

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIENCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM  
ENGENHARIA QUÍMICA – NIVEL MESTRADO

**REMOÇÃO DOS CORANTES REATIVOS AZUL 5G E REMAZOL VERMELHO  
EMPREGANDO O PROCESSO DE ADSORÇÃO**

RAFAEL LUAN SEHN CANEVESI

**TOLEDO – PR – BRASIL  
Fevereiro de 2015**

RAFAEL LUAN SEHN CANEVESI

**REMOÇÃO DOS CORANTES REATIVOS AZUL 5G E REMAZOL VERMELHO  
EMPREGANDO O PROCESSO DE ADSORÇÃO**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Química, área de concentração em desenvolvimento de processos.

**Orientador:** Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

**Co-Orientadora:** Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

**Co-Orientador:** Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba

**TOLEDO – PR – BRASIL**

**Fevereiro de 2015**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço acima de tudo à Deus criador pela vida, pela alegria e motivação.

À minha noiva Fernanda pelo carinho, compreensão e ajuda em todos os momentos.

À minha família, que sempre acreditou e apoiou.

Ao professor Dr. Edson Antonio da Silva, pela orientação e todo o tempo gasto desde minha iniciação científica no primeiro ano de graduação até o os dias atuais, incentivando e servindo como exemplo para minha formação como pesquisador.

Ao Professor Dr. Carlos Eduardo por todas as ideias, dicas e palavras que servem há muito tempo como motivação.

À Professora Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira, pela co-orientação, auxílio, atenção e, sobretudo pela oportunidade de realizar parte dos experimentos Laboratório de Engenharia Ambiental LEA/FEQ/UNICAMP e no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) na FEQ - Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Aos professores Dr. Eduardo Eyng e Dr. Fernando Palu, pelas sugestões que contribuíram significativamente com este trabalho.

Aos Amigos e colegas de Laboratório, Aldino, Barbara, Deise, Eduardo, Elissandro, Fernanda, Fernando, Gilmar, Jamal, Katia, Lincoln, Rodrigo, Thiago, Pamella e Paraguai pelas incontáveis horas de convívio, amizade, companheirismo e auxílio mútuo na realização dos trabalhos de pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

*“Success is the ability to go  
from one failure to another  
with no loss of enthusiasm.”*

**Winston Churchill**

## INDICE

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>X</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>XIII</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>XV</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XVII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 Motivação da Pesquisa .....	1
1.2 Objetivos .....	2
1.2.1 Objetivo Geral.....	2
1.2.2 Objetivos Específicos .....	3
1.3 Estrutura do Trabalho.....	3
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
2.1 Indústrias Têxteis .....	5
2.1.1 Processo Industrial .....	5
2.2 Corantes Têxteis .....	6
2.2.1 Corante Azul 5G.....	7
2.2.2 Corante Remazol Vermelho .....	8
2.3 Impactos Ambientais do Setor Têxtil .....	9
2.4 Tratamentos Aplicados ao Efluente Têxtil .....	9
2.5 Adsorção .....	11
2.5.1 Adsorventes .....	12
2.5.1.1 Carvão Ativado .....	13
2.5.1.2 Materiais Naturais.....	14
2.5.1.3 Resíduos Industriais .....	14
2.5.1.4 Bioadsorventes.....	15
2.5.2 Fatores que Influenciam no Processo de Adsorção .....	15
2.5.2.1 pH da Fase Líquida .....	15
2.5.2.2 Temperatura .....	15
2.5.2.3 Diâmetro da Partícula de Adsorvente.....	16
2.6 Cinéticas de Adsorção.....	16
2.6.1 Adsorção em batelada.....	16
2.6.2 Curvas de Ruptura de Adsorção .....	17
2.7 Isotermas de Adsorção.....	18

2.8	Caracterização Físico-Química de Adsorventes.....	20
2.9	Estudos de Adsorção Existentes.....	21
2.9.1	Estudos Sobre o Corante Azul 5G.....	21
2.9.2	Estudos Sobre o Corante Remazol Vermelho.....	21
2.9.3	Estudos sistemas binários contendo os corantes Azul 5G e Remazol Vermelho	21
2.10	Considerações Finais Sobre a Revisão bibliográfica.....	22
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>23</b>
3.1	Adsorventes .....	23
3.2	Preparação dos Adsorventes híbridos.....	23
3.3	Soluções de Corantes .....	24
3.4	Seleção do Adsorvente .....	24
3.5	Caracterização do Adsorvente .....	25
3.5.1	Umidade .....	25
3.5.2	Capacidade de Hidratação .....	26
3.5.3	Determinação da Área Superficial Específica.....	26
3.5.4	Distribuição e Tamanhos de Poros.....	27
3.5.5	Morfologia e Composição Química.....	27
3.5.6	Determinação da Massa Específica Real .....	28
3.5.7	Determinação do $pH_{zpc}$ .....	28
3.6	Efeito do pH e da Temperatura .....	28
3.7	Testes de Equilíbrio .....	29
3.8	Testes Cinéticos .....	30
3.8.1	Adsorção em Batelada Agitada .....	30
3.9	Determinação da Concentração em fase líquida.....	30
<b>4</b>	<b>MODELAGEM MATEMÁTICA.....</b>	<b>32</b>
4.1	Modelos Cinéticos Batelada .....	32
4.1.1	Modelo Cinético de Langmuir.....	32
4.1.2	Modelo Cinético de Langmuir na Potência .....	33
4.2	Modelos de Equilíbrio .....	34
4.2.1	Modelo de Equilíbrio de Freundlich .....	35
4.2.2	Modelo de Equilíbrio de Langmuir .....	35
4.2.3	Modelo de Equilíbrio de Langmuir na Potência .....	36
<b>5</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>38</b>

5.1	Seleção do Adsorvente .....	38
5.2	Caracterização do Adsorvente .....	39
5.2.1	Umidade .....	40
5.2.2	Capacidade de Hidratação e Expansão .....	40
5.2.3	Distribuição Granulométrica .....	40
5.2.4	Determinação de Área Superficial .....	42
5.2.5	Avaliação de Distribuição de Tamanhos e tipo de Poros .....	43
5.2.6	Determinação do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) .....	45
5.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	46
5.2.8	Massa específica Real.....	49
5.3	Avaliação do Efeito do pH e da Temperatura no Processo de Adsorção .	50
5.4	Isoterma de Adsorção .....	57
5.4.1	Sistema Moncomponente Azul 5G .....	58
5.4.2	Sistema Moncomponente Remazol Vermelho .....	60
5.4.3	Sistema Binário .....	62
5.5	Cinética de Adsorção .....	64
5.5.1	Sistema Moncomponente Azul 5G .....	64
5.5.2	Sistema Moncomponente Remazol Vermelho .....	67
5.5.3	Sistema Binário .....	70
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>74</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>76</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>77</b>
	<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>90</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.-2-1. Fórmula química do corante Azul 5G.....	8
Figura 2-2. Estrutura química do corante Remazol Vermelho.....	8
Figura 2-3. Representação da dinâmica de transferência de massa na Coluna de Leito Fixo.....	18
Figura 2-4. Classificação das isotermas de equilíbrio. ....	19
Figura 5-1. Concentração no adsorvente no equilíbrio para diferentes adsorventes: (A) Carvão Vegetal; (B) Carvão de Ossos; (C) Argila Organofílica Spectrogel; (D) Argila Esmectita Natural; (E) Escama de Peixe; (F) Combinado de Argila Organofílica e Escama de Peixe; (G) Combinado de Carvão Vegetal e Argila Organofílica.....	38
Figura 5-2. Distribuição do diâmetro de partícula para o carvão <i>in natura</i> empregando MASTERSIZER-S. ....	41
Figura 5-3. Distribuição do diâmetro de partícula para o carvão nas condições de adsorção (temperatura de 30 °C e pH de 1) empregando MASTERSIZER-S.....	42
Figura 5-4. Isoterma de Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> na temperatura de 77 K para: (A) carvão de ossos <i>in natura</i> ; (B) submetido as condições de adsorção...	43
Figura 5-5. Distribuição dos tamanhos de poros para o Carvão <i>in Natura</i> . (a) mesoporos, (b) macroporos .....	44
Figura 5-6. Distribuição dos tamanhos de poros para o submetido às condições de adsorção. (a) mesoporos, (b) macroporos .....	44
Figura 5-7. Carga superficial em função do pH para o carvão <i>in Natura</i> .....	46
Figura 5-8. Micrografias do carvão <i>in Natura</i> , nas ampliações de 200 vezes (a), 1000 vezes (b), 3000 vezes (c) e 10000 vezes (d).....	47
Figura 5-9. Micrografias do carvão nas condições de adsorção, nas ampliações de 200 vezes (a), 1000 vezes (b), 3000 vezes (c) e 10000 vezes (d). ....	48
Figura 5-10. Mapeamento elementar de Cálcio nas partículas de adsorvente, (a) carvão <i>in natura</i> e (b) submetido as condições da adsorção. ....	49
Figura 5-11. Gráfico de Pareto para o processo de adsorção do corante Azul 5G. ....	52
Figura 5-12. Superfície de resposta da capacidade de adsorção do Azul 5G.....	53
Figura 5-13. Gráfico de Pareto para o processo de adsorção do corante Remazol Vermelho.....	55

Figura 5-14. Superfície de resposta da capacidade de adsorção do Remazol Vermelho.....	56
Figura 5-15. Dados de equilíbrio de adsorção experimentais, e modelos matemáticos do corante Azul 5G, na temperatura de 30°C. ....	58
Figura 5-16. Dados de equilíbrio de adsorção experimentais, e modelos matemáticos do corante Remazol Vermelho, na temperatura de 30°C e pH igual a 1. ....	60
Figura 5-17. Dados de equilíbrio de adsorção experimentais, e modelos matemáticos do sistema binário dos corantes Azul 5G (a) e Remazol Vermelho (b), na temperatura de 30°C.....	63
Figura 5-18. Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do corante Azul 5G, concentração inicial de 50 mg L <sup>-1</sup> . ....	66
Figura 5-19. Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do corante Azul 5G, concentração inicial de 150 mg L <sup>-1</sup> . ....	66
Figura 5-20. Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do corante Azul 5G, concentração inicial de 300 mg L <sup>-1</sup> . ....	67
Figura 5-21. Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do corante Remazol Vermelho, concentração inicial de 50 mg L <sup>-1</sup> . ....	68
Figura 5-22. Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do corante Remazol Vermelho, concentração inicial de 150 mg L <sup>-1</sup> .....	69
Figura 5-23. Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do corante Remazol Vermelho, concentração inicial de 300 mg L <sup>-1</sup> .....	70
Figura 5-24Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do sistema binário dos corantes Azul 5G e Remazol Vermelho, nas concentrações iniciais de 50 mg L <sup>-1</sup> para o Azul 5G e 250 mg L <sup>-1</sup> para o Remazol Vermelho.....	71
Figura 5-25. Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do sistema binário dos corantes Azul 5G e Remazol Vermelho, nas concentrações iniciais de 150 mg L <sup>-1</sup> para o Azul 5G e 150 mg L <sup>-1</sup> para o Remazol Vermelho.....	72
Figura 5-26. Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do sistema binário dos corantes Azul 5G e Remazol Vermelho, nas concentrações iniciais de 250 mg L <sup>-1</sup> para o Azul 5G e 50 mg L <sup>-1</sup> para o Remazol Vermelho.....	73
Figura7-1. Espectro de absorção molecular do corante Azul 5G. ....	90
Figura 7-2. Espectro de absorção molecular do corante Remazol Vermelho.....	91

Figura 7-3. Curva de Calibração do Corante Azul 5G no comprimento de Onda de 608 nm. ....	92
Figura 7-4. Curva de Calibração do Corante Remazol Vermelho no comprimento de Onda de 614 nm.....	93
Figura 7-5. Curva de Calibração do Corante A5G no comprimento de Onda de 614 nm. ....	94
Figura 7-6. Curva de Calibração do Corante Remazol Vermelho no comprimento de Onda de 608 nm.....	95
Figura 7-7. Efeito do pH no espectro de absorção molecular do corante Azul 5G. ....	96
Figura 7-8. Efeito do pH no espectro de absorção molecular do corante Remazol Vermelho.....	97
Figura 7-9. Validação da metodologia de análise binária.....	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1. Níveis Investigados no planejamento experimental DCCR. ....	29
Tabela 5-1. Valores de p para o teste de Fisher LSD .....	39
Tabela 5-2. Caracterização morfologia obtida pelo método de fisissorção de N <sub>2</sub> . ....	42
Tabela 5-3. Análise química do carvão de ossos in Natura e submetido às condições de adsorção, obtida por EDS. ....	48
Tabela 5-4. Capacidades de remoção em função do pH e da Temperatura no processo de adsorção do corante Azul 5G. ....	50
Tabela 5-5. Efeitos obtidos da aplicação da metodologia DCCR no processo de adsorção do corante Azul 5G. ....	51
Tabela 5-6. Análise de variância (ANOVA) aplicada a metodologia DCCR do processo de adsorção do corante Azul 5G. ....	53
Tabela 5-7. Capacidades de remoção em função do pH e da Temperatura no processo de adsorção do corante Remazol Vermelho. ....	54
Tabela 5-8. Efeitos obtidos da aplicação da metodologia DCCR no processo de adsorção do corante Remazol Vermelho. ....	54
Tabela 5-9. Análise de variância (ANOVA) aplicada a metodologia DCCR do processo de adsorção do corante Remazol Vermelho. ....	56
Tabela 5-10. - Coeficiente de determinação e parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS na temperatura de 30°C e pH igual a 1, para o sistema Carvão de ossos e corante Azul 5G. ....	59
Tabela 5-11. Comparação entre valores de $q_{max}$ da adsorção do corante Azul 5g com outros materiais adsorventes. ....	59
Tabela 5-12. Coeficiente de determinação e parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS na temperatura de 30°C e pH igual a 1, para o sistema Carvão de ossos e corante Remazol Vermelho. ....	61
Tabela 5-13. Comparação entre valores de $q_{max}$ na adsorção de Remazol Vermelho com outros adsorventes. ....	62
Tabela 5-14. Coeficiente de determinação e parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS na temperatura de 30°C, para o sistema Carvão de ossos e corantes Azul 5G e Remazol Vermelho. ....	62
Tabela 5-15. Parâmetros dos modelos ajustados aos dados cinéticos do corante Azul 5G. ....	65

Tabela 5-16. Parâmetros dos modelos ajustados aos dados cinéticos do corante Remazol Vermelho.....	68
Tabela 5-17. Parâmetros estimados dos modelos cinéticos na adsorção do sistema binário dos corantes Azul 5G e Remazol Vermelho.....	71

# **REMOÇÃO DOS CORANTES REATIVOS AZUL 5G E REMAZOL VERMELHO EMPREGANDO O PROCESSO DE ADSORÇÃO**

**AUTOR: RAFAEL LUAN SEHN CANEVESI**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. EDSON ANTONIO DA SILVA**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química;  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP:  
85.903-000 – Toledo – PR, Brasil.

## **RESUMO**

Com o crescimento industrial alcançado nos últimos anos, ocorreu um aumento significativo na quantidade de rejeitos industriais lançados no meio ambiente, entre eles, efluentes têxteis ricos em compostos orgânicos de alta massa molecular, com características tóxicas, cancerígenas e mutagênicas. Desta forma, se faz necessário o desenvolvimento de processos para o tratamento de efluentes contaminados com corantes. O processo de adsorção vem sendo amplamente empregado no tratamento de efluentes industriais devido ao seu baixo custo e eficiência mesmo em baixas concentrações. Para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes pelo processo de adsorção em escala industrial se faz necessário o emprego de modelos matemático que descrevam com eficiência os dados de equilíbrio de fases. Desta maneira, o objetivo principal deste trabalho foi investigar a adsorção dos corantes reativos Remazol Vermelho e Azul 5G pelo processo de adsorção. Inicialmente foram realizados testes preliminares e avaliados diferentes adsorventes na remoção destes corantes. Posteriormente, foram avaliados os efeitos do pH e da temperatura na adsorção, a caracterização do adsorvente obtenção de dados experimentais da cinética de adsorção e equilíbrio em sistemas monocomponentes e binários, com o intuito de obter as

condições ótimas de operação. O carvão de osso foi o adsorvente que apresentou maior capacidade de remoção de corantes reativos. Foram estudados o efeito do pH na faixa de 1 a 6 e a temperatura na faixa de 15 a 45°C de forma conjunta por meio do método de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), somente o pH da solução inicial teve efeito na capacidade de adsorção dos corantes, que se mostrou favorecida por pHs ácidos. Com o intuito de caracterizar o adsorvente empregado para avaliar o efeito da temperatura e pH, bem como, os testes cinéticos e de equilíbrio, foram determinadas a umidade, capacidade de hidratação, área superficial, distribuição e tamanho dos poros, densidade real e aparente, morfologia e composição química e carga superficial. O modelo de Langmuir e Langmuir potência melhor representaram o comportamento cinético e de equilíbrio do sistema monocomponente, enquanto que somente o modelo de Langmuir apresentou eficiência nos dados binários. Os valores de  $q_{max}$  obtidos para os corantes Azul 5G e Remazol Vermelho monocomponente e binário, na temperatura de 30 °C e agitação de 100 rpm foram de 154.61, 144.71 e 161,81  $mg\ g^{-1}$  respectivamente.

Palavras-chave: corante, adsorção, binário, modelagem matemática.

# **REMOVAL OF REACTIVE DYES BLUE 5G AND REMAZOL RED WITH ADSORPTION PROCESS**

**AUTHOR: RAFAEL LUAN SEHN CANEVESI**

**SUPERVISOR: Prof. Dr. EDSON ANTONIO DA SILVA**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85.903-000 – Toledo – PR, Brazil.

## **ABSTRACT**

With the industrial growth achieved in recent years, there was a significant increase in the amount of industrial wastewater discharged into the environment, including, textile effluents rich in organic compounds of high molecular mass with characteristics toxic, carcinogenic and mutagenic. Therefore, it is necessary to develop methods for the treatment of effluents contaminated with dyes. The adsorption process has been largely employed in the treatment of industrial wastewater due to its low cost and efficiency at low concentrations. The system design of wastewater treatment by adsorption process on an industrial scale is required the use of a robust mathematical model based on phenomenological principles that describe efficiently the phase equilibrium data. This way, the main objective of this study was to investigate the adsorption of reactive dyes Remazol Red and Blue 5G, investigating the affinity of different adsorbents, the effect of pH and temperature, as well as obtaining the adsorption kinetics and equilibrium data in single-component systems and binaries, in order to get the optimum operation conditions. The bone char was the adsorbent with the highest removal capacity of reactive dyes. The effect of pH were studied in faixae 1-6 and the temperature in the range of 15 to 45 ° C jointly by the method of Delineation Central Composite Rotational (DCCR), only the pH of the initial solution had no effect on the dye

adsorption capacity which proved favored by acidic pH. In order to characterize the adsorbent used to evaluate the effect of temperature and pH, as well, testing the kinetic and equilibrium were determined moisture, hydration capacity, surface area, pore size distribution and, density, morphology and chemical composition and surface charge. The models of Langmuir and Langmuir power can to describe with efficiency the kinetic and equilibrium single component data, while only the Langmuir model was efficient in binary data. The  $q_{max}$  values obtained for the dyes Blue 5G and remazol Red and binary in the temperature of 30 °C and agitation of 100 rpm was 154.61, 144.71 and 161.81 mg g<sup>-1</sup> respectively.

Key words: dye, adsorption, binary, mathematical modeling

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação da Pesquisa

O setor têxtil tem se desenvolvido de forma avançada, uma vez que a utilização de corantes sintéticos pela sociedade moderna tem sido intensa (SOLIS et al., 2012). Contudo, o efluente líquido oriundo deste setor se tornou um dos principais potenciais contaminantes de recursos naturais, como rios e lagos, alcançando a marca de 150 milhões de metros cúbicos de efluente produzidos anualmente (IP et al., 2010). Estes efluentes, se descartados sem o tratamento adequado, podem afetar negativamente a vida humana, bem como, a fauna e flora aquática (GUPTA & SUHAS, 2009; MEZOHEGYI & ZEE, 2012).

Os corantes, mesmo em baixas concentrações apresentam características tóxicas, carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas, dessa forma, representando um grave risco à saúde humana (KUMAR et al., 2010). Além disso, os processos convencionais de tratamento apresentam-se ineficientes para efluentes contendo corantes, em virtude de sua grande solubilidade e baixa biodegradabilidade (GHAEDI & MOSALLANEJAD; 2013).

Algumas alternativas para o tratamento de efluentes têxteis consistem na adsorção (BORBA et al. 2012; IQBAL et al., 2011), floculação (FANG et al., 2010), oxidação (DUKKANCI et al., 2010), eletrólise (RUAN et al., 2010), oxidação avançada (MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2007), precipitação química (CAO et al., 2014), entre outros.

No processo de adsorção são empregados materiais como carvão, sílica, entre outros na remoção de poluentes da fase líquida e gasosa. A principal limitação deste método se encontra na remoção seletiva de compostos de águas residuárias (EOM et al., 2005). Contudo, os processos de oxidação tanto convencional quanto avançada, e eletrolise, são empregados no tratamento de pequenos volumes de efluentes, pois apresentam alto custo operacional.

Atualmente, em indústrias de pequeno e médio porte, um dos métodos mais utilizados é a precipitação química. A maior desvantagem deste método é a indesejável produção de uma quantidade significativa de lama química. Além

disso, não são raras às vezes em que este processo não consegue atender aos limites estipulados pela legislação.

O processo de adsorção vem se destacando em virtude das altas capacidades de remoção de corantes de meios aquosos, simplicidade de projeto, implantação e operação (PANIC & VELICKOVIC, 2014; GHAEDI & MOSALLANEJAD, 2013).

Dessa maneira, em virtude da severidade das leis ambientais, com respeito à diminuição e/ou tratamento de águas residuais contaminadas, por exemplo, com corantes, bem como os elevados preços dos adsorventes comerciais, como os carvões ativados provenientes de fontes de carbono minerais, torna propício à necessidade do desenvolvimento de adsorventes de elevada eficiência e baixo custo (ALI et al., 2012).

Assim, a utilização de diversos materiais adsorventes vem sendo estudada, como carvões provenientes de diversas fontes, a saber: Carvão vegetal (CHERIFI et al., 2013), Carvão de ossos bovinos (LEYVA-RAMOS al., 2010), argilas naturais (ERRAIS et al., 2011) e resíduos agroindustriais como a escama de peixe (IQBAL et al., 2011), casca de soja (GONG et al., 2008), bagaço de laranja (FIORENTIN et al., 2010), entre outros, além de combinações entre diferentes materiais (XIN et al., 2012).

Desta forma, este trabalho propõe avaliar a eficiência de alguns adsorventes comerciais como carvões ativados de origem vegetal e animal, argilas e escamas de peixes, que consiste em um resíduo agroindustrial, na remoção dos corantes Remazol Vermelho (RV) e Azul 5G (A5G).

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

Avaliar o processo de adsorção dos corantes reativos Azul 5G e Remazol Vermelho.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

- Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo Remazol Vermelho, utilizando carvões ativados de origem vegetal e animal, argilas e um resíduo da agroindústria (escama de peixe);
- Caracterização física, química e morfológica do adsorvente que apresentar melhor capacidade de adsorção;
- Avaliação do efeito dos fatores pH inicial da solução e temperatura de operação na capacidade de adsorção do adsorvente que apresentar maior potencial de remoção pelo processo de adsorção;
- Obtenção dos dados experimentais da cinética de adsorção dos corantes Remazol Vermelho e Azul 5G em sistemas monocomponente e binário utilizando o adsorvente que apresentar maior potencial de remoção pelo processo de adsorção;
- Obtenção dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção dos corantes Remazol Vermelho e Azul 5G em sistemas monocomponente e binário utilizando o adsorvente que apresentar maior potencial de remoção pelo processo de adsorção;
- Modelagem da cinética de remoção dos corantes em reator batelada e dos dados de equilíbrio de adsorção nos sistemas monocomponentes e binário.

### 1.3 Estrutura do Trabalho

Dentro deste contexto, o presente trabalho é dividido em cinco capítulos.

O capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica, na qual são abordados temas como o setor têxtil, métodos de tratamento de efluentes ricos em corantes, conceitos de adsorção e adsorventes.

O capítulo 3, denominado materiais e métodos, apresenta as etapas que foram utilizadas neste trabalho para o estudo da remoção dos corantes Remazol Vermelho e Azul 5G empregando os diferentes adsorventes estudados, bem

como métodos utilizados para a obtenção de parâmetros que justifiquem os resultados a serem obtidos.

O Capítulo 4 é destinado a descrever os modelos e métodos matemáticos usados para a obtenção de ajustes matemáticos com o intuito de representar os dados experimentais obtidos.

O capítulo 5 apresenta os resultados dos testes realizados para identificar qual adsorvente apresenta maior capacidade de adsorção, bem como a influência do pH e da temperatura no processo em questão.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Indústrias Têxteis**

O setor têxtil é precursor do processo de mecanização da produção, ocorrida durante a revolução industrial. O setor constitui uma fonte de geração de renda e emprego de alta importância para diversos países (LUPATINI, 2004).

No Brasil o setor representa 4% do valor agregado pela indústria, como também 12% dos empregos gerados. As indústrias têxteis correspondem a 1,5% da indústria nacional, totalizando 76.735 empresas, compostas na maioria por micro e pequenas empresas (BRANDÃO, 2012).

O estado do Paraná apresenta em torno de 5,5 mil indústrias têxteis em atividade, fazendo com que o setor represente em torno de 2,6% do PIB gerado pelo setor industrial do estado. O setor têxtil também apresenta grande importância no que diz respeito à geração de empregos, sendo responsável por 95 mil postos de trabalho (SINVESPAR, 2010).

Apesar de o setor têxtil apresentar grande importância na economia brasileira em termos de produção e geração de empregos, caracteriza-se por empregar grandes volumes de água, corantes e produtos químicos em seus processos (LAMBRECHT et al., 2007).

Segundo Manu & Chaundhari (2002) a indústria têxtil produz em média 40 a 65 litros de efluente líquido por quilo de produto, sendo as etapas de tingimento, desengomagem e lavagem as maiores geradoras de efluentes líquidos.

#### **2.1.1 Processo Industrial**

Segundo Bastian (2009), o processo Industrial aplicado no setor têxtil pode ser dividido em cinco etapas: fiação, beneficiamento, tecelagem, enobrecimento e confecções.

A no processo de fiação consiste na obtenção de fios a partir das fibras têxteis. Nesta etapa não existe a geração de efluentes líquidos, somente a emissão de material particulado na atmosfera e resíduos sólidos (BASTIAN, 2009; SUZAKI, 2013).

No beneficiamento os fios são preparados para a sua utilização, sendo realizados diversos processos, entre eles o tingimento, a engomagem entre outros. A tecelagem consiste na elaboração do tecido plano empregando os fios produzidos nos estagios anteriores. Ambas as etapas se caracterizam por gerar efluentes líquidos e resíduos sólidos (BASTIAN, 2009; SUZAKI, 2013).

O enobrecimento consiste na preparação, tingimento, estamparia e acabamento dos tecidos. Esta fase da produção é responsável pela geração de elevadas quantidades de efluentes com significativa carga orgânica, sólidos dissolvidos e forte presença de cor (VERMA et al., 2012) associada, geralmente, a presença de corantes.

O último passo na produção consiste na confecção, os tecidos são costurados e acrescidos de acessórios com o intuito de agregar valor ao produto. Como na fiação a confecção gera em sua maioria, resíduos sólidos e particulados dispersos na atmosfera (BASTIAN, 2009).

## **2.2 Corantes Têxteis**

Corantes são compostos orgânicos formados por grandes cadeias de carbono, destacando-se a existência em suas moléculas de grupos cromóforos, responsáveis pela cor do corante, e grupos auxocromos, responsáveis pela intensidade da cor (CHRISTIE, 2001).

