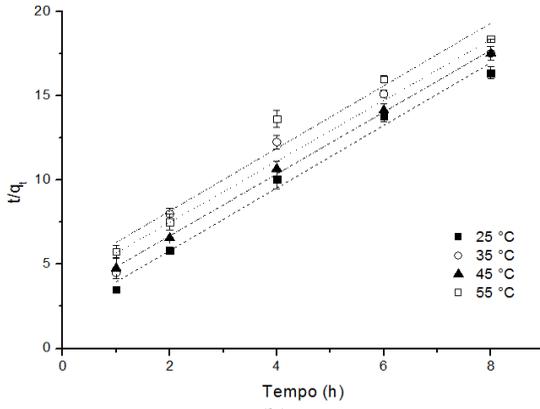
Analisando a Figura 42, que mostra as cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda ordem obtidas para os quatro carvões estudados, nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C, é possível afirmar que o

carvão ativado com  $\text{HNO}_3$  apresenta melhor correlação linear, ao comparado com os demais adsorventes.

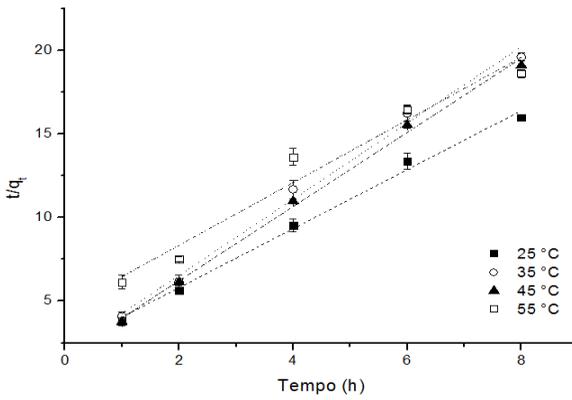
O estudo de Wu *et al.* (2012) descreve como sendo o modelo de Pseudo-Segunda Ordem o modelo cinético que melhor se ajusta no estudo de adsorção do corante amarelo básico 87 em adsorventes mesoporosos, bem como o estudo de Dogan *et al.* (2009) que adsorveu diferentes corantes básicos com caulinita. (SCHIMMEL, 2008) ao adsorver os corantes reativos azul 5G e azul QG com carvão ativado comercial concluiu que as reações podem ser descritas pelo modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem. A mesma conclusão foi obtida por Rodríguez *et al.* (2009), ao adsorver diferentes corantes aniônicos e catiônicos com carvão ativado. A Tabela 25 apresenta as constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda Ordem para o corante e os carvões estudados nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C.

Figura 42: Cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda ordem obtidas para o carvão ativado comercial (a), adsorvente modificado termicamente a 450 °C (b), adsorvente modificado com  $\text{HNO}_3$  (c) e o adsorvente modificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (d), em pH 7,0 nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C.

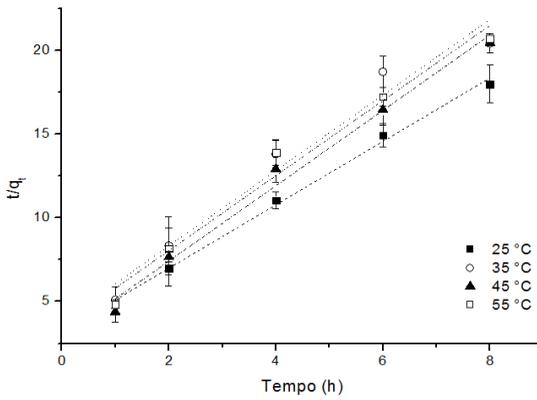




(b)



(c)



(d)

O modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem é um modelo empírico, ele não apresenta um significado físico. Este modelo se aplicou muito bem aos modelos cinéticos obtidos para o carvão ativado termicamente, com  $\text{HNO}_3$  e com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bem como no estudo de Kaouah et al. (2013) que determinou que a adsorção do corante vermelho básico 46 com carvão ativado de caroço de azeitona se ajusta ao modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem. Este fenômeno pode ser confirmado pelos valores dos coeficientes de correlação linear apresentados na Tabela 25.

Tabela 25: Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda Ordem obtidas para os quatro carvões em estudo nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C.

T (°C)	Carvão Comercial						Carvão Ativado Termicamente					
	K <sub>2</sub>	+/- d	q <sub>2</sub>	+/- d	h <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	+/- d	q <sub>2</sub>	+/- d	h <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
	(g/mg.h)		(mg/g)		(mg/g.h)		(g/mg.h)		(mg/g)		(mg/g.h)	
25	0,073	0,021	0,906	0,812	0,059	0,339	1,951	0,025	0,527	0,373	0,542	0,991
35	0,328	0,038	0,583	0,049	0,111	0,972	0,978	0,051	0,531	0,267	0,275	0,964
45	0,308	0,002	0,629	0,182	0,122	0,995	1,222	0,028	0,536	0,009	0,352	0,998
55	1,470	0,017	0,501	0,045	0,369	0,999	0,578	0,142	0,593	0,050	0,203	0,972
T (°C)	Carvão Ativado com HNO <sub>3</sub>						Carvão Ativado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>					
	K <sub>2</sub>	+/- d	q <sub>2</sub>	+/- d	h <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	+/- d	q <sub>2</sub>	+/- d	h <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
	(g/mg.h)		(mg/g)		(mg/g.h)		(g/mg.h)		(mg/g)		(mg/g.h)	
25	1,338	0,080	0,580	0,005	0,451	0,999	1,174	0,087	0,518	0,016	0,315	0,996
35	2,587	0,561	0,446	0,015	0,515	0,995	1,937	0,101	0,431	0,027	0,359	0,985
45	2,786	0,602	0,447	0,016	0,558	0,995	1,611	0,077	0,444	0,06	0,317	0,982
55	0,941	0,191	0,519	0,043	0,253	0,973	1,447	0,026	0,452	0,226	0,295	0,987

Avaliando o resultado da velocidade inicial de adsorção,  $h_2$  (mg/g.h), este foi maior na temperatura de 55 °C no carvão ativado comercial, bem como o seu coeficiente de correlação para esta temperatura também foi a melhor,  $R^2 = 0,999$ . Novamente confirmam-se os melhores resultados de adsorção para este carvão em altas temperaturas, e pode-se afirmar que este processo de adsorção obedece tanto o modelo da cinética de Pseudo-Primeira Ordem quanto o modelo de Pseudo-Segunda Ordem.

Analisando os demais carvões ativados modificados, observou-se que para o carvão ativado modificado termicamente a maior velocidade inicial de adsorção ocorre a 25 °C e de acordo com os coeficientes de correlação, os dados de adsorção obtidos para este carvão é bem ajustada às temperaturas de 25 °C e 45 °C onde estes são 0,991 e 0,998 respectivamente, indicando para estas temperaturas, neste carvão, um processo de adsorção de natureza química. Quando avaliados os carvões ativados modificados com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , observaram-se bons coeficientes de correlação para todas as temperaturas, indicando um bom ajuste ao modelo de Pseudo-Segunda Ordem para estes adsorventes, sendo este superior no carvão modificado com  $\text{HNO}_3$ , que apresenta volume de poros maior que o carvão modificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Como há o interesse de dar continuidade aos experimentos em contínuo com o carvão ativado modificado termicamente, é possível afirmar que este segue o modelo de Pseudo-Segunda Ordem na temperatura de 25 °C e a sua velocidade inicial de adsorção também é representativa para esta temperatura, o que pode estar relacionado a sua característica microporosa. De acordo com Kumar (2010), a adsorção do corante Vermelho Congo foi muito bem representada pela cinética de Pseudo-Segunda Ordem.

De maneira geral, é possível dizer que a cinética de pseudo-Segunda ordem descreve bem o processo de adsorção com os carvões e corante deste estudo, porém, através de um estudo mais aprofundado de ensaios cinéticos, pode-se ainda identificar qual estágio controla o processo de adsorção do adsorvente. Para esta determinação, será feita a aplicação do modelo de difusão intrapartícula aos dados obtidos experimentalmente.

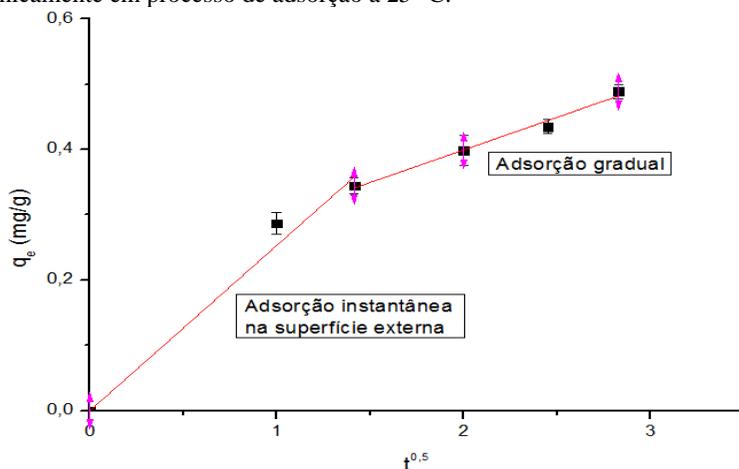
#### 4.9.3 – Difusão Intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula assume que a adsorção pode ser controlada por três estágios ou etapas. A primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorbato na solução (CHEN *et al.*, 2003).

O primeiro estágio, conforme apresentado na Figura 43, é completado em  $1,5 \text{ h}^{1/2}$  e o segundo estágio, que representa uma adsorção gradual, é a etapa limitante da difusão intrapartícula. Comparado à cinética do corante catiônico azul de metileno, a presente adsorção é considerada lenta, o que também pode ser observado no estudo de (RODRÍGUEZ, et al. 2009).

O ajuste das adsorções ao modelo cinético de difusão intrapartícula apresenta grande similaridade entre os diferentes carvões. Devido aos bons resultados de adsorção e maior facilidade no processo de preparação do carvão, foi utilizado para demonstrar a curva que representa a difusão intrapartícula, o gráfico construído a partir dos dados cinéticos do carvão ativado modificado termicamente, porém, o comportamento de todos os gráficos é similar ao apresentado.

