

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL CRIMSON
HEXL EMPREGANDO DIFERENTES CARVÕES ATIVADOS**

MAURICIO MARCELO SINHORIM MONARIN

**TOLEDO-PR
2012**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL CRIMSON
HEXL EMPREGANDO DIFERENTES CARVÕES ATIVADOS**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Controle de Poluição.

Orientadora: Prof. Dra. Márcia Teresinha Veit
Co-orientadora: Prof. Dra. Márcia Regina Fagundes Klen

**TOLEDO-PR
2012**

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

M735e Monarin, Mauricio Marcelo Senhorim
Estudo da adsorção e dessorção do corante têxtil Crimson HEXL
empregando diferentes carvões ativados / Mauricio Marcelo
Senhorim Monarin. -- Toledo, PR : [s. n.], 2012.
xvii ; 108 f. : il., figs., tabs., (algumas color.).

Orientadora: Dra. Márcia Teresinha Veit
Coorientadora Dra. Márcia Regina Fagundes Klen
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade
Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de
Engenharias e Ciências Exatas.

1. Indústria têxtil – Efluentes – Remoção de corantes 2. Adsorção
de corantes têxteis 3. Adsorção em carvão ativado 4. Corantes
têxteis 5. Corantes têxteis reativos - Engenharia química 6. Corante
Crimson HEXL 7. Carvão mineral 8. Carvão de ossos de bovinos I.
Veit, Márcia Teresinha, Or. II. Klen, Márcia Regina Fagundes, Or.
III. T

CDD 20. ed. 660.28423

DEDICATÓRIA

“Primeiramente, a Deus por me dar à oportunidade de viver e iluminar o meu caminho todos os dias de minha vida; a minha família, a minha namorada e amigos por todo amor, dedicação e apoio ao longo de minha jornada”

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre estar presente em todos os momentos da minha vida e garantir meu sucesso e minhas vitórias, além de me mostrar como agir nos meus fracassos e derrotas.

Aos meus pais, Genovi e Virgilio, e a família da minha irmã, Juliet, Troy, Enzo, e a minha namorada, Vanessa, por todo amor, compreensão, lealdade, apoio, amizade, conselhos, dedicação e paciência, além de acreditarem sempre na minha pessoa e no meu potencial. Acredito que sem o incentivo destas pessoas, eu não estaria no patamar que estou.

As professoras Márcia T. Veit e Márcia R. Fagundes Klen pela oportunidade de trabalharmos juntos neste projeto, idéias, paciência, apoio e orientação, além de diversos conselhos que adquiri ao longo das orientações.

Aos professores Aparecido Nivaldo Módenes, Edson Antonio da Silva e Fernando Palú pelas sugestões e opiniões que contribuíram para a elaboração deste trabalho.

As empresas Alpha Carbo Industrial Ltda., Bonechar – Carvão Ativado do Brasil Ltda., Pelegrini Carbon Comércio e Serviços Ltda. por fornecer a matéria-prima para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos Álvaro Cesar Dias Alves, Rodrigo A. Barella e Rafael L. Canevesi, pelos momentos de descontração, idéias, ajuda nos momentos bons e ruins, conselhos, além da fidelidade de suas amizades durante estes anos.

A todos os docentes e funcionários da UNIOESTE do Campus de Toledo que me passaram partes de seus conhecimentos e me auxiliaram em todos os momentos durante os experimentos, além do companherismo e das inúmeras ideias para convergir o andamento deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Finalizando, a todos aqueles que sempre contribuíram direta ou indiretamente para garantirem o meu sucesso na minha carreira acadêmica.

“Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele conduz somente até onde os outros foram”.

Graham Bell

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiii
NOMENCLATURA	xv
RESUMO	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO DA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	5
2.2 PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL.....	6
2.3 CORANTES TÊXTEIS E SUA CLASSIFICAÇÃO	10
2.3.1 <i>Impactos Ambientais e Problema à Saúde Devido a Utilização de Corantes Têxteis</i>	13
2.4 ADSORÇÃO.....	14
2.4.1 <i>Adsorvente (Carvão Ativado)</i>	15
2.4.1.1 Ativação Física do Carvão Ativado	18
2.4.1.2 Ativação Química do Carvão Ativado.....	18
2.4.1.3 Caracterização Física	18
2.4.1.4 Caracterização Química.....	19
2.4.1.5 Carvão Ativado de Ossos Bovinos.....	20

2.4.1.6 Carvão Ativado Mineral Betuminoso	22
2.4.2 Cinética de Adsorção	23
2.4.3 Modelos Cinéticos	23
2.4.3.1 Modelo de Pseudo-Primeira-Ordem.....	24
2.4.3.2 Modelo de Pseudo-Segunda-Ordem.....	24
2.4.3.3 Modelo de Difusão Intra-Partícula.....	24
2.4.4 Isotermas de Adsorção	25
2.4.4.1 Isoterma de Langmuir	27
2.4.4.2 Isoterma de Freundlich	28
2.5 PARÂMETROS DE ADSORÇÃO DE CORANTES	28
2.5.1 pH	28
2.5.2 Temperatura.....	30
2.6 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	32
2.7 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CORANTES.....	33
2.8 DESSORÇÃO	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 MATERIAIS.....	40
3.1.1 Adsorventes	40
3.1.2 Adsorvato.....	40
3.2 MÉTODOS	41
3.2.1 Caracterização do Efluente Industrial (Crimson HEXL).....	41

3.2.2 <i>Caracterização dos Adsorventes</i>	41
3.2.2.1 Distribuição Granulométrica	41
3.2.2.2 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)	41
3.2.2.3 Adsorção de N ₂ - Determinação do diâmetro e volume de poros e área superficial específica	42
3.2.2.4 Determinação do Índice de lodo	42
3.3 METODOLOGIA ANALÍTICA DOS CORANTES.....	44
3.4 ENSAIOS BATELADA.....	45
3.4.1 <i>Testes Preliminares</i>	45
3.4.1.1 Influência do Tamanho da Partícula na Adsorção de Corante Reativo Crimson HEXL com Carvões Ativados	45
3.4.1.2 Influência da Velocidade de Agitação na Adsorção de Corante Reativo Crimson HEXL com Carvões Ativados	46
3.4.1.3 Influência do pH na Adsorção de Corante Reativo Crimson HEXL com Carvões Ativados	46
3.4.2 <i>Teste Cinético - Influência da Concentração na Adsorção do Corante Reativo Crimson HEXL pelo CAO e CAM</i>	46
3.4.3 <i>Estudo de Equilíbrio - Influência da Temperatura na Adsorção do Corante Reativo Crimson HEXL pelo CAO e CAM</i>	47
3.4.4 <i>Parâmetros Termodinâmicos</i>	48
3.4.5 <i>Dessorção</i>	48
3.4.5.1 Escolha do Agente Eluente.....	48
3.4.5.2 Ciclos de Adsorção/Dessorção do Corante Reativo Crimson HEXL...	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL (CRIMSON HEXL)	51
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ADSORVENTES	52
4.2.1 Caracterização Granulométrica.....	52
4.2.2 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ).....	52
4.2.3 Determinação do BET	54
4.2.4 Determinação do Índice de lodo	56
4.3 ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO CRIMSON HEXL.....	57
4.3.1 Efeito do Tamanho da Partícula.....	57
4.3.2 Efeito da Velocidade de Agitação	60
4.3.3 Efeito do pH da Solução.....	61
4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO NA ADSORÇÃO DOS SISTEMAS CRIMSON HEXL - CAO e CRIMSON HEXL - CAM.....	63
4.5 ESTUDO DO EQUILÍBRIO - EFEITO DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO	71
4.6 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	83
4.7 DESSORÇÃO DO CORANTE REATIVO CRIMSON HEXL.....	87
5 CONCLUSÃO	91
6 SUGESTÕES.....	92
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma da Indústria Têxtil	5
Figura 2: Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante (KUNZ et al., 2002).....	10
Figura 3: Estrutura interna de uma partícula de carvão ativado (METCALF & EDDY, 2003)	16
Figura 4: Ossos Bovinos – matéria-prima utilizada na produção do negro animal (BONECHAR-CARVÃO ATIVADO DO BRASIL LTDA, 2011	20
Figura 5: Especificações Técnicas do Carvão Ativado de Ossos Bovinos (BONECHAR – CARVÃO ATIVADO DO BRASIL LTDA, 2011	21
Figura 6: Tipos de isotermas: q_e é quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e C_e é a concentração de equilíbrio (McCABE et al., 2001)	26
Figura 7: Isotermas de adsorção em batelada do corante ácido verde 25 em carvão de caroço de palmeira em diferentes temperaturas (HAMEED et al.,2007)31	
Figura 8: Isoterma de adsorção em batelada do corante violeta de metila em carvão a diferentes temperaturas (IQBAL et al., 2007)	31
Figura 9: Estrutura Química do Corante Reativo Crimson HEXL (SIDERQUÍMICA, 2011)	41
Figura 10: Determinação do Ponto de Carga Zero para o carvão ativado: (a) CAO e (b) CAM.....	53
Figura 11: Efeito do tamanho da partícula de CAO e CAM na adsorção do corante reativo ($m = 0,1$ g de CAO e CAM; $C_0 = 100$ mg/L; $T = 30$ °C; Agitação = 100 rpm; $t_c = 48$ h; pH 2 da solução.....	58

Figura 12: Efeito da Velocidade de Agitação do sistema de CAO e CAM na adsorção de Crimson HEXL (m = 0,1 g de CAO 20-32 mesh e CAM 20-35 mesh; C0 = 100 mg/L; T = 30 °C; tc = 48 h; pH 2 da solução).....	60
Figura 13: Efeito do pH inicial da solução para os sistemas CAO e CAM na adsorção do corante reativo Crimson HEXL (m = 0,1 g de CAO 20-32 mesh e CAM 20-35 mesh; C0 = 100 mg/L; T = 30 °C; tc = 48 h; Agitação = 100 rpm).....	62
Figura 14: Cinética experimental de adsorção do corante Crimson HEXL para (a) CAO e (b) CAM	64
Figura 15: Cinética de adsorção do corante Crimson HEXL – CAO em diferentes concentrações: (a) Co=15 mg/L e (b) Co=100 mg/L	65
Figura 16: Cinética de adsorção do corante Crimson HEXL – CAM em diferentes concentrações: (a) Co=15 mg/L e (b) Co=100 mg/L	67
Figura 17: Cinética de adsorção para o sistema corante Crimson HEXL – CAO e CAM em diferentes concentrações: (a) Co=15 mg/L e (b) Co=100 mg/L.....	68
Figura 18: Dados experimentais e modelados pelas isothermas de adsorção para o corante Crimson HEXL e CAO nas temperaturas: (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C e (d) 50°C.....	75
Figura 19: Dados experimentais e modelados pelas isothermas de adsorção para o corante Crimson HEXL e CAM nas temperaturas: (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C e (d) 50°C.....	77
Figura 20: Parâmetros termodinâmicos obtidos para diferentes temperaturas (20, 30, 40 e 50 °C) utilizando como material adsorvente o Carvão Ativado de Ossos (CAO)	84
Figura 21: Parâmetros termodinâmicos obtidos para diferentes temperaturas (20, 30, 40 e 50 °C) utilizando como material adsorvente o Carvão Ativado Mineral (CAM).....	84

Figura 22: Eficiência de processo de Dessorção para o sistema corante Crimson
HEXL – CAM utilizando água destilada com correção de pH ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e
Velocidade de Agitação = 100 rpm)88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Caracterização do efluente têxtil.....	7
Tabela 2: Tecnologias de tratamento para remoção de cor envolvendo processos químicos e/ou físicos (OLIVEIRA, 2003)	8
Tabela 3: Faixa de absorção das ligações no infra-vermelho (CIENFUEGOS, 2003)	20
Tabela 4: Especificações Técnicas do Carvão Ativado de Ossos Bovinos (BONECHAR – CARVÃO ATIVADO DO BRASIL LTDA, 2011).....	22
Tabela 5: Especificações Técnicas do Carvão Ativado Mineral Betuminoso (ALPHACARBO INDUSTRIAL LTDA, 2010)	22
Tabela 6: Identificação de cargas positivas, negativas ou neutras, comparando o pH da solução com o pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}).....	29
Tabela 7: Resultados sobre as propriedades de adsorção dos corantes reativos e seus adsorventes	34
Tabela 8: Propriedades de dessorção dos corantes reativos e seus adsorventes	37
Tabela 9: Comparação entre os parâmetros gerais para descarte de efluentes líquidos de fontes poluidoras (CONAMA, 2005) e dados reais de efluente têxtil com corante reativo Crimson HEXL, proveniente de lavanderia	51
Tabela 10: Diâmetro médio das espécies de carvões ativados	52
Tabela 11: Caracterização física dos adsorventes: CAM e CAO.....	55
Tabela 12: Dados obtidos na determinação do índice de iodo	56
Tabela 13: Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos do corante Crimson HEXL para as diferentes concentrações analisadas em CAO e CAM	69

Tabela 14: Parâmetro obtido (K_{di}) para o modelo cinético de difusão intra-partícula do corante Crimson HEXL para as diferentes concentrações analisadas em CAO e CAM.....	69
Tabela 15: Quantidade experimental do corante Crimson HEXL adsorvida em diferentes temperaturas	72
Tabela 16: Parâmetros obtidos pelas isotermas nas diferentes temperaturas para sistemas com Crimson HEXL: CAO e CAM	73
Tabela 17: Quantidade máxima de remoção (Q_{max}) de corantes reativos para diversos adsorventes	81
Tabela 18: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante reativo Crimson HEXL em CAO e CAM	83
Tabela 19: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de corantes reativos com diferentes adsorventes	86
Tabela 20: Resultados da Eficiência de Adsorção (EA (%)) e Dessorção (ED (%)) de corante reativo e carvão ativado	89

NOMENCLATURA

C.A.M. = Carvão Ativado Mineral Betuminoso;

C.A.O. = Carvão Ativado de Ossos Bovinos;

k_1 = constante da taxa de adsorção do modelo pseudo 1ª ordem (min^{-1});

k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo 2ª ordem (min.g/mg);

q_e = quantidade adsorvida de corante (mg/g) no equilíbrio;

q_t = quantidade adsorvida de corante (mg/g) no instante de tempo t ;

q_{max} = número de sítios disponíveis por grama de adsorvente;

b = relação com energia de adsorção;

C_0 = concentração inicial de corante (mg/L);

C_e = concentração de corante no equilíbrio (mg/L);

V = volume da solução (L);

m = massa de carvão (g).