Os corantes têxteis podem ser classificados de duas diferentes maneiras, de acordo com sua estrutura química ou sua aplicação industrial. Na classificação com base na estrutura química comum, os corantes mais importantes são os que possuem o grupamento azo, carbonílicos, ftalocianinas, enxofre, entre outros grupamentos (CHRISTIE, 2001).

Segundo Hunger (2003) os corantes podem ser classificados quanto a sua aplicação industrial nos seguintes tipos:

**Corantes Reativos:** São conhecidos por formar ligação covalente com as fibras, geralmente de algodão, embora também sejam utilizados em lã e nylon. Apresentam grande resistência a lavagem, necessitando de métodos de tingimento relativamente simples.

Corantes dispersos: São substâncias não iônicas insolúveis em água, sendo empregadas para o tingimento de fibras hidrofóbicas como poliéster, nylon, celulosas a partir de uma dispersão aquosa.

Corantes diretos: Consistem em íons solúveis em água, o tingimento é feito a partir de soluções aquosas contendo eletrólitos. Apresentam elevada afinidade com fibras celulósicas, algodão, papel, couro.

Corantes VAT: Consistem em compostos insolúveis em água, geralmente aplicados para o tingimento de fibras celulósicas. Para sua utilização faz-se necessário a redução a partir de um banho alcalino, geralmente com hidrogeno sulfito de sódio. Após fixação nas fibras o corante é reoxidado para a forma insolúvel.

Corantes Sulfurosos: Consistem em um grupo relativamente pequeno de corantes, são aplicados em sua maioria a fibras de algodão empregando um processo de redução com sulfureto de sódio. Apresentam viabilidade em virtude de seu baixo custo e grande resistência à lavagem, contudo apresentam grandes desvantagens no ponto de vista ambiental.

Corantes Básicos: São corantes solúveis em água, formando cátions, sendo aplicados em papel, nylons, poliésteres, seda, lã e algodão. Apresentam menor resistência à lavagem e degradação com a luz. Contudo, sua coloração mostra mais brilho que os outros corantes. Também encontram aplicação na medicina como antissépticos.

Corantes ácidos: São compostos aniônicos solúveis em água, aplicados para o tingimento de nylon, seda, lã, acrílicos modificados, papel, couro, alimentos e cosméticos.

Corantes solventes: São compostos que apresentam solubilidade em solventes apolares, devido à ausência de grupamentos polares. São aplicados em sua maioria em gasolina, óleos, ceras entre outros.

### 2.2.1 Corante Azul 5G

O corante Azul 5G consiste em um dos corantes mais importantes para o setor têxtil (FIORENTIN et al., 2010). O Corante possui peso molecular de 840,1 g

$\text{mol}^{-1}$ . Sua estrutura química é apresentada na Figura 2.-2-1 (FIORENTIN et al., 2010).



Figura 2.-2-1. Fórmula química do corante Azul 5G.

Fonte: Fiorentin et al., (2010)

### 2.2.2 Corante Remazol Vermelho

O corante Remazol Vermelho (C. I. 239) também consiste em um dos corantes mais utilizado no setor têxtil. O corante em questão possui alta solubilidade, tendo peso molecular de  $1085,84 \text{ g mol}^{-1}$  fornecido pela DyStar. O corante possui 5 grupos ionizáveis e 21 grupos polares como pode ser visualizado na Figura 2-2. O diâmetro molecular do corante é estimado em  $1,2 \text{ nm}$  (ASOUHIDOU et al., 2009).

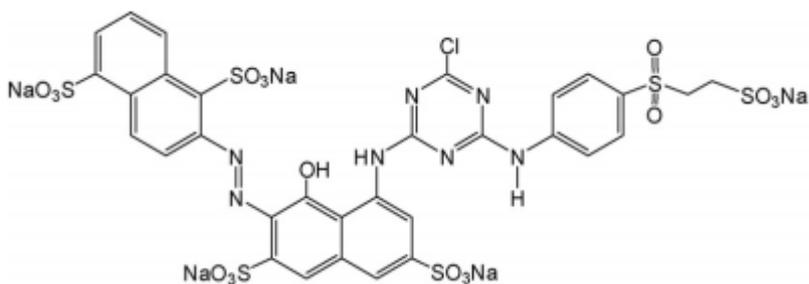


Figura 2-2. Estrutura química do corante Remazol Vermelho.

Fonte: Asouhidou et al., 2009

### **2.3 Impactos Ambientais do Setor Têxtil**

A indústria têxtil se caracteriza por um grande consumo de água e agentes químicos em suas etapas de processamento (ROBINSON et *al.*, 2001). Desta forma, do ponto de vista ambiental, o setor têxtil, em particular a etapa de tingimento, representa um potencial gerador de efluentes líquidos capazes de contaminar corpos hídricos, caso estes não passem por um sistema de tratamento adequado (ARSLAN-ALATON et *al.*, 2008).

Os efluentes têxteis são normalmente compostos por uma mistura de composição complexa contendo particulados, surfactantes, ácidos, bases, sais, corantes orgânicos, polímeros entre outros (FOO e HAMEED, 2010). Desta forma, são caracterizados por uma grande demanda química de oxigênio, baixa biodegradabilidade e ricos em sais e corantes (MOUNIR, et *al.*, 2007). Assim, estes efluentes são considerados tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (GONG et *al.*, 2005).

Estima-se que em torno de 10 a 15% dos corantes empregados no processo de tingimento são perdidos (MOUSSAVI & MAHMOUDI, 2009).

Efluentes com elevada coloração interferem na penetração da luz no meio aquático, inibindo os processos fotossintéticos, inibindo o crescimento da biota do ecossistema aquático, da simbiose entre organismos, bem como, impedindo a propagação das algas e plantas aquáticas (FOO & HAMEED, 2010).

### **2.4 Tratamentos Aplicados ao Efluente Têxtil**

Em virtude das crescentes restrições ambientais em relação às quantidades de carga orgânica presente nos efluentes industriais, faz-se necessário o desenvolvimento de técnicas para a remoção dos corantes presentes nas águas residuais do setor têxtil (CRINI, 2006).

Entre os métodos reportados na literatura para a remoção de corantes de meios aquosos, pose-se citar, Adsorção (WANG & LI, 2013), eletrocoagulação (PHALAKORNKULE et *al.*, 2010), ozonização (MOUSSAVI & MAHMOUDI, 2009), precipitação (ZHU et *al.*, 2007), filtração por membranas (KHOUNI et *al.*, 2011), oxidação avançada (MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2007),

floculação/coagulação (VERMA et al., 2012; SZYGULA et al., 2009) entre outros métodos.

Dessa forma, as tecnologias existentes para o tratamento de águas residuárias contaminadas com corantes podem ser classificadas em processos: biológicos, químicos e físicos (ROBINSON et al., 2001).

Dos métodos de natureza biológica, podemos citar a degradação por fungos, pela ação microbiana, bem como a bioadsorção e bioacumulação (FU & VIRARAGHAVAN, 2001). Como vantagens da aplicação dessas tecnologias pode-se citar o baixo custo de aplicação quando comparado com processos de natureza física e química (MCMULLAN et al., 2001). Contudo, os processos biológicos apresentam a necessidade de grandes áreas para implantação do processo, bem como apresentam grande sensibilidade a variações climáticas, ambientais e da toxicidade do meio (BHATTACHARYYA & SARMA, 2003).

Já para os processos de natureza química podemos destacar a floculação, flotação, precipitação, eletrofloculação, coagulação, oxidação convencional, ozonização e oxidação avançada. Contudo, estas tecnologias apresentam custos de implantação e operação relativamente elevados, e em alguns casos, geram quantidades expressivas de lodo (CRINI, 2006; ROBINSON et al., 2001).

Os diversos processos de separação por membranas, bem como a adsorção se encaixam nos processos físicos de tratamento. Grande quantidade de estudos presentes na literatura descreve o processo de adsorção como sendo o mais popularmente empregado para o tratamento de efluentes com elevadas solubilidade e estabilidade química, produzindo um efluente final de alta qualidade. A adsorção apresenta viabilidade maior em termos de custos, flexibilidade e facilidade de utilização e de projeto, e é insensível a toxicidade do meio (CRINI, 2006).

Todavia, o processo de adsorção apresenta algumas desvantagens, como em alguns casos a demora em alcançar o equilíbrio (MEDELLIN-CASTILLO et al., 2013), ineficaz a alguns tipos de adsorvato, alto custo, e à impossibilidade ou dificuldades no processo de regeneração com provável perda de adsorvente (CHUN & YIZHONG, 1999).

## 2.5 Adsorção

O processo de adsorção consiste em um método efetivo, amplamente aplicado para a remoção de contaminantes em solução (DABROWSKI, 2001). Consiste em uma operação unitária que envolve a transferência de massa entre as fases líquida e sólida, onde é explorada a afinidade de certos tipos de sólidos em acumular substâncias em sua superfície (FOUST et al, 1980).

A molécula química de poluente (soluto) se desloca do seio da fase fluída ate a interface com o sólido (adsorvente) por um processo de transferência de massa onde a força motriz consiste na diferença de potencial químico. Posteriormente, uma nova transferência de massa ocorre, dessa vez o soluto difunde-se da interface para os macro, meso e microporos, onde adsorvem nos sítios ativos do material (McCABE et al., 2001).

A adsorção nos sítios ativos pode se realizar de duas maneiras distintas em relação à interação entre adsorvato e adsorvente que podem ser químicas ou físicas. A adsorção física ou fisissorção ocorre quando as forças de interação entre as moléculas da fase fluída são menores que as forças de atração entre elas e a fase solida. A principal vantagem desse tipo de adsorção reside na reutilização dos adsorventes, uma vez que as moléculas de adsorvato podem ser removidas com a alteração da força atrativa da fase móvel (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção química, ocorre a formação de ligações químicas entre o adsorvente e adsorvato. Diferentemente da adsorção física que pode ocorrer em multicamadas, a quimissorção somente acontece em monocamadas (RUTHVEN, 1984).

Para o desenvolvimento e utilização de processos adsortivos é necessário levar em conta o tipo de adsorção predominante, dependendo da necessidade ou não da regeneração do adsorvente em virtude do custo elevado dos mesmos (DABROWSKI, 2001).

### 2.5.1 Adsorventes

A escolha do adsorvente que apresente o melhor resultado é de fundamental importância para aplicação do processo de adsorção. A maioria dos materiais no estado sólido apresenta capacidade adsorvativa, mas somente alguns apresentam características que viabilizam sua utilização como adsorventes (HEUMANN, 1997).

Os adsorventes podem ser substâncias naturais encontradas na natureza, resíduos de processos diversos, ou mesmo sintetizados para esse fim, sendo que todos os tipos devem apresentar poros acessíveis e seletividade entre adsorvente adsorvato (SANTOS, 2013).

Contudo, atualmente existe a necessidade da busca de adsorventes de maior eficiência e baixo custo, sendo uma alternativa a utilização de resíduos industriais e agrícolas (RAFATULLAH et al., 2010). Inúmeros materiais estão sendo empregados como adsorvente, entre eles se destacam os carvões ativados de diversas fontes, materiais naturais como argilas e terras raras, resíduos industriais como bagaço de cana e escamas de peixe e bioadsorventes (CRINI, 2006).

Entre as características mais procuradas nos sólidos adsorventes consistem na capacidade de adsorção, elevada área superficial, seletividade, cinética favorável, baixa solubilidade, resistência mecânica, baixo custo, bem como estabilidade térmica e química (ROCHA, 2006).

A maioria dos adsorventes possui uma estrutura porosa complexa, apresentando poros de diferentes tamanhos e formas, dessa forma de acordo com a IUPAC (1976) os poros podem ser classificados em três grupos:

1. Microporos: são definidos como os poros que não excedam diâmetro de 2 nm (20 Å);
2. Mesoporos: poros que possuem diâmetro entre 2 e 50 nm (20 Å e 500 Å);
3. Macroporos: poros de diâmetro maior que 50 nm (500 Å).

### 2.5.1.1 Carvão Ativado

Consiste no adsorvente mais comumente aplicado para o tratamento de efluentes industriais (NASSER & EL-GEUNDI, 1991). Pode-se utilizá-lo para quase todos os tipos de efluentes industriais, incluindo toda a variedade de classificação de corantes existentes (RAGHAVACHARYA, 1997).

A capacidade adsortiva dos carvões ativados comerciais depende da origem dos carbonos presentes nele, bem como das características do adsorvato (ROBINSON, 2001). A sua eficiência na remoção de corantes ocorre em virtude principalmente de suas características estruturais, como a existência de inúmeros poros, que lhes garantem uma grande área superficial, bem como sua textura superficial (CRINI, 2006).

Entretanto, a utilização dos carvões ativados comerciais apresenta uma série de desvantagens, como seu elevado custo e baixa seletividade (BABEL & KURNIAWAN, 2003). Outro fato negativo de sua utilização consiste em que na maioria das vezes sua regeneração apresenta custos elevados e é realizada por processos complexos (STREAT *et al.*, 1995).

Os carvões ativados (C.A.) disponíveis no mercado são oriundos da queima de madeira, casca de coco ou mesmo carvão mineral, contudo quase todo material que possua grandes quantidades de carbono em sua composição pode ser utilizado como precursor na obtenção de adsorventes (ROZADA *et al.*, 2003).

Uma alternativa é na utilização de resíduos agrícolas e de madeiras, os quais proporcionam uma matéria prima barata e renovável consistindo muitas vezes em um resíduo que necessita de cuidados especiais para seu correto descarte. Desta forma, sua utilização como precursor para obtenção de um carvão ativado agregaria valor e apresentaria uma alternativa para seu descarte, além da obtenção de um substituto de baixo custo para os carvões ativados comercializados (CRINI, 2006).

Na literatura existe uma grande variedade de carvões preparados a partir de bagaço de cana (VALIX *et al.*, 2004; JUANG *et al.*, 2001), cerne de coco (NAMASIVAYAM & KAVITHA, 2002), cerne de banana (KADIRVELU *et al.*, 2003),

sementes (BANAT et al., 2003), casca de algodão (KADIRVELU et al., 2003), casca de arroz (MOHAMED, 2004), ossos bovinos (IP et al., 2010), entre outros.

#### 2.5.1.2 *Materiais Naturais*

A utilização de materiais naturais como argila, terra diatomácea, entre outras terras raras, consiste em uma alternativa de adsorvente que vem sendo utilizada pela humanidade há muitos anos. Devido a seu baixo custo, abundância, altas capacidades de adsorção, esses materiais são fortes candidatos a adsorventes (CRINI, 2006).

Os materiais argilosos possuem uma estrutura em camadas e em virtude dessas estruturas são classificadas como esmectita, mica, caulinita, serpentina, vermiculita e sepiolita (SHICHI & TAKAGI, 2000). A capacidade de adsorção dos compostos em questão vem do fato de sua carga superficial ser negativa, bem como de sua elevada área superficial e elevada porosidade (ALKAN et al., 2004). Outra vantagem do uso de argilas como adsorvente, consiste no fato de seu preço de comercialização ser em torno de vinte vezes menor que carvões ativado comerciais (BABEL & KURNIAWAN, 2003).

Contudo, a capacidade de adsorção de corantes básicos é muito maior que para corantes ácidos, em virtude das cargas das moléculas de corante e da superfície de adsorvente. Também vale ressaltar, que o processo adsorvivo usando argilas é na sua grande maioria dominado por troca iônica o que torna o processo bastante sensível a variações do pH (AL-GHOUTI et al., 2003).

#### 2.5.1.3 *Resíduos Industriais*

Resíduos sólidos de origem agrícola ou industrial podem ser empregados nos processos adsorvivos como adsorventes devido as suas estruturas físicas, bem como por sua abundância e baixos custos (GARG et al., 2004).

Vários tipos de resíduos agroindustriais foram testados como adsorventes, como serragem (OZACAR & SENGIL, 2005), xaxim (HO et al., 2005), cerne (CHEN et al., 2001), sabugo de milho (ROBINSON et al., 2002), casca de laranja

(FIORENTIN et al., 2010), escamas de peixe (KONGSRI et al., 2013), entre outros.

#### 2.5.1.4 *Bioadsorventes*

Os bioadsorventes consistem uma alternativa para os adsorventes comerciais em virtude de sua abundância natural, por apresentarem elevada capacidade de adsorção, baixo custo, possibilidade de utilização de ciclos regenerativos, entre outros (BORBA, 2006).

#### 2.5.2 Fatores que Influenciam no Processo de Adsorção

Para Yagub et al. (2014), fatores como o pH da solução, temperatura e concentração inicial de corante, podem afetar a capacidade de adsorver corantes, e desta forma devem ser levados em conta e otimizados para a aplicação do processo em escala industrial. Já Aksu (2005) acrescenta aos fatores citados acima ainda, o efeito do diâmetro da partícula.

##### 2.5.2.1 *pH da Fase Líquida*

O pH da solução é um dos fatores que mais afetam o processo de adsorção de corantes (YAGUB et al., 2014). A influência do pH é devido a alterações no mesmo provocarem alteração no grau de ionização da molécula de adsorbato, na superfície do adsorvente, bem como a extensão da dissociação de grupos funcionais sobre os sítios ativos do adsorvente (NANDI et al., 2009).

##### 2.5.2.2 *Temperatura*

O resíduo proveniente dos processos de tingimento e lavagem, bem como das outras etapas dos processos têxteis encontram-se em temperaturas na faixa de 30 a 50°C, o que torna necessário avaliar o efeito da temperatura no processo de tratamento do efluente (FU & VIRARAGHAVAN, 2001).

A temperatura representa um fator de relativa importância no processo de adsorção (ARGUN et al., 2008). Para os casos em que ocorre um aumento na

capacidade de adsorção com a elevação da temperatura consiste em um forte indício de que a interação em questão se trata de um processo endotérmico, e que o aumento da temperatura provoca uma maior mobilidade nas moléculas de corante, e assim maior quantidade de choques com os sítios ativos (SALLEH et al., 2011).

Já o decréscimo da capacidade adsorvativa com o aumento da temperatura além de ser um indicativo de que se trata de um processo exotérmico, como também que o acréscimo de temperatura provoca o enfraquecimento das interações entre adsorvato e adsorvente (SALLEH et al., 2011).

### 2.5.2.3 *Diâmetro da Partícula de Adsorvente*

Uma vez que a adsorção está diretamente relacionada à área superficial do adsorvente, a qual está relacionada com o diâmetro de partícula, dessa forma a capacidade de adsorção adquire dependência da granulometria do adsorvente (AKSU, 2005).

## 2.6 **Cinéticas de Adsorção**

Segundo Yagub et al. (2014), os estudos cinéticos de adsorção são de fundamental importância para a escolha da melhor forma de aplicação do processo em escala industrial. A partir do estudo cinético é possível obter a taxa de transferência de massa da solução para o adsorvente, bem como, obter o tempo de residência necessário para ocorrer à adsorção desejada.

Para representar os dados cinéticos diversos modelos matemáticos podem ser empregados, dentre os quais os mais estudados na literatura consistem nos modelos cinéticos propostos por Lagergren (1898) de pseudos-primeira e pseudos-segunda ordem (MAHMOODI et al., 2011) bem como os modelos fenomenológicos de Langmuir e Langmuir potência.

### 2.6.1 Adsorção em batelada

A primeira forma de cinética consiste na aplicação na forma alimentada em reatores agitados. Essa forma de utilização do processo de adsorção apresenta

menos utilização em escala industrial, sendo empregada quando o volume a ser tratado é significativamente menor, pois demanda de uma maior área de planta.

No processo batelada o Adsorvente e o soluto são colocados em contato em tanques sob agitação, ocorrendo a migração das moléculas de soluto do seio da fase líquida para superfície da fase sólida. Uma das limitações do uso dessa metodologia de aplicação do processo de adsorção consiste no fato de que a concentração final sempre será a concentração de equilíbrio do sistema, diferente do que acontece quando empregado colunas de adsorção.

### 2.6.2 Curvas de Ruptura de Adsorção

A utilização da adsorção em processos industriais é recente e foi desenvolvida aplicando-a na forma de leito fixo e fluidizados, colocando os adsorventes em contato com uma corrente fluída (BORBA, 2006).

Para a sua utilização, além da escolha de um adsorvente que viabilize o processo, devem ser conhecidas algumas informações sobre o mesmo, como a sua capacidade adsortiva e as respectivas taxas de transferência de massa. Para a obtenção do comportamento do sistema em coluna de leito fixo, se monitora a concentração de entrada e saída passando por uma coluna empacotada, onde a razão entre a concentração de saída pela de entrada em função do tempo é denominada curva de ruptura (BORBA, 2006).

Devido ao fluxo contínuo do fluído ocorre a saturação do leito em uma determinada posição, e pode-se estabelecer que a zona de transferência de massa (ZTM) ou a distribuição de concentração terá comportamento semelhante ao representado pela Figura 2-3.

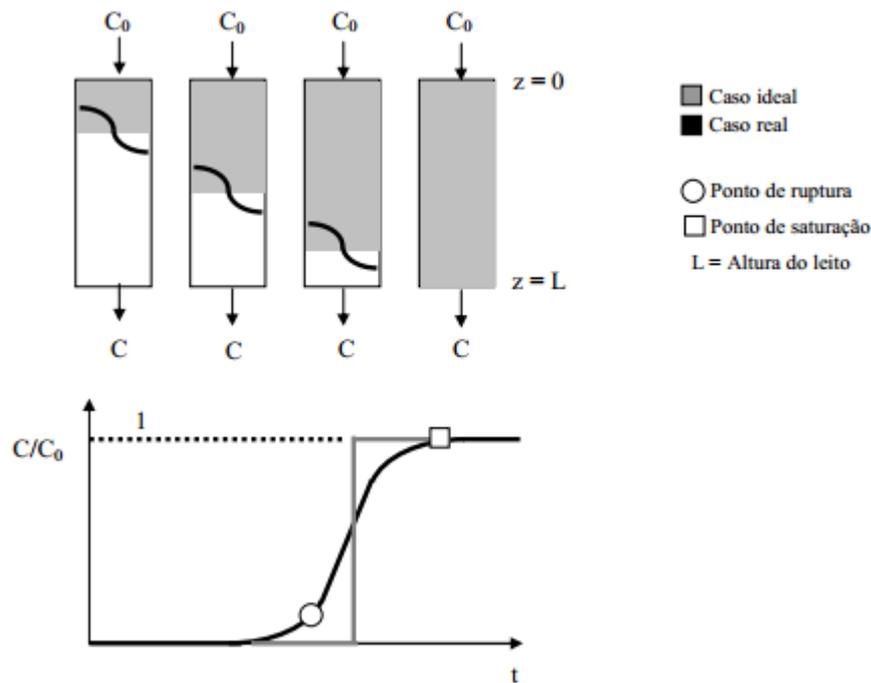


Figura 2-3. Representação da dinâmica de transferência de massa na Coluna de Leito Fixo.

Fonte: Borba (2006).

As curvas de rupturas apresentam um comportamento em forma de S, como pode ser visualizado na Figura 2-3, é na ZTM que ocorre a transferência de massa mais acentuada, sendo ela deslocada para o final do leito com o decorrer do tempo, conforme vai ocorrendo a saturação do adsorvente (BORBA, 2006).

## 2.7 Isotermas de Adsorção

Uma das etapas mais difíceis do projeto de sistemas de adsorção consiste em determinar especificamente quais os mecanismos que estão acontecendo no processo, bem como as formas de interação adsorvente com adsorvato. Essas informações podem ser obtidas a partir de dados de equilíbrio obtidos a partir do auxílio de isotermas de adsorção (GIMBERT et al., 2008).

As transferências de massa entre as fases fluída e sólida ocorrem até o momento em que a soma de ambos os fluxos se torne nula. Neste ponto tem-se o equilíbrio dinâmico de adsorção (RUTHVEN, 1984).

Os comportamentos de equilíbrio mais comumente obtidos em isotermas de adsorção são mostrados na Figura 2-4, que exibe a concentração na fase sólida *versus* a concentração de solução em equilíbrio para diferentes isotermas.

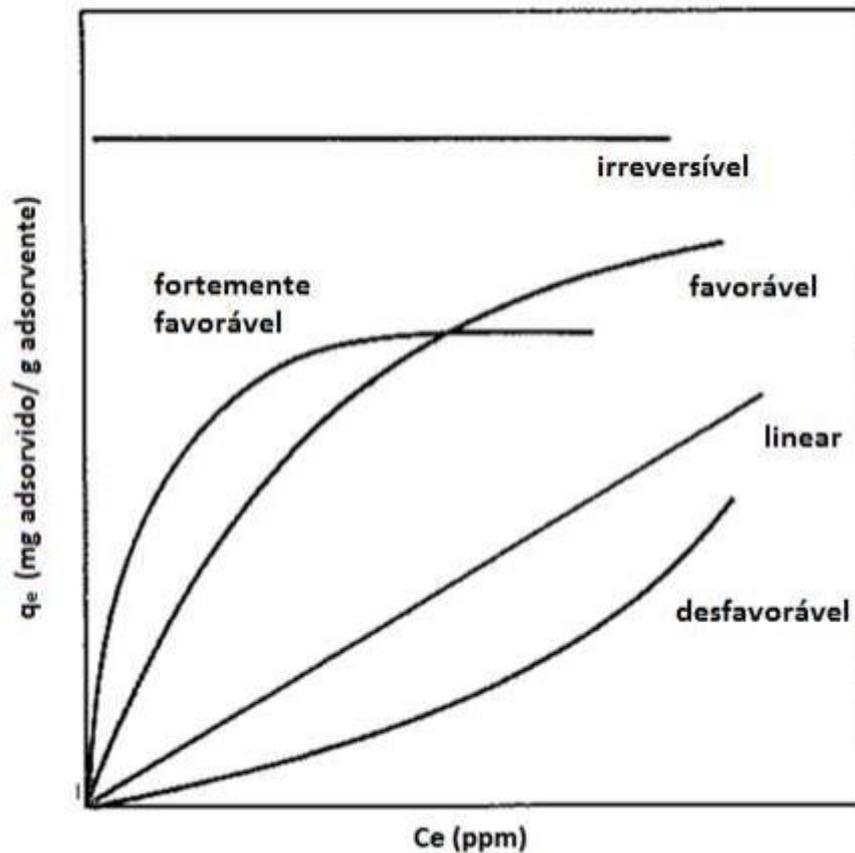


Figura 2-4. Classificação das isotermas de equilíbrio.

Fonte: McCABE et *al.* (2001)

As isotermas lineares somente apresentam uma dependência entre a concentração nas duas fases, mas não indicam a capacidade máxima de adsorção. As isotermas com concavidade para baixo são classificadas como favoráveis em virtude de apresentar boa capacidade de adsorção mesmo em baixas concentrações. Já as isotermas com concavidade para cima ou também conhecidas como convexas, são ditas desfavoráveis em virtude das baixas capacidades de adsorção obtidas quando empregado baixas concentrações iniciais (McCABE et *al.*, 2001).

Na literatura existem diversos modelos matemáticos que apresentam significativa eficiência em representar dados de equilíbrio de adsorção

(SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010). Entretanto, os modelos de Langmuir e Freundlich estão entre os mais utilizados para descrever os dados de isoterma de adsorção (YAGUB *et al.*, 2014).

## **2.8 Caracterização Físico-Química de Adsorventes**

Para o conhecimento e correto entendimento do comportamento de um adsorvente faz-se necessário conhecer algumas propriedades físicas, químicas e morfológicas. Entre tais características pode-se citar a capacidade de hidratação, área superficial, distribuição granulométrica, informações referentes aos poros, morfologia, composição química, densidade, lixiviação, grupos funcionais superficiais, carga superficial (SOUZA, 2013).

A capacidade de hidratação representa uma importante informação quando o adsorvente em questão consiste em um material hidrofílico, e dessa forma, apresenta a capacidade de sofrer expansão quando em contato com soluções aquosas (BOTELHO, 2006).