Figura 43: Cinética de difusão intrapartícula para o carvão ativado modificado termicamente em processo de adsorção a  $25^\circ\text{C}$ .



A Tabela 26 apresenta as constantes cinéticas do modelo de Difusão Intrapartícula para os diferentes carvões em estudo, nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C.

Tabela 26: Constantes cinéticas de adsorção do modelo de Difusão Intrapartícula obtidas para os diferentes carvões em estudo nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C.

T (°C)	Carvão Comercial						Carvão Ativado Termicamente					
	$K_{in}$ (reta A)	+/- d	$R^2$	$K_{in}$ (reta B)	+/- d	$R^2$	$K_{in}$ (reta A)	+/- d	$R^2$	$K_{in}$ (reta B)	+/- d	$R^2$
	(mg/g.h <sup>(1/2)</sup> )			(mg/g.h <sup>(1/2)</sup> )			(mg/g.h <sup>(1/2)</sup> )			(mg/g.h <sup>(1/2)</sup> )		
25	0,073	0,005	0,989	0,149	0,039	0,817	0,253	0,018	0,990	0,099	0,009	0,976
35	0,102	0,016	0,953	0,127	0,012	0,973	0,185	0,018	0,981	0,145	0,005	0,996
45	0,121	0,002	0,999	0,147	0,005	0,996	0,215	8,03E-5	1,000	0,111	0,003	0,997
55	0,216	0,005	0,999	0,081	0,008	0,973	0,181	0,0071	0,997	0,145	0,016	0,963
T (°C)	Carvão Ativado com HNO3						Carvão Ativado com H3PO4					
	$K_{in}$ (reta A)	+/- d	$R^2$	$K_{in}$ (reta B)	+/- d	$R^2$	$K_{in}$ (reta A)	+/- d	$R^2$	$K_{in}$ (reta B)	+/- d	$R^2$
	(mg/g.h <sup>(1/2)</sup> )			(mg/g.h <sup>(1/2)</sup> )			(mg/g.h <sup>(1/2)</sup> )			(mg/g.h <sup>(1/2)</sup> )		
25	0,251	8,50E-5	0,999	0,102	0,002	0,998	0,203	0,002	0,999	0,112	0,007	0,988
35	0,237	0,007	0,998	0,068	0,012	0,913	0,196	8,81E-6	1	0,119	0,021	0,909
45	0,237	0,013	0,993	0,064	0,006	0,975	0,184	2,87E-4	1	0,097	0,003	0,997
55	0,186	0,008	0,996	0,112	0,016	0,942	0,177	0,010	0,992	0,100	0,003	0,996

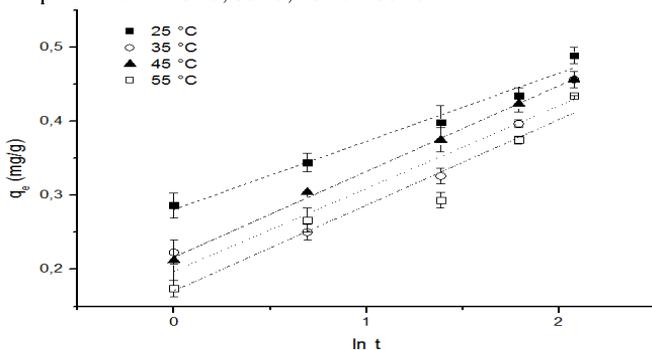
Analisando os valores dos coeficientes de correlação para todos os carvões em ambos os estágios, é possível observar que no primeiro estágio os valores são superiores aos do segundo estágio, indicando uma adsorção fortemente controlada na primeira fase. Ao analisar o carvão ativado modificado termicamente na temperatura de adsorção de 25 °C percebem-se uma velocidade de adsorção maior na fase inicial e menor na segunda fase, bem como a velocidade inicial de adsorção a 25 °C é superior às demais temperaturas e aos demais adsorventes.

Porém, o valor de  $C$ , diferente de zero indicou que as retas dos gráficos  $q_t$  vs  $t^{1/2}$  não passaram pela origem, portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção (WEBER e MORRIS, 1963).

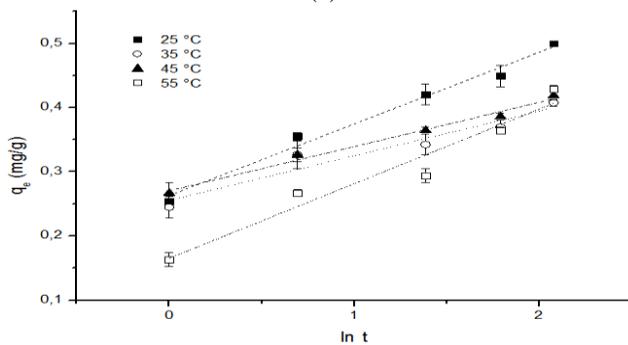
#### 4.9.4 – Cinética de Elovich

Finalmente, para que conclusões a respeito do modelo cinético que melhor se ajusta aos processos de adsorção com os carvões e corante em estudo possam ser apresentadas, o modelo da cinética de Elovich pode ser analisado a partir da Figura 44. Esta cinética apresenta o número de sítios adequados para a adsorção no adsorvente e a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para quimissorção ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ ), através do parâmetro  $\beta$ . A sua velocidade de adsorção inicial é determinada pelo parâmetro  $\alpha$ . Observando os gráficos, é possível verificar que o modelo não apresenta um comportamento linear, que também pode ser confirmado através dos valores de  $R^2$  apresentados na Tabela 27.

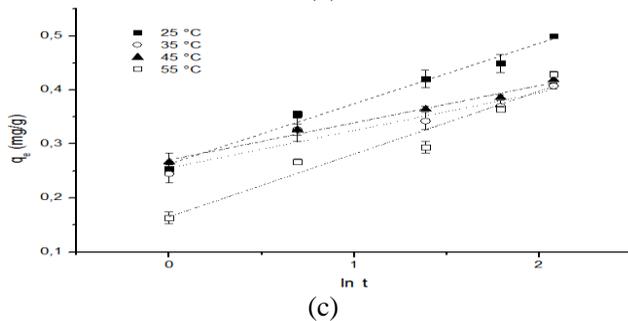
Figura 44: Cinéticas de adsorção de Elovich obtidas para o carvão ativado comercial (a), adsorvente modificado termicamente a 450°C (b), adsorvente modificado com HNO<sub>3</sub> (c) e o adsorvente modificado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (d), em pH 7,0 nas temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C.



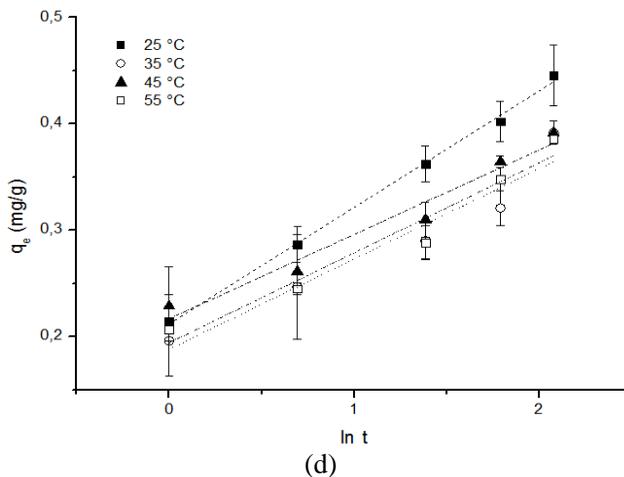
(a)



(b)



(c)



De acordo com a Tabela 27, pode-se concluir que o carvão ativado com  $\text{HNO}_3$  no processo de adsorção a  $45\text{ }^\circ\text{C}$  apresentou o maior número de sítios adequados para adsorção, através do número 14,493 g/mg, bem como a maior velocidade de adsorção inicial igual a 4,306 mg/g.h. Ao avaliar o número de sítios adequados para a adsorção no carvão ativado modificado termicamente no processo a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  obteve-se um número de 10,604 g/mg o que representa o maior número para este adsorvente, apesar do coeficiente de correlação ser igual a 0,966. A velocidade inicial de adsorção para este adsorvente também é maior nesta temperatura, o que reforça a continuidade dos estudos com este adsorvente à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabela 27: Constantes das cinéticas de adsorção de Elovich obtidas para os quatro carvões em estudo nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C.

T (°C)	Carvão Comercial					Carvão Ativado Termicamente				
	$\alpha$	+/- d	$\beta$	+/- d	$R^2$	$\alpha$	+/- d	$\beta$	+/- d	$R^2$
	(mg/g.h)		(g/mg)			(mg/g.h)		(g/mg)		
25	1,074	0,236	7,418	1,951	0,792	3,507	0,006	10,604	0,907	0,966
35	1,381	0,010	7,812	0,552	0,992	2,047	0,108	8,298	1,198	0,923
45	1,530	0,025	8,230	0,683	0,969	2,572	0,014	9,141	0,167	0,998
55	2,506	0,023	9,569	0,459	0,989	1,758	0,156	7,375	0,879	0,947
T (°C)	Carvão Ativado com HNO <sub>3</sub>					Carvão Ativado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>				
	$\alpha$	+/- d	$\beta$	+/- d	$R^2$	$\alpha$	+/- d	$\beta$	+/- d	$R^2$
	(mg/g.h)		(g/mg)			(mg/g.h)		(g/mg)		
25	3,064	0,036	9,107	0,374	0,993	2,389	0,018	9,154	0,251	0,996
35	3,549	0,021	13,220	1,416	0,955	2,541	0,116	11,709	0,967	0,975
45	4,306	0,085	14,493	1,271	0,965	2,492	0,046	11,085	0,866	0,977
55	2,018	0,087	8,712	1,161	0,934	2,312	0,019	10,676	0,919	0,973

#### 4.10 – ESTUDO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Com a determinação da constante  $K_c$  (L/mg) é possível determinar a entalpia e a entropia de adsorção  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ , respectivamente, usando a equação de Van't Hoff (equação 13). Estes dados podem ser obtidos plotando-se os valores de  $\ln K_c$  em função de  $1/T$  e são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28: Parâmetros termodinâmicos para concentração inicial de 0,5 mg/L de corante amarelo ouro básico 28.