RESUMO

Os corantes estão presentes em muitas unidades industriais, gerando efluentes que são carcinogênicos e tóxicos afetando significativamente o meio ambiente quando descartados sem tratamento prévio. Os métodos mais empregados para a remoção de corantes são: tratamento biológico, coagulação / floculação / membranas e processos de adsorção. O presente trabalho pretende avaliar a adsorção do corante reativo têxtil Crimson HEXL, utilizado em unidades industriais (lavanderias principalmente) utilizando-se dois carvões comerciais ativados: de origem de ossos bovinos (CAO) e mineral betuminosa (CAM). Para comparar o potencial de aplicação destes dois tipos de carvão, experimentos foram realizados de caracterização e adsorção em sistema batelada e em duplicata, consistindo nas seguintes etapas: i) obtenção do ponto de carga zero (pH_{pcz}) para cada carvão; ii) avaliar influência do pH da solução do corante; iii) determinar o melhor tamanho de partícula do material adsorvente; iv) investigar a influência da velocidade de agitação no processo de adsorção: obtenção de dados cinéticos e modelagem utilizando modelos disponíveis na literatura; obtenção de dados de equilíbrio em diferentes temperaturas e modelagem usando modelos da literatura; v) dessorção do corante nas melhores condições de adsorção determinadas para o sistema carvão-corante (pH e tipo de eluente). Os experimentos realizados indicaram as melhores condições de granulometria (aproximadamente 20-30 mesh), agitação (100 rpm) e pH da solução de 2. Os dados cinéticos apresentaram um tempo de contato de 48 horas para o sistema alcançar o equilíbrio. O modelo cinético de Pseudo-Primeira-Ordem, Pseudo-Segunda-Ordem e Difusão Intra-partícula apresentaram bons ajustes dos dados experimentais com elevados valores dos coeficientes de determinação e elevado grau de significância para cada parâmetro nos modelos estudados (p -level<0,05) para os dados de equilíbrio experimentais para os sistemas Crimson HEXL – CAO e Crimson HEXL – CAM, exceto para o modelo de Difusão Intra-partícula à 100 mg/L do sistema Crimson HEXL – CAO. A simulação realizada utilizando o modelo de Langmuir empregando como adsorvente o CAO representou satisfatoriamente os dados de equilíbrio experimentais para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C, ao contrário do modelo de Freundlich que apresentou ajuste apenas para a temperatura de 20 °C. Para o sistema Crimson HEXL – CAM não se obteve um ajuste adequado para a simulação dos dados experimentais empregando o modelo de isoterma de equilíbrio de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros termodinâmicos ΔH^0 , ΔG^0 e ΔS^0 foram avaliados e mostraram que a adsorção do corante reativo Crimson HEXL em CAO e CAM é um processo endotérmico e espontâneo. A recuperação de carvões ativados com corantes reativos obtiveram resultados pouco satisfatórios para recuperação do adsorvente para reutilização em processos de adsorção.

Palavras-Chave: carvão ativado de ossos bovinos, carvão ativado mineral, crimson XL, corante reativo têxtil e adsorção.

ABSTRACT

The dyes are present in many plants, producing toxic and carcinogenic effluents that significantly affecting the environment when disposed of untreated. The most commonly used methods for dye removing are biological treatment, coagulation / flocculation / membranes and adsorption processes. The present study aims to evaluate the adsorption of reactive dye textile Crimson HEXL, used in industrial plants (mainly laundries) using two commercial activated carbons: the origin of bovine bones (CAO) and bituminous minerals (CAM). To compare the potential application of these two types of carbons, experiments were performed characterization and adsorption in batch system and in duplicate, consisting of the following steps: i) obtaining from the point of zero charge (pH_{pzc}) for each carbon, ii) evaluate the influence the pH of the dye solution, iii) determine the optimal particle size of the adsorbent, iv) to investigate the influence of the stirring rate in the adsorption process, data acquisition and modeling using kinetic models available in the literature, of obtaining data of equilibrium and modeling at different temperatures using literature modeling, v) desorption of the dye in the best conditions for the particular adsorption system carbon-dye (pH and type of eluent). The experiments showed the best conditions of particle size (approximately 20-30 mesh), shaking (100 rpm) and pH of 2. The kinetic data showed a contact time of 48 hours for the system to reach equilibrium. The kinetic model Pseudo-First-Order, Pseudo-Second-Order and intra-particle diffusion showed good fits of the experimental data with high coefficients of determination and high degree of significance for each parameter in the models studied (p-level < 0,05) for the experimental equilibrium data for systems Crimson HEXL – CAO and Crimson HEXL – CAM, except for the model of intra-particle diffusion at 100 mg/L of system Crimson HEXL – CAO. The simulation using the Langmuir model using as adsorbent CAO represented satisfactorily equilibrium data experimental temperatures of 20, 30, 40 and 50 ° C, unlike the Freundlich model which had adjustment only for the temperature of 20 ° C. To the system Crimson HEXL - CAM did not obtain a proper fit for simulating the experimental data using the equilibrium model isotherm Langmuir and Freundlich. The thermodynamic parameters ΔH° , ΔG° and ΔS° were evaluated and demonstrated that the adsorption of the reactive dye Crimson HEXL in CAO and CAM is an endothermic and spontaneous process. The recovery of activated carbons with reactive dyes had poor results for the recovery of the adsorbent for reuse in adsorption processes.

Keywords: bovine bone carbon, mineral carbon, crimson HEXL, textile reactive dye and adsorption.

1 – INTRODUÇÃO

Devido à alta potencialidade de uma futura escassez da água, existe a preocupação para racionalizar o uso deste bem proveniente da natureza. O uso inadequado deste recurso natural gera uma poluição de elevado nível devido às unidades indústrias, que a utilizam em grande parte de seus processos de transformação, gerando efluentes que apresentam vários contaminantes para o meio ambiente e acarretam um elevado impacto ambiental.

Segundo Melo (2007), existe uma crescente preocupação com o meio ambiente, desta forma incentivando a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias cada vez mais avançadas no que se refere ao controle e prevenção da poluição.

Embora a atividade agrícola, os esgotos sanitários e os resíduos domésticos contribuam de maneira importante com o processo de poluição, cabe as atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis e papeleiras um lugar de destaque, principalmente em função dos grandes volumes de resíduos produzidos e da diversidade na sua composição (MORAES, 1999).

De acordo com Cegarra (2000), a indústria têxtil possui um dos processos de maior geração de efluentes líquidos, contribuindo quantitativa e qualitativamente com a carga poluidora descartada em corpos hídricos. O descarte proveniente deste setor (lavanderias) é composto por sais orgânicos e complexos. Além de um enorme consumo de água, os problemas ambientais oriundos dos efluentes gerados pelas lavanderias tornam-se ainda mais graves quando se observa a liberação de corantes não fixados, ou não degradados nos processos convencionais de tratamento, o que representa elevado potencial de impacto ambiental, relacionado à toxicidade e à interferência em processos fotossintéticos nos corpos d'água (ZAMORA *et al.*, 2002a).

O grande centro têxtil do Brasil se concentra nas regiões Sul e Sudeste com cerca de 80% das indústrias instaladas, destacando-se o Estado de São Paulo, onde se situam cerca de 30% desse parque industrial, conforme diagnóstico realizado pelo Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (SILVA, 2005).

Segundo Ledakowicz *et al.* (2002) deve-se destacar o setor têxtil pelo seu potencial poluidor e gerador de volumes elevados de efluentes. A indústria têxtil

contribui economicamente para o Brasil, o estado do Paraná lidera este setor no Brasil com 15,4%.

De acordo com Schimmel (2008), depois do estado de São Paulo, o norte do estado do Paraná apresenta o segundo maior pólo confeccionista do país, apresentando uma produção de 4 milhões de peças por mês e vendas na cifra de R\$ 100 à R\$ 120 milhões ao mês.

Os dados apresentados pela Associação Brasileira de Indústria Têxtil - ABIT (2011) em relação ao estado do Paraná, no ano de 2008 ocorreu contratação de 3329 colaboradores no setor em questão, havendo um decréscimo em 2009 (185 desempregados) e superando as expectativas no final de 2010, onde foi gerado 4862 novos empregos, contribuindo com aproximadamente 7,7 % na geração de empregos no setor têxtil e de vestuário em âmbito nacional.

O descarte de resíduos no meio ambiente ainda busca por soluções mais plausíveis que apresentem maiores eficiências, minimizando a limpeza do recurso hídrico utilizado, pois as características físico-químicas indicam dificuldades de degradação através de tecnologias clássicas.

Vários tratamentos têm sido desenvolvidos para o tratamento de resíduos de diferentes características, os quais englobam tratamentos físico-químicos ou biológicos (DELLAMATRICE, 2005).

Segundo Cervelin (2010), existem diferentes tipos de tratamentos para efluentes contendo corantes, tais como: oxidação química, coagulação, floculação, precipitação química, nanofiltração por membranas, troca iônica e adsorção. O processo físico de adsorção mostra-se bastante promissor na etapa de remoção de cor de efluentes industriais (líquidos), pela utilização de diversos materiais adsorventes.

Os processos de adsorção são normalmente desenvolvidos em sistemas de batelada com agitação ou continuamente em leito poroso, devido à facilidade de implantação e controle. Podem ser utilizados como tratamento terciário, no polimento do efluente apenas para a retirada de coloração final, ou como tratamento primário de efluentes de empresas de pequeno porte que necessitam reduzir a coloração dos seus efluentes com baixo investimento (MELO, 2007).

Os principais fatores que podem influenciar a adsorção são: a temperatura, a polaridade do solvente, velocidade de agitação, relação sólido-líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorvato, pH da solução, outras

espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente (SCHIMMEL, 2008).

O carvão ativado é conhecido como um material poroso, com grande área superficial específica. Este tipo de material possui propriedades de adsorção que têm sido utilizadas industrialmente para purificação e eliminação de componentes tóxicos em fases líquidas e gasosas, além do emprego em reações de catálise; e ainda são produzidos a partir de diversos materiais (SILVA, 2005).

Segundo Schimmel (2008), a cinética de adsorção é de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes em batelada, pois assim podemos determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção.

Os dados experimentais de equilíbrio entre as fases fluídas e sólidas do sistema, a uma determinada temperatura são representados pelos modelos de isotermas de adsorção. É por meio das isotermas que a capacidade de adsorção de um adsorvente pode ser avaliada quantitativamente e assim aplicada a sistemas de tratamento.

1.1 – OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a remoção do corante comercial reativo Crimson HEXL, utilizando dois tipos comerciais de carvões ativados, oriundo de ossos bovinos e mineral betuminoso.

1.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são os seguintes:

- Obter e caracterizar amostra de carvões ativados de ossos bovinos e mineral betuminoso;
- Determinar pH_{pzc} para auxiliar qual faixa de pH pode ser realizada adsorção ou dessorção;
- Avaliar o efeito do tamanho da partícula dos adsorventes na quantidade de corante adsorvida;
- Investigar a influência da velocidade de agitação no processo de adsorção;
- Avaliar o efeito do pH da solução na capacidade de adsorção do corante pelos adsorventes;

- Determinar o efeito da temperatura no processo de adsorção do corante reativo Crimson HEXL pelos adsorventes;
- Obter a cinética de adsorção do corante reativo Crimson HEXL em sistema batelada utilizando como adsorvente os carvões ativados de ossos bovinos e mineral betuminoso;
- Ajustar os modelos disponíveis na literatura com os dados experimentais cinéticos de adsorção de corante;
- Obter os dados de equilíbrio de adsorção do corante reativo Crimson HEXL em sistema batelada utilizando como adsorvente os carvões ativados de ossos bovinos e mineral betuminoso;
- Representar os dados de equilíbrio de adsorção utilizando modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos (ΔH^0 , ΔG^0 e ΔS^0) do processo;
- Investigar o eluente para a dessorção do corante em estudo;
- Realizar ciclos de adsorção / dessorção do corante.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO DA INDÚSTRIA TÊXTIL

Abraham & Silva (2002) e Bastian (2009) dividem a indústria têxtil em três setores de produção: Formação de Fios, Formação de Tecidos e Processos Molhados. Dentro dos setores do processo produtivo, apresenta-se as seguintes etapas: fiação, tecelagem/malharia ou beneficiamento, enobrecimento e confecção (Figura 1):

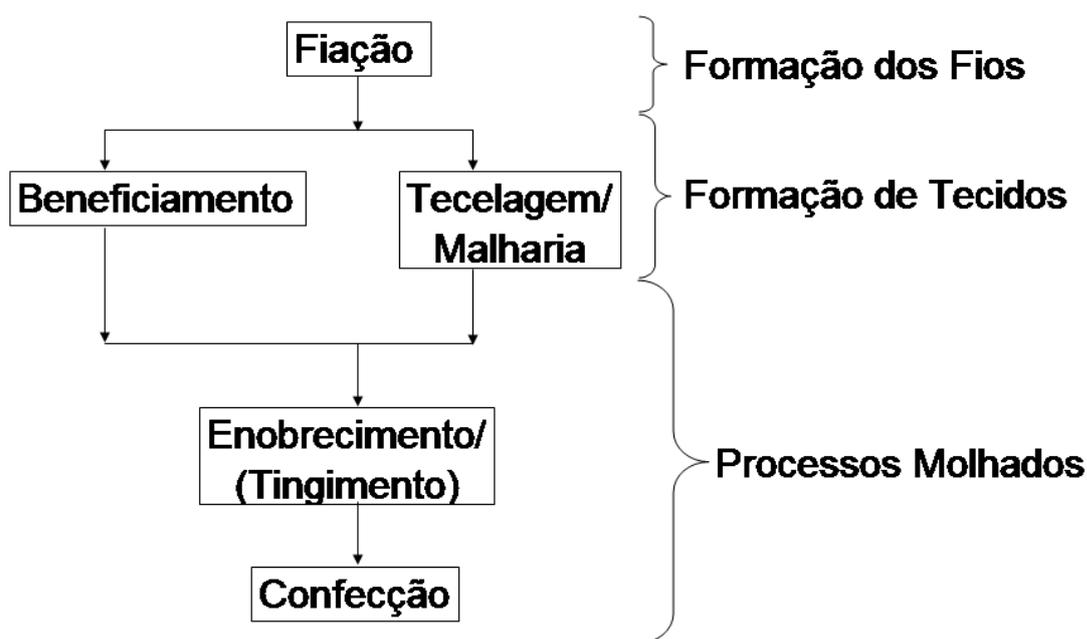


Figura 1: Fluxograma da Indústria Têxtil

Na etapa de fiação ocorre a obtenção do fio a partir das fibras têxteis que pode ser enviado posteriormente para o beneficiamento ou tecelagens/malharia. Esta etapa geralmente apresenta ausência de água, deste modo não há geração de efluentes líquidos, mas há a geração de emissões atmosféricas (materiais particulados) e de resíduos sólidos (cascas, fibras, fios, cones, etc.).

Na etapa de beneficiamento ocorre a preparação dos fios para seu uso final ou não envolvendo tingimento, engomagem, retorção (linhas, barbantes, fios especiais, etc.) e tratamentos especiais, enquanto que a tecelagem/malharia é uma etapa de elaboração de tecido plano, tecidos de malha circular ou retilínea, a partir dos fios têxteis. Ambas etapas geram emissões atmosféricas (gases de combustão, vapores de solventes e substâncias odoríferas) efluentes líquidos

(banho residual, águas de lavagem) e resíduos sólidos (fibras, telas e embalagens).

Segundo Schimmel (2008), os processos molhados são realizados em um tipo especial de indústria do setor têxtil, as lavanderias industriais, que realizam etapas de tingimento e lavagem de vestuário. Esta é a etapa mais importante e também de maior preocupação ambiental, já que é nesta etapa que são gerados efluentes de maior contaminação, como os resíduos do processo de tingimento (banho residual de tingimento e águas de lavagem) (CERVELIN, 2010).

Segundo Guaratini & Zanoni (2000), o tingimento consiste de várias etapas que são avaliadas segundo a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedade de fixação compatível com o destino do material a ser tingido, entre outros. A fixação do corante à fibra ocorre através de reações químicas em diferentes etapas na fase de montagem e fixação. No procedimento de tinturaria, na etapa final, ocorre uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante não fixado à fibra nas etapas precedentes.

A forma de fixação das moléculas de corantes a essas fibras, geralmente, é feita em solução aquosa e pode envolver, basicamente, quatro tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes (GUARATINI & ZANONI, 2000).

No início, as lavanderias industriais se limitavam a processos de lavagem de peças confeccionadas. Com o aumento da competitividade do mercado, as lavanderias tiveram que buscar alternativas para melhorar o faturamento, incluindo, desta forma, o processo de tingimento, em meados de 1980. Com o desenvolvimento de novos corantes, houve um aumento substancial de produção nas lavanderias em 1995 (SCHIMMEL, 2008).