Além do tamanho de partícula, que apresenta uma razão inversamente proporcional à área superficial, outra importante variável que apresenta influência é a porosidade do material (WEBB & ORR, 1997). Contudo, essas propriedades normalmente características intrínsecas do material, não se alteram quando o mesmo é empregado como adsorvente, com exceção dos casos de materiais hidrofílicos (CERATO & LUTENEGGER, 2002).

São características como porosidade e diâmetro de poros que na maioria dos casos viabilizam a utilização de um determinado material como adsorvente. Uma maior porosidade como visto anteriormente representa elevada área superficial, uma vez que tamanhos elevados de poros garantem maior acesso do adsorvato aos sítios ativos (SOUZA, 2013).

## 2.9 Estudos de Adsorção Existentes

### 2.9.1 Estudos Sobre o Corante Azul 5G

Na literatura existem estudos de diferentes métodos de remoção do corante Azul 5G na sua forma monocomponente, como oxidação avançada (KOPRIVANAC et al., 2004), adsorção empregando como adsorvente Carvão Vegetal (MARTINS et al., 2012), sepiolite (ALKAN et al., 2008), Dowex Optipore SD-2 (MARIN et al., 2014) e carvão de babaçu (MATTA et al., 2008), como também o processo de Biossorção, empregando como bioadsorvente Bagaço de Laranja (FIORENTIN et al., 2010) e maracujá (MENEZES, 2007), *Egeriadensa* (MODENES et al., 2011), Casca de soja (HONORIO, 2013) e *Salviniasp* (FAGUNDES-KLEN, et al., 2012).

### 2.9.2 Estudos Sobre o Corante Remazol Vermelho

Para a remoção do corante Remazol Vermelho existe diversos estudos empregando diversos processos, como oxidação Avançada (MERIÇ et al., 2004), adsorção utilizando diferentes adsorventes, como sílicas modificadas (ASOUHIDOU et al., 2009), Nano partículas de oxido de magnésio (MOUSSAVI e MAHMOUDI, 2009), Sepiolite ativada termicamente e por tratamento ácido (UGURLU, 2009) e Biossorção empregando entre outros alga *Chlorella vulgaris* (AKSU & TEZER, 2005).

### 2.9.3 Estudos sistemas binários contendo os corantes Azul 5G e Remazol Vermelho

Já para sistemas que contenham mais de uma espécie de corante existem estudos que aplicaram como método de redução de cor a degradação eletroquímica (AQUINO et al., 2014; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2012), processos anaeróbicos e aeróbicos (AMARAL et al., 2014), oxidação (SOLANO et al., 2013), além da utilização do processo de adsorção empregando como adsorvente carvão ativado a base de bambu (AHMAD & HAMEED, 2009), Zeolitas (ENGIN et al., 2008) e Argila Natural (ABIDI et al., 2015).

Já para o sistema contendo os corantes Azul 5G e Remazol vermelho não foram encontrados estudos na literatura, apresentando dessa forma uma lacuna a ser preenchida nos estudos referentes a adsorção de corantes, uma vez que efluentes reais normalmente são compostos por diferentes corantes simultaneamente (AQUINO *et al.*, 2014).

## **2.10 Considerações Finais Sobre a Revisão bibliográfica**

A grande problemática relacionada ao tratamento de efluentes contendo corantes gerados pelas indústrias têxteis se deve à contaminação dos meios sistemas aquáticos, que interferem negativamente no ecossistema aquático, podendo ser mutagênicos ou carcinogênicos.

Dentre os processos estudados, a adsorção se destaca pelo alto potencial de remoção, em altas e baixas concentrações, e pela facilidade de aplicação. O material empregado como adsorventes devem conter características desejáveis como capacidade de adsorção, regenerabilidade, estabilidade mecânica, elevada área superficial e porosidade, seletividade, entre outros.

Poucos trabalhos relacionados à adsorção de corantes na forma binária são disseminados na literatura, de forma que existe uma grande lacuna no que se refere ao estudo da remoção de corantes na forma binária.

Os corantes reativos Azul 5G e Remazol Vermelho são amplamente utilizados nas indústrias têxteis, as quais geram uma grande quantidade de efluentes contaminado com esse corante.

A busca por adsorventes alternativos tem sido alvo de pesquisadores na busca de tratamentos que possam ser tanto primários quanto auxiliares, uma vez que esses materiais apresentam boa capacidade de adsorção e disponibilidade.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Adsorventes**

Os adsorventes utilizados neste trabalho foram: Argila organofilizada comercial Spectrogel adquirida da empresa Spectrochem®, argila esmectita natural proveniente de Boa Vista – Paraíba, Carvão Vegetal comercial fornecido pela empresa Alphacarbo, carvão de ossos fornecido pela empresa Bonechar e escamas de peixe da espécie *Oreochomis niloticus* (Tilápia do Nilo), cedidas pela Cooperativa COPISCES. Também foram testados adsorventes híbridos, resultantes da combinação dos adsorventes acima citados.

Nos testes para identificar o adsorvente que apresenta-se maior capacidade de adsorção, utilizou-se os mesmos na forma. Já nos testes para avaliação dos efeitos pH inicial da solução e temperatura e para a obtenção da curva cinética cinética e as isotermas de equilíbrio empregou-se adsorventes com diâmetro médio em torno de 0,5 mm.

#### **3.2 Preparação dos Adsorventes híbridos**

A partir da combinação da Argila organofilizada comercial Spectrogel, Carvão Vegetal comercial e escamas de peixe foram sintetizados novos adsorventes, empregando a metodologia de peletização.

Os peletes foram preparados a partir da granulação molhada empregando um agente aglutinante orgânico, o álcool polivinílico (PVA) e a utilização de proporções de argila que atua como um aglutinante inorgânico.

Inicialmente, água destilada é aquecida a 85°C e então sob agitação solubiliza-se uma massa de PVA para a razão de 0,5% com a massa de água, sob agitação constante adiciona-se 5% da massa de água do material adsorvente que deseja peletizar na proporção de argila desejada.

O sistema é mantido sob aquecimento e agitação por um período de 12 horas, ou até que cerca de 75% da água tenha evaporado, após esse período inicia-se a etapa de resfriamento até atingir a temperatura ambiente. O sistema

resfriado é levado à estufa na temperatura de 90°C para remoção da água remanescente.

Após esta etapa obtém-se um material compacto e rígido, o qual é submetido a um processo de moagem tendo como resultado um pó fino.

Após a moagem, os peletes são produzidos em um molde de aço inox cilíndrico de diâmetro de 1,5cm, submetidos a uma força por unidade de área de aproximadamente 30 MPa. As pastilhas foram aquecidas em mufla, a temperatura de 200°C por 3 horas. O aquecimento foi realizado de forma lenta, em torno de 5°C por minuto e estabilização de uma hora a cada 100°C.

Após aquecimento os *pellets* passam por uma nova moagem e padronização da granulometria para sua utilização nos testes de adsorção.

### **3.3 Soluções de Corantes**

As soluções de corante empregadas foram preparadas a partir da dissolução dos corantes em pó Remazol Vermelho (RV) e Azul 5G (A5G) da marca Dystar em água destilada. Todas as concentrações empregadas foram expressas na forma de mg L<sup>-1</sup>. O pH das soluções foi ajustado com a adição de ácido clorídrico (P.A.) e hidróxido de sódio (P.A.).

### **3.4 Seleção do Adsorvente**

Os adsorventes testados (argila organofilizada, argila esmectita natural, carvão vegetal, carvão de ossos e escamas de peixe), juntamente com adsorventes híbridos foram submetidos a testes de adsorção em mesmas condições com o intuito de avaliar os seus desempenhos no processo de adsorção.

Os testes foram realizados sob agitação de 100 rpm em uma mesa agitador marca Tecnal, na temperatura de 30°C e pH inicial igual a 2. Para que o efeito da granulometria não apresente influencia nos ensaios de adsorção, empregou-se os adsorventes na forma de pó. Em erlenmeyers de 125 mL adicionou-se 75 mL de solução de corante na concentração de 150 mg L<sup>-1</sup> e 0,1g de adsorvente, empregando tempo de contato de 48 horas. Os Adsorventes foram

separados da fase líquida empregando por centrifugação durante 10 min numa centrífuga (PARSEC CT- 0306). Os testes foram realizados em quintuplicatas.

A concentração na fase sólida dos corantes foram calculadas a partir do balanço de massa representado pela seguinte equação.

$$q = \frac{V(C_o - C_f)}{m} \quad (1)$$

Em que:  $q$  consiste na concentração de corante na fase sólida,  $C_o$  e  $C_f$  representam as concentrações de corante na fase fluída, inicial e final respectivamente,  $m$  a massa de adsorvente usada e  $V$  o volume de solução. As concentrações iniciais e remanescentes foram determinadas empregando espectrofotometria UV/Vis, conforme metodologia apresentada no apêndice 1.

Para a escolha do adsorvente de melhor desempenho na remoção dos corantes foi empregado a metodologia estatística de teste Fischer LSD.

### 3.5 Caracterização do Adsorvente

A metodologia de caracterização do adsorvente foi aplicada somente ao material que apresentou maior capacidade de adsorção nos testes preliminares. O adsorvente foi caracterizado quanto as suas propriedades físicas, químicas e morfológicas, como umidade, capacidade de hidratação, área superficial, as características dos poros, densidade, bem como a composição química do material e de sua superfície.

O adsorvente é caracterizado em duas formas, em sua forma *in natura*, e após submetido ao contato com água deionizada nas mesmas condições de pH e temperatura que foram realizados os testes de adsorção.

#### 3.5.1 Umidade

A elevação da temperatura da amostra até 105°C, mantendo nessa temperatura até o momento em que a massa da amostra estabilize, consiste no processo mais aplicado para determinação da umidade da mesma (LUTZ, 2008).

Em torno de 3 gramas de adsorvente foi depositada em um Becker de vidro de 50 mL e levado a estufa à 105 °C, permanecendo na mesma até a massa da

amostra estar estabilizada. Para o cálculo da umidade utilizou-se a seguinte equação:

$$Umidade(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (2)$$

Em que  $m_i$  e  $m_f$  são as massas inicial e final da amostra respectivamente. A umidade foi determinada para todos os adsorventes avaliados.

### 3.5.2 Capacidade de Hidratação

Para a avaliação da capacidade de hidratação do adsorvente que apresentou maior capacidade adsorptiva, empregou-se a adaptação proposta por Costa (2012) do método proposto por Foster (1953), na qual uma massa conhecida de adsorvente em torno de 0,5g é inserida em uma proveta de 10 mL, sendo em seguida o volume da proveta completado com água destilada. A mistura foi mantida em repouso e o volume ocupado pela fase sólida monitorado em diferentes tempos.

### 3.5.3 Determinação da Área Superficial Especifica

A determinação do tamanho dos poros e da área superficial empregou-se as isotermas de sorção de gás nitrogênio na temperatura de 77,3 K. As análises foram realizadas no equipamento BET Gemini III 2375 *Surface Area Analyser* da marca Micromeritics do LEPA/FEQ/UNICAMP. O tempo de equilíbrio utilizado foi de 60 segundos.

As características dos poros foram determinadas com base no cálculo BJH (Barrett-Joyner-Halenda), o qual permite avaliar a distribuição de tamanho de poros do material, pelo cálculo dos volumes de microporos ( $V_{MIC}$ ) e de mesoporos ( $V_{MES}$ ), como descrito nas Equações 3 e 4 (GOMEZ et al, 2006).

$$V_{MIC} = V_{Ads} \left( \frac{P}{P_0} = 0,1 \right) \quad (3)$$

$$V_{MES} = V_{Ads} \left( \frac{P}{P_0} = 0,99 \right) - V_{Ads} \left( \frac{P}{P_0} = 0,1 \right) \quad (4)$$

Em que:  $V_{Ads}$  o volume adsorvido verificado pelas isotermas para as diferentes razões de  $P/P_0$ .

#### 3.5.4 Distribuição e Tamanhos de Poros

Para a avaliação de poros na faixa de 0,003 a 360  $\mu\text{m}$  pode empregar o método da porosimetria de mercúrio. Este método considera que o mercúrio para entrar nos poros do adsorvente requer a utilização de uma pressão na proporção inversa ao diâmetro do poro (SOUZA, 2013).

No equilíbrio, a força na qual o mercúrio resiste a entrada em um poro é igual a uma pressão externa que age sobre a área de contato, desta forma os diâmetros dos poros podem ser determinadas pela seguinte equação:

$$D = \frac{-4\gamma\cos(\theta)_i}{P} \quad (5)$$

Em que:  $D$  consiste no diâmetro dos poros em nm,  $\gamma$  é a tensão superficial do mercúrio líquido em dyna  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\theta$  o ângulo de contato e  $P$  a pressão externa em psia.

#### 3.5.5 Morfologia e Composição Química

A morfologia do adsorvente foi avaliada por imagens microscópicas de alta resolução ampliadas. As amostras receberam recobrimento epóxi e as micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Este equipamento foi acoplado a um sistema de Energia Dispersiva de raios X (EDX) que permitiu a avaliação qualitativa e pontual do material, ou seja, dessa forma é possível obter a composição química numa pequena e definida região da amostra, e assim obter como resultado a média das composições em vários pontos diferentes dessa superfície. As micrografias foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura com Detector de Energia Dispersiva de raios X, Modelo MEV: Leo 440i, Modelo EDS: 6070, Marca MEV/EDS: LEO Electron Microscopy/Oxford, com aumentos de 1000 e 5000 vezes de resolução.

### 3.5.6 Determinação da Massa Específica Real

A picnometria a gás Hélio foi a técnica utilizada para a determinação da densidade real dos adsorventes. O método de análise baseia-se no deslocamento de gás por meio da variação da pressão desse gás no interior de uma câmara de volume conhecido. O gás Hélio é utilizado por ser inerte e devido ao tamanho de seus átomos que permite que o gás penetre nos menores poros do material. O equipamento utilizado nesta análise foi o Accupyc 1330, da marca Micromeritics.

### 3.5.7 Determinação do $\text{pH}_{\text{zpc}}$

A técnica de titulação potenciométrica é a técnica mais empregada atualmente, consiste em acompanhar diferentes valores de pH e determinar o ponto final de um processo de titulação. Quando empregado esse método o ponto de equivalência será revelado devido a uma abrupta variação do pH.

O ponto de carga zero foi determinado de acordo com o método descrito por Zhang et al. (2008) e Chvedov et al. (2001). Utilizou-se uma massa de 0,5 g de adsorvente em 100 mL de solução de Acetato de Amônio na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo realizada em seguida duas titulações, uma titulação empregando Acido acético na concentração de  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  e uma segunda titulação empregando hidróxido de amônio a  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo a carga superficial calculada pela seguinte equação:

$$\sigma = \frac{F(C_a - C_b + [\text{OH}] - [\text{H}])}{m} \quad (6)$$

Em que:  $\sigma$  consiste na carga superficial em Coulombs  $\text{m}^{-2}$ ,  $m$  é a massa da amostra em suspensão em gramas,  $C_a$  e  $C_b$  são as concentrações de ácidos e bases adicionados em  $\text{mol dm}^{-3}$  e  $F$  consiste na constante de Faraday em Coulomb  $\text{mol}^{-1}$ .

## 3.6 Efeito do pH e da Temperatura

Para avaliar a influência dos fatores temperatura e pH inicial da solução na quantidade de corante adsorvido, empregando o adsorvente que apresentou melhor desempenho nos testes preliminares realizou-se um planejamento

experimental do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR) com 5 replicatas no ponto central. Os níveis avaliados são apresentados na Tabela 3-1.

Tabela 3-1. Níveis Investigados no planejamento experimental DCCR.

Níveis	Temperatura	pH
(-1,41)	15	1
(-1,0)	20	2
(0,0)	30	3,5
(1,0)	40	5
(1,41)	45	6

Os testes foram realizados numa mesa agitadora orbital com controle de temperatura marca Tecnal sobre agitação constante de 100 rpm, empregando um tempo de contato de 48 horas, volume de solução no reator de 75 mL e 0,1 gramas de adsorvente. Os Adsorventes foram separados da fase líquida empregando por centrifugação durante 10 min numa centrífuga (PARSEC CT-0306). A concentração remanescente dos corantes foi determinada por espectrofotometria UV/visível.

### 3.7 Testes de Equilíbrio

Os dados experimentais e equilíbrio da adsorção monocomponente e binário dos corantes foram determinados em sistema batelada em condições fixas de temperatura e pH a partir da análise dos resultados obtidos na secção 3.6. As isotermas de equilíbrio foram obtidas variando a concentração inicial na faixa de 10 a 500 mg L<sup>-1</sup>. Em cada ensaio, 75 mL de solução foram colocados em contato com 0,1 gramas de adsorvente, em erlenmeyers de 125 mL, sob agitação de 100 rpm numa mesa agitadora orbital da marca Tecnal. O tempo de contato utilizado nos testes foi obtido a partir dos testes cinéticos de adsorção. Os experimentos foram realizados em duplicata. Os Adsorventes foram separados da fase líquida empregando por centrifugação durante 10 min numa centrífuga (PARSEC CT-0306). A concentração remanescente dos corantes foi determinada por espectrofotometria UV/visível.

### 3.8 Testes Cinéticos

#### 3.8.1 Adsorção em Batelada Agitada

Os dados experimentais de cinética de adsorção de ambos os corantes foram obtidas na temperatura e pH fixos, determinados a partir da análise dos resultados obtidos nos testes de influência desta variáveis na capacidade de adsorção. Foram realizados testes cinéticos para diferentes concentrações iniciais, 50, 150 e 300 mg L<sup>-1</sup> para os sistemas monocomponente e na concentração total de 300 mg L<sup>-1</sup> com frações mássicas de 17, 50 e 83%.

Um volume de 2,5 litros de solução foi colocado em contato com 3,3 g de adsorvente, sendo o sistema submetido à agitação mecânica de 100 rpm e controle de temperatura em uma mesa agitadora orbital da marca Tecnal. Alíquotas de 5 mL da solução foram retiradas empregando uma pipeta automática em intervalos de tempo predeterminados para determinação da concentração remanescente. A concentração remanescente dos corantes foi determinada por espectrofotometria UV/visível.

A concentração de adsorvato na fase sólida ( $q(t)$ ) é obtida a partir da equação de balanço por componente para o corante na fase móvel e adsorvente, representado matematicamente pela equação (7).

$$q(t) = \frac{C(t)V + C_0V}{m} \quad (7)$$

Em que:  $C_0$  é concentração inicial de corante na fase aquosa,  $V$  volume de solução no reator,  $q(t)$  é a concentração do corante no adsorvente em função do tempo,  $C(t)$  é a concentração do corante na solução em função do tempo e  $m$  é a massa seca de adsorvente.

#### 3.9 Determinação da Concentração em fase líquida

Para determinar o comprimento de onda para cada corante, foi feito uma varredura na faixa de comprimento de onda de 200 a 900 nm, empregando o espectrômetro UV/Vis lambda 35 da marca Perker-Elmer. Também foi realizado um estudo para identificar à existência de influência do pH no comprimento de

máxima absorvância, o qual juntamente com as curvas de calibração utilizadas é apresentado no Apêndice I.

Após determinado o comprimento de onda de máxima absorvância para cada corante, foram elaboradas curvas padrões para cada corante em seu comprimento onde específico.

Para a obtenção da curva de calibração foram preparadas soluções na faixa de 5 a 100 mg L<sup>-1</sup> a partir de uma solução mãe de concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> e água destilada. Para a obtenção da concentração do corante nos sistemas mono-componente, admite-se que exista um comportamento linear entre a concentração e a absorvância, representado pela seguinte equação:

$$A = b \cdot C_{cor} + a \quad (8)$$

Em que:  $A$  consiste na absorvância obtida na respectiva concentração de corante ( $C_{cor}$ ). Os parâmetros  $a$  e  $b$  da Eq.(8) são estimados a partir da curva de calibração e do emprego do método dos mínimos quadrados.

Já para sistemas binários, parte-se do pressuposto de que a absorvância em um determinado comprimento de onda represente a soma das absorvâncias de ambas as espécies (MAHMOODI et al., 2010), dessa forma representada pela seguinte equação:

$$A = b_A \cdot C_A + b_B \cdot C_B + a_M \quad (9)$$

Em que:  $A$  representa a absorvância do sistema binário,  $C_A$  e  $C_B$  consiste nas concentrações dos corantes A e B respectivamente e  $b_A$  e  $b_B$  os coeficientes angulares obtidos nas curvas de calibração para cada componente no mesmo comprimento de onda, e  $a_M$  a soma dos coeficientes lineares obtidos nas curvas de calibração mono-componente.

Para a obtenção da concentração dos dois corantes que compõe o sistema binário, faz-se necessário analisar a absorvância em dois comprimentos de ondas distintos e dessa forma utiliza-se quatro curvas de calibração binária, ou seja, uma curva de calibração para cada corante em cada comprimento de onda. Dessa forma, obtém-se os valores das concentrações de cada corante na fase fluida resolvendo o sistema de equações lineares formados pela aplicação da Equação (9) em dois comprimentos de onda distintos.

## 4 MODELAGEM MATEMÁTICA

### 4.1 Modelos Cinéticos Batelada

Para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes contendo resíduos orgânicos é de grande importância conhecer qual mecanismo ou fase controla a velocidade do processo. Com o intuito de identificar os mecanismos que mais influenciam na taxa de adsorção, ajusta-se aos dados experimentais modelos matemáticos baseados em diferentes etapas controladoras (AKSU, 2005). Entre os modelos mais aplicados na literatura encontram-se os modelos de fenomenológicos de Langmuir e Langmuir na Potência, que são aplicáveis para sistemas monocomponente e binário.

#### 4.1.1 Modelo Cinético de Langmuir

O modelo de Langmuir considera como etapa de adsorção como limitante do processo. O modelo de Langmuir se baseia no mecanismo de adsorção, representado pela seguinte equação estequiométrica:



Em que:  $S_v$  representa os sítios ativos vazios do material adsorvente,  $C_i$  a molécula do corante  $i$  e  $S-C_i$  consiste no complexo do adsorbato ligado com os sítios do adsorvente. Com base na estequiometria apresentada na equação (10), propõem-se a equação (11) para representar matematicamente a taxa de adsorção:

$$\frac{dq_i(t)}{dt} = k_{a,i}[S_v]C_i - k_{d,i}q_i \quad (11)$$

Em que:  $q_i$  é a concentração da espécie  $i$  no adsorvente,  $k_{a,i}$  e  $k_{d,i}$  são as constantes cinéticas de adsorção e dessorção respectivamente ara o componente  $i$ ,  $[S_v]$  a concentração de sítios vazios,  $C_i$  a concentração em solução da espécie  $i$ . Como o numero de sítios ativos  $q_{max}$  é constante, então obtém-se a seguinte equação:

$$q_{MAX} = [S_v] + \sum_{i=1}^2 q_i \quad (12)$$

Em que:  $q_{MAX}$  representa a quantidade total de sítios disponível no adsorvente,  $[S_v]$  a concentração de sítios vazios e  $q_i$  é a concentração da espécie  $i$  no adsorvente.

Isolando o termo  $S_v$  na equação (12) e substituindo na equação (11) obtém-se o modelo matemático de cinética de Langmuir, que pode ser aplicado tanto para sistemas monocomponente e binário.

$$\frac{dq_i(t)}{dt} = k_{a,i} \left( q_{MAX} - \sum_{i=1}^2 q_i \right) C_i - k_{d,i} q_i \quad (13)$$

Os parâmetros do modelo  $k_{a,i}$  e  $k_{d,i}$  podem ser relacionado com a constante do modelo de equilíbrio  $b_i$ , pela seguinte equação:

$$b_i = \frac{k_{a,i}}{k_{d,i}} \quad (14)$$

Dessa maneira, os parâmetros  $q_{max}$  e  $b_i$  serão obtidos a partir do ajuste das isotermas de equilíbrio, sendo ajustados aos dados experimentais de cinética somente o parâmetro  $k_{d,i}$ , empregando como função objetiva a seguinte equação:

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^{N_{DAD}} (Y_i^{EXP} - Y_i^{MOD})^2 \quad (15)$$

Em que:  $N_{DAD}$  é o numero de dados experimentais e  $Y$  a variável experimental que se esta ajustando o modelo.

#### 4.1.2 Modelo Cinético de Langmuir na Potência

O modelo de Langmuir na Potência considera como etapa de adsorção como limitante do processo. O modelo de Langmuir na Potencia se baseia no mecanismo de adsorção, representado pela equação (10). Com base na reação química, o modelo propõem a seguinte relação matemática para descrever a taxa de adsorção.

$$\frac{dq_i(t)}{dt} = k_a[S_v]C_i^n - k_dq_i \quad (16)$$

Em que  $q_i$  é a concentração da espécie  $i$  no adsorvente,  $k_a$  e  $k_d$  são as constantes cinéticas de adsorção e dessorção respectivamente,  $n$  consiste no parâmetro ajustável do modelo referente a ordem de reação,  $[S_v]$  a concentração de sítios vazios,  $C_i$  a concentração em solução da espécie  $i$ . O numero de sítios ativos  $q_{max}$  é constante e representado pela equação (12).

O modelo matemático de Langmuir na Potência pode ser empregado em sistemas monocomponentes e multicomponente. Isolando o termo  $S_v$  na equação (12) e substituindo na equação (16) obtém-se o modelo matemático de cinética de Langmuir, que pode ser aplicado tanto para sistemas monocomponente e binário.

$$\frac{dq_i(t)}{dt} = k_a \left( q_{MAX} - \sum_{i=1}^2 q_i \right) C_i^n - k_dq_i \quad (17)$$

Os parâmetros do modelo  $k_{a,i}$  e  $k_{d,i}$  podem ser relacionado com a constante do modelo de equilíbrio  $b$ , pela seguinte equação:

$$b_i = \frac{k_{a,i}}{k_{d,i}} \quad (18)$$

Dessa maneira, os parâmetros  $n$ ,  $q_{max}$  e  $b_i$  serão obtidos a partir do ajuste das isotermas de equilíbrio, sendo ajustados aos dados experimentais de cinética somente o parâmetro  $k_{d,i}$ , empregando como função objetiva a expressão matemática representada pela equação (15). Em que:  $N_{DAD}$  é o numero de dados experimentais e  $Y$  a variável experimental que se esta ajustando o modelo.

## 4.2 Modelos de Equilíbrio

Muitos modelos são empregados na literatura para descrever dados de equilíbrio monocomponentes, como Langmuir, Freundlich, Toth, Sips. Para sistemas multicomponentes os modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich, Langmuir na Potência, Langmuir com inibição e Jain Snoeyink são os mais empregados.

#### 4.2.1 Modelo de Equilíbrio de Freundlich

O modelo de isoterma de equilíbrio proposto por Freundlich (1906) admite uma cobertura superficial infinita, e que a adsorção pode ocorrer em multicamadas.

O Modelo de equilíbrio de Freundlich monocomponente apresenta duas constantes,  $K_F$  e  $n$ , que estão relacionadas respectivamente à capacidade e a intensidade de adsorção. A equação (14) representa de forma matemática este modelo.

$$q_{EQ} = K_F C_{EQ}^n \quad (19)$$

Em que:  $C_{EQ}$  e  $q_{EQ}$  representam as concentrações de equilíbrio na fase fluída e adsorvente respectivamente.

O modelo de Freundlich para sistemas binários é representado matematicamente pelas seguintes equações:

$$q_{EQ,1} = \frac{K_1 (C_{EQ,1})^{n_1 + K_{1,1}}}{(C_{EQ,1})^{K_{1,1}} + K_{1,2} (C_{EQ,2})^{K_{1,2}}} \quad (20)$$

$$q_{EQ,2} = \frac{K_2 (C_{EQ,2})^{n_2 + K_{2,2}}}{K_{2,1} (C_{EQ,1})^{K_{2,1}} + (C_{EQ,2})^{K_{2,2}}} \quad (21)$$

Em que os parâmetros  $K_i$  e  $n_i$  consistem nas constantes obtidas dos dados de equilíbrio específicos de cada componente, enquanto que os parâmetros  $K_{i,j}$  que serão ajustados aos dados experimentais de equilíbrio empregando a função objetiva representada pela equação (15).