Carvão	$\Delta H^\circ$ kJ/mol	$\Delta S^\circ$ kJ/molK	$\Delta G^\circ$ kJ/mol			
			25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Comercial	31,946	0,111	-1,447	-2,243	-3,136	-4,906
Térmico	-46.646	-0,127	-9,402	-6,053	-6,249	-5,185
HNO <sub>3</sub>	-108.847	-0,325	-15,395	-3,814	-4,345	-4,906
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-22,121	-0,058	-5,232	-3,301	-3,408	-3,326

O sinal negativo obtido para as entalpias de adsorção para os carvões com ativação térmica, HNO<sub>3</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, indicam que a adsorção é de natureza exotérmica onde o calor é liberado durante o processo de adsorção. Em contrapartida, o carvão comercial é de natureza endotérmica, onde o calor é absorvido durante o processo de adsorção. De acordo com Mohan (2002), este fato justifica o aumento da quantidade adsorvida com a temperatura, em função do aumento da taxa de difusão intrapartícula que é um processo endotérmico. O trabalho de (RAO *et al.* 2007) que estudou a adsorção do corante amarelo básico com alga verde *Caulerpa Scalpelliformis*, também apresentou sinais negativos para  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta G^\circ$ .

No carvão comercial, o valor positivo para  $\Delta S^\circ$  indica que a entropia aumenta durante o processo de adsorção e isso significa que o processo tende a uma maior desorganização com aumento da aleatoriedade interface sólido/solução devido às alterações no adsorvente e no adsorbato. Na adsorção de gases em sólidos, geralmente, a entropia diminui como consequência do arranjo mais ordenado das moléculas do gás sobre a superfície sólida. Entretanto,

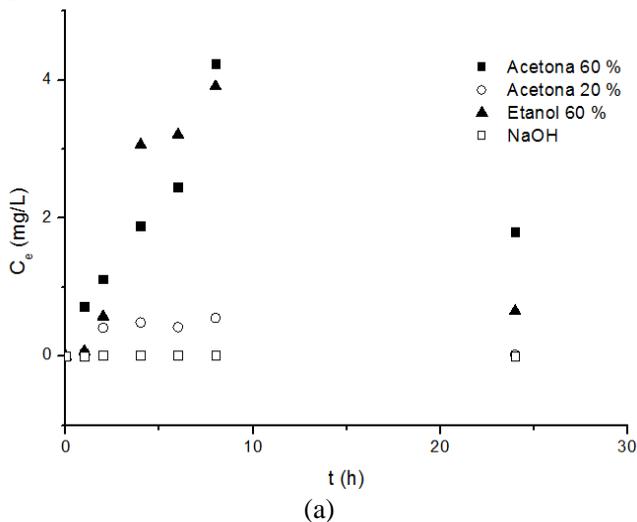
quando o sistema de adsorção for solução/superfície não uniforme o mesmo comportamento nem sempre é observado (BALDISSARELLI, 2006).

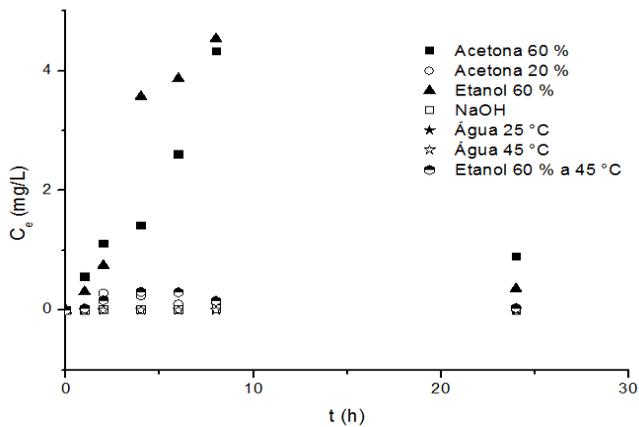
O valor negativo para  $\Delta G^\circ$  indica que as interações entre o corante e o carvão ativado são espontâneas e favoráveis e ocorrem sem a necessidade de elevadas energias de ativação. Observa-se também que para o carvão comercial as interações são mais espontâneas conforme ocorre o aumento de temperatura, enquanto que para os carvões modificados, esta espontaneidade é mais intensa na menor temperatura. Wu et. Al (2012) também obtiveram um valor negativo para  $\Delta G^\circ$  na adsorção do corante amarelo básico 87.

#### 4.11 - ESTUDO DE DESSORÇÃO

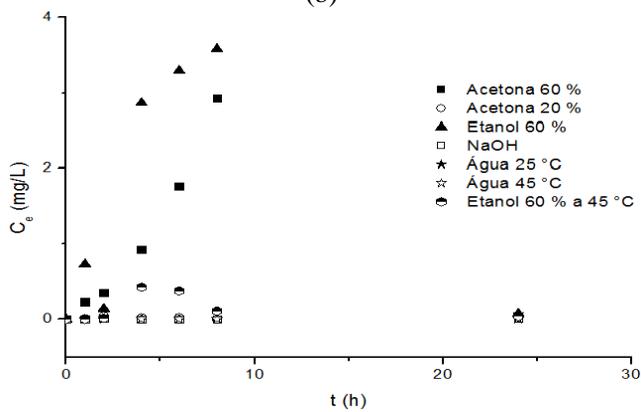
Diversos estudos foram realizados com o objetivo de verificar a dessorção do corante amarelo ouro básico 28 do carvão ativado. Os resultados destes estudos podem ser observados na Figura 45.

Figura 45 : Cinética de dessorção obtida para o carvão ativado comercial (a), adsorvente modificado termicamente a 450°C (b), adsorvente modificado com  $\text{HNO}_3$  (c) e o adsorvente modificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (d), em diferentes soluções e temperaturas.

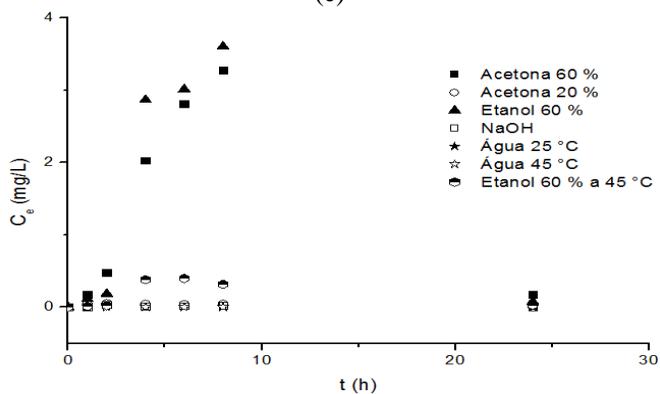




(b)



(c)



(d)

Analisando a cinética de dessorção, é possível observar que os carvões ativados deste estudo não possuem boa capacidade de dessorção e os melhores resultados são obtidos com o uso de etanol 60% e acetona 60% em temperatura de 25 °C.

Os processos de dessorção que apresentaram os melhores resultados de eficiência podem ser vistos na Tabela 29.

Tabela 29: Melhores resultados de dessorção para carvão ativo num período de 8h

<b>Carvão</b>	<b>Elemento dessorativo</b>	<b>Eficiência de dessorção (%)</b>
Comercial	Acetona 60%	43,97%
Térmico	Etanol 60%	56,52%
HNO <sub>3</sub>	Etanol 60%	38,73%
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Etanol 60%	60,25%

No estudo de dessorção empregando os solventes acetona, álcool e hidróxido de sódio, o melhor resultado foi obtido para o etanol. Para o carvão comercial, o etanol não promoveu a dessorção do corante, ocorrendo este somente com a aplicação de acetona. O resultado obtido com a dessorção realizada com solução de NaOH em pH 12 não foi apresentada na Tabela 29 pois não houve dessorção com este elemento. De acordo com Li *et al.* (2011), uma proporção muito baixa de dessorção de corante, sugere que este permanece praticamente estável no interior do adsorvente e que o modo principal de adsorção deu-se por quimissorção.

Continuando as análises de dessorção, foram realizados processos para avaliar a capacidade de regeneração do carvão termicamente ativado a 450°C após reúso, utilizando etanol 60% e os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 30.

Tabela 30: Resultados de dessorção para carvão ativo modificado termicamente a 450°C utilizando etanol 60%

<b>Carvão</b>	<b>Eficiência na 1ª dessorção (%)</b>	<b>Eficiência na 2ª dessorção (%)</b>
Térmico	56,52	2,43%

Após a 1ª dessorção, o carvão adsorveu 9,69 mg/g de corante de uma solução inicial de 10 mg/L, o que representa que este pode ser reutilizado uma vez, visto que no 2º processo de dessorção este permitiu uma saída insignificante de corante de seu interior, conforme pode ser observado na Tabela 30. Tanthapanichakoon et al. (2005) concluíram que ao dessorver o carvão ativado comercial de seu estudo com etanol, saturado de corante preto reativo 5 e vermelho reativo 31, obteve eficiências na ordem de 25-30% e a5-20% respectivamente. O estudo de Baldissarelli (2006) demonstrou que nos experimentos de dessorção empregando solventes orgânicos, como acetona, etanol, hexano, clorofórmio e acetato de etila, o melhor resultado foi obtido para o etanol, porém com eficiência na ordem de 2,4% de dessorção do corante preto reativo 5.

A dessorção do corante reativo vermelho Remazol RB sobre zeólita de cinza de carvão só foi efetiva com a mistura de 50% de água e etanol, que promoveu 76,56% de dessorção do respectivo corante (MAGDALENA, 2010).

Para os ensaios de dessorção a 25 °C e 45°C somente com água sob agitação e em repouso e a 45°C com Etanol 60% sob agitação e em repouso os resultados foram na ordem de 2%, o que inviabiliza a continuidade destes experimentos.