Finalmente, tem-se a etapa de confecção, na qual ocorre a aplicação diversificada de tecnologias para os produtos têxteis, acrescida de acessórios incorporados nas peças para atingir o estágio de produto de valor agregado.

2.2 – PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL

Os processos de tingimento têxtil geram efluentes, apresentando coloração forte devido ao uso de corantes em elevada concentração ou mistura de 2 a 3

insumos (corantes), sendo geralmente submetidos a um tratamento prévio antes de efetuar o descarte nos corpos hídricos.

Para a produção de 1,0 Kg de tecido de algodão utiliza-se de 200 a 400 litros de água no processo, que é descartada, em sua maioria como efluente (PERUZZO, 2003).

De acordo com Sarasa et al. (1998) e Schimmel (2008), as aplicações que utilizam corantes com uma baixa solubilidade, apresentam menor biodisponibilidade em relação a outros corantes contendo grupos sulfônicos, os quais aumentam a solubilidade e são adsorvidos em quantidade insignificante (menos de 25%), embora apresentem resíduos tóxicos na água de lavagem devido à menor fixação.

Na etapa final do tingimento, dependendo do tipo do corante e modo de aplicação, ocorre o lançamento de efluente com diversas substâncias químicas de composições diferentes (corante, umectante, antiespumante, dispersantes, entre outros). Zaroni & Carneiro (2001) indicam que a caracterização do efluente têxtil variam de acordo com o tipo de substrato, quantidade e tipologia do corante, processo de beneficiamento e tipo de equipamento utilizado.

Schifter & Bastos (2004) apresentam uma caracterização do efluente têxtil, após a etapa de tingimento, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 1:

Tabela 1: Caracterização do efluente têxtil.

Eletrólitos Dissolvidos	pH	Teor de Sólidos Totais (mg/L)	DBO (mg/L)	Teor de Sólidos Suspensos(mg/L)
Cloreto e Sulfato de Sódio	8 à 13	1000 à 1600	150 à 800	50 à 200

Segundo Guaratini & Zaroni (2000), o corante reativo é uma das classes de corantes mais utilizadas no Brasil para tintura da malha de algodão, apresentando grupos quimicamente ativos que reagem covalentemente com a celulose ou em processos de purificação de proteínas, tornando-se prejudicial a qualquer organismo vivo.

Guaranti & Zaroni (2000) afirmam que ao descartar este resíduo, sabe-se que o nível de concentração interfere na absorção de luz do ambiente aquático, afetando a fotossíntese e contribuindo na contaminação de mananciais que

servem de abastecimento para as estações de tratamento de água. A alteração da coloração natural da água e a formação de espuma na superfície são também alterações que podem ocorrer com a presença de efluente têxtil. A espuma reduz a proporção do oxigênio proveniente da superfície do rio e limita desta forma, sua capacidade de autodepuração (GARDINER e BORNE, 1978).

Há vários métodos de remoção de corantes e de outros compostos químicos existentes no efluente. Os processos de tratamento dos efluentes nas indústrias têxteis estão fundamentados na operação de sistemas de tratamento biológico, via sistemas de lodo ativado, seguidos de tratamentos físico-químicos de precipitação-coagulação (SCHIMMEL, 2008).

A Tabela 2 apresenta as vantagens e desvantagens dos métodos químicos e/ou físicos utilizados no tratamento de remoção de cor em lavanderias.

Tabela 2: Tecnologias de tratamento para remoção de cor envolvendo processos químicos e/ou físicos (OLIVEIRA, 2003).

Métodos Químicos e/ou Físicos	Vantagens	Desvantagens
Oxidação	Processo rápido	Alto custo de energia e formação de subprodutos
Adsorção	Boa remoção de corantes	Requer regeneração ou recolhimento do adsorvente
Técnica de Membrana	Remoção de todos os tipos de corantes	Produção de lodo concentrado
Coagulação/Floculação	Economicamente viável	Alta produção de lodo

Os sistemas utilizados pelas indústrias apresentam eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes. Porém, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor de corantes retido é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento (ZAMORA et al., 2002b).

O processo biológico consiste na agitação dos efluentes na presença de microorganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica (SCHIMMEL, 2008). Bitton (1994) afirma que o processo biológico apresenta o grande inconveniente de ser susceptível à composição do efluente, além de produzir um grande volume de lodo. Estes processos apresentam limitações econômicas, além de baixa eficiência de

remoção da cor, formação de intermediários tóxicos e o inconveniente de não poderem ser usados com alguns tipos de corantes em altas concentrações (CAMMAROTA & COELHO, 2001).

Zamora et al. (2002b) comenta sobre a operação unitária de coagulação e separação por flotação ou sedimentação possuem elevada eficiência na remoção de material particulado, enquanto que a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostra-se deficiente. Na utilização de processos de separação molecular utilizando membranas, estas apresentam elevada eficiência, porém o tratamento desta classe de efluente implica utilizar processos de ultra ou nanofiltração, que são economicamente inviáveis para elevados volumes de águas residuárias.

Diversos estudos apresentam bons resultados de tratamento de efluentes têxteis com carvão ativado comercial em relação a outros adsorventes ou biossorventes ou até mesmo sob outras técnicas. Rozzi et al. (1999) afirma que a adsorção com carvão ativado é um dos melhores métodos para a remoção de cor.

O processo de adsorção (sólido - líquido) explora a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas presentes em soluções aquosas, podendo, desta forma, os componentes serem separados das soluções (ROYER, 2008).

A pesquisa por metodologias e adsorventes para tratamentos de efluentes cada vez mais eficazes para remoção de corantes têxteis é cada vez maior, busca-se encontrar que a relação custo/eficiência seja baixa para ser economicamente viável. Geralmente, recomenda-se o processo de adsorção ao final do tratamento convencional a fim de melhorar a eficiência do conjunto de processos já empregados para dar um “polimento”, ou seja, um acabamento final ao tratamento melhorando a qualidade da água devolvida à natureza ou reciclada na indústria.

2.3 – CORANTES TÊXTEIS E SUA CLASSIFICAÇÃO

Os corantes fazem parte de um grupo de materiais chamados colorantes, que por sua vez são caracterizados por sua habilidade em absorver luz visível (400 a 700nm). Os corantes diferem dos pigmentos por serem completamente ou parcialmente solúveis quando aplicados em solução aquosa em vários substratos (ZOLLINGER, 1991). Os corantes são moléculas orgânicas altamente estruturadas e de difícil degradação biológica (LIN & LIU, 1994).

Segundo Pearce et al. (2003), são utilizados industrialmente vários corantes, para efeito quantitativo, cerca de 10000 corantes e pigmentos diversos. Guarantini & Zanoni (2000) afirmam que a demanda maior é por corantes ácidos e reativos. Os corantes reativos contribuem entre 20 a 30 % de todos os corantes utilizados (ALMEIDA et al., 2004).

Schimmel (2008) afirma que os corantes apresentam estruturas moleculares que envolvem no processo de síntese em média 500 reações intermediárias, onde a molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes: o grupo cromóforo (fornece a cor ao composto pela absorção de uma parte da energia radiante) e a estrutura responsável pela fixação à fibra.

De acordo com Kunz et al. (2002), o grupo cromóforo mais utilizado é o da família dos “azo” corantes (ligação dupla entre dois nitrogênios), ligados a sistemas aromáticos como mostra a Figura 2, que corresponde a aproximadamente 60 a 70% de todos os corantes têxteis produzidos. A outra parte da molécula do corante é constituída pelo grupo auxocromo (etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo), responsável pela fixação do corante à fibra têxtil e intensificação da sua cor.

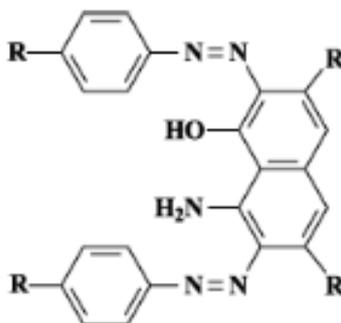


Figura 2: Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante (KUNZ et al., 2002).

Segundo Guaranti & Zanoni (2000), os corantes são classificados de acordo com sua estrutura química ou através da fixação do corante a fibra têxtil. Almeida (2006) argumenta que a fixação do corante na fibra ocorre por reações químicas (ligações iônicas, covalentes, van der Waals ou pontes de hidrogênio).

Guarantini & Zanoni (2000) e Bastian (2009) classificam os principais grupos de corantes pelo modo de fixação na fibra:

Corantes a tina: é subdividida em dois grupos: os indigóides e os antraquinônicos. Possuem insolubilidade em água e a presença de grupo cetônico.

Corantes Azo (pigmentos): Geralmente utilizados em fibras celulósicas, apresentam difícil remoção no tratamento de efluentes. Os naftóis (corantes com ligação "azo" (-N=N-)), presentes nas cores vermelho, amarelo e laranja.

Corantes reativos: possuem formação de ligações covalentes com a fibra e caracterizam-se por possuir o grupo cromóforo (responsável pela cor do produto) e o grupo reativo (reação com os grupos hidroxílicos (OH)), apresentam boa solubilidade em água, são favoráveis à rapidez da reação de tingimento, facilidade de operação e baixo consumo de energia na aplicação. São utilizados para o tingimento de estamparia de fibras celulósicas, como algodão, viscose, linho, lã e seda. Um dos problemas que este corante apresenta é competição entre a reação de tingimento com o substrato têxtil e a reação corante-água.

Corantes dispersos ou plastosolúveis: as principais característica deste corante (pigmentos) é a insolubilidade em água e o caráter não iônico, possuindo afinidade com fibras hidrofóbicas. Usa-se banhos de dispersão aquosa fina, tingindo tecidos como poliéster, nylon e acrílico. Maior parte destes corantes são aminas primárias, secundárias ou terciárias.

Corantes diretos (corantes substantivos): São corantes que tiveram como concepção original o tingimento do algodão. São usados em fibras

celulósicas, solúveis em água, aniônicos, pertencem às classes di, tri e poliazos e utilizam banhos neutros ligeiramente alcalinos em sua aplicabilidade

Corantes ácidos: possuem este nome devido à presença de grupos ácidos. Apresentam pH com valores entre 3,5 e 6,0, possuem características aniônicas e de solubilidade em água, utilizando banhos neutros ou ácidos em sua aplicabilidade, sendo usados para o tingimento de fibras nitrogenadas como: lã, seda, couro, nylon, fibras acrílicas modificadas e largamente empregados para a poliamida.

Corantes Básicos ou Catiônicos: apresentam solubilidade em água efetuando soluções coloridas catiônicas devido ao grupo amino (NH_2). Possuem cores vivas e brilhantes de boa solidez, porém têm baixa fixação, contribuindo com efluentes alcalinos para às estações de tratamento. São empregados em fibras sintéticas como acrílico, seda e lã, em menor quantidade, em algodão.

Corantes de enxofre (sulfurosos): estes corantes possuem baixo custo e boa solidez, porém são insolúveis em água que dificultam o tratamento do efluente (devido remoção final da cor) e apresentam odor desagradável. São derivados do ácido tiosulfônico, que tem característica da existência de compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas ($-\text{S}-\text{S}-$), sendo utilizados para obter cor preta e em fibras celulósicas.

Corantes naturais: provenientes de substâncias vegetais ou animais, são principalmente do tipo mordente, embora existam alguns a tina, solventes, pigmentos, diretos e ácidos. A aplicação ocorre em tingimentos mordente, ou seja, esses corantes não liberam sua cor nas fibras, exceto na presença de certos metais.

Corantes Vat (Índigo): são insolúveis em água, apresentam grupo cetona ($\text{C}=\text{O}$), reduzindo-se em ($\text{C}=\text{OH}$), aplicado em fibras celulósicas, devido a redução com hidrossulfito de sódio em meio alcalino. É aplicado há 5000 anos antes de sua produção sintética comercial, é um dos corantes antigos mais conhecidos, explorado de moluscos encontrados nas pedras do Mar Mediterrâneo.

2.3.1 – Impactos Ambientais e Problema à Saúde Devido a Utilização de Corantes Têxteis

O setor têxtil apresenta uma grande quantidade de corantes, água e produtos químicos utilizados no setor do processo de transformação (LAMBRECHT, 2007; SANIN, 1997).

Segundo Sores (1998), as unidades têxteis utilizam vários reagentes químicos no processo produtivo, sendo de principal origem inorgânica e polimérico. Dependendo da fibra processada pode-se ter modificações na caracterização do efluente gerado pelas lavanderias. Porém segundo Mishra e Tripathy (1993), há diversos corantes, surfactantes, detergentes, ácidos, álcalis, sais, solventes e auxiliares que também contribuem para mudança na característica do efluente gerado.

Dentre os principais problemas da indústria têxtil destaca-se a remoção de cor do banho de lavagem. Segundo Guarantini & Zanoni (2000) 15% da produção mundial de corantes, perde-se durante a síntese, processamento ou aplicação, devido a incompleta fixação dos mesmos na etapa de tingimento.

Kunz et al. (2002) afirma que a poluição proveniente de corantes têxteis nos recursos hídricos geram alterações em ciclos biológicos, que afetam a fotossíntese, inibindo o crescimento da vida aquática e interferindo na solubilidade dos gases, além da poluição visual.

Estudos têm mostrado que os azo corantes e seus subprodutos podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (CERVELIN, 2010). As águas residuárias que contém corantes reativos possuem biodegradabilidade limitada em ambiente aeróbio, podendo os azos corantes (condição anaeróbia) se decompor em aminas aromáticas potencialmente carcinogênicas (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos a saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição, ingestão oral, sensibilização da pele e das vias respiratórias (CLARKE & STEINLE, 1995).

De acordo com Guarantini & Zanoni (2000), a geração de substâncias com propriedades carcinogênicas e mutagênicas é um dos efeitos dos corantes, devido à degradação parcial e ao processo de biotransformação. Os corantes são catalisados por enzimas específicas ou reações oxidativas, pois estes apresentam estruturas moleculares diversificadas, grau de pureza reduzido, baixa eficiência

de fixação na fibra e grande quantidade de aditivos químicos utilizados no processo de tintura.

2.4 – ADSORÇÃO

A adsorção aplica-se à transferência física de um soluto, num gás ou num líquido, para uma superfície sólida, onde ele fica retido em consequência de interações microscópicas com as partículas constitutivas do sólido. O soluto adsorvido não se dissolve no sólido, mas permanece na superfície do sólido ou nos poros do sólido. No equilíbrio, o soluto adsorvido tem uma pressão parcial igual à existente na fase fluida em contato, e pela simples modificação da temperatura, ou da pressão de operação, o soluto pode ser removido do sólido (FOUST et al., 1982).

McCabe et al. (2001) argumenta sobre a transferência seletiva de componentes da fase fluida para a superfície do sólido, ocorrendo um fenômeno físico de separação (transferência de massa). No contato entre as duas fases, o soluto (adsorvato) desloca-se por difusão do seio da fase fluida até a interface líquido-sólido devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente, em seqüência o soluto difunde-se através dos microporos do adsorvente e alcança os sítios ativos, onde é adsorvido. A capacidade de remoção do soluto está relacionada com a área superficial disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorvato.

Segundo Gomide (1988) e Ruthven (1984), a retenção de adsorvatos pode ocorrer por dois tipos de mecanismo:

Adsorção física ou de van Der Waals ou ainda fisissorção: é um processo rápido e facilmente reversível (regeneração adsorvente) que decorre da ação de forças de atração intermolecular fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. A força de atração de maior intensidade no sistema soluto-adsorvente em relação às forças presentes no seio da fase fluída.