#### 4.2.2 Modelo de Equilíbrio de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir (1918) baseia-se considera que a adsorção ocorre em sítios na superfície do adsorvente, obedecendo à estequiometria apresentada na Equação (10), além disso, considera que não existe interação entre as moléculas adsorvidas.

O modelo de isoterma de Langmuir é representado pela seguinte equação:

$$q_{EQ} = \frac{b \cdot C_{EQ} q_{MAX}}{1 + b \cdot C_{EQ}} \quad (22)$$

Em que:  $q_{MAX}$  e  $b$  são constantes do modelo, estes parâmetros estão relacionadas a quantidade máxima de sítios ativos e a energia de adsorção, respectivamente.

As hipóteses na elaboração do modelo binário são idênticas as assumidas na elaboração do modelo monocomponente. A isoterma binária de Langmuir é representada pela seguinte equação:

$$q_{EQ,i} = \frac{q_{MAX} b_i C_{EQ,i}}{1 + b_1 C_{EQ,1} + b_2 C_{EQ,2}} \quad (23)$$

Em que:  $q_{EQ,i}$  e  $C_{EQ,i}$  representam a concentração de equilíbrio do composto  $i$  no adsorvente e na fase fluída respectivamente,  $q_{MAX}$ ,  $b_1$  e  $b_2$  são constantes da isoterma binária de Langmuir que serão ajustados aos dados experimentais de equilíbrio empregando a função objetiva representada pela equação (15).

#### 4.2.3 Modelo de Equilíbrio de Langmuir na Potência

Já o modelo de Langmuir na Potência baseia-se na suposição da adsorção em sítios superficiais, obedecendo a estequiometria apresentada na equação (10), não existindo interação entre as moléculas adsorvidas, contudo existindo uma ordem de reação.

O modelo de isoterma de Langmuir na Potência é representado pela seguinte equação:

$$q_{EQ} = \frac{b \cdot C_{EQ}^n q_{MAX}}{1 + b \cdot C_{EQ}^n} \quad (24)$$

Em que  $q_{MAX}$  e  $b$  são constantes do modelo, estando relacionadas a quantidade máxima de sítios ativos e a energia de adsorção respectivamente.

As hipóteses na elaboração do modelo binário são idênticas as assumidas na elaboração do modelo monocomponente. Desta forma o equilíbrio para os dois componentes é descrito pela equação abaixo:

$$q_{EQ,i} = \frac{q_{MAX} b_i C_{EQ,i}^{n_i}}{1 + b_1 C_{EQ,1}^{n_1} + b_2 C_{EQ,2}^{n_2}} \quad (25)$$

Onde  $q_{MAX}$ ,  $b_1$  e  $b_2$  são constantes da isoterma binaria de Langmuir,  $n_1$  e  $n_2$  consistem nos parâmetros do modelo referente a ordem de reação que serão ajustados aos dados experimentais de equilíbrio empregando a função objetiva representada pela equação (15).

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Seleção do Adsorvente

Foram realizados experimentos em sistema batelada, com agitação de 100 rpm, e pH da solução em 2, utilizando o corante RV, com o intuito de avaliar qual adsorvente entre os testados foi mais eficiente na de remoção do corante. Na Figura 5-1 são apresentados os resultados da concentração corante RV no adsorvente após atingido o equilíbrio de adsorção.

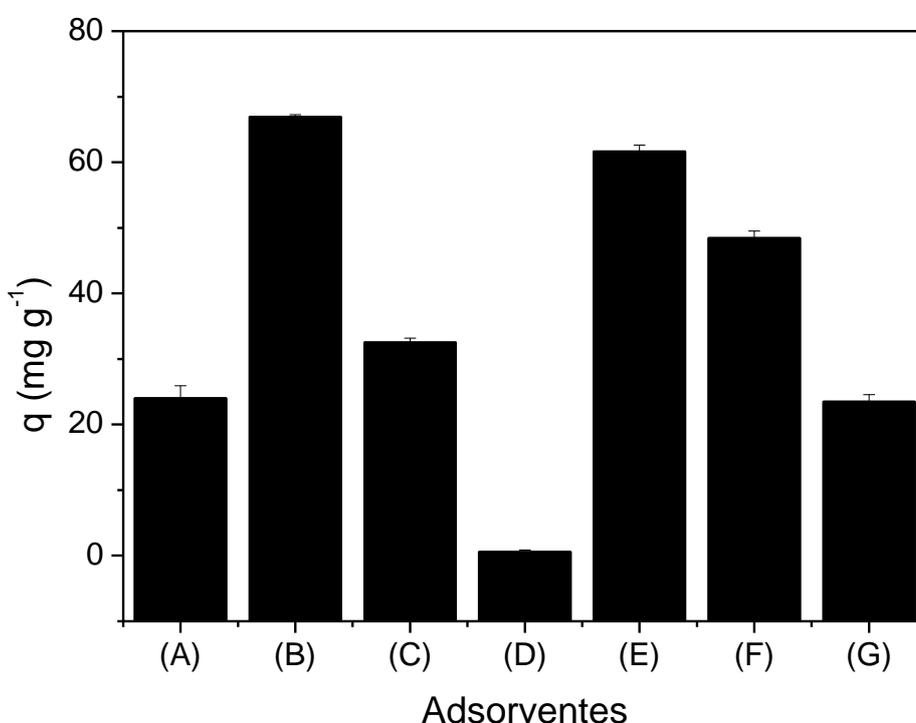


Figura 5-1. Concentração no adsorvente no equilíbrio para diferentes adsorventes: (A) Carvão Vegetal; (B) Carvão de Ossos; (C) Argila Organofílica Spectrogel; (D) Argila Esmectita Natural; (E) Escama de Peixe; (F) Combinado de Argila Organofílica e Escama de Peixe; (G) Combinado de Carvão Vegetal e Argila Organofílica.

O teste estatístico de Fisher LSD de comparação de média, foi utilizado para identificar o adsorvente que apresentou maior capacidade de remoção. A partir dos valores de  $p$  apresentado na Tabela 5-1, verifica-se que para o nível de significância de 5% o carvão de ossos foi o adsorvente que apresentou maior capacidade de adsorção, seguido da escama de peixe.

Tabela 5-1. Valores de p para o teste de Fisher LSD

Teste	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)
(A)		<b>0.0E+00</b>	6.6E-01	6.3E-01	<b>0.0E+00</b>	<b>3.6E-09</b>	8.1E-01
(B)	<b>0.0E+00</b>		<b>0.0E+00</b>	<b>0.0E+00</b>	<b>0.0E+00</b>	<b>0.0E+00</b>	<b>0.0E+00</b>
(C)	6.6E-01	<b>0.0E+00</b>		3.6E-01	<b>0.0E+00</b>	<b>1.3E-09</b>	8.5E-01
(D)	6.3E-01	<b>0.0E+00</b>	3.6E-01		<b>0.0E+00</b>	<b>1.2E-08</b>	4.7E-01
(E)	<b>0.0E+00</b>	<b>0.0E+00</b>	<b>0.0E+00</b>	<b>0.0E+00</b>		<b>0.0E+00</b>	<b>0.0E+00</b>
(F)	<b>3.6E-09</b>	<b>0.0E+00</b>	<b>1.3E-09</b>	<b>1.2E-08</b>	<b>0.0E+00</b>		<b>2.0E-09</b>
(G)	8.1E-01	<b>0.0E+00</b>	8.5E-01	4.7E-01	<b>0.0E+00</b>	<b>2.0E-09</b>	

A partir da análise da Tabela 5-1 observa-se que no nível de significância estudado somente o carvão de ossos, escama de peixe e o combinado de argila organofílica e escama de peixe apresentaram diferença significativa com relação a todos os outros adsorventes. O carvão vegetal, as duas argilas e o combinado de carvão e argila não apresentaram diferença significativa entre eles.

Os testes que apresentaram significativa diferença com relação ao nível de significância de 5% consistem no B (Carvão de Ossos), E (Escama de Peixe) e F(Combinado de Argila Organofílica e Escama de Peixe). Portanto, o adsorvente que apresentou maior eficiência na remoção do corante RV foi o carvão de Ossos, que foi selecionado para a realização de estudos mais detalhados cujos resultados serão apresentados a seguir.

## 5.2 Caracterização do Adsorvente

Diferentes metodologias de análises foram aplicadas para determinar as principais características estruturais e química do carvão de ossos, que apresentou a maior capacidade de adsorção entre os adsorventes utilizados. Foram realizados análises no carvão na sua forma natural (*in natura*), e após o mesmo ser submetido ao contato com água destilada nas mesmas condições de

pH e temperatura que os ensaios, com o intuito de identificar os efeitos da fase líquida sem o adsorbato no adsorvente.

### 5.2.1 Umidade

Após um período de secagem de 24 horas na temperatura de 105°C a massa da amostra estabilizou-se. A umidade obtida foi de 2,35%, uma umidade relativamente baixa, indicando a não necessidade de uma secagem previa do material antes do processo de adsorção.

### 5.2.2 Capacidade de Hidratação e Expansão

A partir dos testes de hidratação, verificou-se que o carvão de ossos não sofreu expansão quando em contato com água. O experimento mostrou um volume de expansão inferior a 1 mL g<sup>-1</sup>, o que de acordo com Valenzuela-Díaz (1994), indica uma não expansão ou não inchamento.

### 5.2.3 Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica das partículas de adsorvente foi obtida a partir das análises de distribuição de partículas obtidas no equipamento analisador de tamanho de partículas por difração à Laser – MASTERSIZER-S. O carvão de osso na sua forma *in natura* apresentou o diâmetro médio de 676 µm cuja distribuição de tamanho das partículas é apresentada na Figura 5-2.

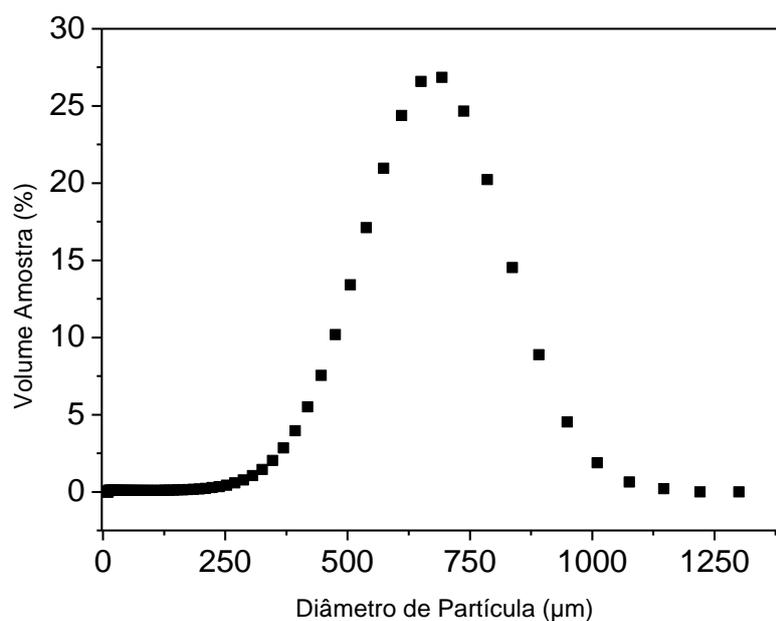


Figura 5-2. Distribuição do diâmetro de partícula para o carvão *in natura* empregando MASTERSIZER-S.

Já para a amostra de carvão submetida às condições semelhantes às utilizadas no processo de adsorção, temperatura de 30 °C e pH igual a 1 obteve-se a distribuição granulométrica apresentada na Figura 5-3. O diâmetro médio obtido foi de 660 µm.

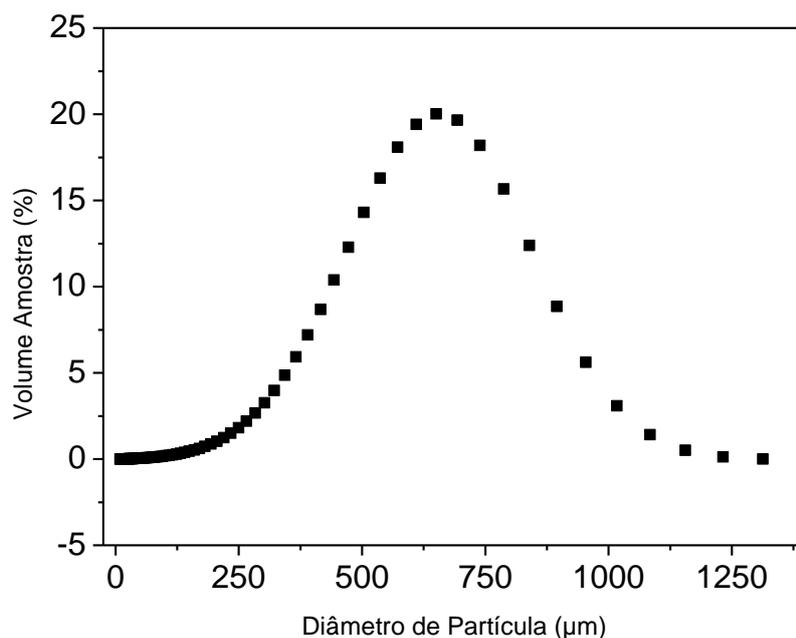


Figura 5-3. Distribuição do diâmetro de partícula para o carvão nas condições de adsorção (temperatura de 30 °C e pH de 1) empregando MASTERSIZER-S.

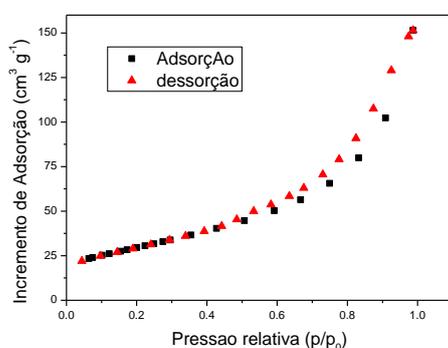
#### 5.2.4 Determinação de Área Superficial

Os resultados de caracterização morfológica obtidos pelo método de fisissorção de N<sub>2</sub> como: área superficial, volume de poros e tamanho de poros do carvão de ossos *in natura* e submetido a condições semelhantes ao processo de adsorção são apresentados na Tabela 5-2.

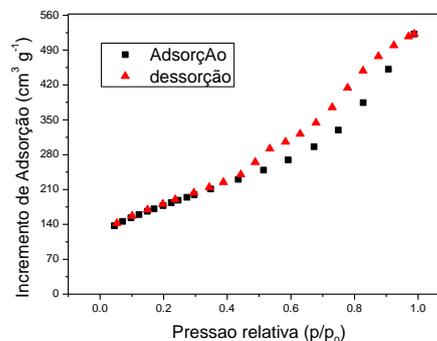
Tabela 5-2. Caracterização morfologia obtida pelo método de fisissorção de N<sub>2</sub>.

Adsorvente	Área superficial		Volume de microporos (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de mesoporo (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
	Específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>		
Carvão <i>in natura</i>	105,77	0,999	25,23	103,74
Carvão Condições da Adsorção	621,71	0,999	154,10	370,47

Na Figura 5-4 é apresentada a isoterma de adsorção dessorção de N<sub>2</sub> em carvão ativado *in natura* e submetido às condições de adsorção. Observa-se que na isoterma referente ao carvão submetido às condições de adsorção a presença significativa de histerese.



(A)



(B)

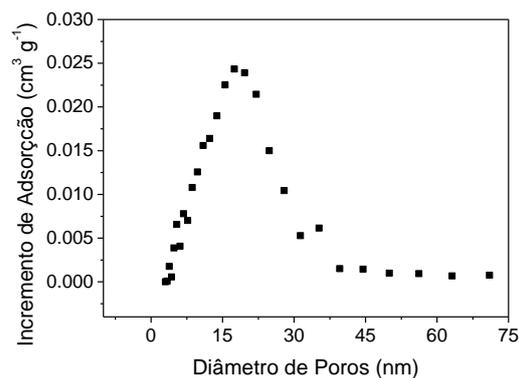
Figura 5-4. Isotherma de Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> na temperatura de 77 K para: (A) carvão de ossos *in natura*; (B) submetido as condições de adsorção.

Sincupira et al. (2012) encontrou como a área de 93 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para o carvão de osso, enquanto que Medellin-Castillo et al. (2007) obteve o valor de 104 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, valores semelhantes aos obtidos no presente trabalho.

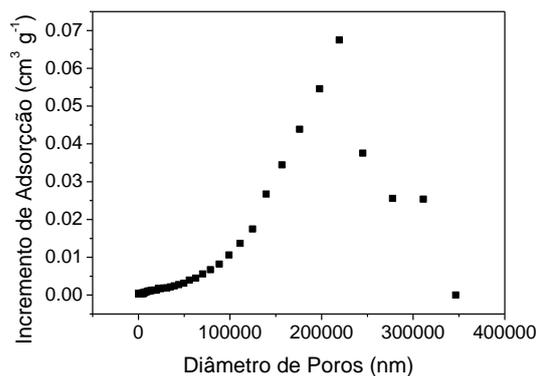
Os resultados mostram que as condições empregadas no processo de adsorção provocam um aumento significativo na área superficial a partícula.

### 5.2.5 Avaliação de Distribuição de Tamanhos e tipo de Poros

Os resultados da distribuição de poros conforme a variação do volume de intrusão de mercúrio para o carvão *in natura* e o submetido às condições de adsorção são apresentados nas Figuras (Figura 5-5 e Figura 5-6).

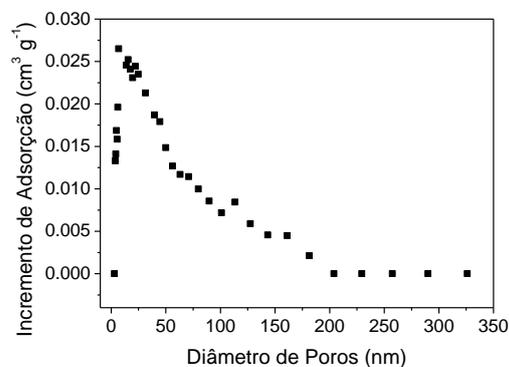


(a)

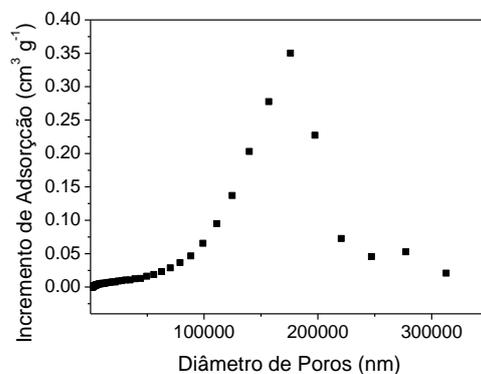


(b)

Figura 5-5. Distribuição dos tamanhos de poros para o Carvão *in Natura*. (a) mesoporos, (b) macroporos



(a)



(b)

Figura 5-6. Distribuição dos tamanhos de poros para o submetido às condições de adsorção. (a) mesoporos, (b) macroporos

Os resultados apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5 mostram que a distribuição de poros dos adsorventes *in natura* e após a adsorção, existem dois tipos de poros: mesoporos e macroporos, no entanto, a maior quantidade são de macroporos. Comparando os resultados apresentados nas figuras (Figura 5-5 e Figura 5-6) observa-se que não houve variação significativa no volume de mercúrio intrudido nos mesoporos, houve somente um aumento da faixa de diâmetro dos mesmos. Contudo, quando comparado os volumes de mercúrio intrudidos nos macroporos, constata-se que o mesmo aumentou em torno de 5 vezes.

Esse comportamento pode ser atribuído abrasão dos poros devida a acidez das soluções, bem como remoção de matéria orgânica e inorgânica do adsorvente por lixiviação, o tornando mais poroso.

A partir da metodologia de intrusão de mercúrio também foi possível obter as densidades aparentes do carvão de osso *in natura* e submetido as condições de adsorção, que foram de 1,28 e 0,496 g cm<sup>-3</sup> respectivamente.

#### 5.2.6 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH<sub>ZPC</sub>)

O Ponto de carga zero ou pH<sub>ZPC</sub> é o valor do pH no qual as cargas superficiais do sólido são neutras. Quando o sólido está em contato com soluções de pH mais elevado que o ponto de carga zero, a superfície adquire carga negativa devido à desprotonação dos grupos funcionais, em valores de pH abaixo do ZPC ocorre a protonação dos grupos funcionais e a superfície do sólido adquire carga positiva (ZHANG *et al.*, 2008).

Na Figura 5-7, é apresentada a curva de titulação potenciométrica para o carvão em *in natura*, os resultados são expressos em termos da carga superficial em mols de ácido e base, em função do pH inicial da suspensão. O pH no ponto inicial das titulações ácido e base foi de 6,2, que caracteriza, que também consiste no ponto onde a curva da carga superficial representada na Figura 5-7 cruza o ponto de carga zero. Observa-se ainda que na faixa de pH de 5 a 9 a carga superficial permanece próximo a neutralidade, sofrendo pouca variação com a alteração do pH do meio.

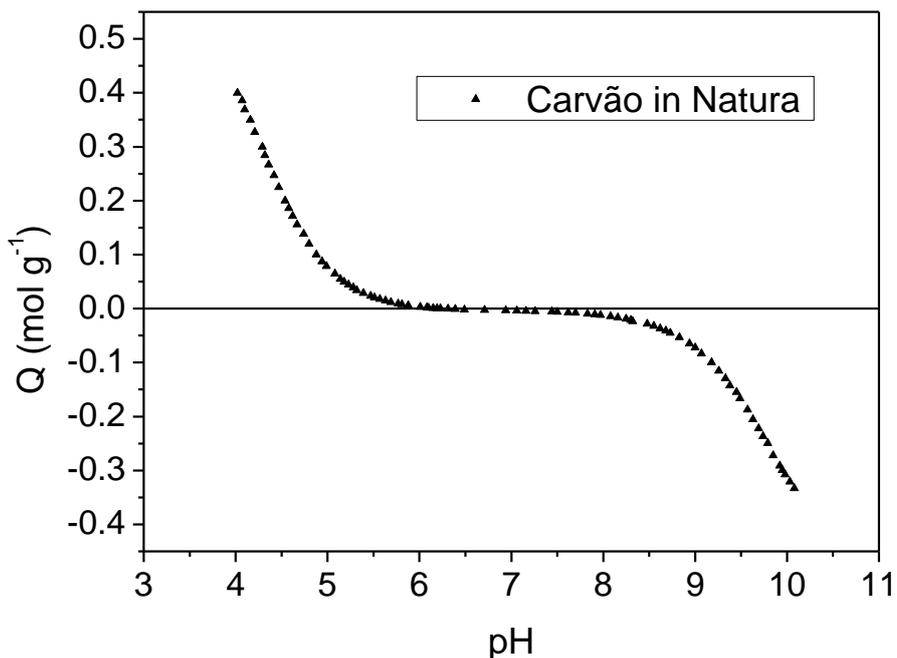
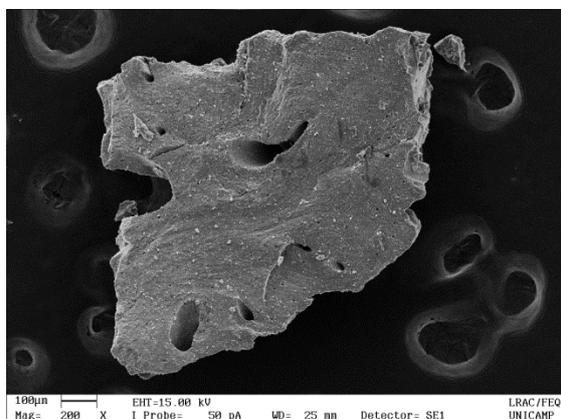


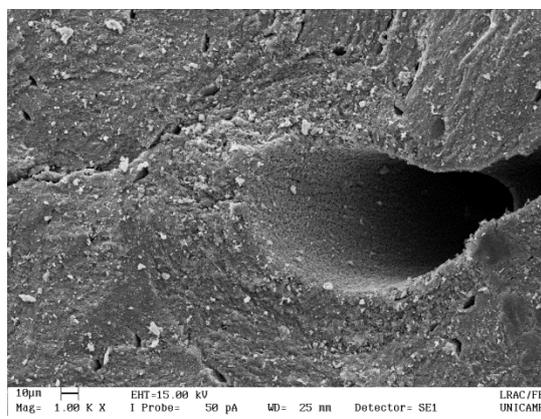
Figura 5-7. Carga superficial em função do pH para o carvão in Natura.

### 5.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

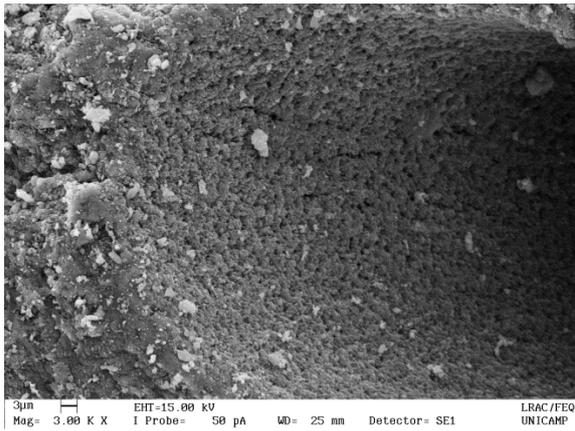
Na Figura 5-8 são apresentadas as micrografias obtidas pelo MEV nas seguintes ampliações: 200, 1000, 3000 e 10000 vezes. Nestas micrografias observa-se pontos de coloração diferenciada e nas maiores ampliações (c e d) observa-se um recobrimento rugoso da superfície. Também nestas micrografias observa-se os poros com diferentes tamanhos nas partículas de adsorvente.



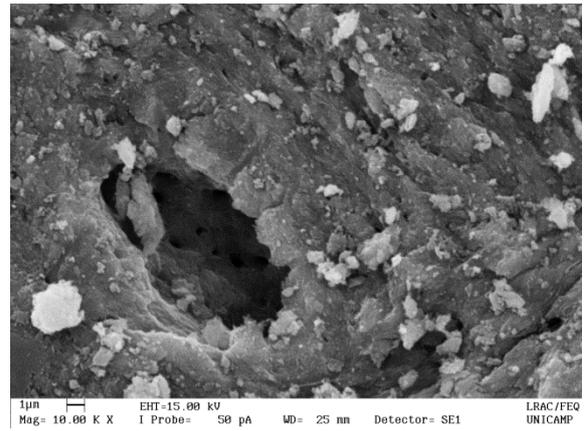
(a)



(b)



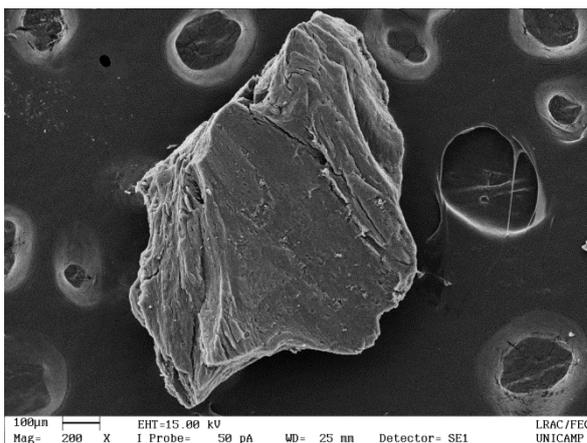
(c)



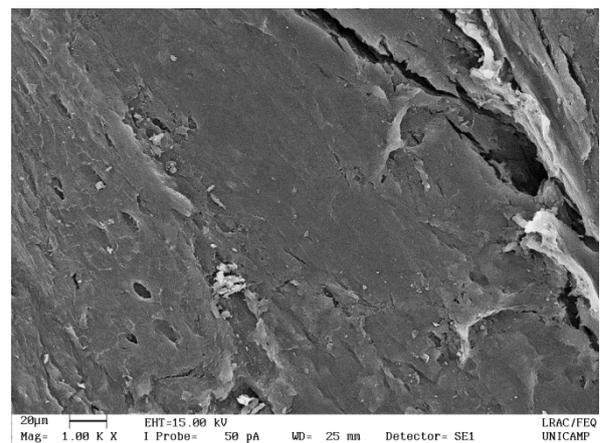
(d)

Figura 5-8. Micrografias do carvão *in Natura*, nas ampliações de 200 vezes (a), 1000 vezes (b), 3000 vezes (c) e 10000 vezes (d).