#### 4.12 – ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

##### 4.12.1 - Curvas de ruptura

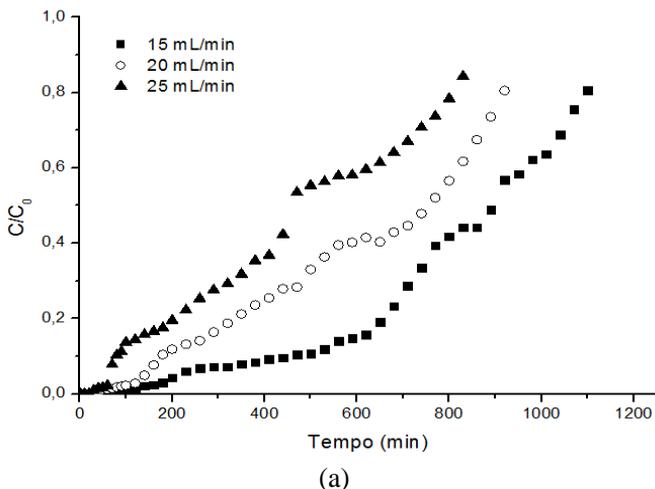
As curvas de ruptura apresentam o comportamento da adsorção sobre o adsorvente em coluna de leito fixo ao longo do tempo, considerando-se os efeitos de dispersão e transferência de massa, até sua total saturação, (VASQUES, 2008). As curvas de ruptura para o carvão 01, amostra de nº 03 de granulometria entre 1,3 e 1,6 mm foram obtidas até que a concentração de adsorbato na saída da coluna atingisse aproximadamente 80% da concentração de entrada ( $C/C_0 \sim 0,8$ ), pois

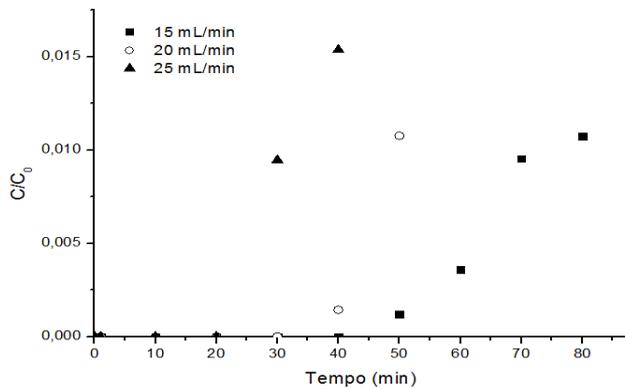
para obtenção do tempo de saturação total, ou seja, quando  $C/C_0 = 1$ , o tempo de acompanhamento da adsorção seria muito longo. Na Tabela 31 são apresentadas as características da coluna utilizada nos ensaios de adsorção em contínuo.

Foram obtidas as curvas de ruptura para o corante amarelo ouro básico 28 nas melhores condições adsorptivas para os carvões ativados modificados termicamente a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , em temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e pH 7,0. A Tabela 32 apresenta o tempo de operação até  $C/C_0 = 0,8$  para altura de 10 cm.

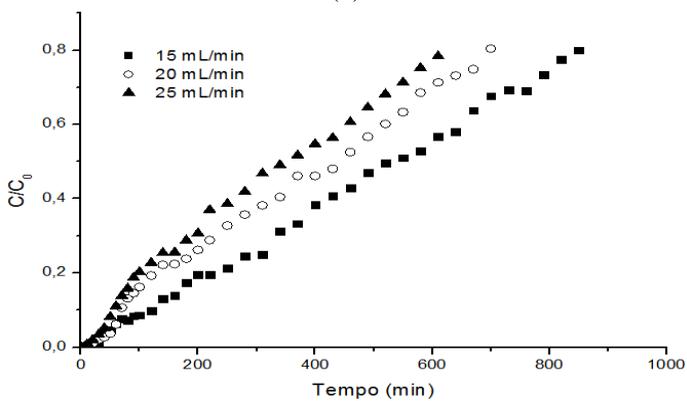
Os resultados obtidos para as curvas de ruptura mostram que um aumento na vazão de alimentação implica em um menor tempo de operação, ou seja, o adsorvente irá saturar mais rapidamente com este aumento, como pode ser observado na Figura 46, bem como o carvão 02, com menor granulometria, apresenta um menor tempo de adsorção que o carvão 01, indicando que este primeiro carvão é mais indicado às atividades industriais.

Figura 46: Curvas de ruptura para altura do leito = 10 cm, onde (a) curva de ruptura para  $C/C_0 \sim 0,80$ , carvão 01, (b) curva de ruptura na fase inicial para  $C/C_0 \sim 0,01$ , carvão 01, (c) curva de ruptura para  $C/C_0 \sim 0,80$ , carvão 02 e (d) curva de ruptura na fase inicial para  $C/C_0 \sim 0,01$ , carvão 02.

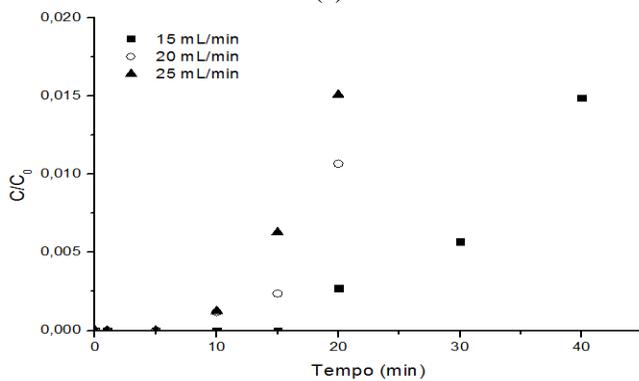




(b)



(c)



(d)

Tabela 31: Características da coluna de adsorção em leito fixo.

Adsorbato	Corante amarelo ouro básico 28	Corante amarelo ouro básico 28
Adsorvente	Carvão ativado modificado termicamente a 450 °C Carvão 01	Carvão ativado modificado termicamente a 450 °C Carvão 02
Concentração de entrada (mg/L)	10	10
Diâmetro médio da partícula adsorvente (cm)	0,177	0,105 – 0,130
Altura do leito (cm)	10	5 e 10
Massa do leito (g)	16,4	7,8 e 16
Porosidade do leito	0,515	0,487
Temperatura de operação (°C)	25	25
Vazões de operação (mL/min)	15, 20 e 25	15, 20 e 25

A concentração inicial de 10 mg/L foi determinada considerando que a indústria possa ter uma situação limite onde a saída de efluente de sua estação de tratamento esteja com altos índices de cor.

Tabela 32: Tempo de operação da coluna para  $C/C_0 = 0,8$ 

Vazão (mL/min)	Tempo de operação (min)	
	Carvão (01)	Carvão (02)
15	1100	850
20	920	700
25	830	610

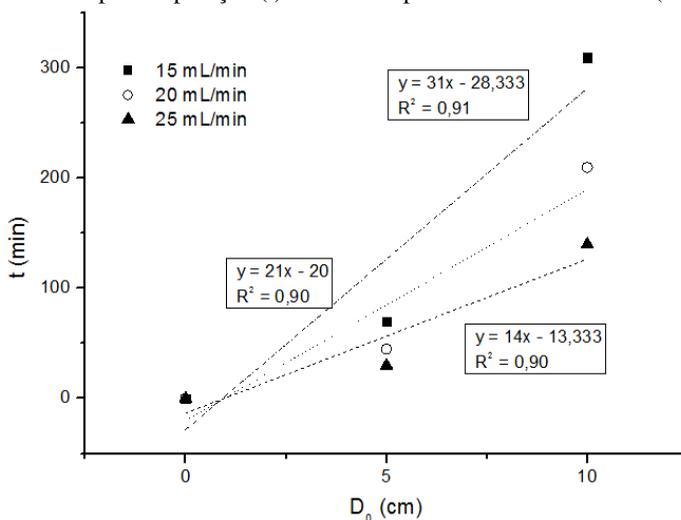
#### 4.12.2 - Determinação dos parâmetros $N_0$ , $D_0$ e $K$

Para que seja possível o escalonamento dos dados laboratoriais para um sistema em planta piloto, é necessária a determinação dos parâmetros de capacidade adsortiva ( $N_0$ ), comprimento de leito crítico ( $D_0$ ) e constante da taxa ( $K$ ) que aplicados na equação 22 permitirão este escalonamento. Os valores destes parâmetros foram obtidos mediante a

operação da coluna até uma concentração para o ponto de *breakthrough*, ou ponto de ruptura, de 25% do valor de alimentação e o adsorvente utilizado para esta determinação foi o carvão ativado modificado termicamente a 450 °C com granulometria de 1,05 – 1,30 mm, simplesmente denominado carvão 02. O ponto de *breakthrough* de 0,25 min foi determinado pois ao reutilizar o efluente obtido neste tempo de processo, os resultados para os tingimentos com fios de acrílico apresentaram resultados aceitáveis.

Através dos valores obtidos experimentalmente para comprimento de leito crítico ( $D_0$ ) e tempo de ruptura ( $t$ ), obtém-se um gráfico de  $D_0$  versus  $t$  apresentado na Figura 47.

Figura 47: Tempo de operação ( $t$ ) versus comprimento de leito crítico ( $D_0$ ).



Com o auxílio da equação 22, foram calculados os valores dos parâmetros  $N_0$  e  $K$ . Considerando  $t = 0$  na mesma equação, foi possível obter o  $D_0$ , que podem ser observados na Tabela 33.

Tabela 33: Parâmetros de escalonamento.