Adsorção ativada ou quimissorção: resultado de uma interação muito mais intensa entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente, ou seja, são formadas ligações químicas com transferência de elétrons para o soluto-adsorvente. Este processo é irreversível, o calor de adsorção é semelhante aos calores de reação e ocorre em uma única camada, sendo precedida de adsorção física.

A adsorção é um dos processos físicos mais efetivos para a remoção de corantes de efluentes têxteis, não ocorrendo formação de intermediários e dependendo de fatores físico-químicos e propriedades físicas, no caso área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/corante, pH, temperatura e tempo de contato (SCHIMMEL, 2008).

Foust et al. (1982) e Gomide (1988) citam algumas das aplicações industriais do processo de adsorção, como: branqueamento de materiais alimentares (óleos vegetais e concentrados açucarados), purificação de rejeitos líquidos para o controle da poluição das águas, tratamento de gases (recuperação de vapores do solvente na secagem de tintas e nas operações de lavagem a seco), secagem de gases, remoção de componentes tóxicos de gases, desodorização, fracionamento de misturas de hidrocarbonetos leves, recuperação de vitaminas, separação de gases nobres (xenônio e criptônio), entre outros.

2.4.1 – Adsorvente (Carvão Ativado)

Desde a antiguidade já se conhece o uso do carvão ativado, pela sua propriedade adsorvente. No antigo Egito, 1600 a.C., o carvão ativado era utilizado na purificação de óleos e para aplicações medicinais (MACHADO, 2010).

O carvão ativado possui a capacidade de purificação, sendo a primeira aplicação comercial na indústria da cana-de-açúcar. Masschelein (1992) afirma que a descoberta da propriedade descolorante do carvão levou à intensificação do uso do carvão nas refinarias de açúcar e deu início à industrialização e comercialização do carvão ativado.

Em 1910, ocorreu o uso de carvão ativado para fins de tratamento de água com a instalação de um filtro deste adsorvente (à base de lignita) para remoção de subprodutos do cloro na água em Reading - Inglaterra. Posteriormente, Alemanha, Holanda, Dinamarca e Estado Unidos também passaram a utilizar a filtração em carvão ativado granular em suas instalações de tratamento de águas (MASSCHELEIN, 1992).

Os carvões ativados são materiais carbonáceos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, passando por um processo de aumento da porosidade interna (ativação). Uma vez ativado o carvão apresenta uma

porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente (MACHADO, 2010).

Este adsorvente possui uma estrutura porosa bem desenvolvida e a alta capacidade de adsorção está associada principalmente com a distribuição de tamanho de poros, área superficial e volume de poros. A presença de microporos influencia substancialmente suas propriedades adsorptivas pois a quantidade de material adsorvido nos macroporos é desprezível em comparação àquela nos microporos (SCHIMMEL, 2008).

Schimmel (2008) argumenta sobre a importância da distribuição do tamanho de poros na preparação de carvões ativados, pois estes são microporosos, mas em aplicações em fase líquida, meso e macroporos são necessários para facilitar o acesso das moléculas do adsorvato para o interior da partícula.

A Figura 3 ilustra a porosidade podendo ser macro, meso, micro e submicroporosidades.

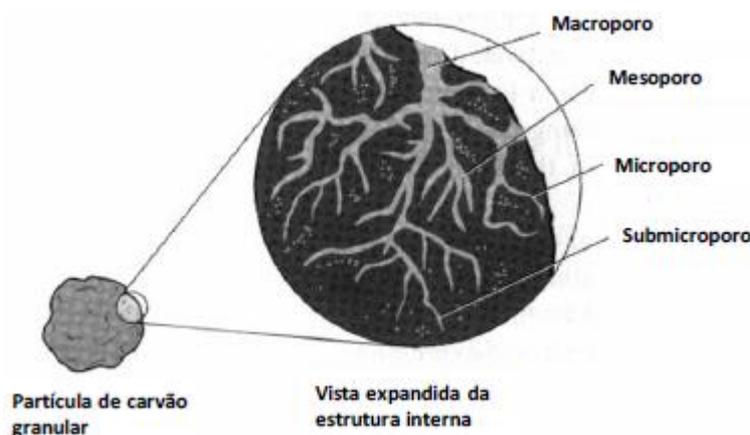


Figura 3: Estrutura interna de uma partícula de carvão ativado (METCALF & EDDY, 2003).

Além da distribuição do tamanho de poros, os carvões ativados apresentam outras características importantes que afetam a capacidade de adsorção, tais como os grupos funcionais na superfície externa e determinação da heterogeneidade energética. Os tamanhos de poros que fornecem a maior capacidade de adsorção estão correlacionados com as dimensões das moléculas do adsorvato: a adsorção de pequenas moléculas se relacionam com o volume microporoso e a adsorção de grandes moléculas (moléculas de corantes) se

correlacionam com o volume de meso e macroporos (KRUPPA & CANNON, 1996).

Os carvões ativados têm uma grande quantidade de carbono, e podem apresentar uma grande quantidade de grupos funcionais localizados na superfície do adsorvente, tais como, grupos carboxílicos (ácidos carboxílicos, lactonas e anidridos de ácido), grupos fenólicos, grupos carbonílicos, grupos pironas, grupos cromenos, etc. (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2000).

Al-Degs *et al.* (2008) comenta que os carvões ativados são utilizados em adsorção de compostos orgânicos, purificação de água e ar e sistemas de recuperação de solventes. Também empregados na remoção de metais pesados e substâncias geradoras de sabor e odor, além de remoção de corantes de soluções aquosas (ATTIA *et al.*, 2006a).

A maior parte dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 e 15 m²/g. No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de 800 m²/g (CLAUDINO, 2003). A principal característica do carvão ativado é a de conter uma alta superfície específica (600 - 1500 m²/g ou atingir valores maiores), a qual depende da sua alta micro porosidade (ROY, 1995).

Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores utilizados são as cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de ameixa, de azeitona e grão de café, entre outros materiais carbonáceos (CLAUDINO, 2003).

Uma vez preparada a granulometria desejada, a produção é constituída de carbonização e ativação para desenvolvimento dos vazios internos. Di Bernardo (2005), afirma que a carbonização (pirólise) é feita na ausência de ar, em temperaturas entre 500 – 800°C, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes (dióxido de carbono ou vapor de água) em temperaturas de 800 a 900°C. Algumas vezes, a ativação química é usada, geralmente empregando ZnCl₂ ou ácido fosfórico na estrutura do carvão gerando assim, mais sítios adsorventes.

2.4.1.1 – Ativação Física do Carvão Ativado

A ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H_2O ou CO_2 , ou mistura de ambos). Ambos os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 1073 a 1273 K. Devido à natureza endotérmica das reações de ativação, as partículas de carvão devem ser mantidas em contato íntimo com os gases oxidantes. A energia para o processo de ativação pode ser fornecida de maneira direta ou indireta, dependendo do tipo de forno empregado (SOARES, 1998).

2.4.1.2 – Ativação Química do Carvão Ativado

A ativação química envolve a impregnação de agentes desidratantes, como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado, com posterior carbonização a temperaturas superiores a 673K. Em seguida, o reagente químico é removido, por exemplo, por extração (reação com ácidos, no caso do $ZnCl_2$, e neutralização, no caso do H_3PO_4), expondo a estrutura porosa do carvão ativado (NARSRIN *et al.*, 2000). Uma prática usual para aumentar a quantidade de grupos superficiais do carvão é a sua oxidação em ar por processos de ativação química (RODRÍGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 1998).

2.4.1.3 – Caracterização Física

Schneider (2006) argumenta sobre várias técnicas para caracterizar a estrutura porosa dos adsorventes, porém as mais utilizadas são a adsorção física de gases e vapores, geralmente utiliza-se a adsorção de N_2 ou CO_2 .

Segundo Gregg & Sing (1982), o método de adsorção de N_2 baseia-se na teoria das multicamadas, considerando que a adsorção sobre camadas com um número de moléculas seja equivalente à condensação do adsorvato líquido sobre a superfície, cujas quantidades de gás adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio.

Para a determinação da área superficial (volume de poros) emprega-se N_2 , e os dados de equilíbrio da pressão de vapor são ajustados pelo modelo de BET (Brunauer, Emmett, Teller) que é o mais conhecido para cálculos de distribuição de tamanho de mesoporos. O modelo de Dubunin-Radushkevich (DR) fornece

avaliação da área superficial total e do volume dos microporos, considerando os microporos como do tipo fenda, sendo este modelo, utilizado usualmente para materiais relativamente duros e com alta área superficial (GREGG & SING, 1982).

O modelo BET não é o mais indicado para materiais microporosos, pois não prevê a condensação capilar e por isso não se aplica a microporos, porém é muito conhecido e serve como comparação entre adsorventes. Para melhor caracterizar materiais microporosos recomenda-se a determinação do volume de poros (RODRÍGUEZ-REINOSO & MOLINASABIO, 1998).

Segundo Baçaoui *et al.* (2001), a molécula de iodo é facilmente adsorvida no carvão ativado devido ao seu pequeno tamanho (aproximadamente 0,27 nm) permitindo a penetração em microporos. Portanto, o número de iodo é muito usado para representar a quantidade de microporos presentes em uma amostra de carvão.

De acordo com Piza (2008), como o índice de iodo está ligado à quantidade de microporos, pode-se afirmar que, quanto maior o número de iodo maior será a capacidade de adsorção de moléculas pequenas.

O índice de iodo é um método de análise para determinar a regeneração do carvão ativado, este método mede a área interna dos grãos do carvão, comparando a área origem do carvão virgem com a área final, ou seja, área após a adsorção dos compostos orgânicos. O índice de iodo tem como principal objetivo determinar a capacidade de adsorção de um carvão ativado com relação a uma solução de iodo. Definindo-se como sendo os miligramas de iodo adsorvidos por um grama de carvão (LAS CASAS, 2004).

2.4.1.4 – Caracterização Química

A caracterização química da superfície dos adsorventes visa à determinação da quantidade de heteroátomos, seus tipos de ligação e a natureza dos grupos de superfície. O oxigênio é o heteroátomo mais comum nos poros do carvão e existe uma série de grupos oxigênio superficiais de importância para suas propriedades de adsorção.

Segundo Rodriguez-Reinoso & Molina-Sabio (1998), os carvões ativados são preparados por processos térmicos, o produto resultante tem baixa quantidade de grupos oxigênios superficiais. A oxidação com ar ou com soluções de ácido nítrico, peróxido de hidrogênio, entre outros, é efetuada para aumentar

os grupos superficiais no carvão, porém sem que estes modifiquem a textura dos poros.

Tabela 3: Faixa de absorção das ligações no infra-vermelho (CIENFUEGOS, 2003).

<i>Grupamento</i>	<i>Faixa de absorção (cm⁻¹)</i>
Carboxílico	3600 - 3200
C=O	2400 - 2250
Anéis aromáticos	1600 - 1500
Fenol, éter ou lactona	1200 - 1000
Lactona, éter ou epóxido	1300 - 600
Alcano	1300 - 800
Alceno	2000 - 1800
Aldeído e cetona	1700 - 1500
N-O	1550 -1350

Este método é amplamente discutido na caracterização de carvão ativado, visto que este é um material muito estudado e aplicado industrialmente (SCHIMMEL, 2008).

2.4.1.5 – Carvão Ativado de Ossos Bovinos

O negro animal, que é a matéria-prima utilizada na produção do carvão de osso, é exclusivamente de origem bovina. Os ossos são coletados de frigoríficos in natura (sendo classificados: escolhendo partes duras para processamento), posteriormente desengordurados e transportados ao campo para que o ossos possam tomar chuva e sol (curar) no período de no mínimo 90 dias, de forma que o osso fique 100% seco. Os ossos de outros animais, tais como porcos, cabritos, cavalos, etc., não são adequados para a produção de Carvão de Ossos, pois são muito frágeis e não possuem a mesma porosidade de ossos bovinos (BONECHAR - CARVÃO ATIVADO DO BRASIL LTDA, 2011).

A Figura 4 ilustra a matéria-prima utilizada para produção do carvão ativado de ossos bovinos.



Figura 4: Ossos Bovinos - matéria-prima utilizada na produção do negro animal (BONECHAR - CARVÃO ATIVADO DO BRASIL LTDA, 2011).

Informações coletadas provenientes da Bonechar - Carvão Ativado do Brasil Ltda. (2011), o Carvão Ativado de Ossos Bovinos é obtido pelo processo de ativação física à elevadas temperaturas (800 °C), sob condições controladas, proporcionando uma alta área superficial, formada por poros distribuídos uniformemente. Este material poroso de origem animal obtido é considerado um dos mais poderosos adsorventes conhecidos, sendo sua principal característica a grande área superficial interna desenvolvida durante a ativação, formada por milhares de poros, classificados em micro, meso e macroporos. O Carvão animal é composto de esqueleto poroso de 80% de fosfato de cálcio, 10% de carbono e 10% de carbonato de cálcio. Este carvão pode ser usado em processos de adsorção em fase líquida ou gasosa.

A Figura 5 apresenta uma amostra do carvão ativado de ossos bovinos utilizado na realização dos ensaios em laboratório.



Figura 5: Carvão Ativado Granulado de Ossos Bovinos (BONECHAR - CARVÃO ATIVADO DO BRASIL LTDA, 2011).

De acordo com o fabricante (BONECHAR, 2011), segue alguns dados das especificações técnicas do carvão ativado de ossos bovinos apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Especificações Técnicas do Carvão Ativado de Ossos Bovinos (BONECHAR - CARVÃO ATIVADO DO BRASIL LTDA, 2011).

Propriedade	Especificação
Carbono (%)	9 – 11
Cinza solúvel em ácido (%)	< 3
Fosfato tricálcico (%)	70 – 76
Carbonato de cálcio (%)	7 – 9
Sulfato de cálcio (%)	0,1 - 0,2
Área superficial específica total - BET N₂ (m²/g)	200
Área superficial do Carbono (m²/g)	50
Ferro (%)	< 0,3
Tamanho do poro (nm)	7,5 - 60000
Volume do poro (cm³/g)	0,225
Umidade (%)	< 5
Densidade Aparente (g/cm³)	0,65
Dureza	> 80

2.4.1.6 – Carvão Ativado Mineral Betuminoso

O Carvão Ativado Mineral Betuminoso produzido pela empresa AlphaCarbo Industrial Ltda, é de origem betuminosa com alta densidade, grande área superficial, além de elevada dureza e resistência a abrasão. Pode ser aplicado na remoção de orgânicos, sistemas de tratamento biológicos, sistema de tratamento de águas e efluentes.

Na Tabela 5 são apresentados as especificações técnicas do carvão ativado mineral betuminoso fornecidos pela empresa AlphaCarbo Industrial Ltda.

Tabela 5: Especificações Técnicas do Carvão Ativado Mineral Betuminoso (ALPHACARBO INDUSTRIAL LTDA, 2010).

Propriedade	Especificação
Número de lodo (mg/g)	900
Umidade (% Max.)	8
Abrasão (% Min.)	80
Densidade Aparente (g/cm³)	0,47 - 0,53
Dureza (% Min.)	95
Coefficiente de uniformidade	2,1
Tamanho efetivo (mm)	0,8 - 1,1

2.4.2 – Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, peso molecular, solubilidade e etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). A cinética de adsorção é de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes em batelada, pois assim podemos determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção (SCHIMMEL, 2008).

O mecanismo da adsorção de corantes sobre adsorventes porosos envolve as seguintes etapas (SCHIMMEL, 2008):

- Difusão das moléculas de corante em solução para a superfície externa do adsorvente;
- Adsorção nos sítios da superfície externa;
- Difusão das moléculas da superfície para o interior do sólido até o sítio de adsorção (poros);
- Adsorção das moléculas nos sítios ativos disponíveis na superfície interna.