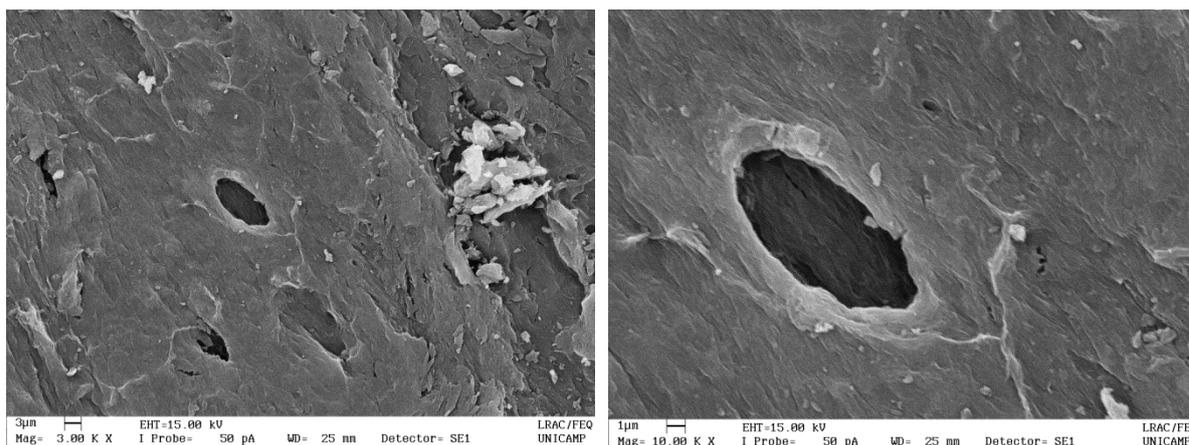
As micrografias do carvão que passaram pela etapa de adsorção são apresentadas na Figura 5-9, nas seguintes ampliações: 200, 1000, 3000 e 10000 vezes. É possível observar uma superfície homogênea, sendo que os pontos com diferentes coloração presentes nas micrografias apresentadas na Figura 5-8 foram removidos, bem como o recobrimento rugoso presente nas Figura 5-8 (c) e (d). Esta alteração da superfície está de acordo com os resultados obtidos da área superficial obtidos com as isotermas de nitrogênio na qual ocorreu um aumento de área de seis vezes quando comparados com o adsorvente *in natura*.



(a)



(b)



(c)

(d)

Figura 5-9. Micrografias do carvão nas condições de adsorção, nas ampliações de 200 vezes (a), 1000 vezes (b), 3000 vezes (c) e 10000 vezes (d).

Na Tabela 5-3 é apresentado os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia energia dispersiva (EDS), que permitiu avaliar a composição do carvão *in natura* e exposto a condições semelhantes ao processo de adsorção na temperatura de 30 °C e pH de 1. Trata-se de uma técnica semi-quantitativa, que permite estimar a composição dos adsorventes.

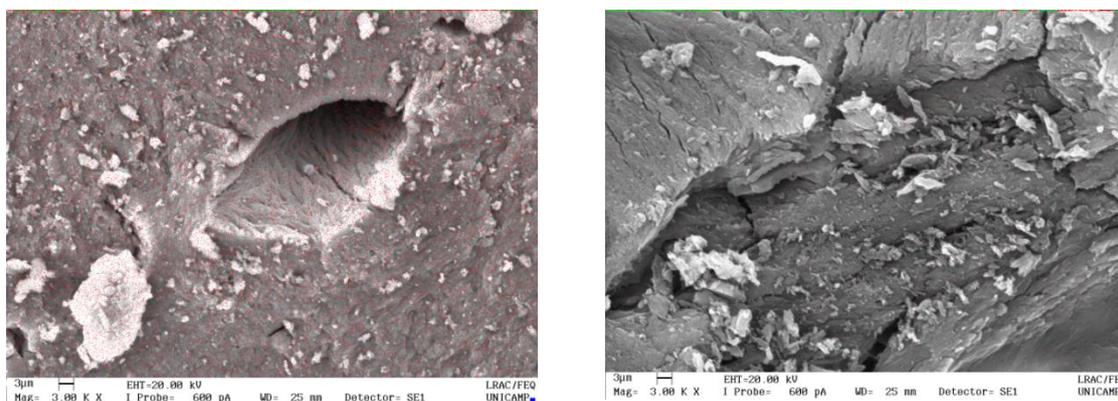
Tabela 5-3. Análise química do carvão de ossos *in Natura* e submetido às condições de adsorção, obtida por EDS.

Carvão <i>in natura</i>		Carvão condições de Adsorção	
Elemento	Composição (%)	Elemento	Composição (%)
O	42,65	O	12,92
Ca	27,78	Ca	0,81
C	16,27	C	84,85
P	12,76	P	0,00
Mg	0,54	Cl	1,42
Total	100	Total	100

Os resultados apresentados na Tabela 5.2 mostram que o carvão *in natura* apresenta em torno de 42% de Oxigênio, 28% de Cálcio, 13% de Fósforo e após a exposição às condições de adsorção, verificou-se uma redução para níveis em torno de 13% para o Oxigênio, 1% para o Cálcio e 0% para o Fósforo. Observa-se também que ocorreu um aumento significativo da percentagem de carbono, de 16,3% para cerca de 85%. Também no carvão após a etapa de adsorção verificou-se a presença de cerca de 1,5% de cloro na amostra submetida as

condições de adsorção. Este comportamento também da presença de cloro no carvão após a etapa de adsorção está relacionado a adsorção deste componente, uma vez que para o ajuste do pH ácido da solução foi adicionado ácido clorídrico ao volume da solução.

As mudanças de composição química observadas no carvão após a etapa de adsorção podem ser relacionadas ao pH ácido utilizado, que promoveu a lixiviação do Cálcio, Fósforo e Oxigênio, modificando a estrutura do adsorvente em termos de quantidade de macroporos conforme visualizado nas micrografias apresentadas na Figura 5-9. Na Figura 5-10 é apresentado o mapeamento elementar de cálcio na partícula. A partir desta análise, observa-se que em nenhuma das micrografias detectou-se aglomerados de cálcio, o mesmo ficou distribuído homogeneamente pela superfície.



(a)

(b)

Figura 5-10. Mapeamento elementar de Cálcio nas partículas de adsorvente, (a) carvão *in natura* e (b) submetido as condições da adsorção.

### 5.2.8 Massa específica Real

Empregando a técnica de picnometria de gás hélio para a determinação da densidade real dos adsorventes, utilizado nesta análise o equipamento Accupyc 1330, da marca Micromeritics. O carvão de Ossos *in natura* apresentou massa específica de  $2,768 \text{ g cm}^{-3}$ , com desvio de  $0,0016 \text{ g cm}^{-3}$ . Já a massa específica do carvão após contato com água nas condições empregadas no processo de adsorção foi de  $1.901 \text{ g cm}^{-3}$ , com desvio de  $0.0144 \text{ g cm}^{-3}$ . A variação na densidade real da partícula pode ser resultado da lixiviação de óxidos e

carbonatos de Cálcio, potássio e magnésio, que foi constada a partir das análises de EDS.

Com os valores para a densidade real, juntamente com os valores de densidade aparente obtidos a partir do método de porosimetria de mercúrio, é possível calcular a porosidade da partícula de adsorvente, que foi de 0,54 e 0,74 respectivamente para o carvão in natura e submetido as condições de adsorção.

### 5.3 Avaliação do Efeito do pH e da Temperatura no Processo de Adsorção

Com o intuito de avaliar o efeito do pH e da temperatura no processo e adsorção, empregando como adsorvente o carvão de ossos, aplicou-se a metodologia de planejamento experimental DCCR, com uma quintuplicata no ponto central. Os resultados obtidos na adsorção do corante Azul 5G são apresentados na Tabela 5-4.

Tabela 5-4. Capacidades de remoção em função do pH e da Temperatura no processo de adsorção do corante Azul 5G.

Temperatura	pH	q(mg g <sup>-1</sup> )
40,0	2	111,65
20,0	2	101,05
40,0	5	65,09
20,0	5	42,57
15,9	3,5	37,13
44,1	3,5	63,61
30,0	1	118,42
30,0	6	48,26
30,0	3,5	33,91
30,0	3,5	40,34
30,0	3,5	35,89
30,0	3,5	34,65
30,0	3,5	40,84

A significância dos fatores avaliados na etapa de adsorção do corante Azul 5G é apresentada na Tabela 5-5. Analisando os efeitos e os p-valores apresentados na Tabela 5-5, nota-se que o fator linear da temperatura não apresentou influência significativa no processo para o nível de 5% de significância, bem como sua interação com o fator pH. Por outro lado, o fator pH

da solução inicial na forma linear e quadrática apresentou uma grande influência na etapa de adsorção.

Tabela 5-5. Efeitos obtidos da aplicação da metodologia DCCR no processo de adsorção do corante Azul 5G.

	Efeito	Erro Padrão	p-valor	Coeficiente,
Media	38,37	5,27628	1.67E-04	38.37
Temperatura(L)	17,64	8,37963	7.33E-02	8.82
<b>Temperatura(Q)</b>	<b>23,10</b>	<b>9,09435</b>	<b>3.86E-02</b>	<b>11.55</b>
<b>pH(L)</b>	<b>-46,46</b>	<b>7,66729</b>	<b>5.11E-04</b>	<b>-23.23</b>
<b>pH (Q)</b>	<b>38,14</b>	<b>6,86810</b>	<b>8.58E-04</b>	<b>19.07</b>
1L by 2L	5,96	11,85059	6.30E-01	2.98

O fatores que apresentam influência significativa no nível de significância estudada podem ser visualizados no gráfico de Pareto apresentado na Figura 5-11. O efeito quadrático, apesar de pequena, também apresentou influência no nível de significância estudada.

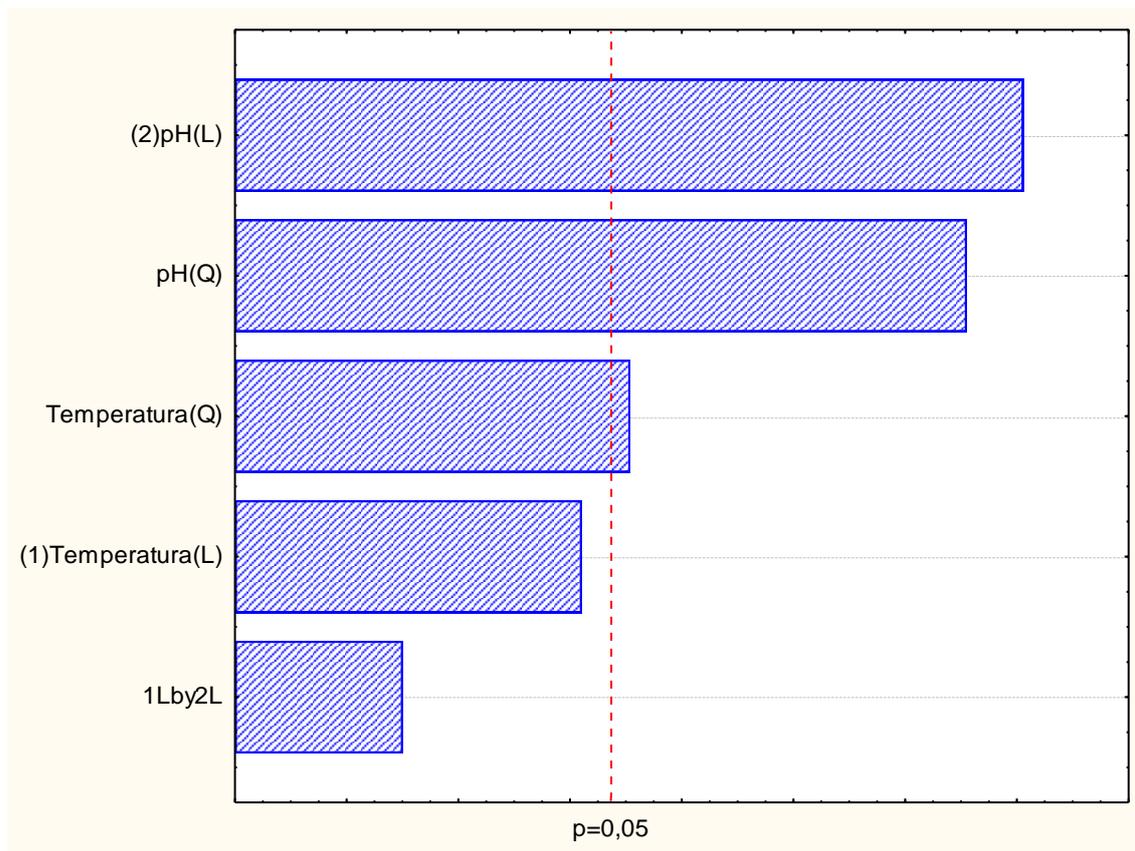


Figura 5-11. Gráfico de Pareto para o processo de adsorção do corante Azul 5G.

Os resultados apresentados na Figura 5-11 e a Tabela 5-5 observa-se que o fator que mais apresenta significância consiste no pH na forma linear que se apresenta inversamente proporcional a capacidade de adsorção, ou seja, quanto menor o pH maior a capacidade de adsorção, enquanto que sua forma quadrática apresenta relação positiva com a capacidade adsorptiva.

O modelo estatístico obtido e representado matematicamente pela equação abaixo:

$$q = 38,4 + 11,6T^2 - 23,2pH + 19,1pH^2 \quad (26)$$

Na Tabela 5-6 é apresentada a análise de variância (ANOVA), na qual permite verificar se o modelo estatístico obtido representa de forma significativa o comportamento dos dados experimentais.

Tabela 5-6. Análise de variância (ANOVA) aplicada a metodologia DCCR do processo de adsorção do corante Azul 5G.

	SQ	GL	MQ	F	R <sup>2</sup>
Modelo	10391.9	3	3463.98	30.19	0,85
Erro	1032.6	9	114.73		
Total	11424.6	12			

Comparando o valor de F apresentado na Tabela 5-6 com o valor tabelado, que é de 3,86, observa-se que o valor obtido é mais de 7 vezes maior que o tabelado, o que torna o modelo estatístico empregado viável. A Figura 5-12 apresenta a superfície de resposta obtida, juntamente com os dados experimentais obtidos.

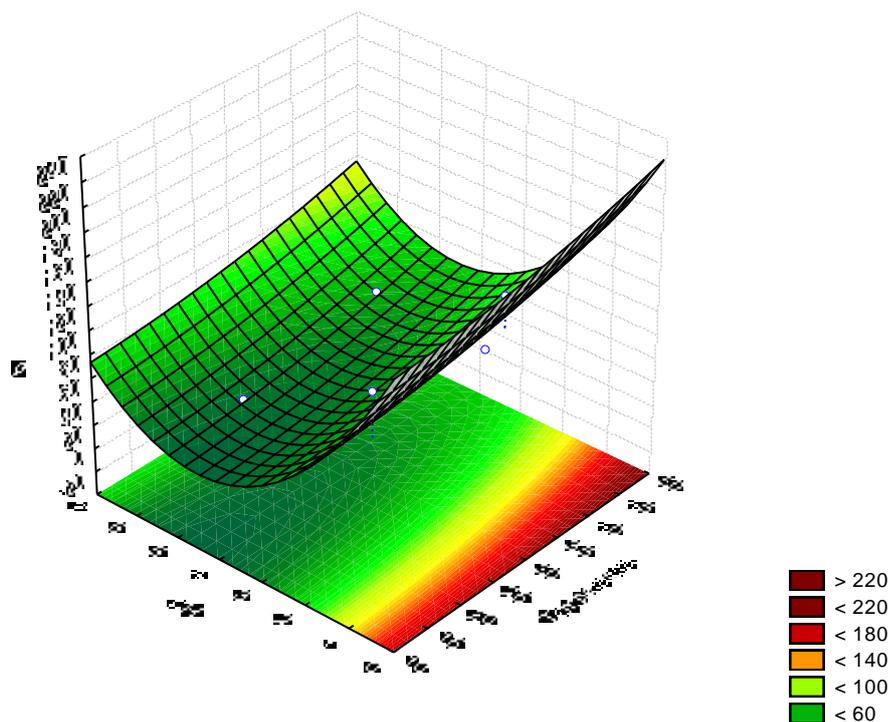


Figura 5-12. Superfície de resposta da capacidade de adsorção do Azul 5G.

O comportamento da capacidade de remoção do corante Remazol vermelho em função da temperatura e pH é apresentado na Tabela 5-7

Tabela 5-7. Capacidades de remoção em função do pH e da Temperatura no processo de adsorção do corante Remazol Vermelho.

Temperatura	pH	q(mg g <sup>-1</sup> )
40,0	2	86,76
20,0	2	75,74
40,0	5	38,42
20,0	5	28,22
15,9	3,5	26,00
44,1	3,5	39,35
30,0	1	81,22
30,0	6	35,20
30,0	3,5	35,95
30,0	3,5	36,42
30,0	3,5	36,38
30,0	3,5	36,02
30,0	3,5	36,49

Já os efeitos obtidos para cada fator na adsorção do corante Remazol Vermelho é apresentado na Tabela 5-8.

Tabela 5-8. Efeitos obtidos da aplicação da metodologia DCCR no processo de adsorção do corante Remazol Vermelho.

	Efeito	Erro Padrão	p-valor	Coefficiente
<b>Media</b>	<b>37.19</b>	<b>4.58</b>	<b>8.34E-05</b>	<b>37.19</b>
Temperatura(L)	10.02	7.28	2.11E-01	5.01
Temperatura(Q)	3.89	7.90	6.38E-01	1.94
<b>pH(L)</b>	<b>-36.12</b>	<b>6.66</b>	<b>9.86E-04</b>	<b>-18.06</b>
<b>pH(Q)</b>	<b>19.49</b>	<b>5.97</b>	<b>1.38E-02</b>	<b>9.75</b>
1L by 2L	-0.41	10.30	9.69E-01	-0.21

De acordo com a Tabela 5-8, semelhantemente aos resultados obtidos na adsorção do corante Azul 5G, a variação do fator temperatura não foi significativa

na capacidade de adsorção do corante Remazol Vermelho nas suas duas formas (linear e quadrática) para o nível de significância estudado, o que também pode ser visualizado no gráfico de Pareto apresentado na Figura 5-13.

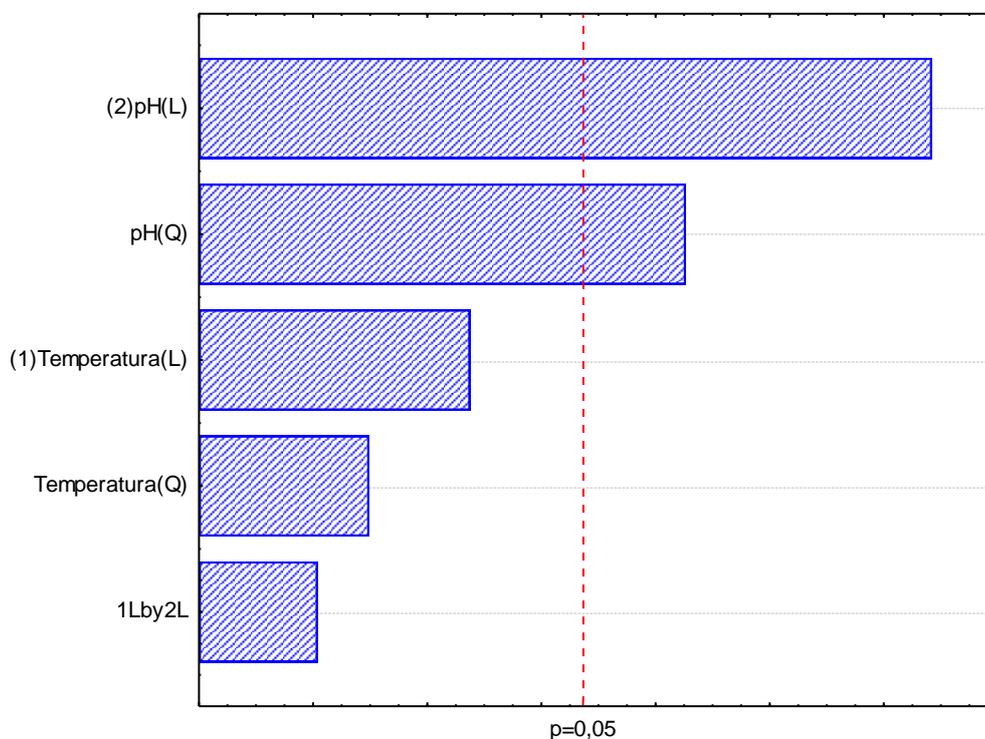


Figura 5-13. Gráfico de Pareto para o processo de adsorção do corante Remazol Vermelho.

Observa-se na Figura 5-13 que o fator que apresentou maior significância sobre a capacidade de adsorção do corante Remazol Vermelho foi o pH da solução em sua forma linear, que se mostrou inversamente proporcional a capacidade de adsorção. O componente quadrático do fator pH se mostrou diretamente proporcional no processo de adsorção estudado.

O modelo estatístico obtido e representado matematicamente pela equação abaixo:

$$q = 38,6 - 18,0pH + 9,4pH^2 \quad (27)$$

Para avaliar a eficiência do modelo estatístico empregado na análise dos dados experimentais, é apresentado na Tabela 5-9 a análise de variância obtida.

Comparando o valor de F tabelado para os graus de liberdade de 2 e 10 de 4,1, com o valor apresentado na Tabela 5-9, nota-se que o valor obtido é 5 vezes maior que o valor tabelado, o que indica que o modelo estatístico empregado conseguiu descrever apropriadamente os efeitos destas variáveis na adsorção do corante Remazol Vermelho.

Tabela 5-9. Análise de variância (ANOVA) aplicada a metodologia DCCR do processo de adsorção do corante Remazol Vermelho.

	SQ	GL	MQ	F	R <sup>2</sup>
Modelo	4224,6	2	2112,3	21,8	0,81
Erro	969,0	10	96,9		
Total	5193,6	12			

A Figura 5-14 apresenta a superfície de resposta obtida, juntamente com os dados experimentais obtidos.

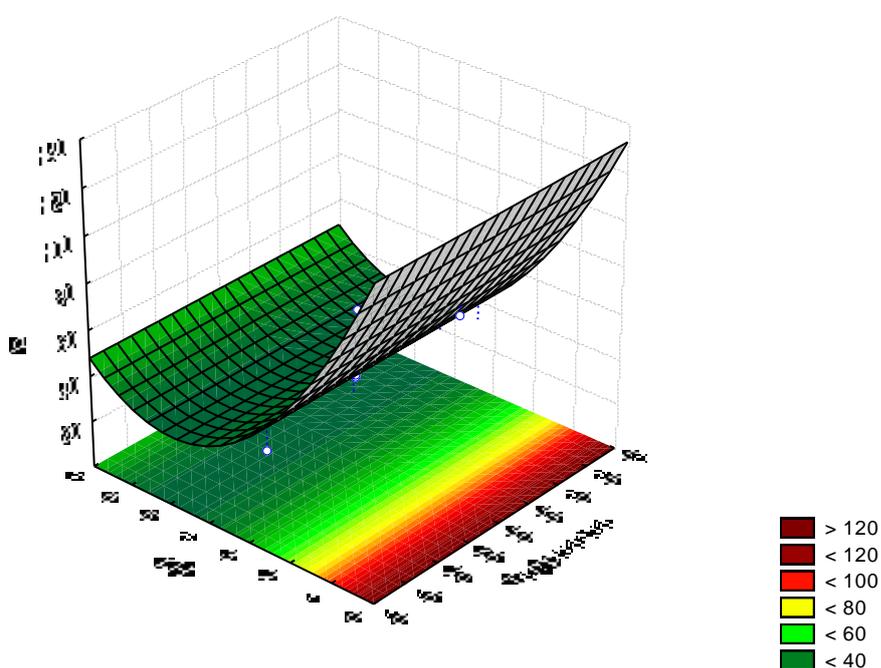


Figura 5-14. Superfície de resposta da capacidade de adsorção do Remazol Vermelho.

Thangamani et al., (2007), Won et al. (2009) e Mao et al. (2009), que obtiveram em seus estudos sobre o efeito do pH na remoção de corantes aniônicos (reativos) comportamento semelhante ao obtido no presente estudo.

O favorecimento do pH ácido pode ser relacionado com os testes de pH<sub>ZPC</sub>, que mostrou que o adsorvente apresenta maior quantidade de carga positiva em valores de pH abaixo de 6,2. Dessa forma, como as moléculas de ambos os corantes apresenta natureza negativa, ambas apresentam atração eletroquímica com a superfície do adsorvente em pH ácidos (BINUPRIYA et al. 2010).

Já para Aravindhan et al. (2007) e Binupriya et al. (2010), corantes aniônicos competem com os íons  $\text{OH}^-$ , da solução pelos sítios ativos da superfície o adsorvente, não acontecendo este tipo de competição em meios ácidos.

Segundo Al-Qodah (2000) e Annandurai et al. (2002), o acréscimo na temperatura pode influenciar na remoção de corante devido ao fato de uma maior temperatura aumentar a taxa de difusão das moléculas de adsorvato a partir da superfície externa e nos poros devido ao decréscimo da viscosidade da solução. Contudo no presente estudo esse efeito somente foi identificado na adsorção do corante Azul 5G para os níveis de significância estudados.

Dessa forma, como o efeito temperatura foi significativo apenas para o azul 5G, sendo essa influencia bem inferior que a do efeito pH, o efeito Temperatura foi desconsiderado para a obtenção do ponto ótimo. Assim, as condições definidas como ótimas na faixa estudada para a realização dos demais experimentos foi pH ácido igual a um e temperatura próxima ao ambiente de 30 °C em função do gasto energético.

#### **5.4 Isoterma de Adsorção**

Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados nas condições obtidas como ótimas nos testes de efeito de pH e temperatura.

#### 5.4.1 Sistema Moncomponente Azul 5G

A avaliação da quantidade de corante removida por unidade de massa de adsorvente foi realizada utilizando isotermas de adsorção que expressam a relação entre a quantidade de corante removido da fase líquida por unidade de massa do adsorvente em uma determinada temperatura. São de fundamental importância para o *scale-up* do processo, pois a partir do estudo de equilíbrio que é possível prever a quantidade de adsorvente necessária para tratar uma determinada quantidade de efluente.

Dessa forma, a Figura 5-15 representa os dados de equilíbrio experimentais, juntamente com a modelagem matemática do sistema carvão de ossos e corante Azul 5G na temperatura de 30°C.