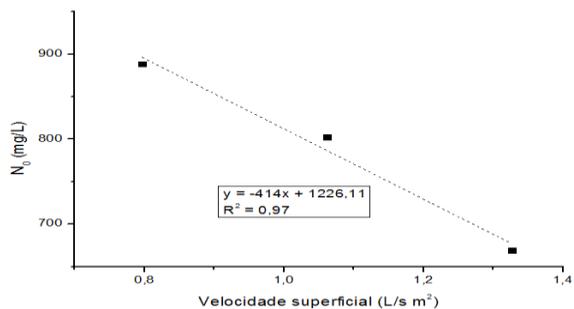
<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Velocidade Superficial (L/s m<sup>2</sup>)</b>	<b>Velocidade Superficial (L/h m<sup>2</sup>)</b>	<b>Velocidade Superficial (V) (m/h)</b>	<b>N<sub>0</sub> (mg/L)</b>	<b>K (L/mg h)</b>	<b>D<sub>0</sub> (m)</b>
15	0,796	2866	2,866	888,535	0,003875	0,914
20	1,062	3822	3,820	802,547	0,005490	0,952
25	1,327	4777	4,777	668,789	0,008235	0,952

Com os dados apresentados na Tabela 33, é possível calcular os dados para o projeto de uma coluna de adsorção para uso industrial. Também são apresentados os gráficos de  $N_0$ ,  $K$  e  $D_0$  em função da velocidade superficial em  $L/s m^2$  na Figura 48, que permitirão os cálculos dos referidos parâmetros no escalonamento da coluna para a escala real.

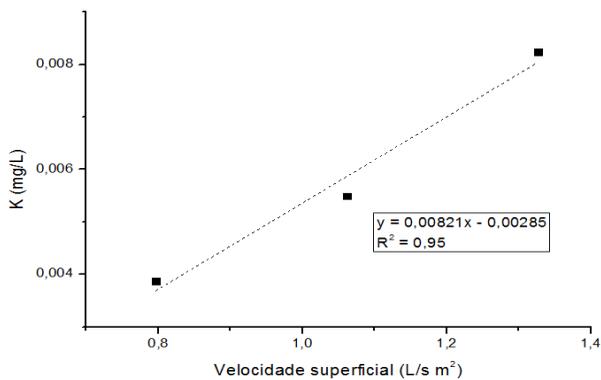
O valor de  $N_0$ , que representa a quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvido pelo adsorvente, indica um valor máximo de 888,535 mg/L de corante amarelo ouro básico 28 que pode ser adsorvido em uma vazão de 15 mL/min. Este valor será utilizado no cálculo do tempo de operação máximo da coluna.

O comprimento de leito crítico  $D_0$  próximo a 1 m proporciona facilidade de operação devido a menor dimensão, o que traz benefícios às questões de manutenção e segurança na indústria.

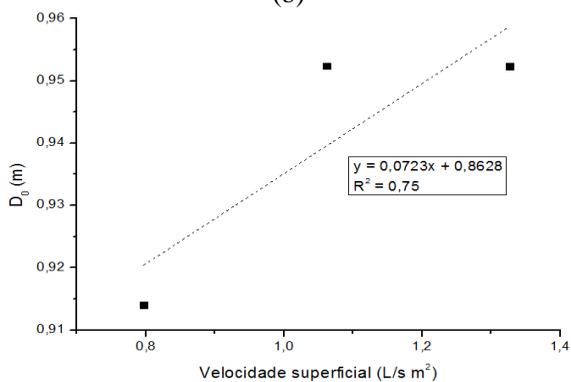
Figura 48: (a) Gráfico de  $N_0$  em função da velocidade superficial, (b) Gráfico de  $K$  em função da velocidade superficial e (c) Gráfico de  $D_0$  em função da velocidade superficial.



(a)



(b)



(c)

#### 4.12.3 - *Scale-up* dos dados experimentais para o projeto das colunas de adsorção

Para o projeto e construção de colunas de adsorção, o uso de informações fornecidas pela indústria é de fundamental importância, bem como os dados de materiais e equipamentos. Será considerado para efeito de cálculo, a vazão de alimentação operacional das colunas como sendo 20% da vazão média de tratamento de efluentes da empresa Acrilan Ltda. que foi informada como sendo 15 m<sup>3</sup>/h. As dimensões geométricas do sistema, tais como o diâmetro e altura das colunas, obtidas a partir do estudo de Vasques (2008), a concentração do efluente de entrada e a velocidade superficial do efluente no interior da coluna. Na Tabela 34 podem-se observar os parâmetros para o escalonamento das colunas de adsorção em escala real.

Tabela 34: Parâmetros para o escalonamento da coluna de adsorção em escala real.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Diâmetro da coluna	2 m
Altura da coluna	10 m
Vazão total de tratamento de efluente	15 m <sup>3</sup> /h
Velocidade superficial de operação da coluna	0,265 L/s m <sup>2</sup>
Concentração de alimentação do corante	10 mg/L

Para o valor da velocidade superficial para o processo real sendo de 0,265 L/s m<sup>2</sup> e através dos gráficos apresentados na Figura 47, são calculados os valores de capacidade adsorptiva ( $N_0$ ), comprimento de leito crítico ( $D_0$ ) e taxa de adsorção ( $K$ ) para uma coluna de leito fixo real para o corante estudado. Os parâmetros citados e calculados para a escala real são apresentados na Tabela 35.

Tabela 35: Parâmetros  $N_0$ ,  $K$  e  $D_0$  para escala real.

Adsorbato	$N_0$ (mg/L)	$K$ (L/mg h)	$D_0$ (m)
Corante (*)	1116,400	-6,743E-4	0,882

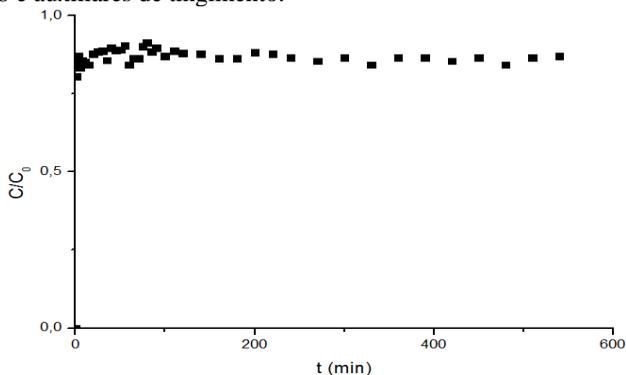
(\*) Amarelo Ouro Básico 28

A partir da equação 22 é possível calcular o tempo de operação da coluna até a concentração de *breakthrough* ( $C/C_0 \sim 0,25$ ) e este tempo é de 265,40 horas, o equivalente a aproximadamente 11 dias de operação. Conforme apresentado nos resultados dos processos de desorção, a regeneração do carvão permite apenas 56,52% de desorção de corante. Para calcular o tempo de troca do recheio da coluna, este valor deve ser levado em consideração. Com este tempo de operação é possível determinar os intervalos de troca do adsorvente, custo do adsorvente, custo total do processo de adsorção.

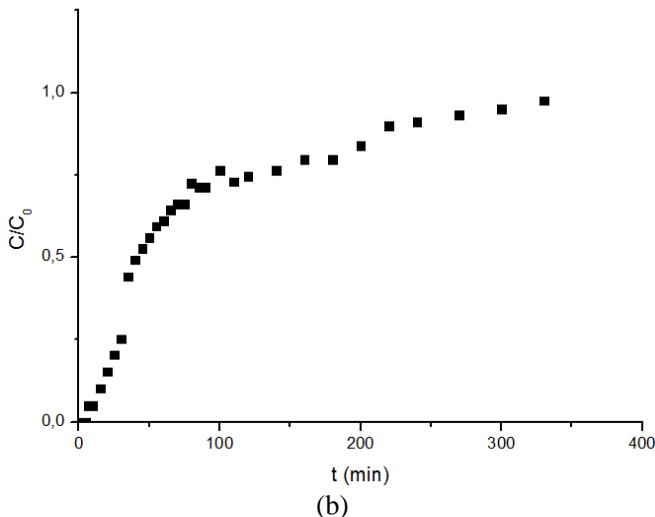
#### 4.13 – TINGIMENTO DE FIBRAS DE ACRÍLICO COM EFLUENTE APÓS PROCESSO DE ADSORÇÃO DE CORANTE

O processo de adsorção realizado com o efluente real da empresa Acrilan Ltda. e com efluente sintético de lavagem, simulado em laboratório com auxiliares de tingimento e corante amarelo ouro básico 28 apresentaram as seguintes curvas de Breakthrough, conforme apresentadas na Figura 49.

Figura 49: Curva de Breakthrough para o efluente real da empresa Acrilan Ltda. (a) e para o efluente sintético produzido em laboratório com corante amarelo ouro básico 28 e auxiliares de tingimento.



(a)



Conforme pode ser observado na Figura 49, o efluente real da empresa Acrilan Ltda. não apresenta redução de cor após adsorção em coluna de leito fixo desde o início de sua operação, diferente do efluente sintético simulado em laboratório, que apresenta uma ruptura de 25% na faixa de 30 minutos de operação.

Como o único parâmetro avaliado após o processo de adsorção foi a absorbância, que mede a cor do efluente, as amostras dos dois efluentes adsorvidos foram utilizadas para tingimento de fio Nm1/15 de fibras de acrílico, da cor cinza, selecionada pela empresa Acrilan Ltda. por ser uma cor de difícil reprodutibilidade.

Após tingidos, os fios foram utilizados para a confecção de malha com o objetivo de avaliar a diferença entre as cores dos tingimentos realizados com o efluente da empresa Acrilan Ltda. após processo de adsorção, como o efluente sintético simulado em laboratório e adsorvido, com água industrial e com o efluente final sem passar pelo processo de adsorção. A malha pode ser observada na Figura 50, onde a linha que a divide é o ponto em que está apresentado o resultado do tingimento com o efluente de saída sem tratamento por adsorção, que apresenta coloração mais intensa que o padrão.

Figura 50: Malha produzida com fios tingidos com águas de reuso.



Fonte: da autora

Analisando a malha a olho nu, nenhuma alteração de cor pode ser observada. Para comercialização de fios, estes devem ter a sua cor analisada em espectrofotômetro para que todas as variações de cor possam ser detectadas e desta maneira os lotes possam ser ou não encaminhados ao mercado consumidor. Ao efetuar a leitura de cor em espectrofotômetro Datacolor Spectrum 400 no Laboratório Química da empresa Acrilan Ltda. os resultados estão os apresentados na Tabela 36.