Sun & Xiangjing (1997) afirma que a primeira etapa da adsorção é afetada pela concentração do corante e pela agitação, logo um aumento da concentração do corante pode acelerar a difusão dos corantes da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do corante e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos.

A velocidade de adsorção de corantes pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração de sais, concentração inicial, agitação, tamanho das moléculas de adsorvato, distribuição do tamanho dos poros e da variabilidade do efluente (SUN & XIANGJING, 1997).

2.4.3 – Modelos Cinéticos

Muitos modelos cinéticos são utilizados para descrever a adsorção de um adsorvato (corante) sobre um adsorvente (carvão ativado). Owoyokun (2009) argumenta que dentre os modelos cinéticos existentes na literatura, os mais

utilizados na cinética de adsorção de poluentes em águas residuárias são os modelos cinéticos de pseudo 1ª ordem e de pseudo 2ª ordem. Na seqüência, apresentam-se os modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula.

2.4.3.1 – Modelo de Pseudo-Primeira-Ordem

Segundo Hameed *et al.* (2007), o modelo pseudo-primeira-ordem é uma análise simples da cinética de adsorção, apresentado pela equação (01):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (01)$$

Em que:

k_1 = constante da taxa de adsorção do modelo pseudo 1ª ordem (min^{-1});

q_e = quantidade adsorvida de corante (mg/g) no equilíbrio;

q_t = quantidade adsorvida de corante (mg/g) no instante de tempo t.

2.4.3.2 – Modelo de Pseudo-Segunda-Ordem

O modelo de pseudo-segunda-ordem pode ser representado pela equação (02) (HAMEED *et al.*, 2007):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (02)$$

Em que:

k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo 2ª ordem (min.g/mg);

q_e = quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg/g);

q_t = quantidade adsorvida no instante t (mg/g).

2.4.3.3 – Modelo de Difusão Intra-Partícula

Conforme já relatado em 2.4.2, o mecanismo de adsorção de corantes no adsorvente envolve três etapas: migração do corante através da solução para a superfície exterior das partículas do adsorvente, movimento do corante dentro dos poros das partículas e finalmente a adsorção do corante nos sítios no interior da superfície das partículas do adsorvente. Segundo Allen *et al.* (1989), supõe-se que a terceira etapa ocorre muito rapidamente, não formando uma etapa limitante

de velocidade na adsorção do corante no adsorvente. Eles propõem que a principal resistência à transferência de massa ocorre somente na segunda etapa, isto é, durante a difusão do corante na estrutura do poro do adsorvente.

Em sistemas de adsorção em que há possibilidade da difusão intrapartícula ser a etapa limitante de velocidade, utiliza-se o modelo de difusão intrapartícula descrito por Weber & Morris (1963):

$$k_{di} = \frac{q_t}{t^{1/2}} + C \quad (03)$$

Em que:

K_{di} = constante de difusão intrapartícula ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0,5}$);

q_t = quantidade de adsorvato adsorvida no instante t (mg/g);

$t^{1/2}$ = tempo de agitação ($\text{min}^{0,5}$).

2.4.4 – Isotermas de Adsorção

De acordo com Schimmel (2008), para realizar o projeto de sistemas de tratamento de efluentes pelo processo de adsorção (colunas ou sistemas bateladas), a primeira etapa é a seleção do adsorvente a partir do desempenho de remoção do adsorvato em estudo. Avalia-se a eficiência do adsorvente a partir da obtenção dos dados de equilíbrio (isotermas de adsorção), que permite avaliar a capacidade de adsorção de um adsorvente de forma quantitativa. Para observar um bom desempenho na adsorção, é importante avaliar os dados de equilíbrio por meio de um modelos matemáticos e os fatores que influenciam, sendo estes: pH, temperatura e concentração da solução, características físico-químicas do adsorvente e do adsorvato.

Coulson & Richardson (1979) e McCabe *et al.* (2001) afirmam que o fluido contendo um sorvato em contato com o adsorvente, ocorre a transferência de moléculas de sorvato para a superfície do sólido (adsorvente) até que se atinja um equilíbrio, neste caso, as velocidade de adsorção e dessorção sejam iguais, ou seja, a isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e sua concentração nas partículas de adsorvente, lembrando que o equilíbrio depende da temperatura.

As isotermas em batelada são obtidas colocando em contato um volume fixo da solução com uma determinada quantidade de adsorvente, variando-se a

concentração de cada solução, sob agitação até o equilíbrio, para então ser obtida a quantidade adsorvida e a concentração que permanece em solução (q_e versus C_e). Quando se utiliza carvão ativado como adsorvente, observam-se isotermas favoráveis de adsorção, cujos dados de equilíbrio são comumente ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich (AHMAD *et al.*, 2007 e TAN *et al.*, 2007).

As isotermas de adsorção são classificadas em cinco formas típicas de curvas (Figura 6), em que a concentração de equilíbrio em solução (C_e) é dada em ppm e a quantidade de material retido (q_e) é apresentada em mg/g.

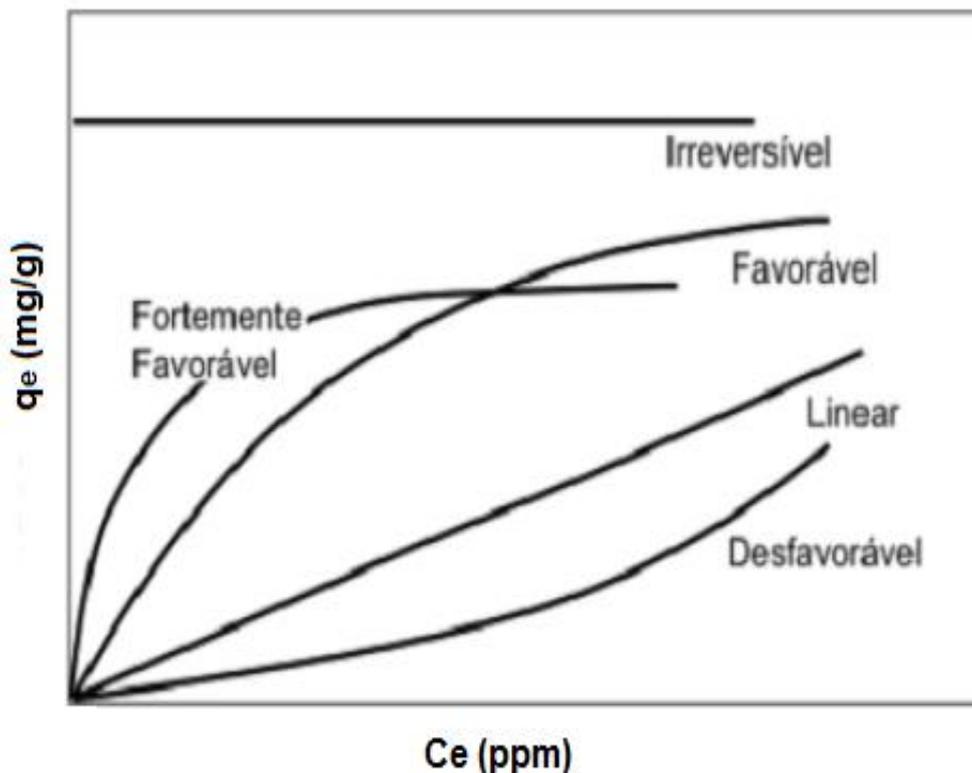


Figura 6: Tipos de isotermas: q_e é quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e C_e é a concentração de equilíbrio (McCABE *et al.*, 2001)

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. As isotermas côncavas são chamadas favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido. As isotermas convexas são chamadas desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Isotermas desfavoráveis são raras, mas muito importantes para entender o

processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável (McCABE *et al.*, 2001).

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente são representadas por equações simples que relacionam diretamente a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato e as mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes: Langmuir, Freundlich, Brunauer, Emmett, Teller (B.E.T.), Tóth, Redlich-Peterson, Radke Prausnitz, Sips, etc (SCHIMMEL, 2008).

2.4.4.1 – Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é válida para a adsorção em monocamada numa superfície que contém um número finito de sítios idênticos de adsorção (SOARES, 1998).

Royer (2010) comenta que a isoterma de Langmuir é baseada nas seguintes suposições:

- Adsorvatos são quimicamente adsorvidos em um número fixo de sítios bem definidos;
- Cada sítio pode reter uma única espécie adsorvente;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- Não há interação entre as espécies adsorventes.

Segundo Schimmel (2008), a construção do modelo da Isoterma de Langmuir, representado pela equação (04), considera-se que os sítios de ligação são distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente, assumindo que não existe interação entre as moléculas do adsorvente.

$$q_{eq} = \frac{q_{\max} KC_{eq}}{1 + KC_{eq}} \quad (04)$$

A representação matemática deste modelo tem dois parâmetros ajustáveis, em que:

q_{\max} = número de sítios disponíveis por grama de adsorvente (mg de adsorvato / g de adsorvente);

K = relação com energia de adsorção (L de solução / mg de adsorvato).

Apesar de todas estas limitações, a equação de Langmuir se ajusta, razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas. Na adsorção de proteínas em resinas trocadores de íons, por exemplo, as condições requeridas pelo modelo são satisfeitas (BARROS *et al.*, 2001).

2.4.4.2 – Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich, representada pela equação (05) é um modelo empírico, a principal restrição deste modelo é que ele não prevê a saturação dos sítios, portanto, deve ser utilizado somente na faixa de concentração em que foram ajustados seus parâmetros (SCHIMMEL, 2008).

$$q_{eq} = KC_{eq}^n \quad (05)$$

A dedução matemática deste modelo admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato. De fato, o modelo de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente, ou seja, quando C_{eq} tende ao infinito, q_{eq} também tende ao infinito.

A capacidade de adsorção de Freundlich (K) e a intensidade de adsorção (n) são os parâmetros que incorporam todos os fatores que afetam o processo de adsorção, a constante (n) se encontra entre 0 e 1 (Li *et. al.*, 2005).

De acordo com Royer (2008), a isoterma de Freundlich é geralmente empregada em sistemas heterogêneos, considerando a adsorção em multicamadas. A equação de Freundlich é muito utilizada e se ajusta relativamente bem aos dados experimentais de diversos adsorventes tais como zeólitas (BARROS *et al.*, 2004) e carvões (MURILLO *et al.*, 2004 e CLAUDINO *et al.*, 2004).

2.5 – PARÂMETROS DE ADSORÇÃO DE CORANTES

2.5.1 – pH

Este parâmetro tem relevante importância, pois afeta a carga superficial do adsorvente e o grau de ionização de diferentes poluentes, onde os íons hidrogênio e hidroxila são adsorvidos fortemente e a adsorção de outros íons é afetada pelo pH da solução. Mall *et al.* (2006 b) confirma que o pH altera o

processo adsorptivo por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente. Com o aumento do pH do sistema, o número de sítios negativamente carregados aumenta e o número de sítios positivamente carregados diminui, existindo a competição entre OH⁻ e íons coloridos por sítios positivamente carregados. A superfície negativamente carregada do adsorvente não favorece a adsorção de ânions devido à repulsão eletrostática.

Desta forma, é necessário identificar o ponto de carga zero (PCZ) e o ponto isoelétrico, que são métodos utilizados para determinar as propriedades eletroquímicas dos adsorventes. De acordo com Menendez *et al.* (1995), os métodos se diferenciam pela capacidade de determinação das cargas das superfícies, sendo que o ponto isoelétrico determina a carga da superfície externa das partículas do adsorvente em solução, o pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) fornece o valor total (carga na superfície interna e na superfície externa). O pH do ponto de carga zero pode ser definido como sendo o pH do adsorvente no qual o balanço entre cargas positivas e negativas é nulo, o procedimento experimental para determinação do pH_{PCZ} é conhecido como “experimento dos 11 pontos” e acaba sendo bem mais simples que o do ponto isoelétrico, descrito por REGALBUTO & ROBLES (2004).

O pH da solução e o pH_{PCZ} do adsorvente permitem prever a carga superficial do sólido em estudo (PEREIRA *et al.*, 2001). A Tabela 6 explica como identificar a presença de cargas positivas, neutras ou negativas, dependendo dos valores do pH_{PCZ} encontrado em relação ao pH da solução.

Tabela 6: Identificação de cargas positivas, negativas ou neutras, comparando o pH da solução com o pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}).

Carga Superficial do Adsorvente		
Positiva	Neutra	Negativa
pH _{solução} < pH _{PCZ}	pH _{solução} = pH _{PCZ}	pH _{solução} > pH _{PCZ}

Quando o adsorvato é uma solução de corante, pode ter um caráter ácido ou básico, sendo importante conhecer os grupos funcionais do adsorvato para prever o pH do meio e a eficiência na adsorção. Pereira *et al.* (2001) apresenta carvões com o pH_{PCZ} entre 8,4 – 10, que em contato com soluções de corante reativo aniônico de pH 2,7, possui a maior eficiência na retenção do corante Crimson HEXL. Para pH 12, a adsorção foi prejudicada, pois ocorrem forças de repulsão eletrostáticas entre o corante reativo e a superfície negativa do carvão.

Muitos corantes possuem cargas negativas proveniente de grupos sulfônicos, as atrações eletrostáticas possuem uma contribuição considerável para as interações.

2.5.2 – Temperatura

A temperatura tem uma grande influência nas relações de equilíbrio, pois em nível microscópico a temperatura afeta a agitação molecular do sistema e também interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas na fase fluida e também entre o adsorvato e o adsorvente (SCHIMMEL, 2008).

WANG & ZHU (2006) e QADA *et al.* (2006) observaram que o aumento na temperatura proporcionou o aumento da quantidade de corantes básicos e reativos adsorvida em carvão, indicando que a adsorção dos corantes utilizados é um processo endotérmico. A influência da temperatura sobre a quantidade adsorvida foi maior nos corantes com moléculas maiores, em que aumentaram de maneira significativa a mobilidade dos grandes íons formados pela hidrólise do corante (PEREIRA *et al.*, 2003), facilitando o acesso à superfície e aos poros do carvão ativado. Dependendo do tipo de adsorvente podem ser observados processos de remoção de corante que são influenciados positiva ou negativamente pelo aumento da temperatura.

O trabalho de HAMEED *et al.* (2007) apresenta uma influência positiva no processo de adsorção. A Figura 7 apresenta a isoterma de adsorção do corante ácido verde 25 em carvão ativado oriundo dos resíduos (caroços) da extração de óleo da palmeira da Malásia. Observa-se que o aumento da temperatura propiciou o aumento da mobilidade do corante, além da possibilidade de mais moléculas atingirem o patamar energético necessário para a interação com o sítio ativo. Por outro lado, o aumento da temperatura promoveu um efeito de intumescimento dos canais do carvão causando a diminuição das resistências difusionais da molécula de corante.