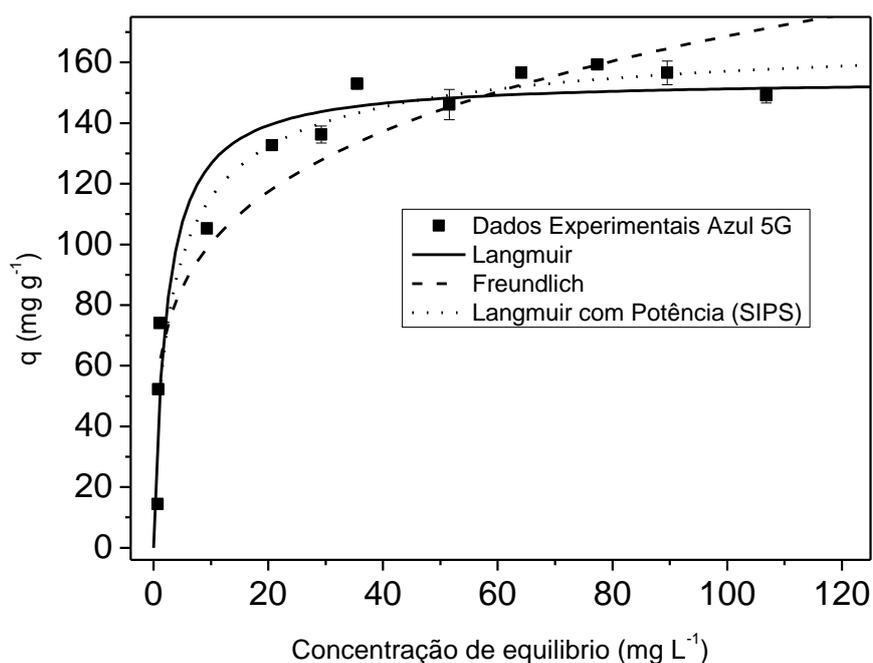


Figura 5-15. Dados de equilíbrio de adsorção experimentais, e modelos matemáticos do corante Azul 5G, na temperatura de 30°C.

Observa-se na Figura 5-15 que a capacidade de adsorção do corante Azul 5G não se modifica significativamente a partir da concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>. Os parâmetros dos modelos de isoterma de equilíbrio de adsorção ajustados são apresentados na Tabela 5-10, juntamente como coeficiente de determinação para cada modelo.

Pode se observar na Tabela 5-10, bem como na Figura 5-15 que os modelos de Langmuir e Langmuir Potência foram mais eficientes na representação do comportamento dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção do corante A5G.

Tabela 5-10. - Coeficiente de determinação e parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS na temperatura de 30°C e pH igual a 1, para o sistema Carvão de ossos e corante Azul 5G.

Modelo de Isoterma	Parâmetros	Valores
Langmuir	$q_{max}$	154,61
	$B$	0,452
	$R^2$	0,960
	$F_{obj}$	1982,32
Freundlich	$K$	59,75
	$N$	0,225
	$R^2$	0,936
	$F_{obj}$	3149,09
Langmuir com Potencia (SIPS)	$q_{max}$	172,91
	$B$	0,407
	$N$	0,693
	$R^2$	0,966
	$F_{obj}$	1648,94

Na Tabela 5-11 o valor do parâmetro da isoterma de Langmuir,  $q_{max}$  obtido no presente estudo é comparado com valores do mesmo parâmetro obtidos para a adsorção do corante Azul 5G empregando diferentes adsorventes. Pode se observar que o valor obtido é relativamente bem superior ao obtidos por outros adsorventes de baixo custo obtidos a partir de resíduos.

Tabela 5-11. Comparação entre valores de  $q_{max}$  da adsorção do corante Azul 5g com outros materiais adsorventes.

Adsorvente	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	Referência
Dowex Optipore SD-2	253,8	Marin et al. (2014)
Carvão de Ossos	154.61	Presente trabalho
Casca de soja	70,8	Honorio et al. (2014)
Macrófita <i>Egeria densa</i>	29,83	Módenes et al. (2011)

Bagaço de Laranja	28.90	Fiorentin et al. (2010)
Bagaço de maracujá	18,73	Menezes (2007)

#### 5.4.2 Sistema Moncomponente Remazol Vermelho

Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção, e suas respectivas modelagens matemáticas do sistema carvão de ossos e corante Remazol Vermelho na temperatura de 30°C e pH igual a 1 são apresentados na Figura 5-16.

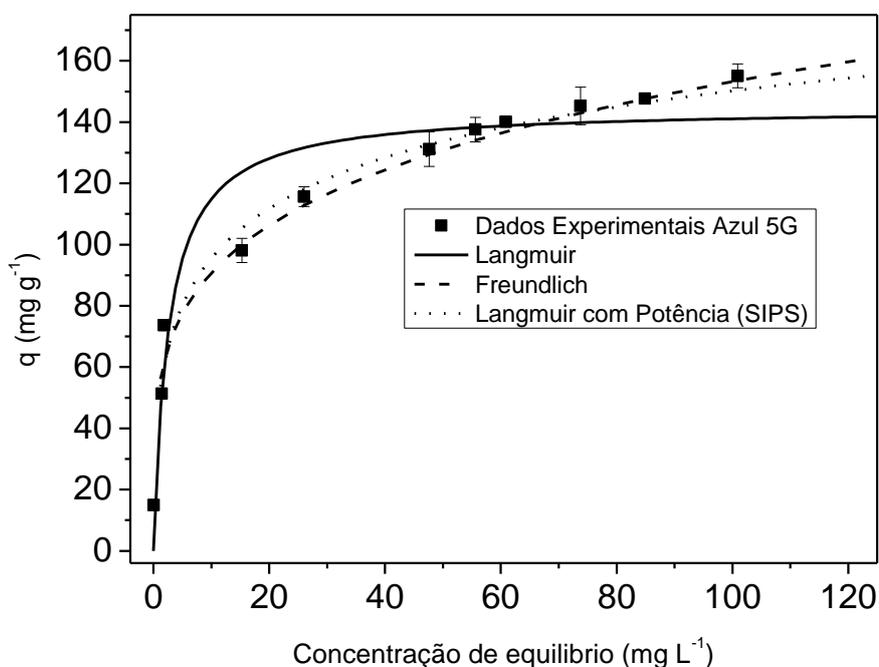


Figura 5-16. Dados de equilíbrio de adsorção experimentais, e modelos matemáticos do corante Remazol Vermelho, na temperatura de 30°C e pH igual a 1.

Observa-se que os resultados apresentados na Figura 5-16. que a capacidade de adsorção dos dados de equilíbrio do corante Remazol Vermelho aumentou na faixa de concentração estudada, isto é, não foi encontrado a região de platô que caracteriza pela capacidade de adsorção constante. Os parâmetros dos modelos de isoterma de equilíbrio de adsorção ajustados na adsorção do

corante Remazol vermelho são apresentados na Tabela 5-12, juntamente como coeficiente de determinação para cada modelo.

Pode se observar na Tabela 5-12, bem como na Figura 5-16 que os modelos de Langmuir Potência apresentaram-se mais eficiente em descrever os dados experimentais de equilíbrio de adsorção do corante Remazol Vermelho. O modelo de Langmuir Potência se mostrou o mais eficiente em descrever os dados de equilíbrio em questão, apresentando valores de coeficiente de determinação próximos a unidade.

Tabela 5-12. Coeficiente de determinação e parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS na temperatura de 30°C e pH igual a 1, para o sistema Carvão de ossos e corante Remazol Vermelho.

Modelo de Isoterma	Parâmetros	Valores
Langmuir	$q_{max}$	144,71
	$B$	0,385
	$R^2$	0,965
	$F_{obj}$	1645,70
Freundlich	$K$	53,675
	$N$	0,227
	$R^2$	0,987
	$F_{obj}$	570,98
Langmuir com Potencia (SIPS)	$q_{max}$	249,34
	$B$	0,255
	$N$	0,387
	$R^2$	0,992
	$F_{obj}$	345,93

Na Tabela 5-13 o valor do parâmetro da isoterma de Langmuir,  $q_{max}$  obtido no presente estudo é comparado com valores do mesmo parâmetro obtidos para a adsorção do corante Remazol Vermelho empregando diferentes adsorventes. Comparando o valor do parâmetro obtido no presente estudo com os presentes na literatura apresentados na Tabela 5-13, observa-se que o carvão de ossos apresentou elevada eficiência quando comparado com outros adsorventes alternativos, superando em alguns casos carvões ativados comerciais.

Tabela 5-13. Comparação entre valores de  $q_{max}$  na adsorção de Remazol Vermelho com outros adsorventes.

Adsorvente	$q_{max}(\text{mg g}^{-1})$	Referencia
HMS	7,60	Asouhidou et al. (2009)
HMS-CD	298,61	Asouhidou et al. (2009)
HMS-NH <sub>2</sub>	147,67	Asouhidou et al. (2009)
Carvão de Ossos	144,7	Presente trabalho
Nano-MgO	125	Moussavi e Mahmoudi (2009)
Carvão Ativado (C207)	123	Allen e Koumanova(2005)
Carvão Ativado (EA207)	72	Allen e Koumanova (2005)
Carvão de Lodo	25	Jindarom et al. (2007)
Sepiolite tratamento ácido	7,72	Ugurlu (2009)
Sepiolite ativada termicamente	7,43	Ugurlu (2009)

#### 5.4.3 Sistema Binário

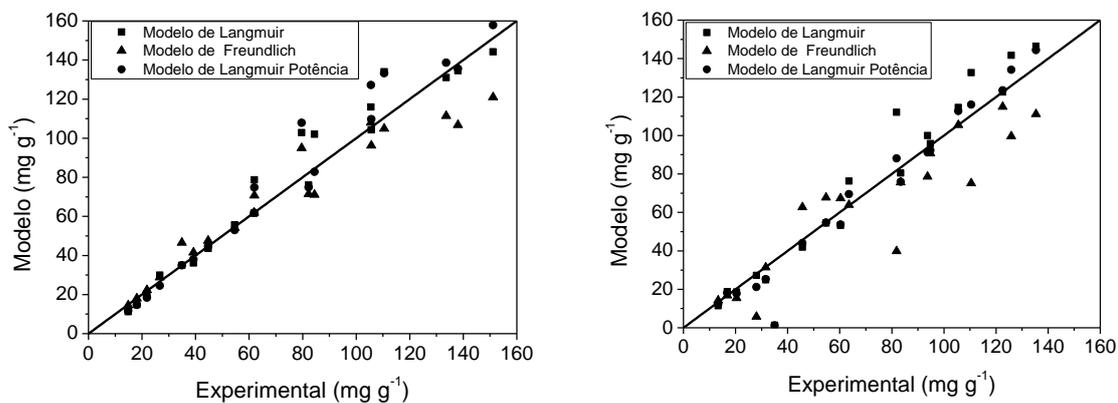
Os parâmetros dos modelos de isoterma de equilíbrio de adsorção ajustados aos dados experimentais são apresentados na Tabela 5-14, juntamente como coeficiente de determinação para cada modelo.

Tabela 5-14. Coeficiente de determinação e parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS na temperatura de 30°C, para o sistema Carvão de ossos e corantes Azul 5G e Remazol Vermelho.

Modelo de Isotherma	Parâmetros	Valores
Langmuir	$q_{max}$	161,81
	$b_{azul}$	0,768
	$b_{Vermelho}$	0,752
	$R^2_{azul}$	0,976
	$R^2_{Vermelho}$	0,972
	$Fobj$	701,13

Freundlich	$\alpha_{11}$	0,753
	$\alpha_{12}$	0,872
	$\alpha_{21}$	1,375
	$\alpha_{22}$	2,437
	$a_{12}$	0,404
	$a_{21}$	9,548
	$R^2_{azul}$	0,967
	$R^2_{Vermelho}$	0,907
Langmuir com Potencia (SIPS)	$Fobj$	2052,53
	$q_{max}$	93,97
	$b_{azul}$	1,966
	$b_{Vermelho}$	1,846
	$n_{azul}$	0,804
	$n_{Vermelho}$	0,857
	$R^2_{azul}$	0,981
	$R^2_{Vermelho}$	0,983
	$Fobj$	755,74

Na Figura 5-17 são apresentados os resultados obtidos com o ajuste dos modelos em função dos dados experimentais de equilíbrio dos sistemas binários de adsorção.



(a)

(b)

Figura 5-17. Dados de equilíbrio de adsorção experimentais, e modelos matemáticos do sistema binário dos corantes Azul 5G (a) e Remazol Vermelho (b), na temperatura de 30°C.

As constantes  $b$  do modelo de Langmuir representam a afinidade do adsorvente com o soluto, como se pode observar na Tabela 5-14 os valores

desses parâmetros ficaram próximos para os dois corantes, demonstrando que ambos possuem afinidade semelhante com o adsorvente. Contudo, os valores os valores do parâmetro obtidos para o sistema binários é aproximadamente o dobro do valor obtido com os dados na forma monocomponentes ( $b_{\text{binário}} > b_{\text{mono}}$ ), o que indica que ocorreu um aumento da afinidade dos corantes com o adsorvente no sistema binário.

Para Turabik (2008) que estudou a adsorção de amarelo brilhante e vermelho brilhante, relacionou alterações nos valores de  $b$  a competitividade entre os corantes.

Também se verificou um aumento no valor dos parâmetros  $q_{\text{max}}$  no sistema binário quando comparado com os valores obtidos na adsorção monocomponente, efeito esse também identificado por Al-Degs et al. (2007), que atribuiu esse efeito a existência de diferentes tipos de sítios ativos na superfície do adsorvente, alguns com a capacidade de adsorver somente uma espécie de adsorvato, e dessa forma quando em sistemas binários ocorre um aumento da quantidade de sítios empregadas em relação a processos monocomponente.

Observando os coeficientes de determinação apresentados na Tabela 5-14, bem como a dispersão dos pontos nos gráficos apresentados na Figura 5-17, nota-se que o modelo de Langmuir na Potência foi o que conseguiu descrever os dados experimentais com maior eficiência, seguido do modelo de Langmuir.

## 5.5 Cinética de Adsorção

Os ensaios cinéticos de adsorção foram realizados nas condições obtidas como ótimas no pH igual a 1 e temperatura de 30 °C.

### 5.5.1 Sistema Monocomponente Azul 5G

Os experimentos de cinética de adsorção são fundamentais, pois a partir deles é possível determinar o tempo de equilíbrio, um parâmetro essencial no projeto de sistemas de adsorção, como também descrever as capacidades de

adsorção e taxas cinéticas em vários intervalos de tempo. Para o corante Azul 5G foram realizados experimentos cinéticos em três diferentes concentrações 50, 150 e 300 mg L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos da cinética de adsorção do corante azul 5G são apresentados na Figura 5-18, Figura 5-19 e Figura 5-20, juntamente com os modelos cinéticos de Langmuir e Langmuir Potência (SIPS).

Para o ajuste dos modelos aos dados cinéticos, foram utilizados os parâmetros obtidos a partir dos dados experimentais de equilíbrio, sendo ajustados para ambos os modelos somente a constante da taxa de dessorção ( $k_d$ ), uma vez que na grande maioria dos trabalhos presentes na literatura são ajustados também os parâmetros  $q_{max}$ ,  $k_a$  e  $Q_{eq}$ . Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5-15, juntamente com o coeficiente de determinação obtido para cada ajuste.

Tabela 5-15. Parâmetros dos modelos ajustados aos dados cinéticos do corante Azul 5G.

Langmuir		
Concentração Inicial	$k_d (10^5)$	R <sup>2</sup>
50	3,41	0,998
150	1,61	0,991
300	1,01	0,996
Langmuir Potência (SIPS)		
Concentração Inicial	$k_d (10^5)$	R <sup>2</sup>
50	8,41	0,994
150	5,68	0,977
300	5,31	0,996

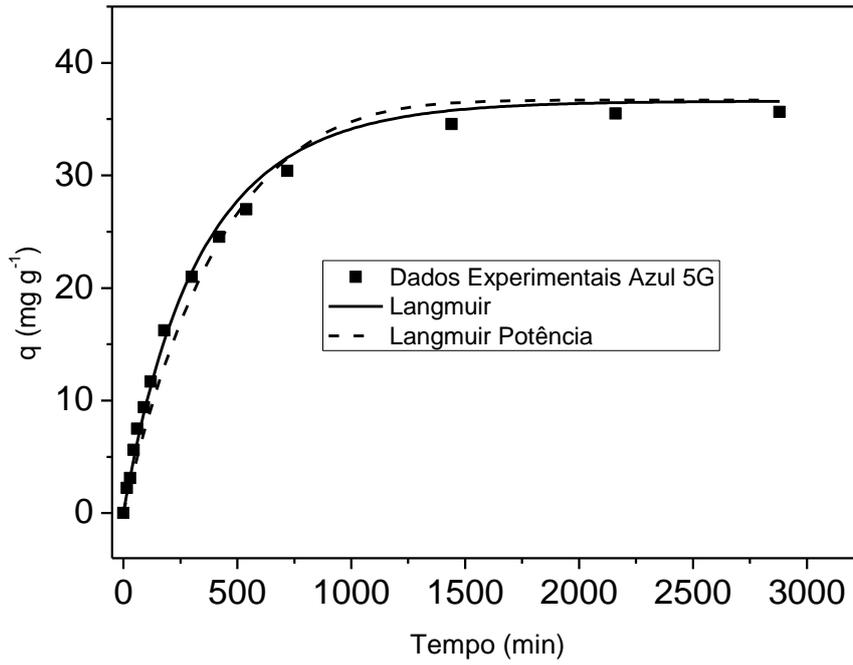


Figura 5-18. Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do corante Azul 5G, concentração inicial de 50 mg L<sup>-1</sup>.

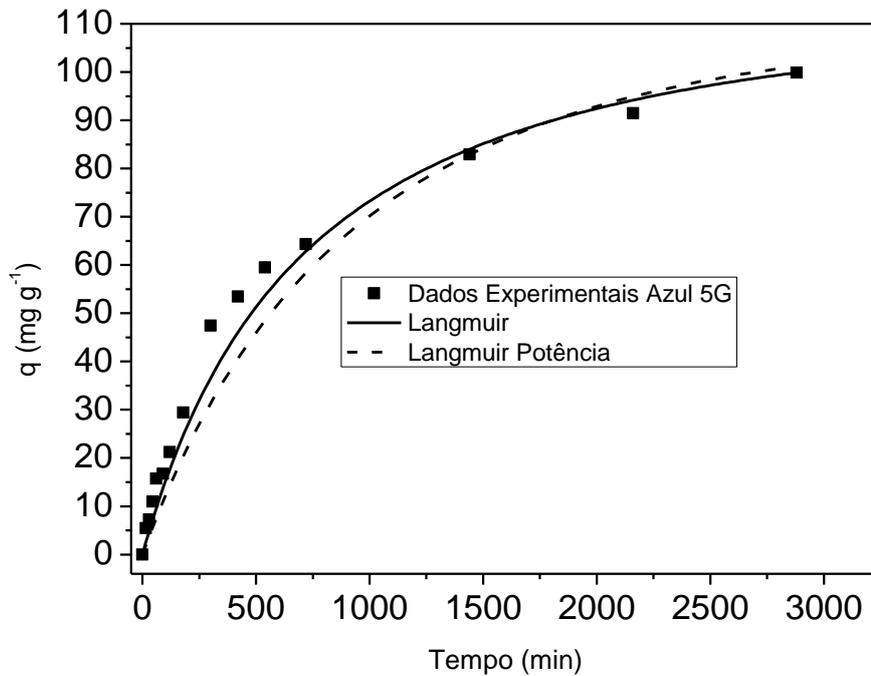


Figura 5-19. Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do corante Azul 5G, concentração inicial de 150 mg L<sup>-1</sup>.

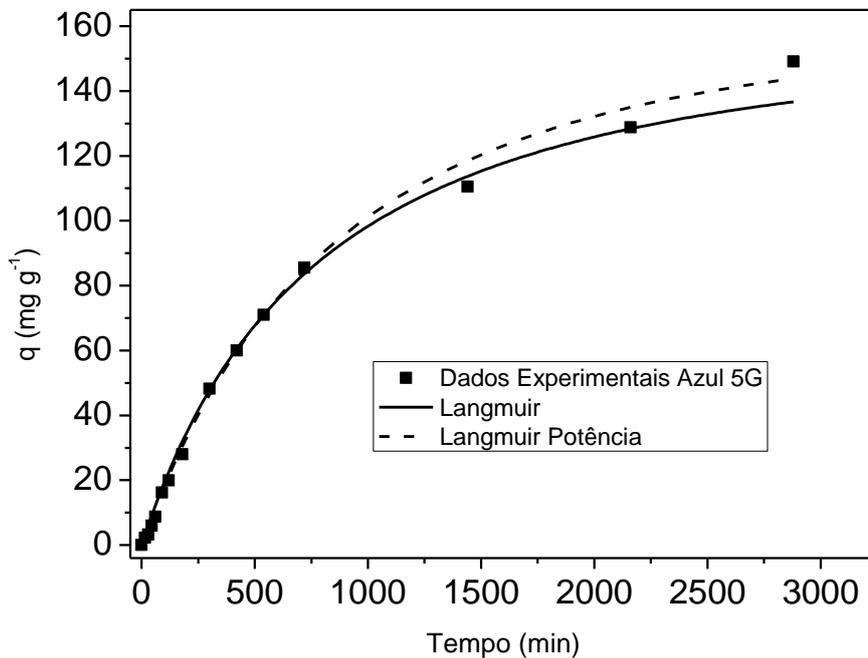


Figura 5-20. Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do corante Azul 5G, concentração inicial de 300 mg L<sup>-1</sup>.

Pode-se verificar a partir dos valores de coeficiente de determinação obtidos no ajuste dos modelos matemáticos apresentados na Tabela 5.9, bem como na representação gráfica dos dados de cinética de adsorção experimental e obtidas pelos modelos apresentados nas figuras (Figura 5-18, Figura 5-19 e Figura 5-20) que ambos os modelos mostram-se eficientes na representação da cinética de adsorção, toda via, o modelo de Langmuir, apesar de possuir um parâmetro a menos que o modelo Langmuir Potência (SIPS), este ajustou melhor os dados experimentais.

### 5.5.2 Sistema Moncomponente Remazol Vermelho

Para o corante Remazol Vermelho foram realizados experimentos cinéticos nas seguintes concentrações; 50, 150 e 300 mg L<sup>-1</sup>. Os resultados são apresentados nas figuras (Figura 5-21, Figura 5-22 e Figura 5-23), juntamente com os modelos cinéticos de Langmuir e Langmuir Potência (SIPS).

Para o ajuste dos modelos aos dados cinéticos, foram utilizados os parâmetros obtidos a partir dos dados experimentais de equilíbrio, sendo novamente ajustados para ambos os modelos somente a constante da taxa de dessorção ( $k_d$ ), que são apresentados na Tabela 5-16, juntamente com o coeficiente de determinação obtido para cada ajuste.

Tabela 5-16. Parâmetros dos modelos ajustados aos dados cinéticos do corante Remazol Vermelho.

Langmuir		
Concentração Inicial	$k_d (10^5)$	R <sup>2</sup>
50	3,81	0,995
150	1,87	0,998
300	1,28	0,995
Langmuir Potência (SIPS)		
Concentração Inicial	$k_d (10^4)$	R <sup>2</sup>
50	2,44	0,992
150	2,40	0,992
300	2,83	0,987

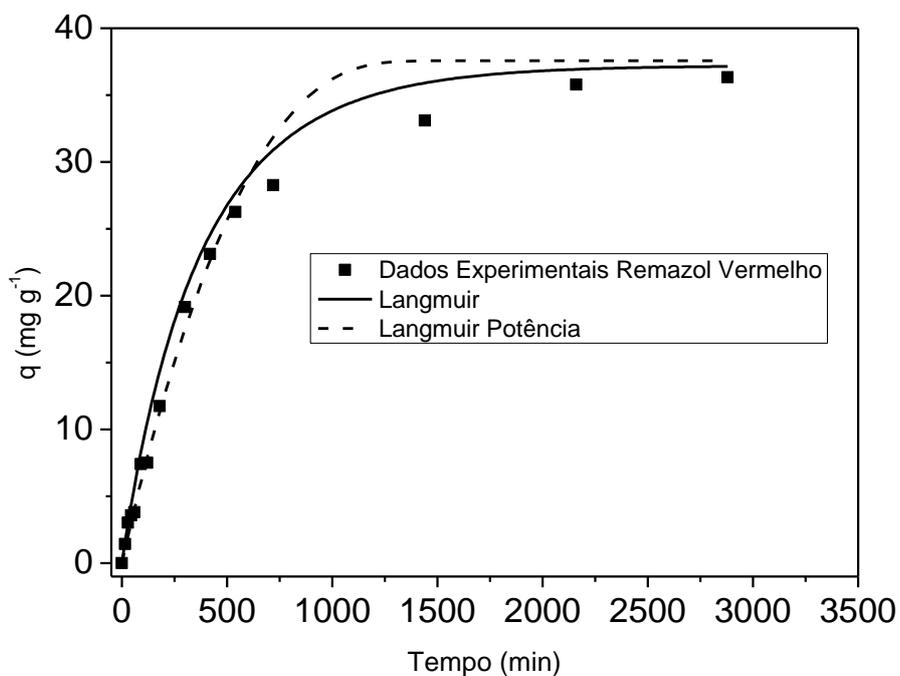


Figura 5-21. Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do corante Remazol Vermelho, concentração inicial de 50 mg L<sup>-1</sup>.

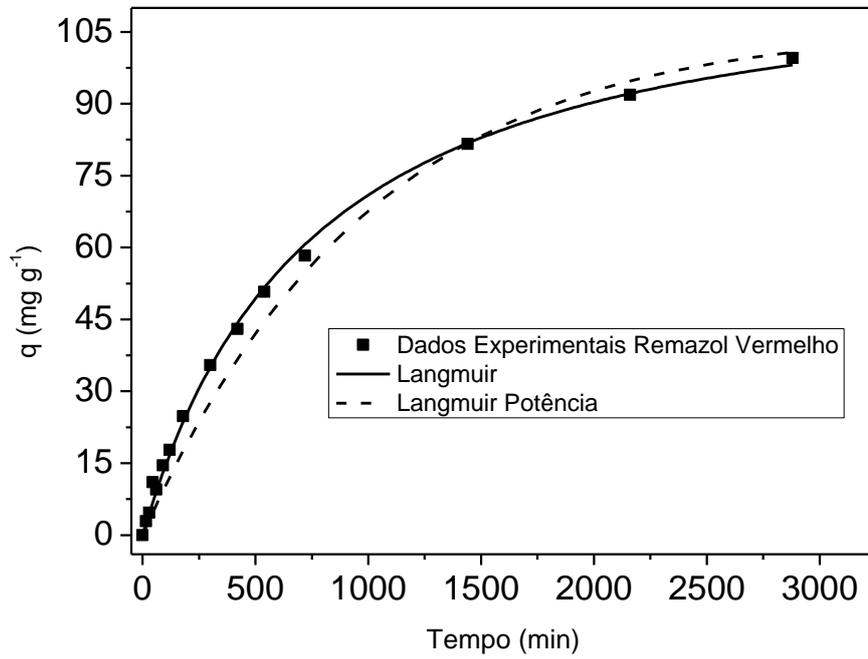


Figura 5-22. Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do corante Remazol Vermelho, concentração inicial de  $150 \text{ mg L}^{-1}$ .

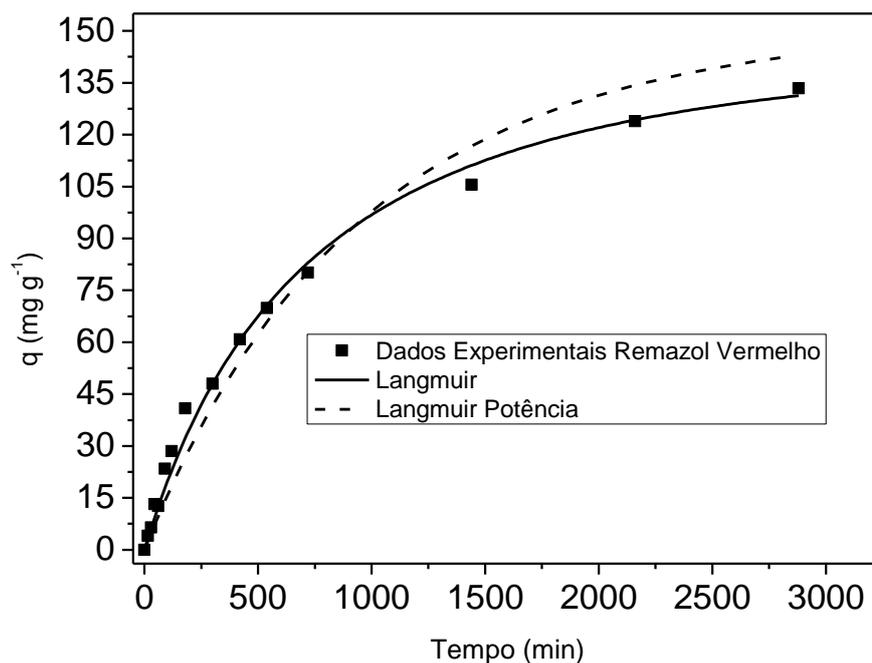


Figura 5-23. Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do corante Remazol Vermelho, concentração inicial de 300 mg L<sup>-1</sup>.