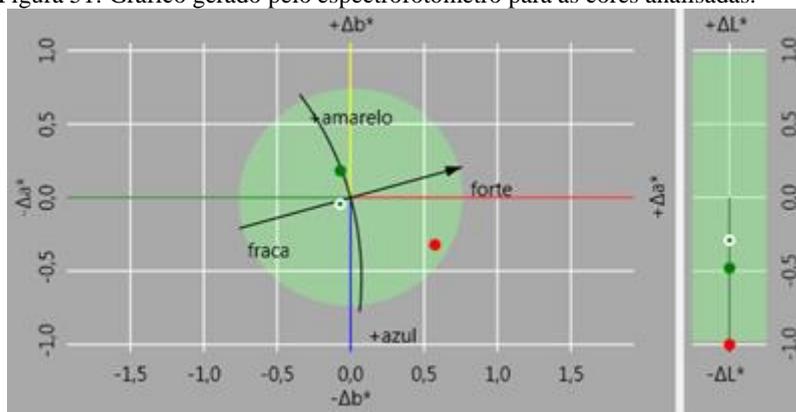
Tabela 36: Resultados de colorimetria das amostras tingidas em relação ao padrão

Amostra	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
Efluente empresa adsorvido	-0,29	-0,07	-0,04	0,32
Efluente sintético adsorvido	-0,49	-0,07	0,18	0,57
Efluente empresa sem adsorção	-1,00	0,57	-0,32	1,34

O resultado de  $\Delta L$  representa a luminosidade da cor e o sinal positivo indica que a cor é mais clara, tendendo para o branco e o sinal negativo indica que a cor é mais escura, tendendo para o preto. Todas as amostras de fios tingidos apresentaram a luminosidade  $\Delta L$  negativos, indicando que a cor ficou levemente mais escura em relação ao padrão, que é o tingimento realizado com a água industrial. O parâmetro  $\Delta a$  nos dois tingimentos com os efluentes adsorvidos foi de  $-0,07$  o que indica que a cor ficou levemente mais verde, nos dois tingimentos, devido ao sinal negativo o que não ocorreu no tingimento realizado com o efluente final da empresa sem passar pelo processo de adsorção, cujo valor foi  $0,57$ , indicando que a cor ficou mais intensa e mais avermelhada que o padrão.

O sinal positivo para o parâmetro  $\Delta a$  indica que a cor está mais vermelha em relação ao padrão. Para o parâmetro  $\Delta b$  o tingimento com o efluente tratado da empresa apresentou o valor de  $-0,04$  o que indica que a cor ficou levemente mais amarela em relação ao padrão e o tingimento com o efluente sintético apresentou o valor de  $0,18$  indicando que a cor ficou levemente mais azul que o padrão. Quando tingido com o efluente sem adsorção, este parâmetro foi de  $-0,32$  indicando que a cor ficou mais azul em relação ao padrão. Gráficamente estes resultados também podem ser observados na Figura 51.

Figura 51: Gráfico gerado pelo espectrofotômetro para as cores analisadas.



Fonte: da autora.

Para a aprovação da cor, o parâmetro  $\Delta E$ , que leva em consideração os  $\Delta L$ ,  $\Delta a$  e  $\Delta b$  para a sua determinação, deve ser menor ou igual que 1,2 para substratos destinados a confecção de vestuário, de acordo com informações obtidas na empresa. O fio tingido com o efluente da empresa após processo de adsorção apresentou  $\Delta E = 0,32$  e o efluente sintético apresentou  $\Delta E = 0,57$  o que permite a aprovação das duas cores, tomando por base as leituras da cor no espectrofotômetro. Em contrapartida, o tingimento realizado com o efluente final da empresa sem nenhum processo de adsorção apresentou  $\Delta E = 1,34$  o que corresponde a reprovação da cor, sendo possível afirmar que o efluente final da empresa para ser reutilizado deve passar por processos de tratamentos avançados. Conforme pode ser observado na Figura 51, as cores tingidas com os efluentes adsorvidos não apresentaram variação de cor perceptível quando comparadas à cor tingida com água padrão, o que também foi confirmado através das leituras no espectrofotômetro.



## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste capítulo são apresentadas as conclusões referentes aos resultados da caracterização dos adsorventes e dos ensaios adsorptivos em batelada e em leito fixo na remoção do corante amarelo ouro básico 28 utilizando carvão ativado comercial e modificado termicamente, modificado com  $\text{HNO}_3$  e com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , bem como do resultado da aplicação dos efluentes adsorvidos com o carvão ativado modificado termicamente em novos tingimentos na indústria.

### CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os resultados deste estudo apresentaram algumas características dos adsorventes utilizados por meio de diferentes análises. O carvão ativado, tanto comercial quanto modificado, apresentou distribuição granulométrica uniforme, tendo seu diâmetro médio reduzido em maior percentual na modificação com  $\text{HNO}_3$ . Através da análise de MEV foi possível observar que o adsorvente em estudo, com e sem modificações, apresenta uma superfície com presença de sítios ativos e de uma grande quantidade de fendas e cavidades, favorecendo assim a adsorção.

### PROCESSO DE ADSORÇÃO EM BATELADA

As modificações térmicas e químicas sobre o carvão ativado comercial proporcionam melhoria na adsorção do corante amarelo básico ouro 28. Os melhores resultados foram obtidos após modificação térmica a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  e quando utilizados os ácidos nítrico e fosfórico proporcionaram bons resultados de adsorção.

Ao adsorver o corante na presença dos elementos auxiliares de tingimento de fios de acrílico, observou-se que o elemento cloreto de benzalcônio C-12 não permite a adsorção do corante mas que os elementos cloreto de benzalcônio C-14, amina de ácido graxo, álcool laurílico etoxilado e sulfato de sódio anidro não interferem na adsorção do corante.

Foram avaliados os modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Tempkin para os adsorventes estudados. O carvão ativado comercial teve seus dados de adsorção melhor ajustados ao modelo de Langmuir na temperatura de  $55\text{ }^\circ\text{C}$ . Quando avaliado o carvão ativado

modificado termicamente, este melhor se ajustou ao modelo da isoterma de Freundlich na temperatura de 25 °C. Este mesmo carvão também apresentou a maior ligação de equilíbrio na temperatura de 25 °C a partir da isoterma de Tempkin. O carvão ativado modificado com  $\text{HNO}_3$  teve o processo de adsorção melhor ajustado ao modelo de Langmuir na temperatura de 35 °C e o carvão ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ajustou-se bem aos modelos das isotermas de Langmuir e de Freundlich na temperatura de 35 °C.

Ao avaliar os ensaios cinéticos observa-se que o carvão ativado comercial apresenta comportamento inverso aos carvões ativados modificados. Para o carvão ativado comercial há um aumento em sua capacidade adsorptiva ao aumentar a temperatura de adsorção, enquanto que nos carvões ativados modificados esta capacidade adsorptiva é mais eficiente em temperaturas mais baixas.

O modelo cinético de Pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais cinéticos para todos os carvões estudados. Sendo que o carvão ativado comercial teve os dados bem ajustados para os modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem. Para o carvão ativado modificado termicamente, o modelo que melhor se ajustou foi o modelo de Pseudo-Segunda Ordem bem como para os carvões ativados modificados com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Ao avaliar a isoterma de Elovich para o carvão ativado modificado termicamente, observou-se que na temperatura de 25 °C o carvão possui o maior número de sítios ativos e a maior velocidade inicial de adsorção.

Avaliando os parâmetros termodinâmicos obtidos para os adsorventes estudados, conclui-se que os processos adsorptivos são de natureza endotérmica para o carvão ativado comercial e exotérmica para os carvões ativados modificados, e para estes mesmos adsorventes o valor negativo para  $\Delta G^\circ$  indica que as interações entre o corante e o carvão ativado são espontâneas e favoráveis e ocorrem sem a necessidade de elevadas energias de ativação. No carvão comercial, o valor positivo para  $\Delta S^\circ$  indica que a entropia aumenta durante o processo de adsorção e isso significa que o processo tende a uma maior desorganização com aumento da aleatoriedade interface sólido/solução devido às alterações no adsorvente e no adsorbato.

Quando realizados os ensaios de dessorção com os carvões ativados modificados, concluiu-se que os melhores resultados foram em

solução de 60% de etanol. Avaliando o carvão ativado modificado termicamente, este apresentou uma eficiência de dessorção de 56,52%, podendo ser regenerado somente uma vez.

## PROCESSO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os parâmetros determinados nos ensaios em colunas de leito fixo, ou processos em contínuo, podem ser utilizados para o projeto de colunas em escala industrial. Ao aplicar os dados coletados em laboratório e para o dimensionamento de uma coluna em escala industrial, obteve-se um tempo máximo de operação da coluna de 11 dias.

## REÚSO DO EFLUENTE EM TINGIMENTOS DE FIOS DE ACRÍLICO

Para a redução de consumo de água na indústria, o efluente da empresa Acrilan Ltda. e o efluente sintético produzido em laboratório foram adsorvidos em uma coluna de leito fixo recheada com carvão ativado modificado termicamente a 450 °C, operada em temperatura de 25 °C e seu efluente foi destinado para tingimento de fios de acrílico na cor cinza para avaliar a reprodutibilidade de cor em tingimentos com estes efluentes. Ao comparar o resultado dos tingimentos ao tingimento realizado com água padrão, a diferença de cor entre os tingimentos foi imperceptível a olho nú e avaliadas em espectrofotômetro mostram  $\Delta E < 1,2$  o que representa liberação das cores para artigos de vestuário.

Com esses resultados é possível concluir que efluentes contendo o corante amarelo ouro básico 28 e adsorvidos com carvão ativado modificado termicamente a 450 °C podem ser aplicados em novos tingimentos, promovendo o reuso de águas industriais.



## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após o desenvolvimento do presente estudo, sugere-se sua continuidade através do desenvolvimento dos seguintes tópicos:

- Estudos de adsorção aplicando os elementos vermelho e azul individualmente, bem como a mistura multicomponente entre os elementos citados. A adsorção de outras classes de corante, como ácidos e reativos pelo adsorvente deste estudo também pode trazer grandes contribuições.
- Estudo da adsorção de corantes básicos por outras fontes de carvão ativado e diferentes modificações.
- Caracterizar o adsorvente através de titulação potenciométrica, visando relacionar a capacidade da adsorção com o pH e identificar os grupos superficiais envolvidos.
- Aplicar diferentes metodologias de dessorção, aplicando outros elementos e condições de operação como variação de pH, temperatura, agitação.
- Operar a coluna até o tempo de equilíbrio.
- Adsorver o corante de diversas fases dos processos de tingimento de fios de acrílico, como o banho final de tingimento e o banho após cada lavagem para avaliar a viabilidade em separar as correntes antes de encaminhá-las para a estação de tratamento de efluentes. Desta forma é possível avaliar o reúso do efluente antes deste passar pela estação de tratamento convencional.



## REFERÊNCIAS

ABIT (2011). Conjuntura do Setor. Disponível em: [www.textilia.net/materias/ler/textil/conjuntura/abit\\_e\\_apexbrasil\\_assina\\_m\\_novo\\_convênio\\_para\\_aumentar\\_exportacao](http://www.textilia.net/materias/ler/textil/conjuntura/abit_e_apexbrasil_assina_m_novo_convênio_para_aumentar_exportacao). Acesso em: 05 de dezembro de 2013.

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P.; *Physical chemistry of Surfaces*. 6 Ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. *Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu*. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 280, p. 322-333, 2003.

ALLEN, S.J.; MCKAY, G.; PORTER, J.F. *Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems*. *Journal of Colloid and Interface Science*. v.280, p. 322-333, 2004.

AL-SOU'OD, K. *Adsorption isotherm studies of chromium (IV) from aqueous solutions using jordanian pottery materials*. *Procedia APCBEE*. v. 1, p. 116-125, 2012.

AMIN, N. K. *Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith*. *Desalination*, v. 223, p. 152–161, 2008.

AMIN, N. K. *Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, p. 52–62, 2009.

ATTIA, A. A.; RASHWAN, W. E.; KHEDR, S. A. *Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment*. *Dyes Pigment*, v.69, p. 128–136, 2006.

AUTA, M. HAMEED, B. H. *Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye*. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, p. 502– 509, 2011.

BABEL, S.; KURNIAWAN, A.; *Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water: a review. Journal of Hazardous Materials*, v.97, p. 219-243, 2003.

BACCAR, R.; BOUZID, M.; MONTIEL, A. *Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. Journal of Hazardous Materials*, v.162, p. 1522 - 1529, 2009.

BARCELLOS, I.; LUCAS, M.; TOASSI, P.F.P.; ANDREAUS, J. Reutilização de Efluente de Tingimento de Fibras Acrílicas pós-tratamento Fotoeletroquímico. *Química Nova*, v.31, n. 6, p. 1362-1366, 2008.

BALDISSARELLI, V. .Z. Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. Universidade Regional de Blumenau, Dissertação de Mestrado: Blumenau, 2006.

BARROS, A. R. B. Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes. Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado: Florianópolis, 2001.

BHATNAGAR, A., HOGLAND, W. MARQUES, M., SILLANPAA, M., *An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. Chemical Engineering Journal*, v. 219, p. 499–511, 2013.

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. *Cleaner production initiatives and challenges for a sustainable world: São Paulo*, 2011.

BRETSCHNEIDER; B.; KURFURST; J. *Air Pollution control technology*. Elsevier: Amsterdam, 1987.

BROADBENT, A. D., *Basic principles of textiles Coloration. Society of Dyes and Colouristist*: Sherbrooke, 2001.

BRUNAUER, S. *et al.* *On a theory of the Van der Waals adsorption of gases.* *Journal of the American Chemical Society*, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

CALVO, L. F.; OTERO M.; MORÁN, A.; GARCÍA, A. I. *Upgrading sewage sludges for adsorbent preparation by different treatments.* *Bioresource Technology*, v. 80, p. 143-148, 2002.

CAMBUIIM, K. B. Carvão de Endocarpo de Coco da Bahia Ativado Quimicamente com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e fisicamente com vapor d'água: Produção, Caracterização e Aplicações. Universidade Federal da Paraíba, Tese de Doutorado: João Pessoa, 2009.

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

CASTILLA.M.C, *Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón*, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España, 2004.

CASTRO, C.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L.C.A; GONÇALVES, M. Remoção de Compostos Orgânicos em Água Empregando Carvão Ativado Impregnado com Óxido de Ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1561-1565, 2009.

CHAN, L.S.; CHEUNG, W. H.; ALLEN, S. J.; MCKAY, G. *Error analysis of adsorption isotherm models for acid dyes onto bamboo derived activated carbon.* *Chinese Journal of Chemical Engineering*. v. 20, p. 535-542, 2012

CHANDRA, T. C., MIRNA, M. M., SUDARYANTO, Y., ISMADJI, S. *Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics.* *Chemical Engineering Journal*, v. 127, p. 121-129, 2007.

CHAVES, J. A. P. Adsorção de Corantes Têxteis sobre Quitosana: condições, modelagem e otimização. Universidade Federal da Paraíba. Tese de Doutorado, João Pessoa, 2009.

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

CHEN, Y.; MASTALERZ, M.; SCHIMMELMANN, A. *Characterization of chemical groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy. International of coal Geology*, v.104, p. 22-23, 2012.

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R. J. *Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. Journal of Colloid and Interface Science*, v. 302, p. 408-416, 2006.

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

CHU, H. C.; CHEN, K. M., *Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass. Process Biochemistry*, v. 37, p. 1129-1134, 2002.

CLARK, H. L. M. *Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café. Universidade Federal de Minas Gerais, Dissertação de Mestrado: Belo Horizonte*, 2010.

CIOLA, R. *Fundamentos de catálise*. 1. ed. São Paulo: Editora da USP, 1981.

CLAUDINO, A. *Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e Sua Utilização na Remoção de Poluentes. Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado: Florianópolis*, 2003.

CRINI, G. *Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. Dyes and Pigments*. v. 77, p. 415-426, 2008.

DABROWSKI, A. et al. *Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbon – a Critical Review. Chemosphere*, v. 25, p. 1049-1070, 2005.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. de. *Resíduos Sólidos de Curtumes como Adsorventes para a Remoção de Corantes em Meio Aquoso. Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DOGAN, M., *et al.* *Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. Journal of Hazardous Materials*, v. 165, p. 1142–1151, 2009.

FARIA, P. C. C., ÓRFÃO, J. J. M., PEREIRA, M. F. R., *Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. Water Research*, v. 38, p. 2043–2052, 2004.

FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado: Florianópolis, 2005.

FERREIRA, P. C. Estudos sobre a adsorção do corante reativo preto 5 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão. Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado: São Paulo, 2011.

FOO, K. Y., HAMEED, B. H. *Microwave assisted preparation of activated carbon from pomelo skin for the removal of anionic and cationic dyes. Chemical Engineering Journal*, v. 173, p. 385– 390, 2011.

FOUST, A. S. *et al.* Princípio das operações unitárias. Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1982.

FRANCO, L. C. A. C. A Gestão dos Efluentes das Indústrias Têxteis e os Princípios da Responsabilidade Social em Sergipe. Universidade Tiradentes, Dissertação de Mestrado: Aracaju, 2009.

FU, Yuzhu; VIRARAGHAVAN, T. *Removal of Congo red from an Aqueous by Fungus Aspergillus niger. Advances in Environmental Research*, v. 7, p. 239-247, 2002.

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

GIMBERT, F.; MORIN-CRINI, N.; RENAULT, F.; BADOT, P. M; CRINI, G. *Adsorption isotherm models for dye removal by cationized*

*starch-based material in a single component system: Error analysis. Journal of Hazardous Materials*, v. 157, p. 34-46, 2008.

GOMIDE, Reynaldo. Operações Unitárias: separações mecânicas. São Paulo: Gomide, 1980.

GONÇALVES et al. Produção de carvão ativado a partir do bagaço e melaço de cana-de-açúcar. Acta Science Technology: Maringá, 2006.

GONÇALVES, G.C.; VEIT, M.T. Características e aplicações de adsorventes não convencionais. GFM Gráfica e Editora: Toledo, 2009.

GORGULHO, H. F.; MESQUITA, J. P.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. *Characterization of the surface chemistry of the carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. Carbon*, v. 46, p. 1544-1555, 2008.

GURSES, Ahmet et al. *The Investigation of Adsorption Thermodynamics and Mechanism of a Cationic Surfactant, CTAB, Onto Powdered Active Carbon. Fuel Processing Technology*, v. 81, p. 57-66, 2003.

HAMEED, B.H., AHMAD, A.A., AZIZ, N. *Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. Chemical Engineering Journal*, v.133, p. 195-203, 2007.

HO.S.Y; MCKAY, G. *Pseudo-second order model for sorption process. Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.

KALAVATHY, M.H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R., *Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H3PO4-activated rubber wood sawdust. Journal of Colloid and Interface Science*, v. 292, p. 354-362, 2005.

KAOUAH, F.; BOUMAZA, S.; BERRAMA, T.; TRARI, M. *Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H3PO4 for the removal of Basic Red 46. Journal of Cleaner Production*, v. 54, p. 296-306, 2013.

KARACA, S. et al. *Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon. Microporous and Mesoporous Materials*, v.115, p.376-382, 2008.