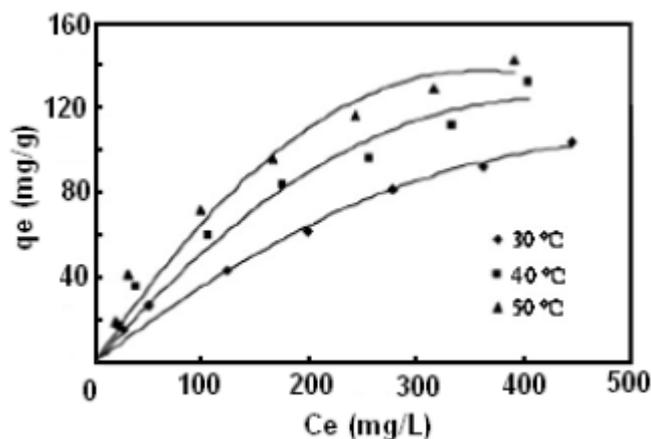


Figura 7: Isotermas de adsorção em batelada do corante ácido verde 25 em carvão de caroço de palmeira em diferentes temperaturas (HAMEED *et al.*, 2007)

IQBAL *et al.* (2007) estudaram a remoção de vários corantes em carvão ativado, destacando o corante violeta de metila para diversas temperaturas, conforme isotermas apresentadas na Figura 8. O estudo mostra a influência negativa da temperatura, no qual é observa-se uma ação prejudicial no processo de adsorção do corante violeta de metila no adsorvente, devido ao aumento da temperatura que causou um decréscimo nas interações adsorvente-adsorvato. Os autores concordam com HAMEED *et al.* (2007) em relação ao fato de que a solubilidade do corante aumenta com a temperatura.

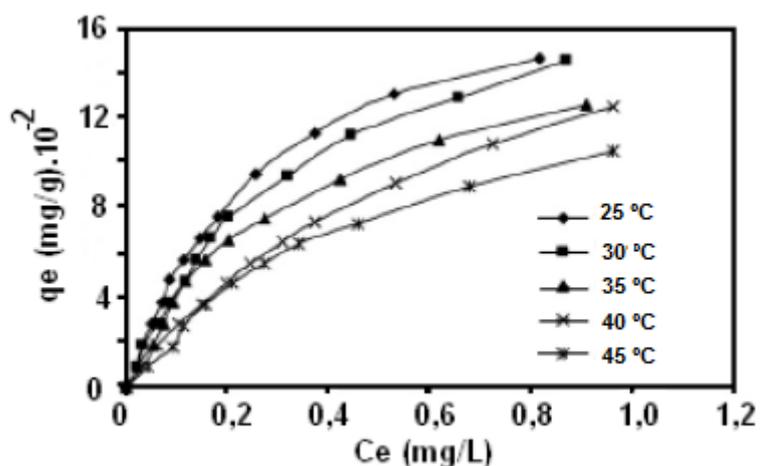


Figura 8: Isoterma de adsorção em batelada do corante violeta de metila em carvão a diferentes temperaturas (IQBAL *et al.*, 2007).

O parâmetro temperatura deve ser estudado para cada caso em particular, pois o mecanismo de retenção de corantes é influenciado por fatores como: pH, solubilidade, tamanho do corante, características texturais e químicas da superfície adsorvente, além da temperatura.

2.6 – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Energia livre de Gibbs é um parâmetro termodinâmico que indica a espontaneidade no fenômeno de adsorção. A constante de equilíbrio de adsorção (K_d) são determinadas a partir de diferentes temperaturas (Mahmoodi *et al.*, 2011):

$$K_d = \frac{c_{ads}}{c_e} \quad (06)$$

Em que:

C_{ads} = concentração do corante na superfície do adsorvente em equilíbrio (mg/L);

C_e = concentração de corante em equilíbrio (mg/L).

Determinado o valor da constante de equilíbrio de adsorção K_d pode-se determinar o valor de ΔG^0 pela Equação (07) apresentada a seguir (HAN *et al.*, 2005):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (07)$$

Em que:

ΔG^0 = energia livre de Gibbs (KJ/mol);

R = constante dos Gases Ideais (R=8,314 J/mol K);

T = temperatura (K).

Para calcular o valor de ΔH^0 e ΔS^0 , utiliza-se a equação de van't Hoff (08) para fazer o ajuste linear para determinar a inclinação e intercepto, através do gráfico de $\ln(K_d)$ versus $1/T$.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (08)$$

Wang & Zhu (2006), Al-Degs *et al.* (2008), Wu *et al.* (2007), Calvete *et al.* (2010) e Purkait *et al.* (2005) realizaram o estudo termodinâmico para a adsorção de corantes reativos em carvão ativado. Valores negativos encontrados para ΔG^0 indicaram que a adsorção dos corantes foi espontânea e, ainda, valores positivos

de ΔH^0 mostraram a natureza endotérmica da adsorção. O aumento da temperatura promove processos de adsorção espontâneos. A entropia indica um aumento na desordem do sistema na interface sólido/líquido durante a adsorção do corante.

2.7 – ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CORANTES

Na revisão da literatura foram pesquisados vários estudos em adsorção batelada envolvendo corantes têxteis e adsorventes de várias espécies de carvões ativados. A Tabela 7 mostra a capacidade de remoção de alguns adsorventes, os resultados e propriedades de adsorção.

Tabela 7: Resultados e propriedades de adsorção dos corantes reativos e seus adsorventes

Adsorvente	Corante(s)	Condições Experimentais	Q _{max}	Ref. Bibliográficas
Carvão ativado comercial (Calgon Company / USA)	Azul Reativo 2 Amarelo Reativo 2 Vermelho Reativo 4	pH 7 T _{isoterma} (°C) = 25 / 35 / 45 / 55	Q _{max} (mmol/g) à 25°C Azul Reativo 2 = 0,27 Amarelo Reativo 2 = 0,24 Vermelho Reativo 4 = 0,11	Al-Degs <i>et al.</i> (2008)
Carvão ativado de lama (esgoto de fábrica de papel)	Reativo Vermelho 24	pH 1 T _{isoterma} (°C) = 20 / 30 / 40 Agitação (rpm) = 200	Q _{max} (mg/g) 30 °C -> 31,75 40 °C -> 34,36	Li <i>et al.</i> (2011)
Carvão Aerogel	Reativo Vermelho Brillhante X-3B	pH < 4 T _{isoterma} (°C) = 30 / 35 / 45 Agitação (rpm) = 153	Q _{max} (mg/g) 30 °C ->565 35 °C ->578 45 °C ->609	Wu <i>et al.</i> (2007)
Carvão Ativado de Casca de Coco	Negro Reativo 5 Laranja Reativo 16	pH 3 T _{isoterma} (°C) = 25 /45 /70 Agitação (rpm) = 100	Q _{max} (mg/g) à 70 °C Negro Reativo 5 = 95 Laranja Reativo 16 = 99,7	Furlan <i>et al.</i> (2010)
Carvão Ativado de Casca de Pinha de Araucária	Laranja Reativo 16	pH 6 T _{isoterma} (°C) = 25 /30 /35 /40 /35 /50	Q _{max} (mg/g) 298 K-> 425 313 K-> 448 323 K-> 456	Calvete <i>et al.</i> (2010)
Carvão ativado comercial (S.D.Fine Chem. Ltd / India)	Eosin (Reativo)	pH 5 T(°C) = 30 / 40 / 50 Agitação (rpm) = 450	Q _{max} (mg/g) à 30 °C CAC = 571,40	Purkait <i>et al.</i> (2005)
Carvão ativado (Norit GAC 1240 PLUS)	Reativo Vermelho 241	pH 6-7	Q _{max} (mg/g) AC1 -> 190 AC2 -> 157 AC3 -> 201 AC4 -> 246 AC5 -> 223	Faria <i>et al.</i> (2004)

Os trabalhos apresentados na Tabela 7 revelam o potencial do uso dos diversos tipos de carvão ativado na remoção de corantes reativos.

Há dois fatores importantes nos estudos encontrados, os valores de pH e temperatura. Os valores de pH das soluções de corante reativo adotados pelos pesquisadores estão predominantemente situados na faixa entre 1,0 a 7,0. A restrição da utilização de pH nesta faixa é atribuída ao fato do corante reativo possuir carga negativa em pH ácido e quando em contato com a superfície do carvão ativado que apresenta carga positiva é adsorvido sobre este material adsorvente.

Li *et al.* (2011) relataram em seus estudos que no pH 1 da solução, o carvão ativado de lama altera a sua carga na superfície tornando-se protonada, promovendo a remoção do corante Reativo Vermelho 24. Wu *et al.* (2007) e Furlan *et al.* (2010) observaram o mesmo comportamento em relação ao sistema de carvão aerogel – Corante Reativo Vermelho Brilhante X-3B e Carvão Ativado de Casca de Coco – Corante Negro Reativo 5 e Laranja Reativo 16.

No caso da temperatura, os valores estão no intervalo de 20 a 70 °C. Conforme se pode observar, todos os sistemas são termo-dependentes, pois um aumento na temperatura resulta em uma elevação na remoção dos corantes reativos (Al-Degs *et al.* (2008), Wu *et al.* (2007), Calvete *et al.* (2010) e Purkait *et al.* (2005)). Em relação aos valores apresentados para a capacidade máxima de adsorção dos corantes reativos (Q_{max}) nos estudos relatados (Tabela 7), observa-se que com o aumento da temperatura houve uma elevação na remoção dos corantes no processo de adsorção.

Os pesquisadores em seus estudos concordam que as capacidades de remoção dos corantes reativos empregando os diversos carvões ativados apresentaram resultados satisfatórios. Entretanto, os autores Al-Degs *et al.* (2007) apresentam resultados da capacidade máxima de adsorção em unidades de mmol/g, não mencionando o peso molecular dos corantes utilizados, o que inviabiliza a obtenção do valor de remoção do corante em unidades de mg/g.

Wu *et al.* (2007) relatam remoções elevadas entre 565 – 609 mg/g para o sistema Carvão Aerogel – Corante Reativo Vermelho Brilhante X-3B em uma

faixa de temperatura de 30 – 45 °C, utilizando pH < 4 na solução e velocidade de agitação de 153 rpm. Li *et al.* (2011) obtiveram as menores remoções para o corante Reativo Vermelho 24 conforme apresentado na Tabela 7. Essas remoções foram de 31,75 e 34,36 mg/g para as temperaturas 30 e 40 °C, respectivamente, nas condições de pH 1 da solução e velocidade de agitação de 200 rpm.

Calvete *et al.* (2010) reportam a utilização de pH 6 da solução e remoções satisfatórias para o sistema Carvão Ativado de Casca de Pinha de Araucaria – Laranja Reativo 16, obtendo remoções do corante entre 425 – 456 mg/g nas temperaturas de 25 à 50 °C. Faria *et al.* (2004) não informam a temperatura utilizada para a remoção do corante reativo vermelho 241 em carvão ativado, porém obtiveram bons resultados para os diferentes tratamentos utilizados na ativação do carvão estudado. Estes autores obtiveram capacidades máximas de remoção do corante Reativo Vermelho 241 que variaram entre 157 e 246 mg/g para os tratamentos investigados.

Ressalta-se que os trabalhos de Calvete *et al.* (2010), Faria *et al.* (2004) e Al-Degs *et al.* (2007) não informam nas condições experimentais empregadas para a velocidade de agitação.

2.8 – DESSORÇÃO

Uma das etapas de avaliação da viabilidade econômica de um processo de adsorção é a regeneração dos adsorventes saturados, com a recuperação dos adsorvatos adsorvidos utilizando-se soluções regenerantes (OFOMAJA & HO, 2007).

A recuperação do adsorvente saturado é realizada por estudos de dessorção, que também podem auxiliar na análise do possível mecanismo envolvido no processo de adsorção (SIVARAJ *et al.*, 2001).

Se o corante adsorvido no adsorvente for dessorvido por água, provavelmente a ligação do corante no adsorvente terá ocorrido por ligações fracas. Se a dessorção ocorrer com ácidos fortes, como HNO₃ e HCl, ou com bases fortes, como NaOH, indicará que a ligação corante-adsorvente é por troca iônica. Se ácidos orgânicos, por exemplo, o ácido acético, dessorverem o corante, a adsorção na superfície do adsorvente terá ocorrido por quimissorção (MALL *et al.*, 2006a).

Na Tabela 8 são apresentados alguns estudos de dessorção de corante empregando diferentes carvões ativados e agentes eluentes.

Tabela 8: Propriedades de dessorção dos corantes reativos e seus adsorventes.

Adsorvente	Corante(s)	Agente Eluente	Ref. Bibliográficas
Carvão ativado de lama (esgoto de fábrica de papel)	Reativo Vermelho 24	Água deionizada em diferentes valores de pH (1 - 13)	Li <i>et al.</i> (2011)
Carvão ativado de resíduo agroindustrial (<i>Jatropha curcas</i>)	Reativo Brilhante Remazol Azul	HCl e NaOH (0,1 – 1 N)	Sathishkumar <i>et al.</i> (2011)
Carvão F400 (Comercial), Carvão de Ossos, Carvão de Turfa e Carvão de Bambú	Reativo Negro	Água deionizada em diferentes valores de pH (6 – 9) e solução salina	Ip <i>et al.</i> (2009)
Carvão Ativado Pulverizado PAC (Merck)	Vermelho Reativo M-2BE	Etanol, n-heptano, n-propanol, metanol, NaOH (1 – 3 mol/L), metanol + NaOH (1 – 7 mol/L)	Machado <i>et al.</i> (2011)
Carvão Ativado SAE-2 (Norit)	Reativo Vermelho Remazol 3BS	Água deionizada em diferentes valores de pH (4 – 12)	Asouhidou <i>et al.</i> (2009)

Os trabalhos relacionados na Tabela 8 investigaram diferentes agentes eluentes na remoção de corantes reativos empregando diversos tipos de carvões ativados.

Existem dois fatores principais para promover a dessorção do corante reativo em carvão ativado, os valores de pH e a escolha do agente eluente. Os valores de pH das soluções são fundamentais para regeneração do adsorvente e recuperação do adsorvato, porém para ter uma idéia de qual valor de pH utilizar para ocorrer o processo de dessorção, deve-se fazer o estudo do pH_{pcz} para obter o ponto de carga neutra. Ao identificar a carga na superfície do adsorvente (positiva ou negativa), compara-se com a carga presente na solução de corante reativo para ocorrer o processo de adsorção/dessorção.

Li *et al.* (2011) utilizaram água deionizada em diferentes valores de pH (1 – 13), porém a eficiência de dessorção apresentou-se muito baixa (~5%). Este comportamento foi atribuído pelos autores ao fato do corante reativo vermelho 24 adsorvido permanecer praticamente estável sobre o carvão ativado de lama, sugerindo que a quimissorção pode ser o modo principal de remoção de corante pelo adsorvente.

Ip *et al.* (2009) escolheram também água deionizada em diferentes valores de pH (6 – 9) para realizar seus estudos de dessorção. Os autores observaram que os carvões F400, de ossos e de turfa obtiveram valores da eficiência de dessorção muito baixos, variando de 0 à 8,24 % em relação aos dois tipos de carvões de bambu investigados (13 à 31 %). Os autores admitem que os valores de pH não apresentaram efeitos significativos na dessorção do corante reativo negro, pois a faixa de pH estudada foi limitada, logo sugerem ampliar a faixa de valores de pH para condições menores de 6 e maiores de 9 afim de compreender melhor o efeito desta propriedade.

Assim como Li *et al.* (2011) e Ip *et al.* (2009), Asouhidou *et al.* (2009) também utilizaram água deionizada como agente eluente em diferentes valores de pH (4 – 12), investigando o efeito do pH na solução à 25 °C por 24 horas. Um aumento gradativo da dessorção do corante reativo vermelho remazol 3BS foi observado em relação a faixa de pH estudada, alcançando uma eficiência de dessorção de 20% do corante reativo para o carvão ativado comercial SAE-2 (Norit).

Sathishkumar *et al.* (2011) utilizou HCl e NaOH com diferentes normalidades (0,1 – 1,0 N). A solução de NaOH 1N apresentou bons resultados, alcançando 80% da dessorção para o corante reativo brilhante remazol azul em Carvão ativado de resíduo agroindustrial (*Jatropha curcas*). Enquanto que para a solução de HCl 1N, obtiveram baixa remoção de corante, atingindo 26%. Para ambos os agentes eluentes estudados houve uma remoção crescente para as diferentes concentrações investigadas. Vijayaraghavan & Yun (2007) atribuem este comportamento as condições de alcalinidade (pH alto), os sítios carregados negativamente na superfície do adsorvente favorecem a dessorção de corantes aniônicos devido a repulsão eletrostática.