Analisando as figuras (Figura 5-21, Figura 5-22 e Figura 5-23) bem como os valores de coeficiente de determinação apresentados na Tabela 5-16, observa-se que ambos os modelos apresentaram significativa eficiência em descrever os dados da cinética do corante Remazol Vermelho, sendo que o modelo de Langmuir apresentou-se mais eficiente.

### 5.5.3 Sistema Binário

As cinéticas de adsorção em sistemas multicomponentes em reator batelada são de grande importância para o conhecimento das taxas de remoção dos corantes fundamental para o desenvolvimento e aplicação do processo em escala indústria. Foram realizados três experimentos na mesma concentração global, porém empregando diferentes frações mássicas dos corantes Azul 5G e Remazol Vermelho.

Nos modelos cinéticos dos sistemas binários, foram utilizados os valores dos parâmetros obtidos a partir dos dados experimentais de equilíbrio ( $q_{max}$ ,  $b_1$  e  $b_2$ ), sendo ajustados para ambos os modelos somente as constantes da taxa de

desorção ( $k_d$ ) para os dois componentes, diferentemente do realizado na maioria dos trabalhos presentes na literatura, onde também são ajustados aos dados cinéticos os parâmetros  $q_{max}$ ,  $b_1$ ,  $Q_{eq}$  e  $b_2$ . Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5-17, juntamente com o coeficiente de determinação médio obtido para cada ajuste.

Tabela 5-17. Parâmetros estimados dos modelos cinéticos na adsorção do sistema binário dos corantes Azul 5G e Remazol Vermelho.

Langmuir							
Azul 5G				Remazol Vermelho			Média
Concentração Total	Fração	$k_d (10^5)$	$R^2$	Fração	$k_d (10^5)$	$R^2$	$R^2$
300	0,17	0,56	0,9714	0,83	0,66	0,9894	0,980
300	0,50	0,73	0,9514	0,50	0,78	0,9689	0,960
300	0,83	0,95	0,9768	0,17	1,33	0,9705	0,974
Langmuir Potência							
Azul 5G				Remazol vermelho			
Concentração Inicial	Fração	$k_d (10^5)$	$R^2$	Fração	$k_d (10^5)$	$R^2$	$R^2$
300	0,17	0,71	0,9692	0,83	0,29	0,9596	0,964
300	0,50	2,12	0,8042	0,50	2,32	0,8912	0,848
300	0,83	0,75	0,9525	0,17	1,65	0,9702	0,961

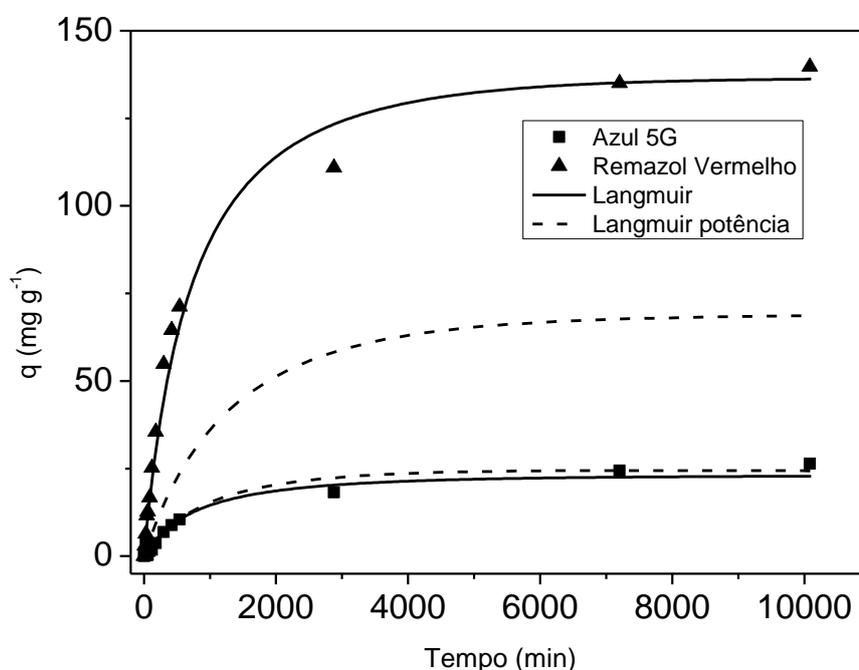


Figura 5-24 Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do sistema binário dos corantes Azul 5G e Remazol Vermelho, nas concentrações iniciais de 50 mg L<sup>-1</sup> para o Azul 5G e 250 mg L<sup>-1</sup> para o Remazol Vermelho.

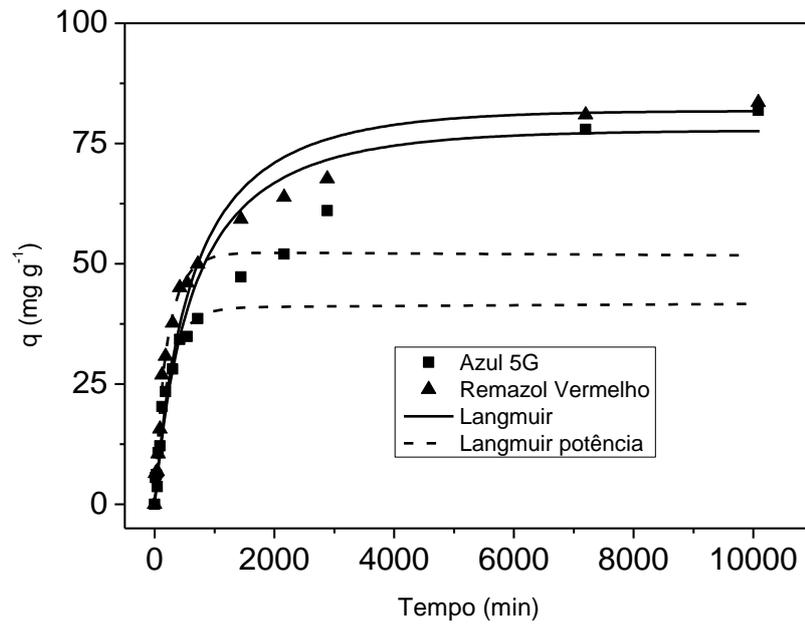


Figura 5-25. Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do sistema binário dos corantes Azul 5G e Remazol Vermelho, nas concentrações iniciais de  $150 \text{ mg L}^{-1}$  para o Azul 5G e  $150 \text{ mg L}^{-1}$  para o Remazol Vermelho.

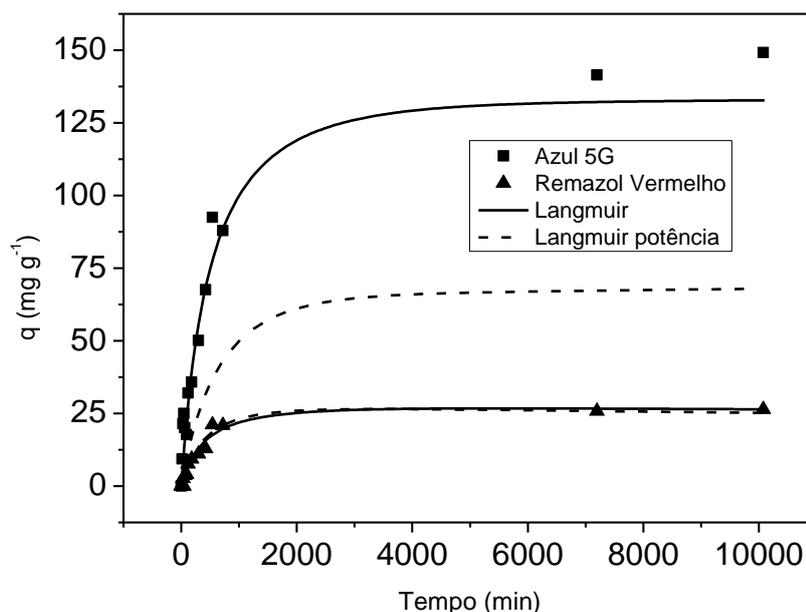


Figura 5-26. Dados cinéticos experimentais, e modelos matemáticos do sistema binário dos corantes Azul 5G e Remazol Vermelho, nas concentrações iniciais de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  para o Azul 5G e  $50 \text{ mg L}^{-1}$  para o Remazol Vermelho.

Os resultados apresentados na Tabela 5-17 do coeficiente de determinação obtido no ajuste dos modelos matemáticos bem como na representação gráfica dos mesmos nas figuras (Figura 5-24, Figura 5-25 e Figura 5-26) que somente o modelo de Langmuir conseguiu apresentar resultados satisfatórios, uma vez que o modelo de Langmuir Potência (SIPS) não se conseguiu ajustar aos dados e apresentou baixos valores do coeficiente de determinação.

Os valores da constante cinética de dessorção obtidas para os experimentos binários apresentam-se menores que as obtidas nas mesmas concentrações na forma monocomponentes. Também os valores de  $k_d$  para o corante A5G na forma binária apresentam-se inversamente proporcional a concentração, diferentemente dos valores de  $k_d$  para os experimentos monocomponente e do RV binário.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho investigou-se o processo de adsorção dos corantes Azul 5G e Remazol Vermelho em sistemas monocomponente e binário. Inicialmente foram realizados testes com diferentes adsorventes e aplicada a metodologia DCCR para avaliar os efeitos do pH e da temperatura no processo de adsorção dos referidos corantes, bem como foi realizada a caracterização do adsorvente em relação as suas propriedades morfológicas e químicas. As conclusões obtidas no presente foram as seguintes:

- Constatou-se que dos adsorventes testados: Argila organofilizada comercial Spectrogel, argila esmectita natural proveniente de Boa Vista – Paraíba, Carvão Vegetal comercial, carvão de ossos e escamas de peixe da espécie *Oreochomis niloticus* (Tilápia do nilo), a maior capacidade de adsorção do corante Remazol Vermelho foi obtida com o Carvão ativado de Ossos.
- As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a um sistema de Energia Dispersiva de raios X mostrou que houve uma mudança da superfície e da composição do adsorvente após a etapa de adsorção;
- A área superficial obtida pelo método isoterma de nitrogênio sofreu um acréscimo de mais de 500% em virtude das modificações sofridas pelo adsorvente na etapa de adsorção;
- A distribuição granulométrica obtida a partir da metodologia de MASTERSIZE mostrou que granulometria apresentou pequeno efeito da fase fluida nas condições de adsorção.
- A análise dos resultados do planejamento experimental DCCR mostrou que a adsorção para ambos os corantes é favorecida em baixos valores de pH, sendo que a maior capacidade adsortiva obtida foi no pH igual a 1.
- A metodologia DCCR também mostrou que para o nível de significância estudada ( $\alpha=5\%$ ) a temperatura do processo se mostrou significativa somente para o corante A5G.

- O modelo matemático de cinética que melhor descreveu os dados experimentais monocomponente e binário foi o Modelo de Langmuir, que teve apenas um parâmetro ajustável, a constante da taxa de dessorção.
- Os valores da constante da taxa de dessorção obtidos para os sistemas binários foram menores que o obtido em sistemas monocomponente.
- Os modelos de Langmuir e Langmuir Potência que melhor descreveram os dados de equilíbrio monocomponente, enquanto que para o sistema binário somente o modelos de Langmuir se mostrou eficiente, obtendo os valores de  $q_{max}$  de 154,6, 144,7 e 161,8 mg g<sup>-1</sup> respectivamente para os corantes A5G, RV e a mistura binaria;
- Constatou-se um aumento das constantes b ( $b_{binário} > b_{mono}$ ) e  $q_{max}$  ( $q_{maxbinário} > q_{maxmono}$ ) da isoterma de Langmuir quando estudado sistemas binário.

Os resultados encontrados indicam que o Carvão de Osso se mostrou eficiente na remoção dos corantes Azul 5G e Remazol Vermelho. O baixo custo e a alta capacidade de adsorção torna o mesmo uma boa alternativa para o tratamento de efluentes que contenham estes tipos de corantes. O modelo de Langmuir se mostrou uma ferramenta que pode vir a ser usada para prever o comportamento de equilíbrio e cinético de sistemas de adsorção monocomponente e binário.

## **7 SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para continuidade desta pesquisa são recomendadas as seguintes investigações:

- Avaliar a adsorção dos corantes Remazol Vermelho e Azul 5G em carvão de ossos em coluna de leito fixo;
- Investigar novos métodos de análise de caracterização do adsorvente, como FT-IR para melhor compreensão dos mecanismos de adsorção;
- Avaliar do ciclo adsorção/dessorção;

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKSU, Z., “Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review”, *Process Biochemistry*, 40, 997–1026, 2005.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N.; WALKER, G.M.; “Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolite systems”, *Chemical Engineering Journal*, Volume 128, Issues 2–3, 163-167, 2007.
- AL-GHOUTI, M. A., KHRAISHEH, M. A. M., ALLEN, S. J., AHMAD, M. N., “The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth”, *J. Environ. Manage.*, 69, 229–238, 2003.
- ALI, T., ASIM, M, KHAN, T.A., “Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater”, *J. Environ. Manage.*, 113, 170–183, 2012.
- ALKAN, M., DEMIRBAS, O., CELIKC, S., DOGAN, M., “Sorption of acid red 57 from aqueous solutions onto sepiolite”, *J. Hazardous Mater.* 116, 135–145, 2004.
- ARGUN, M. E., DURSUN, S., KARATAS, M., GÜRÜ, M., “Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal”, *Bioresource Technology*, 99, 8691–8698, 2008.
- ARSLAN-ALATON, I., GURSOY, B. H., SCHMIDT, J., “Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes”, *Dyes and Pigments*, 78, 117-130, 2008.
- ASOUHIDOU, D. D., TRIANTAFYLLIDIS, K. S., LAZARIDIS, N. K., MATIS, K. A., “Adsorption of Remazol Red 3BS from aqueous solutions using APTES- and

cyclodextrin-modified HMS-type mesoporous sílicas”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 346, 83-90, 2009.

BABEL, S., KURNIAWAN, T.A., “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review”, *J. Hazardous Mater.* 97, 219–243, 2003.

BANAT, F., AL-ASHEH, S., AL-MAKHADMEH, L., “Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing Waters”, *Process Biochem.*, 39, 193–202, 2003.

BHATTACHARYYA, K. G., SARMA, A., “Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf poder”, *DyesPigments*, 57, 211–222, 2003.

BORBA, C. E., “Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo”, Dissertação de mestrado do programa de pós-graduação da faculdade de engenharia química da UNICAMP, 2006.

BORBA, C. E., MÓDENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H., BASSI, A. F., RIBEIRO, C. “Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado”. *Engevista (UFF)*, 14, 135-142, 2012.

BOTELHO, K. T., “Síntese de argilas organofílicas e sua Incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos Antichamas de poliestireno. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química, UF-SC, 2006.

BRANDÃO, C. M., “A indústria brasileira de têxtil-vestuário: uma análise da competitividade, no contexto atual”, Trabalho de conclusão de curso, Instituto de economia da universidade estadual de Campinas, 2012.

BULUT Y., AYDIN H., “A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells”, *Desalination*, 194(1), 259–67, 2006.

- CERATO, A. B.; LUTENEGGER, A. J., "Determination of surface area of fine-grained soils by the ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method", *Geotechnical Testing Journal*, 25(3), 1-7, 2002.
- CHEN, B., HUI, C. W., MCKAY, G., "Film-pore diffusion modelling and contact time optimisation for the adsorption of dyestuffs on pith", *Chem. Eng. J.*, 84, 77-94, 2001.
- CHERIFI, H., FATIHA, B., SALAH, H., "Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons", *Applied Surface Science*, 282 (1), 52-59, 2013.
- CHRISTIE, R. M., "Colour Chemistry", The Royal Society of Chemistry, Cambridge – UK, 2001.
- CHVEDOV, D., OSTAP, S., LE, T., "Surface properties of red mud particles from potentiometric titration", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 182, 131-141, 2001.
- COSTA, A. S., ROMÃO, L. P. C., ARAÚJO, B. R., LUCAS, S. C. O., MACIEL, S. T. A., WISNIEWSKI, A., ALEXANDRE, M. R., "Environmental strategies to remove volatile aromatic fractions (BTEX) from petroleum industry wastewater using biomass", *Bioresource Technology*, 105, 31-9, 2012.
- CRINI, G., "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review", *Bioresource Technology*, 97, 1061-1085, 2006.
- CHUN, H., YIZHONG, W., "Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater", *Chemosphere*, 39, 2107-2115, 1999.
- DABROWSKI, A., "Adsorption - from theory to practice", *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224, 2001.

- DANCKWERTS, P. V., "Continuous flow systems: distribution of residence times", *Chemical Engineering Science*, 2, 1-13, 1953.
- DUKKANCI, M., GUNDUZ, G., YILMAZ, S., PRIHOD'KO, R.V. "Heterogeneous Fenton-like degradation of rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis", *Journal of Hazardous Materials*, 181, 343–350, 2010.
- ERGENE, A., ADA, K., S. TAN, S., H. KATIRCIOĞLU, H., "Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies", *Desalination*, 249(3), 1308-1314, 2009.
- ERRAIS, E., DUPLAY, J., DARRAGI, F., M'RABET, I. AUBERT, A., HUBER, F., MORVAN, G., "Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters", *Desalination*, 275, 74-81, 2011.
- EVORA, M. C., GONÇALEZ, O. L., .DUTRA, R. C. L., WIEBECK, H., SILVA, L. G. A., "Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12(1), 60-68, 2002.
- FANG, R., CHENG, X., XU, X. "Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater. *Bioresource*", *Technology*, 101, 7323–7329, 2010.
- FIorentin, L. D., TRIGUEROS, G. E. G., MODENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., PEREIRA, N. C., BARROS, S. T. D., SANTOS, O. A. A., "Biosorption of reactive blue 5g dye onto drying Orange bagasse in batch system: kinetic and equilibrium modeling", *chemical engineering journal*, 163, 68-77, 2010.

- FOO, K. Y., HAMEED, B. H., "Decontamination of textile wastewater via TiO<sub>2</sub>/activated carbon composite materials", *Advances in Colloid and Interface Science*, 159, 130-143, 2010.
- FOSTER, M. D., "Geochemical studies of clay minerals: II-relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites", *Geochim. Cosmochim Acta*, 3, 143-154, 1953.
- FOUST, A. S., WENZEL, L. A., CLUMP, C. W., MAUS, L., ANDERSEN, L. B., "Principles of Unit Operations", 2nd Edition, Wiley, New York, 1980.
- FREUNDLICH, H. M. F., "Über die adsorption in losungen", *Z. Phys. Chem. Frankfurt*, 57, 385-470, 1906.
- FU, Y., VIRARAGHAVAN, T., "Fungal decolourization of wastewaters: a review", *Bioresource Technology*, 79, 251–262, 2001.
- GARG, V.K., KUMAR, R., GUPTA, R., "Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*", *Dyes Pigments*, 62, 1–10, 2004.
- GHAEDI, M., MOSALLANEJAD, N., "Study of competitive adsorption of malachite green and sunset yellow dyes on cadmium hydroxide nanowires loaded on activated carbon", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, in press, 2013.
- GHAEDI, M., SADEGHIAN, B., PEBDANI, A. A., SAHRAEI, R., DANESHFAR, A., DURAN, C., "Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon", *Chem. Eng. J.*, 187, 133–141, 2012.
- GIMBERT, F., MORIN-CRINI, N., RENAULT, F., BADOT, P., CRINI, G., "Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis", *Journal of Hazardous Materials*, 157, 34–46, 2008.

- GOMEZ, J. G.; GARCIA, A. M.; DIEZ, M. A. D.; GARCIA, C. G.; REY, E. S. Preparation and characterization of activated carbons from impregnation pitch by ZnCl<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, v.252, p.5976-5979, 2006.
- GONG, R. M., LI, M., YANG, C., SUN, Y.Z.; CHEN, J., "Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull", *J. Hazard. Mater.*, 121, 247–250, 2005.
- GUPTA, V.K., SUHAS, "application of low-cost adsorbents for dye removal – a review, *J. Environ. Manage.* 90, 2313–2342, 2009.
- HEUMANN, W. L., "Industrial air pollution control systems", Ed: Macgraw-Hill, 1997.
- HO, Y. S., CHIANG, T. H., HSUEH, Y. M., "Removal of basic dye from aqueous solutions using tree fern as a biosorbent", *Process Biochem.*, 40, 119–124, 2005.
- HUNGER, Klaus (Editor), "Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications", Editora Wiley-VCH, p.4, 2003.
- IP, A. W. M., BARFORD, J. P., MCKAY, G., "A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char", *Chemical Engineering Journal*, 157, 434–442, 2010.
- IQBAL, J., WATTOO, F. H., WATTOO, M. H. S., MALIK, R., TIRMIZI, S. A., IMRAN, M., GHANGRO, A. B., "Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes", *Arabian Journal of Chemistry*, 4 (4), 389-395, 2011.
- JUANG, R. S., TSENG, R. L., WU, F. C., "Role of microporosity of activated carbons on their adsorption abilities for phenols and dyes", *Adsorption*, 7, 65–72, 2001.

- KADIRVELU, K., KAVIPRIYA, M., KARTHIKA, C., RADHIKA, M., VENNILAMANI, N., PATTABHI, S., "Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions", *Bioresour. Technol.*, 87, 129–132, 2003.
- KHOUNI, I, MARROT, B, MOULIN, P, AMAR, R. B., "Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes", *Desalination*, 268, 27 –37, 2011.
- KONGSRI, S., JANPRADIT, K., BUAPA, K., TECHAWONGSTIEN, S. CHANTHAI, S., "Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: Preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, 215–216, 522–532, 2013.
- KUMAR, P. S., RAMALINGAM S., SENTHAMARAI, 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*, 261, 52–60, 2010.
- LAGERGREN, S., "Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe", *Bihang Till Kungliga Svenska Vetenskaps-akademiens. Handlingar*, Band, 24, afd.II, 4, 1-39, 1898.
- LAMBRECHT, R., BARROS, M. A. S. D., COSSICH, E. S., SILVA, E. A., MATTA, G. K. L., STACHIW, R., "Adosrption of Reactive Blue 5G Dye by Activated Carbon and Pyrolyzed Shale Oil Residue", *Adsorption Science e Technology*, 25(10), 741-749, 2007.
- LANGMUIR, Irving., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403, 1918.
- LEYVA-RAMOS, R., RIVERA-UTRILLA, J., MEDELLIN-CASTILLO, N. A., SANCHEZ-POLO, M., "Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous

solution onto bone char”, *Chemical Engineering Journal*, 158, 458–467, 2010.

LUPATINI, M. P. “As transformações produtivas na indústria têxtil-vestuário e seus impactos sobre a distribuição territorial da produção e a divisão do trabalho industrial” Dissertação de Mestrado do curso de Política Científica e Tecnológica da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2004.

LUTZ, Instituto Adolfo. “Métodos físicos-químicos para análise de alimentos”, SES - CCD – IAL. Coordenadores: Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuete Paulo Tiglea. 4ª ed. (2005), 1ª ed. digital. São Paulo, 2008.

MAHMOODI, N. M., HAYATI, B., ARAMI, M., LAN, C., “Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies”, *Desalination*, 268, 117–125, 2011.

MANU, B.; CHAUDHARI, “Sanjeev. Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes”, *Bioresource Technology*, 82, 225–231, 2002.

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

MCMULLAN, G., MEEHAN, C., CONNEELY, A., KIRBY, N., ROBINSON, T., NIGAM, P., BANAT, I. M., MARCHANT, R., SMYTH, W. F., “Microbial decolourisation and degradation of textile dyes”, *Appl Microbiol Biotechnol*, 56, 81–87, 2001.

MEDELLIN-CASTILLO, N. A., OCAMPO-PÉREZ, R., LEYVA-RAMOS, R., SANCHEZ-POLO, M., RIVERA-UTRILLA, J., MÉNDEZ-DÍAZ, J. D., “Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/activated carbon)”, *Science of the Total Environment*, 442, 26–35, 2013.

- MEZOHEGYI, G., van der ZEE, F.P., FONT, J., FORTUNY, A., FABREGAT, A.,  
“Towards advanced aqueous dye removal processes: a short review on the versatile role of activated carbon, *J. Environ. Manage.*, 102, 148–164, 2012.
- MOHAMED, M. M., “Acid dye removal: comparison of surfactantmodified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk”, *J. Colloid Int. Sci.*, 272, 28–34, 2004.
- MONTANARO, D., PETRUCCI, E., “Electrochemical treatment of Remazol Brilliant Blue on a boron-doped diamond electrode”, *Chemical Engineering Journal*, 153, 138-144, 2009.
- MOUNIR, B., PONS, M.N., ZAHRAA, O. YAACOUBI, , A., BENHAMMOU, A.  
“Discoloration of a red cationic dye by supported TiO<sub>2</sub> photocatalysis”, *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 513-520, 2007.
- MOUSSAVI, G., MAHMOUDI, M., “Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals”, *Chemical Engineering Journal*, 152, 1–7, 2009.
- MURUGANANDHAM, M., SWAMINATHAN, M., “Solar driven decolourisation of Reactive Yellow 14 by advanced oxidation processes in heterogeneous and homogeneous media”, *Dyes Pigments*, 72, 137–143, 2007.
- NAMASIVAYAM, C., KAVITHA, D., “Removal of Congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste”, *Dyes Pigments*, 54, 47–58, 2002.
- NANDI, B. K., GOSWAMI, A., PURKAIT, M. K., “Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies”, *Applied Clay Science*, 42, 583–590, 2009.
- NASSER, N.M., EL-GEUNDI, M., “Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 50, 257-264, 1991.

- OZACAR M, SENGIL I. A., "Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust", *Bioresour Technol*, 96(7), 791–795, 2005.
- PANIC, V. V., VELICKOVIC, S. J., "Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: Kinetics, equilibrium study and image analysis", *Separation and Purification Technology*, 122, 384-394, 2014.
- PETZOLD, L. R. "A description of DASSL: A differential/algebraic equation system solver", STR, SAND82-8637, Livermore 1982.
- PHALAKORNKULE, C., POLGUMHANG, S., TONGDAUNG, W., KARAKAT, B., NUYUT, T., "Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluents", *Journal of Environmental Management*, 91, 918–926, 2010.
- RAGHAVACHARYA, C., "Colour removal from industrial effluents – a comparative review of available Technologies", *Chem. Eng. World*, 32, 53-54, 1997.
- ROBINSON, T., CHANDRAN, B., NIGAM, P., "Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk", *Environ. Int.* 28, 29–33, 2002.
- ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM P., "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresource Technology*, 77, 247-255, 2001.
- ROZADA, F., CALVO, L. F., GARCIA, A. I., MARTIN-VILLACORTA, J., OTERO, M., "Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems", *Bioresour. Technol.*, 87, 221–230, 2003.
- RUAN, X.C., LIU, M.Y., ZENG, Q.F., DING, Y.H., "Degradation and decolorization of reactive red X-3B aqueous solution by ozone integrated with internal microelectrolysis", *Separation and Purification Technology*, 74, 195–201, 2010.