- KESKINKAN, O.; LUGAL, G. M. Z. *Assessment of the dye removal capability of submersed aquatic plants in a laboratory-scale wetland system using ANOVA. Journal of Chemical Engineering*, v. 24, n. 2, p. 193-202, 2007.
- KHAN, A. A.; SINGH, R.P. *Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in  $H^+$ ,  $Na^+$  and  $Ca^{2+}$  forms. Colloids and Surfaces*, v. 24, p. 33-42, 1987.
- KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SENTHAMARA, C.; NIRANJANAA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SIVANESAN, S. *Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. Desalination*, v. 261, p. 52-60, 2010.
- KUNZ, A. *et al.* *Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- LEÃO, M. M. D. PINTO, N. M. C. *Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas. Segrad: Belo Horizonte*, 2002.
- LI, W. H., *et al.* *Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal*, v.171, p. 320–327, 2011.
- LUCAS, M. *Reuso de Soluções de Corantes Básicos, Pós-Tratamento Foleletoquímico, para Tingimentos de Fibras Acrílicas. Universidade Regional de Blumenau, Dissertação de Mestrado: Blumenau*, 2006.
- MAGDALENA, C. P. *Adsorção de Corante Reativo Remazol Vermelho RB de Solução Aquosa Usando Zeólita de Cinzas de carvão e Avaliação da Toxicidade Aguda com *Daphnia Similis*. Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado: São Paulo*, 2010.
- MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., AGARWAL, N. K. *Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses. Dyes and Pigments*, v.69, p. 210-223, 2006.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P. *Units operations of chemical engineering*. McGraw Hill, 5. ed., 1993.

MEIER, T. R. W.; MATTJIE, A. C.; DAVIS, R. Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção: resultados utilizando lodo seco ativado como adsorvente. Anais do III ENDICT: Toledo, 2011.

MOHAN, Dinesh *et al.* *Removal of Dyes from Wastewater Using Flyash, a Low-Cost Adsorbent*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 41, p. 3688-3695, 2002.

NAGEL-HASSEMER, M. E.; CORAL, L. A.; LAPOLLI, F. R.; AMORIM, M. T. S. de. Processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como Pós-Tratamento para Remoção de Cor e Polimento Final em Efluentes Têxteis. *Química Nova*, v. 35, n. 5, p. 900-904, 2012.

NAMANE, A. *et al.* *Determination of the Adsorption Capacity of Activated Carbon made from Coffee Grounds by Chemical Activation with ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 119, p. 189-194, 2005.

OLGUN, A., ATAR, N. *Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 148-156, 2009.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. *Low-Cost Adsorbents from Agri-Food Wastes*. *Food Science and Technology: New Research*. New York: Nova Publishers, 2008.

NUITHITIKUL, K., SRIKHUN, S., HIRUNPRADITKOON, S. *Kinetics and equilibrium adsorption of Basic Green 4 dye on activated carbon derived from durian peel: Effects of pyrolysis and post-treatment conditions*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 41, p. 591-598, 2010.

ÓRFÃO, J. J. M.; *et al.* *Remoção da cor em efluentes da indústria têxtil por adsorção em carvões activados modificados*. In: *Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales* Ed. CYTED. Espanha. 2001.

ÓRFÃO, J.J.M.; *et al.* Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons—Influence of pH. *Journal of Colloid and Interfaces Science*, v. 296, p. 480 – 489, 2006.

OTERO, M. *et al.* Kinetic and equilibrium modeling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges. *Biochemical Engineering Journal*, v.15, p. 59–68, 2003.

ÖZACAR, M.; SENGIL, I. Ayhan. Adsorption of Reactive Dyes on Calcined Alunite from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, p. 211-224, 2003.

PANIC, V.V.; MADZAREVIC, Z. P.; VOLKOV-HUSOVIC, T.; VELICKOVIC, S. J. Poly(methacrylic acid) based hydrogels as sorbents for removal of cationic dye basic yellow 28: Kinetics, equilibrium study and image analysis. *Chemical Engineering Journal*, v. 217, p. 192-204, 2013.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis: uma primeira abordagem. *Química Têxtil*, n. 52, p. 22-39, 1998.

PEREIRA, M.F.R. *et al.* Adsorption of Dyes on Activated Carbons: Influence of Surface Chemical Groups. *Carbon*, v.41, p. 811-821, 2003.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.M. Preparação de Carvão Ativado em Baixas Temperaturas de Carbonização a Partir de Rejeitos de Café: Utilização de FeCl<sub>3</sub> como agente ativante. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, 2008.

PEZZOLO, D. B. Tecidos: história, tramas, tipos e usos. Editora Senac: São Paulo, 2007.

PORPINO, K. K. P. Biossorção de Ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus*. Universidade Federal da Paraíba, Dissertação de Mestrado: João Pessoa, 2009.

PRZEPIÓRSKI, J. Enhanced adsorption of phenol from water by ammonia-treated activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v.135, p. 453-456, 2006.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K. *Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent: Kinetics and isotherm analysis. Journal of Hazardous Materials*, v. 138, p.116-124, 2006.

RAMALHO.R.S, *Introduction to wastewater treatment process, Faculty of Science and Engineering*, Laval University, Quebec Canada, Academic Press, 1983.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C. de.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. *Química Nova*, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009

RAO, J. R.; Aravindhan, R.; Nair, B. U. *Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga Caulerpa scalpelliformis. Journal of Hazardous Materials*, v. 142, p. 68-76, 2007.

RODRÍGUEZ, A. et al. *Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics. Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p. 1311 – 1320, 2009.

ROSALEN, L. A; MONTEIRO, R. T. R; DELLAMATRICE, P. M; KAMIDA, H. M.; Biodegradação de efluente têxtil e novos corantes técnicos utilizando fungos basidiomicetos. *Química Têxtil*. v. 76. p. 44, 2004.

RUTHVEN, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SHI, Qianqian; et al. *Adsorption of Basic Violet 14 in aqueous solutions using KMnO4-modified activated carbon. Journal of Colloid and Interfaces Science*, v. 343, p. 188–193, 2010.

SCHIMMEL, D. *Adsorção dos Corantes Reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em Carvão Comercial. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Dissertação de Mestrado: Toledo, 2008.*

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

SHREVE, R. M.; BRINK Jr., J. A. Indústria de processos químicos. 4. ed. Guanabara: Rio de Janeiro, 1977.

SOARES, A. G. Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina. UNICAMP, Tese de Doutorado: Campinas, 2001.

SOARES, J. L. Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado: Florianópolis, 1998.

SOUZA, A. A. U. de, MELO, A. R., PESSOA, F. L. P., SOUZA, S. M. de. G. U. de.

*The modified water source diagram method applied to reuse of textile industry continuous washing water. Resources, Conservation and Recycling*, v. 54, p. 1405–1411, 2010.

TAN, I. A. W., AHMAD, A. L., HAMEED, B. H. *Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon. Colloids and Surfaces*, v. 318, p. 88–96, 2008.

TAN, K. A., NORHASHIMAH, M., TENG, T. T., NORLI, I., PANNEERSEKIVAM, P. *Removal of Cationic Dye by Magnetic Nanoparticle (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Impregnated onto activated Maize Cob Powder and Kinetic Study of Dye Waste Adsorption. Procedia*, v.1, p. 83-89, 2012.

TANTHAPANICHAKOON, W., et al. *Adsorption–desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires. Water Research*, v. 39, p. 1347–1353, 2005.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TOSATO Jr, J. C.; HALASZ, M. R. T. Tratamento de Efluentes Têxteis Utilizando Processos Físico-Químicos e Oxidativos Avançados. 3<sup>o</sup> *International Workshop Advances in Cleaner Production*: São Paulo, 2011.

TSAI, W. T., HSU, H. C., SU, T. Y., KENG, Y. L., LIN, C. M., DAI, T. H. *The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 1056–1062, 2008.

TSENG, R.; WU, C. F.; JUANG, S. R. *Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons*. *Carbon*, v. 41, p. 487–495, 2003.

VASQUES, A. R. *Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo*. Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado: Florianópolis: 2008.

VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. G. U. de; VALLE, J. A. B.; SOUZA, A. A. U. de. *Application of ecological adsorbent in the removal of reactive dyes from textile effluents*. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, v. 84, p. 1146 – 1155, 2009.

VENKATESH, T. G.; VISWANATHA, R.; NAYAKA, Y. A.; CHETHANA, B. K. *Kinetics and thermodynamics of reactive and vat dyes adsorption on MgO nanoparticles*. *Chemical Engineering Journal*, v. 198–199, p. 1–10, 2012.

VILLARREAL, I. A. A., MONTOYA, V. H., PETRICIOLET, A. B., GOMEZ, R. T., LÓPEZ, E. M. R. *Role of acid blue 25 dye as active site for the adsorption of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> using activated carbons*. *Dyes and Pigments*, v. 96, p. 459–466, 2013.

WANG, Li; *et al.* *Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*. *Desalination*, v. 254, p. 68–74, 2010.

WANG, L. G., YAN, G. B. *Adsorptive removal of direct yellow 161 dye from aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals*. *Desalination*, v. 274, p. 81–90, 2011.

WANG, S.; ZHU, Z. H. *Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption*. *Dyes and Pigments*, p. 306–314, 2007.

WEBER, W. J., MORRIS, J. C. *Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of Sanitary Engineering*, v. 89, p. 31-60, 1963.

WIBOWO, N. *et al. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 237-242, 2006.

WU, F., TSENG, R. *High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 1256–1267, 2008.

Wu, X. *et al. Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents. Chemical Engineering Journal*, v. 180, p. 91-98, 2012.

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

YOO, J. W.; KIM, S. J.; KIM, T. Y.; CHO, S. Y.; RHO, S. *G. Adsorption and desorption characteristics of maltooligosaccharide for the surface treated activated carbon. Adsorption*, v. 11, p. 719–723, 2005.

ZOGORSKY, J. S; FAUST, S.D; HASS, J. H. Jr, *The Kinetics adsorption of phenols by granular activated carbon. Journal of colloid and Interface Science*, v 55, n 02, p 329-341, 1976.

ZOLLINGER, H. *Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 2. Ed, VCH Publishers: New York, 1991.

ZUIM, D. R. *Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel. Universidade Federal do Paraná, Dissertação de mestrado: Curitiba, 2010.*

<http://www.worlddyevariety.com/basic-dyes/basic-yellow-28.html>. Acesso em 25 de maio de 2013.

Conmetro, disponível em:

<http://www.inmetro.gov.br/legislacao/resc/pdf/RESC000213.pdf>.

Acesso em 05 de dezembro de 2013.