Machado *et al.* (2011) investigaram diferentes tipos de agentes eluentes para a dessorção de corante reativo, podendo-se citar: etanol, n-heptano, n-propanol, metanol, NaOH (1 – 3 mol/L) e Metanol + NaOH (1 – 7 mol/L). Os autores obtiveram uma eficiência de dessorção menor que 12 % do corante vermelho reativo M-2BE em carvão ativado pulverizado PAC (Merck) para todos os agentes eluentes investigados. A partir do estudo realizado, estes afirmam que os carvões ativados obtidos após o processo de dessorção do corante reativo não se apresentam favorável a sua reutilização no processo de adsorção.

Segundo a revisão da literatura, pode-se concluir que não houve estudos publicados para estes adsorventes com o respectivo adsorvato em estudo, deste modo incentivando a exploração destes materiais.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – MATERIAIS

3.1.1 – Adsorventes

Os adsorventes utilizados nos ensaios experimentais foram:

- Carvão Ativado Mineral Betuminoso (CAM) - de origem mineral betuminosa, fornecido gentilmente pela Alphacarbo Industrial Ltda. (Guarapuava - PR).
- Carvão Ativado de Ossos Bovinos (CAO) - de origem animal bovina, fornecido pela Bonechar - Carvão Ativado do Brasil Ltda. (Maringá - PR).

3.1.2 – Adsorvato

O corante reativo Crimson HEXL é um corante indicado para tintura de tecidos que apresentam o grupo monoclorotriazina como componente reativo principal (SIDERQUÍMICA, 2011).

Este corante apresenta excelentes propriedades de tingimento e solidez, sendo especialmente indicado para tingimento de algodão, viscose e suas misturas. Apresentam cores brilhantes, possui excelente lavabilidade e possui temperatura de tingimento entre 80 à 85 °C.

Algumas características físico-químicas do corante reativo Crimson HEXL fornecidas pela Siderquímica (2011) são:

- i) Aspecto em pó;
- ii) Cor Visual Bordô;
- iii) Solúvel em qualquer proporção de água.

As soluções utilizadas nos experimentos foram preparadas a partir do corante reativo Crimson HEXL, produzido pela Quimisa S/A (Brusque - SC) e cedido por uma lavandeira próxima à cidade de Capitão Leônidas Marques - PR.

Siderquímica (2011) forneceu de cortesia, a estrutura química do corante reativo Crimson HEXL, que está apresentada na Figura 9.

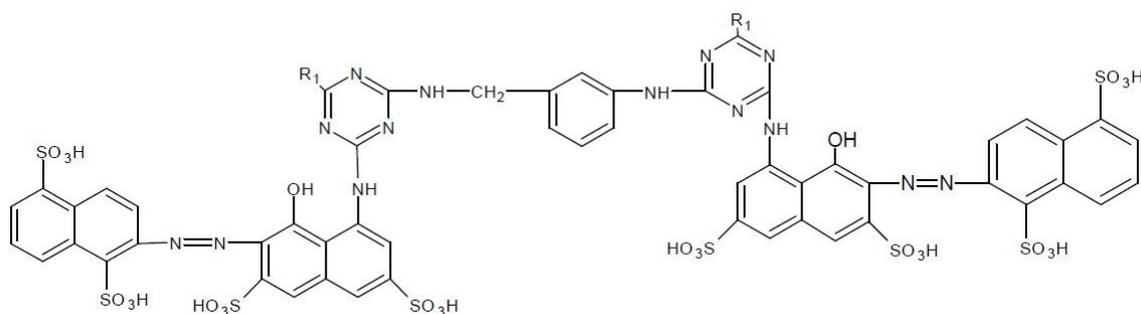


Figura 9: Estrutura Química do Corante Reativo Crimson HEXL (SIDERQUÍMICA, 2011).

3.2 – MÉTODOS

3.2.1 – Caracterização do Efluente Industrial (Crimson HEXL)

O efluente de uma lavanderia industrial situada na região oeste do Paraná foi caracterizado quanto aos seguintes parâmetros: pH, Cor, Turbidez, Concentração de corante reativo (Crimson HEXL) e DQO (Demanda Química de Oxigênio), conforme metodologia proposta pelo Standard Methods (APHA, 1998).

3.2.2 – Caracterização dos Adsorventes

3.2.2.1 – Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica foi realizada com o objetivo de determinar o diâmetro médio das partículas de CAO e CAM. Peneiras de 9, 12, 14, 20, 32, 35, 48, 80 e 100 mesh foram utilizadas para a classificação granulométrica.

3.2.2.2 – Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos” (REGALBUTO & ROBLES, 2004; GUILARDUCI *et al.*, 2006). O procedimento consiste em se fazer uma mistura de 50 mg do adsorvente em 50 ml de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol/L, à temperatura ambiente (25 - 30 °C), com agitação de 180 rpm e medir o pH após 24 h de equilíbrio. Representando-se o pH final versus pH inicial, e fazendo-se uma média entre os pontos que

tendem a um mesmo valor, tem-se o PCZ que corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão (AL-DEGS *et al.*, 2008).

3.2.2.3 – Adsorção de N₂ – Determinação do diâmetro, volume de poros e área superficial específica

As medidas de adsorção/dessorção de N₂ (-179°C) foram realizadas para a determinação das áreas superficiais específicas, diâmetro médio de poro e distribuição de tamanho de poros.

As análises foram realizadas utilizando um equipamento Nova 1200 Series da QuantaChrome, com o software NovaWin, Version 10.0. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 300°C, sob vácuo, durante 3 horas, para a completa secagem. A área superficial específica foi determinada pelo método BET e o diâmetro médio dos poros utilizou-se o método BJH na faixa da adsorção.

3.2.2.4 – Determinação do Índice de Iodo

O número de iodo foi determinado conforme a norma MB – 3410 da ABNT.

Em um frasco de Erlenmeyer com boca esmerilhada de 250 mL, previamente seco a aproximadamente 130 °C por 30 min, foi colocado uma massa de 1,0 g de carvão pesado com precisão de 0,001 mg. Foram adicionados 10 mL de ácido clorídrico a 20% e o sistema foi agitado. A suspensão formada foi aquecida numa chapa de aquecimento a aproximadamente 150 °C e deixada por 30 s em ebulição. Posteriormente, foi retirada e resfriada a temperatura ambiente. Em seguida, com uma pipeta volumétrica, adicionou-se 100 mL de solução de iodo 0,1 N. A solução obtida foi agitada vigorosamente durante 30 s. Imediatamente após agitação, a amostra foi filtrada por gravidade, em funil de vidro, com papel filtro qualitativo (18,5 cm) para um béquer de 100 mL desprezando-se os primeiros 20 mL. Um volume de 50 mL do filtrado, com auxílio de uma pipeta foi transferido para um béquer de 250 mL e titulou-se com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até uma coloração levemente amarelada. Então, foi adicionado cerca de 2 mL

de solução indicadora de amido 0,5% em massa e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul. O volume total da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto foi anotado em mL.

As equações utilizadas para o cálculo do índice de iodo foram estas apresentadas abaixo conforme norma MB – 3410 da ABNT.

$$I = \frac{X}{M} \cdot D \quad (09)$$

Em que:

$\frac{X}{M}$ = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual;

D = fator de correção da normalidade do filtrado residual

O número de iodo sem a correção da normalidade do filtrado residual é obtido por:

$$\frac{X}{M} = \frac{A - (2,2 \times B \times V_a)}{P} \quad (10)$$

Em que:

A = normalidade da solução de iodo 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 12693;

B = normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93;

V_a = volume total de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação, em mL;

P = massa da amostra de carvão ativado pulverizado, em g.

Para a correção da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N, utiliza-se a equação (11).

$$FC_{\text{tiosulfato}} = \frac{25}{V_a} \quad (11)$$

Em que:

$FC_{\text{tiosulfato}}$ = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N;

V_a = volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação, em mL.

Para a correção da solução de iodo 0,1 N, utiliza-se a equação (12).

$$FC_{\text{iodo}} = \frac{T \times F}{25} \quad (12)$$

Em que:

FC_{iodo} = fator de correção da solução de iodo 0,1 N;

T = volume total da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação, em mL;

F = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N.

O cálculo da normalidade do filtrado residual é obtido pela equação (13).

$$C = \frac{N_2 \times V_a}{50} \quad (13)$$

Em que:

C = normalidade do filtrado residual;

N_2 = normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pela fator de correção da solução;

V_a = volume total da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação, em mL.

O valor de C deve ser obtido com aproximação de quatro casas decimais. Caso a normalidade do filtro residual (C) for inferior a 0,0080 N, repetir o ensaio com uma massa de carvão ativado menor, ou se for superior a 0,0335 N, repetir o ensaio com uma massa de carvão ativado maior.

3.3 – METODOLOGIA ANALÍTICA DOS CORANTES

As soluções de corante foram preparadas a partir do corante comercial reativo Crimson HEXL (Quimisa S/A). A determinação da concentração dos corantes nas amostras foi realizada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), utilizando-se o equipamento Spectro Vision Modelo UV-Vis SB-1810-S.

Realizou-se a determinação do comprimento de onda para o composto a ser quantificado, absorvendo o máximo de radiação, feito a partir da varredura

ao longo da faixa espectral de interesse. O valor experimental encontrado foi de 545 nm para o corante reativo Crimson HEXL como o máximo valor de absorção.

A curva de calibração foi realizada para soluções de Crimson HEXL na faixa de 1 – 53,8 mg/L, utilizando o comprimento de onda (545 nm) obtido a partir da varredura ao longo da faixa espectral de interesse. Após o ajuste linear em relação aos dados experimentais obtidos, verificou-se um elevado valor do coeficiente de determinação (R^2) de 0,99, apresentado pela equação (14).

$$C = 0,0194 \cdot Abs + 4 \cdot 10^{-5} \quad (14)$$

Em que:

C = concentração da solução (mg/L);

Abs = absorbância.

3.4 – ENSAIOS BATELADA

3.4.1 – Testes Preliminares

Os testes preliminares foram realizados com a finalidade de determinar as melhores condições experimentais de remoção de corante Crimson HEXL pelos CAM e CAO. Para tanto, foram investigadas o tamanho da partícula, a velocidade de agitação do sistema e o pH da solução.

3.4.1.1 – Influência do Tamanho da Partícula na Adsorção de Corante Reativo Crimson HEXL com Carvões Ativados

Os ensaios experimentais realizados para avaliar a remoção do corante reativo Crimson HEXL foram realizados para diferentes granulometrias, 20-35 mesh (CAM), 20-32 mesh (CAO) e 14-20 mesh (CAM e CAO). As soluções aquosas de corante reativo Crimson HEXL utilizadas foram na concentração inicial de 100 mg/L, ajustadas para o pH 2 pela adição de ácido clorídrico.

As condições experimentais empregadas foram: 0,1 g de massa de carvão ativado das diferentes espécies separadamente e 50 mL de solução de corante Crimson HEXL (100 mg/L) em frasco erlenmeyer, temperatura controlada de 30°C, agitação em shaker (Marconi MA-184) a 100 rpm e um tempo de contato de 48 horas. Os ensaios foram realizados em duplicata. Quantidade necessária de sobrenadante foi retirada do sistema, uma vez que a concentração do corante reativo Crimson HEXL foi quantificada por meio da técnica espectrofotométrica.

Utilizaram-se amostras de controle (sem carvão ativado), em duplicata para a realização do ensaio.

3.4.1.2 – Influência da Velocidade de Agitação na Adsorção de Corante Reativo Crimson HEXL com Carvões Ativados

Os ensaios experimentais realizados para avaliar a remoção do corante reativo Crimson HEXL foram realizados para diferentes velocidades de agitação, 0, 50 e 100 rpm para CAM e CAO.

As condições experimentais descritas no item 3.4.1.1 mantiveram-se as mesmas para a realização do teste de velocidade de agitação na melhor granulometria determinada na análise anterior.

3.4.1.3 – Influência do pH na Adsorção de Corante Reativo Crimson HEXL com Carvões Ativados

Os ensaios experimentais realizados para avaliar a remoção do corante reativo Crimson HEXL foram realizados para diferentes condições de pH da solução, 2, 4 e 6 para CAM e CAO.

As condições experimentais descritas no item 3.4.1.1 mantiveram-se as mesmas para a realização deste ensaio, na melhor granulometria e velocidade de agitação determinados nos itens 3.4.1.1 e 3.4.1.2, respectivamente.

3.4.2 – *Teste Cinético – Influência da Concentração na Adsorção do Corante Reativo Crimson HEXL pelo CAO e CAM*

Para a realização desse experimento foram preparados 2 litros de solução de corante reativo Crimson HEXL com concentrações iniciais de 15 e 100 mg/L. O pH da solução foi ajustado em 2 pela adição de HCl, a solução foi distribuída em 50 mL da solução de Crimson HEXL em frascos erlenmeyer, acondicionadas em um shaker (Marconi MA-184) com temperatura de 30 °C e velocidade de agitação de 100 rpm controladas e a massa de carvão de diferentes espécies fixada em 0,1 g. Quantidade de sobrenadantes (Crimson HEXL – CAM 35 mesh e Crimson HEXL – CAO 32 mesh) foram retiradas em tempos pré-determinados para análise de concentração remanescente do corante reativo em espectrofotômetro (Spectro Vision Modelo UV-Vis SB-1810S) em 545 nm.

Os dados experimentais da cinética de remoção do corante reativo Crimson HEXL para os diferentes carvões ativados foram representados pelos modelos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula. A modelagem foi realizada utilizando as quantidades de remoção experimentais no equilíbrio (q_e^{exp}), sendo estimados os parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem (k_1 e k_2).

O ajuste dos dados experimentais empregando equações não lineares (01), (02) e (03) foram realizados utilizando o software STATISTICA® for Windows® Versão 7.0, método simplex e quase-newton, minimizando a função objetivo: erro quadrático [(observado-predito)²].

3.4.3 – Estudo de Equilíbrio – Influência da Temperatura na Adsorção do Corante Reativo Crimson HEXL pelo CAO e CAM

Foram realizados testes variando-se a temperatura das soluções para verificar o efeito deste parâmetro na adsorção do corante reativo Crimson HEXL. Foram preparadas 50 mL de soluções do corante reativo Crimson HEXL nas concentrações de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 130, 160, 190, 220, 250, 280 mg/L. O pH da solução de Corante HEXL foi ajustado para 2, através da adição de HCl. As condições experimentais utilizadas foram: 0,1 g de massa de carvão (base seca); temperatura de 20, 30, 40 e 50 °C; velocidade de agitação de 100 rpm e tempo de contato (Corante Reativo Crimson HEXL – Carvão Ativado) de 48h. A concentração de corante foi determinada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), em 545 nm.

A quantidade de corante adsorvida por massa de carvão no equilíbrio foi calculada utilizando a equação (09):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m_c} \text{ (mg de adsorvato/ g de adsorvente)} \quad (09)$$

Sendo C_0 a concentração inicial de corante (mg/L), C_e a concentração de corante no equilíbrio (mg/L), V o volume da solução (L) e m a massa de carvão (g).

Os dados experimentais de equilíbrio de remoção do corante reativo Crimson HEXL para os diferentes carvões ativados foram representados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

O ajuste dos dados experimentais empregando equações não lineares (04) e (05) foram realizados utilizando o software STATISTICA[®] for Windows[®] Versão 7.0, método simplex e quase-newton, minimizando a função objetivo: erro quadrático [(observado-predito)²].