- RUTHVEN, D.M. "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley and Sons, New York, 1984.
- SAG, Y., KUTSAL, T., "The simultaneous biosorption of Cu(II) and Zn on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models", *Hydrometallurgy.*, 50, 297-314, 1998.
- SALLEH, M. A. M., MAHMOUD, D. K., KARIM, W. A. W. A., IDRIS, A., "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review", *Desalination*, 280, 1–13 , 2011.
- SANTOS, R. S., "Avaliação da Lama Vermelha na Remoção de Derivados de Petróleo – Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX)", tese de doutorado do programa de pós-graduação da faculdade de engenharia química da UNICAMP, 2013.
- SHICHI, T., TAKAGI, K., "Clay minerals as photochemical reaction fields", *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 1, 113–130, 2000.
- SILVA, E. A. Estudo da remoção dos íons cromo (III) e cobre (II) em coluna de leito fixo pela alga marinha *Sargassum sp.*, tese de doutorado do programa de pós-graduação da faculdade de engenharia química da UNICAMP, 2001.
- SINVESPAR, Setor têxtil e do vestuário do Paraná – Planejamento estratégico. 2010. Disponível em <http://www.sinvespar.com.br/Download/Indicadores/relatoriopevestuariopr.pdf>.
- SOLÍS, M., SOLÍS, A., PÉREZ, H.I., MANJARREZ, N., FLORES, M. "Microbial decolouration of azo dyes: a review, *Process Biochem.* 47,1723–1748, 2012.
- SOUZA, R. S. Avaliação da Lama Vermelha na Remoção de Derivados de Petróleo – Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX). Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2013.

- SRINIVASAN, A., VIRARAGHAVAN, T., “Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review”, *Journal of Environmental Management*, 91, 1915-1929, 2010.
- STREAT, M., PATRICK, J.W., CAMPORRO-PEREZ M. J., “Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons”, *Water Res.* 29(2), 467–472, 1995.
- SUZAKI, P. Y. R., “Estudo do processo de biossorção do corante preto reativo 5 utilizando a macrófita *Limnobium spongia*, Dissertacao de mestrado do programa de pos graduação em engenharia Química da universidade estadual do oeste do Paraná, 2013.
- SZYGULA, A., GUIBAL, E., PALACIN, M.A., RUIZ, M., SASTRE, A.M., “Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation-flocculation using chitosan”, *Journal of Environmental Management* 90, 2979-2986, 2009.
- TURABIK, M. “Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method”, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 158, Issue 1, 1, 52-64, 2008.
- VALIX, M., CHEUNG, W. H., MCKAY, G., “Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption”, *Chemosphere*, 56, 493–501, 2004.
- VERMA, A. K, DASH, R. R., BHUNIA, P., “A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters”, *Journal of Environmental Management*, 93, 154–168, 2012.
- WANG, L., LI, J., “Adsorption of C.I. Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics”, *Industrial Crops and Products*, 42, 153– 158, 2013.

- WEBB, P. A.; ORR, C., "Analytical Methods in Fine Particle Technology. USA: Micromeritics Instruments Corp., 1997.
- XIN, B., ZHANG, Y., LIU, C., CHEN, S., WU, B., "Comparison of specific adsorption capacity of different forms of fungal pellets for removal of Acid Brilliant Red B from aqueous solution and mechanisms exploration", *Process Biochemistry*, 47(7), 1197-1201, 2012.
- YAGUB, M. T., SEM, T. K., AFROZE, S., ANG, H. M., "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, inpress, 2014.
- ZHANG, K., HU, H.-P., ZHANG, L.-J., CHEN, Q.-Y., "Surface charge properties of red mud particles generated from Chinese diasporite bauxite", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(5), 1285-1289, 2008.
- ZHU, M. X., LEE, L., WANG, H. H., WANG, Z.," Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud", *Journal of Hazardous Materials*, 149, 735–741, 2007.

## APÊNDICE A

### Método de Determinação da Concentração de Corante

Inicialmente foi realizado uma varredura da absorbância em função do comprimento de onda para identificar o comprimento de onda que apresenta a maior taxa de variação da absorbância com relação a concentração, obtendo o espectro de absorção molecular de cada corante. O comportamento da absorbância em função do comprimento de onda para o corante Azul 5G pode ser visualizado na Figura8-1.

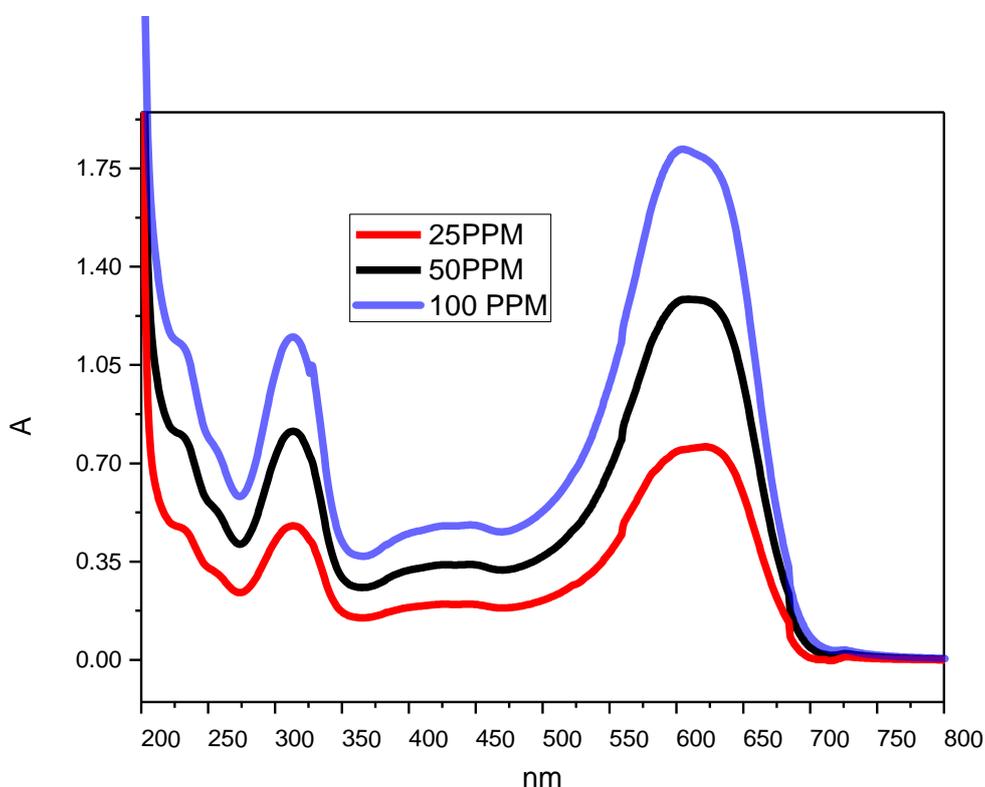


Figura8-1. Espectro de absorção molecular do corante Azul 5G.

Observa-se na Figura8-1 que o comprimento que apresentou máxima absorbância para as diferentes concentrações analisadas encontra-se em torno de 608 nm. Já o espectro de absorção molecular do corante Remazol Vermelho em três diferentes concentrações pode ser visualizado na Figura 8-2.

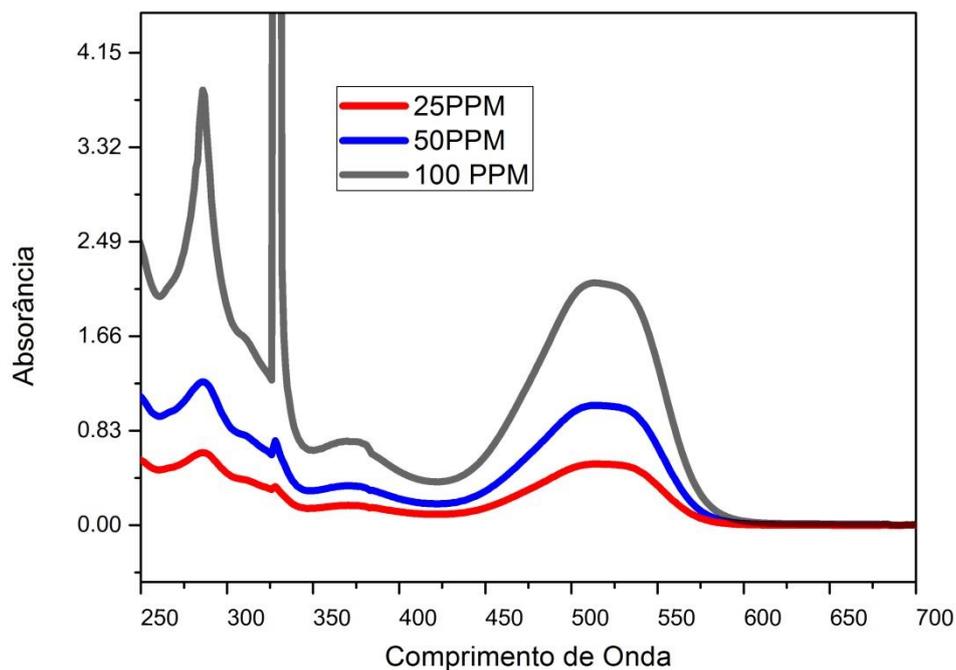


Figura 8-2. Espectro de absorção molecular do corante Remazol Vermelho

Observando-se o espectro de absorvância para o corante Remazol Vermelho (Figura 8-2) observa-se que o ponto de máxima absorvância encontra-se no comprimento de onda de 514 nm.

A curva de calibração no comprimento de máxima absorvância para o corante Azul 5G é apresentada na Figura 8-3.

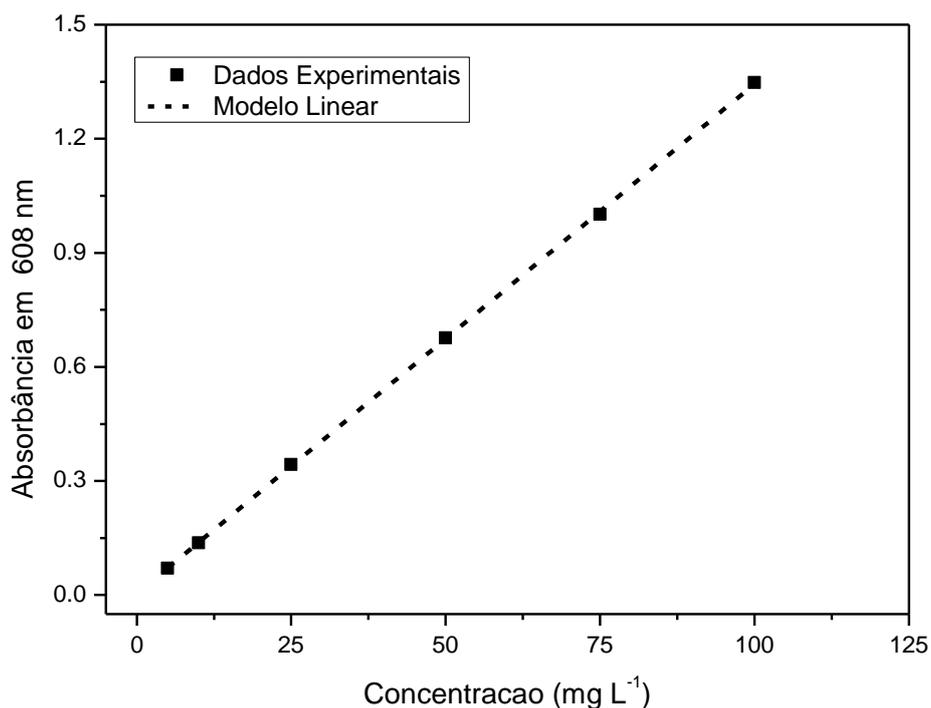


Figura 8-3. Curva de Calibração do Corante Azul 5G no comprimento de Onda de 608 nm.

A relação matemática proposta pra relacionar a concentração do corante Azul 5G e a absorvância no comprimento de onda de 609 nm é apresentada na equação 74. A regressão linear obtida apresentou coeficiente de determinação de ( $R^2$ ) de 0,9999, o que indica que na faixa de concentração estudada o respectivo comportamento é linear.

$$A_{608} = 0,0134 \cdot C_{AZUL} + 0,0045 \quad (28)$$

Já a curva de calibração para o corante Remazol vermelho em seu comprimento de máxima absorvância molecular é apresentado na Figura 8-4.

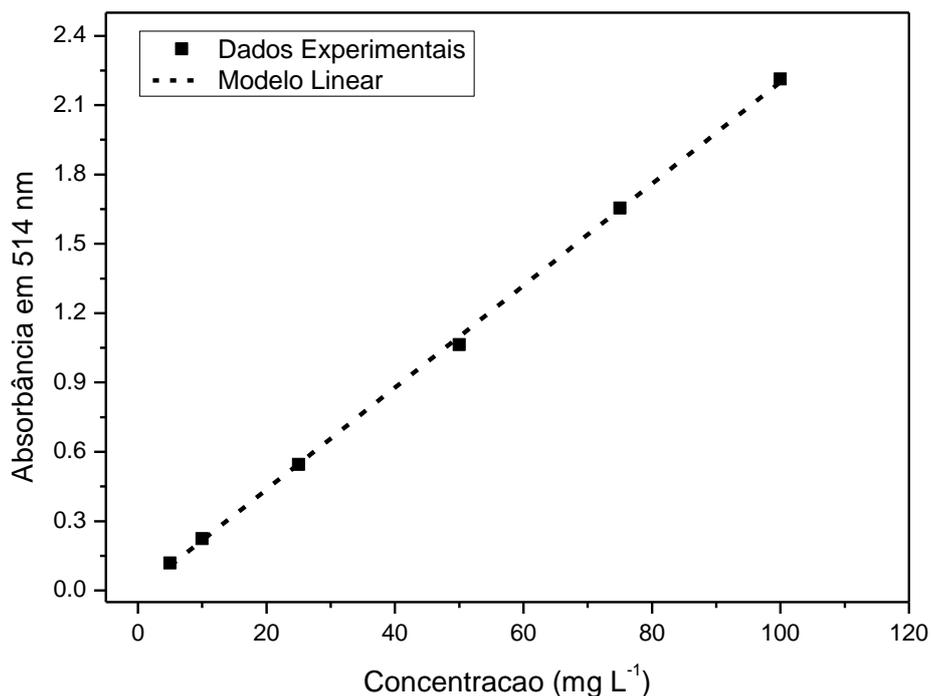


Figura 8-4. Curva de Calibração do Corante Remazol Vermelho no comprimento de Onda de 614 nm.

O modelo linear proposto apresentou coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,9997, o que demonstra o comportamento linear da relação na faixa de concentração estudada. A relação matemática obtida para relacionar a concentração do corante em questão e a absorbância do comprimento de onda de 514 nm é apresentada na equação 75.

$$A_{514} = 0,0220 \cdot C_{VERM} - 0,0031 \quad (29)$$

Para a obtenção da concentração em sistemas binários empregando a metodologia descrita anteriormente faz-se necessário a obtenção de uma curva de calibração para o corante A5G no comprimento de onda de 514 nm que é apresentado na Figura 8-5.

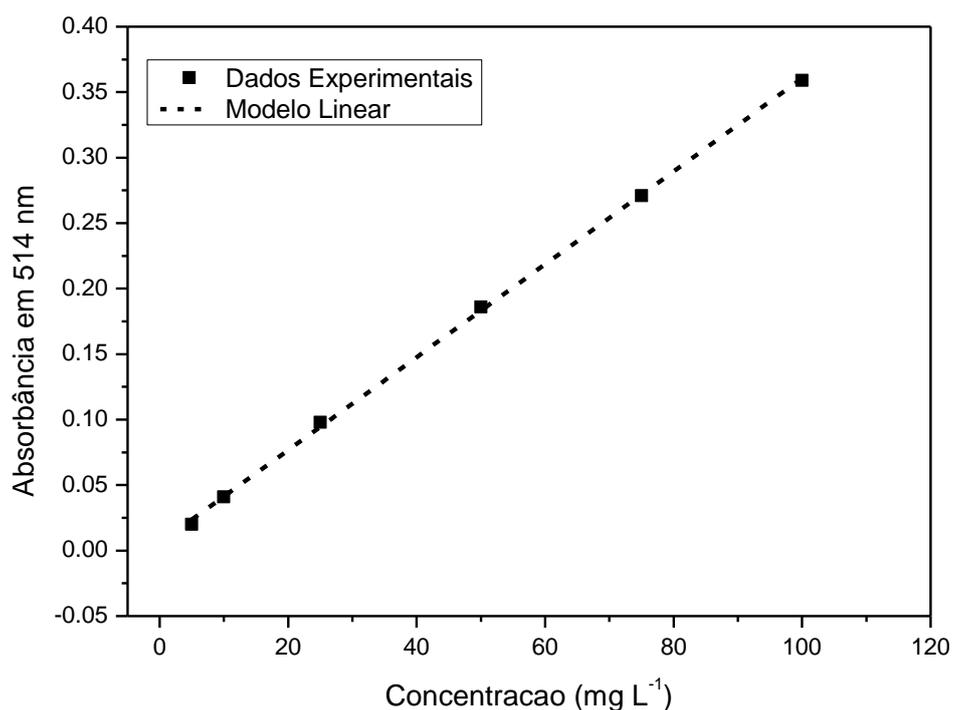


Figura 8-5. Curva de Calibração do Corante A5G no comprimento de Onda de 614 nm.

O coeficiente de determinação obtido para o modelo linear de absorvância no comprimento de onda de 614 foi de 0,9997, e equação que descreve matematicamente o modelo é apresentada abaixo.

$$A_{514} = 0,0059 \cdot C_{AZUL} - 0,0036 \quad (30)$$

A curva de calibração para o corante Remazol Vermelho no comprimento de 608 nm é apresentada na Figura 8-6.

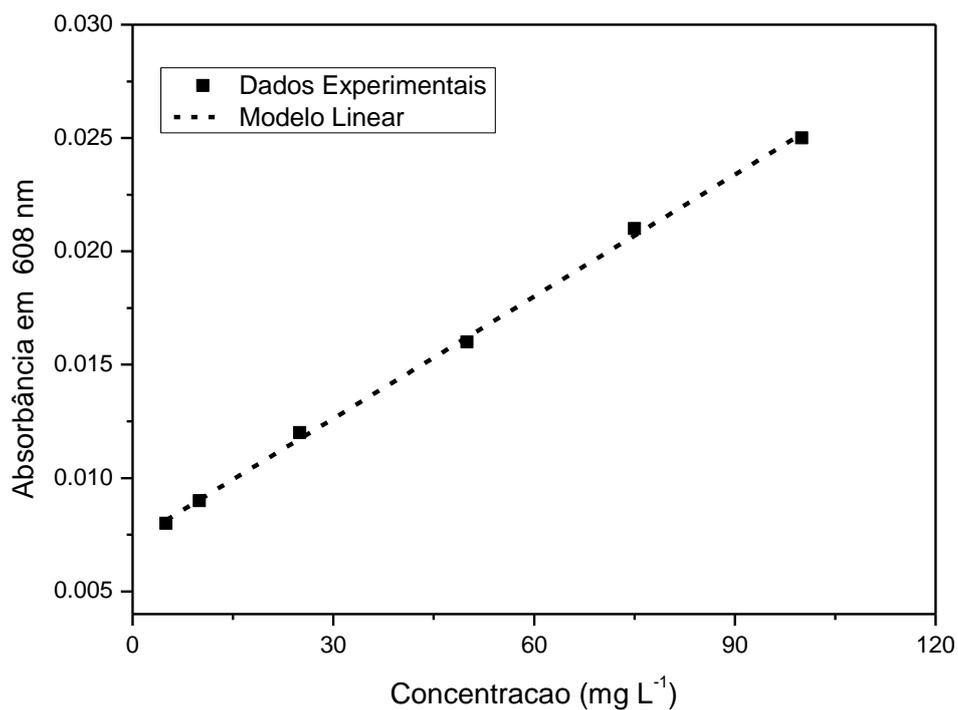


Figura 8-6. Curva de Calibração do Corante Remazol Vermelho no comprimento de Onda de 608 nm.

A relação matemática entre concentração e absorvância é apresentada na equação 77, sendo que o modelo obtido apresentou coeficiente de determinação de 0,9997.

$$A_{508} = 0,0002 \cdot C_{VERM} - 0,0072 \quad (31)$$

Com o intuito de verificar se o pH da solução de ambos os corantes afetava no espectro de absorvância foram realizadas varreduras em diferentes pH. Os resultados obtidos podem ser visualizados nas Figura 8-7e Figura 8-8.

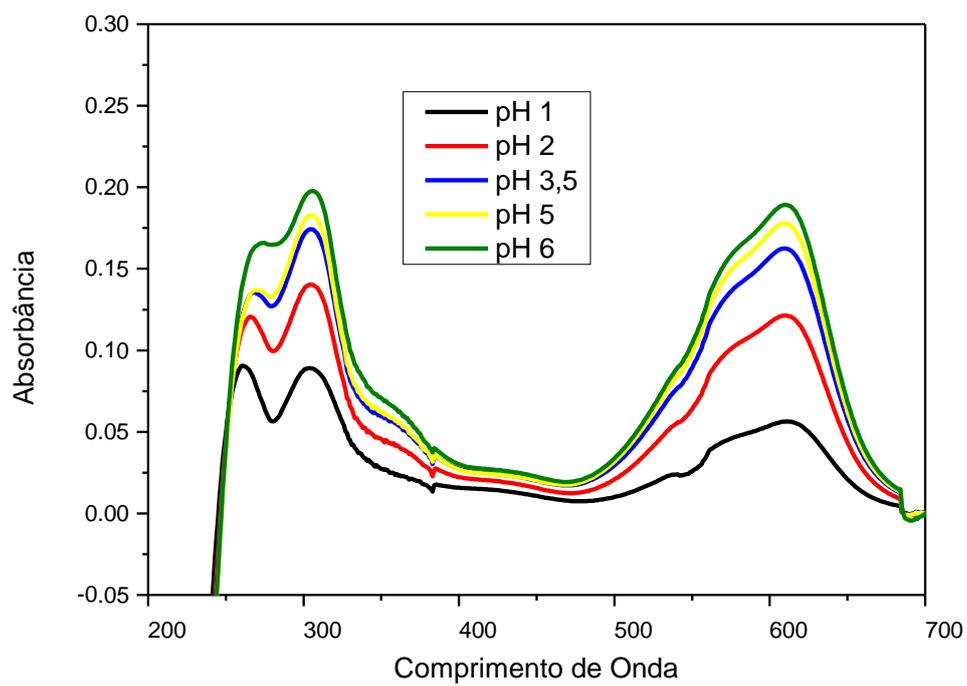


Figura 8-7. Efeito do pH no espectro de absorção molecular do corante Azul 5G.

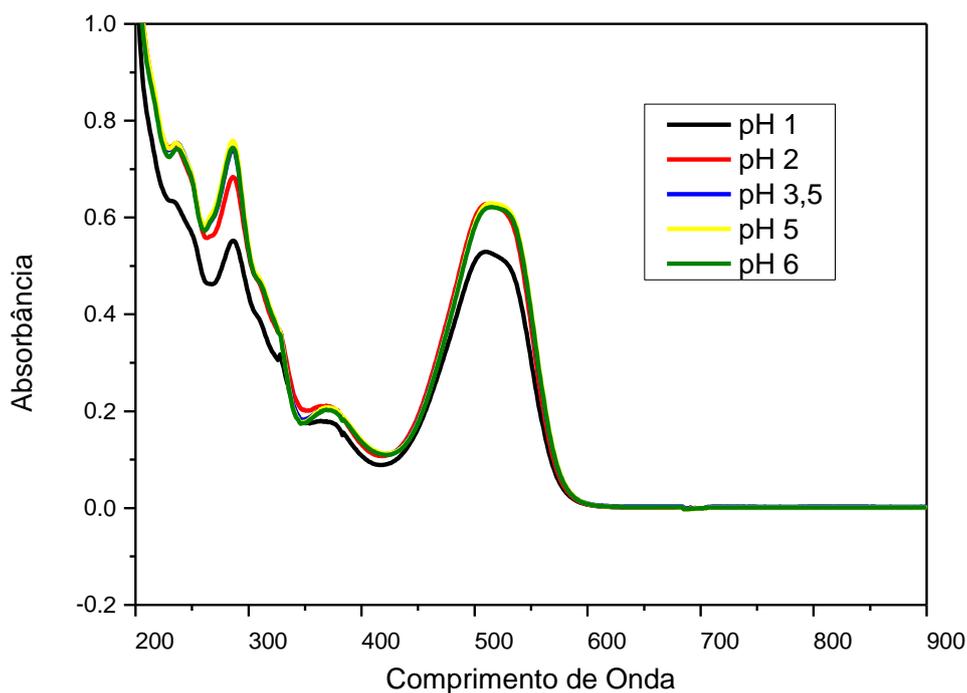


Figura 8-8. Efeito do pH no espectro de absorção molecular do corante Remazol Vermelho.

A partir da análise dos gráficos do efeito do pH na absorbância de ambos os corantes, pode-se concluir que o pH não influencia no comprimento de onda que proporciona a máxima absorbância. As diferenças na amplitude da máxima absorbância estão relacionadas com diferentes concentrações aplicadas em função da calibração do pH da solução.

Para verificar a eficiência da metodologia proposta em descrever a concentração obtida de sistemas binários, foi realizado um teste de validação com concentrações binárias de 25 a 150 mg L<sup>-1</sup>. A Figura 8-9 mostra o resultado obtido para a validação, a proximidade da linha de tendência central mostra que a metodologia é eficaz na quantificação dos corantes Azul 5G e Remazol Vermelho em sistemas binários na faixa de concentração estudada.

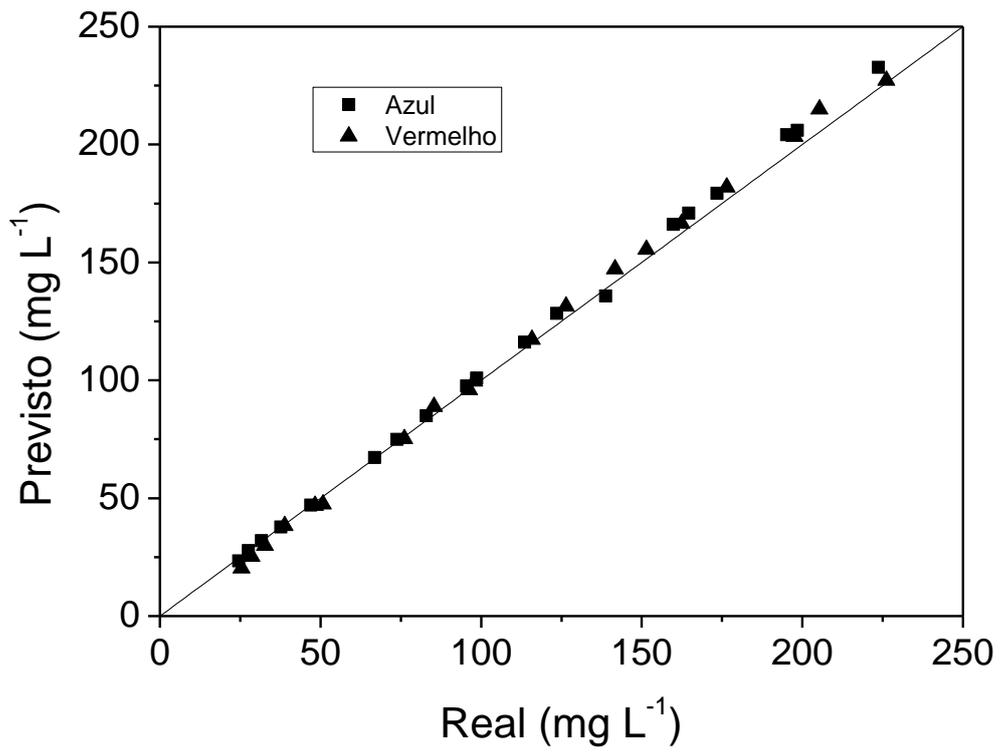


Figura 8-9. Validação da metodologia de análise binaria.