3.4.4 – Parâmetros Termodinâmicos

Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos, Energia Livre de Gibbs (ΔG°), Entalpia (ΔH°), Entropia (ΔS°) e a constante de equilíbrio (K_d) utilizaram-se os valores experimentais de equilíbrio em baixas concentrações. Para cada temperatura foi calculado o valor de ΔG° utilizando a Equação (07) apresentada na seção 2.6.

Conhecidos os valores da constante de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas construiu-se o gráfico $\ln(K_d)$ versus $1/T$, e, desta forma, determinaram-se os valores de ΔH° e ΔS° , pela inclinação e pela interseção da reta com o eixo das ordenadas, respectivamente, conforme a Equação (08) apresentada na seção 2.6.

3.4.5 – Dessorção

3.4.5.1 – Escolha do Agente Eluente

Os ensaios de adsorção, efetuados em duplicata, para posterior dessorção do corante reativo Crimson HEXL foram realizados apenas para o Carvão Ativado de Ossos Bovinos (CAO) nas seguintes condições experimentais: concentração de 500 ppm; temperatura de 30 °C; velocidade de agitação de 100 rpm; pH inicial da solução de 2; 0,1 g de massa do adsorvente (base seca) e tempo de contato de 48 horas. Após atingir o tempo de equilíbrio, o carvão ativado de ossos foi separado do sobrenadante e seco em estufa à 105 °C por 24 horas. A determinação da concentração remanescente da solução de corante reativo

Crimson HEXL foi realizada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), no comprimento de onda de 545 nm (Spectro Vision Modelo UV- Vis SB-1810S).

Após a secagem do carvão contendo o corante adsorvido foi realizado os experimentos de dessorção. Foram utilizadas as condições de temperatura de 30 °C, velocidade de agitação de 100 rpm, 0,1 g de massa do adsorvente (base seca) e tempo de contato de 48 horas. Dois agentes eluentes foram testados: água destilada em diferentes valores de pH variando de 5 à 12, e solução de NaOH 0,1 M. Cada agente eluente (V = 50 mL) foi colocado em contato, nas condições descritas acima, com o CAO contendo corante reativo Crimson HEXL adsorvido.

3.4.5.2 – Ciclos de Adsorção/Dessorção do Corante Reativo Crimson HEXL

Os mesmos procedimentos experimentais de adsorção descritos no item 3.4.4.1 foram realizados em triplicata para os ciclos de adsorção/dessorção. Uma vez determinado o melhor agente eluente (item 3.4.4.1), efetuou-se o ciclo de adsorção/dessorção. No procedimento utilizado não se realizou a secagem do material adsorvente entre os ciclos de adsorção/dessorção, com o intuito de evitar a perda de massa na manipulação do carvão ativado (CAO).

As equações da adsorção e dessorção do corante reativo Crimson HEXL são representadas pelas equações (10) e (11), respectivamente.

a) Eficiência da Adsorção

A eficiência de adsorção foi calculada a partir da diferença entre a concentração inicial da solução de corante reativo Crimson HEXL e concentração de equilíbrio após atingir 48 horas de contato entre o sistema Crimson HEXL – CAO:

$$\% \text{ Eficiência de Adsorção} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (10)$$

Em que C_0 é a concentração inicial de corante (mg/L) e C_e a concentração de corante no equilíbrio (mg/L).

b) Eficiência da Dessorção

A eficiência da dessorção foi calculada a partir da razão entre a massa de corante na solução de eluente ao final do experimento e a massa de corante inicialmente adsorvida no CAO:

$$\% \text{ Eficiência de Dessorção} = \frac{m_{\text{solução}}^{\text{final}}}{m_{\text{adsorvente}}^{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (11)$$

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL (CRIMSON HEXL)

O efluente obtido da lavanderia sem tratamento foi caracterizado em relação aos parâmetros de pH, cor, temperatura, DQO, Turbidez e Concentração do corante reativo Crimson HEXL, sendo os valores apresentados na Tabela 9, juntamente com os valores estabelecidos pela legislação vigente para cada parâmetro.

Tabela 9: Comparação entre os parâmetros gerais para descarte de efluentes líquidos de fontes poluidoras (CONAMA, 2005) e dados reais de efluente têxtil com corante reativo Crimson HEXL, proveniente de lavanderia.

Parâmetros	(Crimson HEXL) Dados Reais de Efluente Têxtil	(CONAMA, 2005) Valor Máximo Permitido
T (°C)	30	< 40
Cor (mg Pt/L)	233	≤ 75
pH	7,65	entre 6 e 9
DQO (mg/Lde O₂)	267	≤ 450
Turbidez (UNT)	51,2	≤ 40
Concentração aparente (mg/L)	13,69	-

Comparando os valores obtidos para os parâmetros cor e turbidez do efluente caracterizado com os valores dos parâmetros estabelecidos pela legislação brasileira, RESOLUÇÃO CONAMA n.º 357, de 17 de março de 2005, observa-se que os mesmos não estão conformes, sendo, portanto necessário o tratamento adequado, afim de enquadrá-los nos limites para descarte nos corpos d'água.

Apesar da legislação brasileira (CONAMA, 2005) não apresentar um valor máximo permitido para a concentração de corante presente em efluentes industriais, determinou-se na caracterização do efluente real de lavanderia uma concentração aparente para o corante reativo Crimson HEXL de 13,69 mg/L. Esse valor da concentração serviu de base para o posterior desenvolvimento do processo de adsorção do referido corante têxtil.

4.2 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ADSORVENTES

4.2.1 – Caracterização Granulométrica

A classificação granulométrica foi utilizada para a caracterização do diâmetro médio das amostras de carvões fornecidos pelos fabricantes. Os diâmetros médios dos diferentes tipos de carvões comerciais são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Diâmetro médio das espécies de carvões ativados.

Espécie do Carvão Ativado	Diâmetro Médio (mesh)	Massa (Kg)
Mineral (betuminoso)	9-12	0,406
	12-14	0,512
	14-20	0,584
	20-35	0,638
	35-100	0,328
Ósseo (origem bovina)	14-20	0,534
	20-32	0,784
	32-48	0,384
	48-80	0,346
	80-100	0,326

Os diâmetros médios foram escolhidos em relação a maior massa obtida, isto é, para o CAM o diâmetro de 20-35 mesh e para o CAO o diâmetro de 20-32 mesh. O efeito do tamanho da partícula de carvão na remoção do corante reativo Crimson HEXL foi investigada nos diâmetros médios de 14-20 e 20-35 mesh para CAM e de 14-20 e 20-32 mesh para CAO. Os melhores resultados obtidos neste estudo foram utilizados no desenvolvimento dos trabalhos posteriores.

4.2.2 – Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

Os dados experimentais obtidos para a solução aquosa em diferentes pHs, quando em contato com os carvões de ossos bovinos (CAO) e mineral betuminoso (CAM) na determinação do ponto de carga zero (PCZ) por meio do “experimento dos 11 pontos”, em duplicata, são apresentados na Figura 10 (a) e (b), respectivamente.

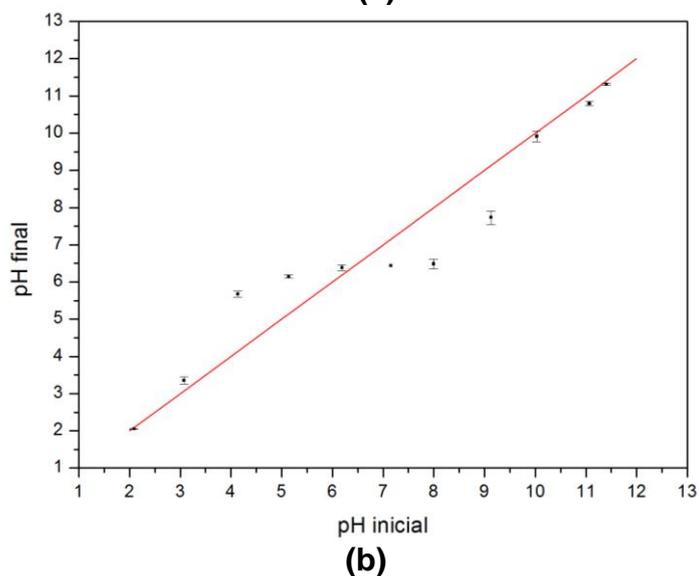
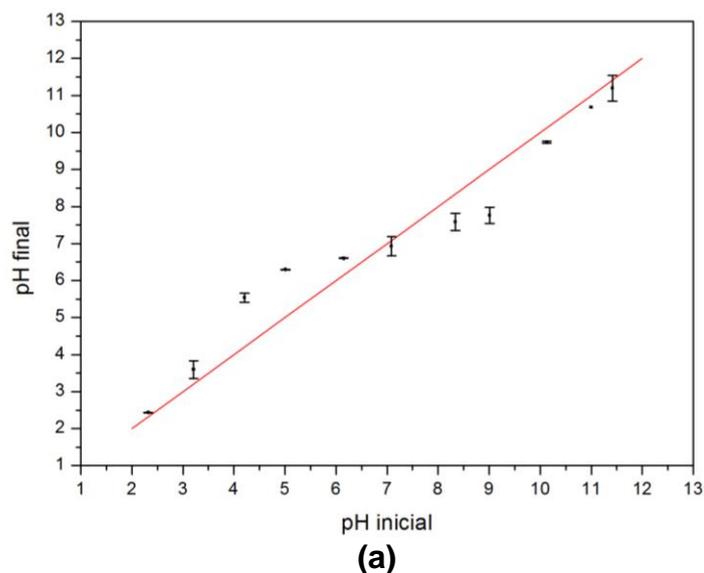


Figura 10: Determinação do Ponto de Carga Zero para o carvão ativado: (a) CAO e (b) CAM.

A carga superficial dos adsorventes em estudo foram determinadas pelo “experimento dos 11 pontos”, sendo após 24 horas de contato da solução aquosa com carvão ativado obtido o valor numérico do pH final por meio da interseção com a reta de 45° ($\text{pH final} = \text{pH inicial}$), conforme procedimento descrito por Al-Degs *et al.* (2008).

Para o CAM e CAO, a interseção dos dados experimentais do pH final com a reta de 45° foram de 6,38 e 6,60, respectivamente. Estes valores de pH_{pcz} indicam cargas positivas na superfície do material sólido, pois valores de pH_{pcz} maiores que o pH da solução inicial do corante reativo Crimson HEXL (6,15 – sem correção de pH), promovem a atração entre as cargas favorecendo o processo de adsorção em estudo.

Quando o pH inicial da solução de corante é aumentado para valores alcalinos maiores que pH_{pcz} do material adsorvente, há um aumento do número de sítios carregados negativamente ($pH > pH_{pcz}$), diminuindo o número de sítios positivos. Os sítios adsorventes carregados negativamente não favorecem a adsorção de moléculas de corante aniônico devido à repulsão eletrostática. A baixa adsorção dos corantes reativos em meio alcalino, é também devido à concorrência de íons OH^- em excesso com as moléculas dos corantes aniônicos pelos sítios de adsorção (FURLAN *et al.*, 2010).

A partir dos resultados obtidos para o ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos materiais adsorventes, carvão ativado de ossos bovinos ($pH_{pcz} = 6,60$) e carvão ativado mineral betuminoso ($pH_{pcz} = 6,38$) verifica-se que para a realização de experimentos de adsorção do corante reativo Crimson HEXL é indicado a utilização dos valores de pH da solução do corante menores do que aqueles de pH_{pcz} determinados para os diferentes adsorventes.

Para avaliar a remoção do corante reativo (aniônico) pelos materiais adsorventes, diferentes valores do pH inicial da solução ($pH = 2, 4$ e 6) foram investigados em sistema batelada.

4.2.3 – Determinação do BET

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 proporcionaram a caracterização física dos adsorventes apresentados na Tabela 11. Os parâmetros obtidos foram área superficial específica, o volume e o diâmetro médio dos poros. A área superficial específica foi calculada pelo modelo BET e o diâmetro médio dos poros e volume dos poros foram obtidos pelo modelo BJH (Barrett-Joyner-Hanlenda).

Tabela 11: Caracterização física dos adsorventes CAM e CAO para diferentes diâmetros de partícula.

Propriedade	CAM (14 – 20 mesh)	CAM (20 – 35 mesh)	CAO (14 – 20 mesh)	CAO (20 – 32 mesh)	
Área superficial específica (m²/g)	973,20	933,40	116,20	125,50	
Distribuição de volume de poros (cm³/g)	Microporos	0,159 (41,53%)	0,135 (42,17%)	0,002 (0,72%)	0,004 (1,29%)
	Mesoporos	0,206 (53,84%)	0,170 (53,26%)	0,231 (74,99%)	0,227 (73,86%)
	Macroporos	0,018 (4,63%)	0,015 (4,57%)	0,075 (24,29%)	0,077 (24,85%)
	Total	0,383 (100%)	0,319 (100%)	0,308 (100%)	0,308 (100%)
Diâmetro médio de poro (Å)	14,25	14,34	30,33	27,40	

A caracterização da amostra do carvão mineral betuminoso (CAM) e de ossos (CAO) apresentadas na Tabela 11 indica que o adsorvente CAM tem uma área de superfície específica grande para o diâmetro de partícula 14-20 mesh (973,20 m²/g) e 20-35 mesh (933,40 m²/g) comparado com a área de superfície específica do CAO para 14-20 mesh (116,20 m²/g) e 20-32 mesh (125,50 m²/g).

Na Tabela 11 pode-se observar que o carvão mineral (CAM e CAO) apresenta predominância de microporos (≈42%) e mesoporos (≈53%). Enquanto, o carvão de ossos tem maior predominância de mesoporos (≈74%) e macroporos (≈24%).

O diâmetro do poro para o carvão CAM foi de 14,25 Å (14-20 mesh) e 14,34 Å (20-35 mesh) e para o carvão de CAO de 30,33 Å (14-20 mesh) e 27,40 Å (20-32 mesh). Esses valores obtidos para o diâmetro médio de poro caracterizam o CAM como microporoso e o CAO como mesoporoso de acordo com a literatura que classifica os poros do adsorvente em microporo (diâmetro de poro < 2 nm), mesoporo (diâmetro do poro entre 2 e 50 nm), e macroporo (diâmetro de poro > 50 nm) (AL-DEGS *et al.*, 2008; IP *et al.*, 2009).

Segundo Ip *et al.* (2009), o carvão de ossos apresenta uma área de superfície específica relativamente baixa (107 m²/g), sem nenhum volume de microporos e uma quantidade de 0,255 cm³/g de mesoporos, valor próximo ao encontrando para o CAO de 0,231 cm³/g (14-20 mesh) e 0,227 cm³/g (20-32

mesh). Na distribuição de volume de poros também se verificou praticamente a ausência de microporos no CAO, como observado pelos autores.

Asouhidou *et al.* (2009) investigaram o processo de adsorção utilizando carvão comercial (SAE-2) fornecido pela NORIT, e obtiveram os valores de área de superfície específica, volume de microporos, mesoporos e macroporos de 878 m²/g, 0,176 cm³/g, 0,411 cm³/g e 0,097 cm³/g, respectivamente. Comparando estes resultados aos obtidos neste estudo para o CAM, pode-se perceber um comportamento semelhante em relação às mesmas propriedades analisadas, inclusive para o baixo volume de macroporos.

4.2.4 – Determinação do Índice de Iodo

Os resultados obtidos na determinação do índice de iodo para o carvão ativado de ossos virgem e regenerado avaliados neste trabalho estão representados na Tabela 12.

Tabela 12: Dados da determinação do índice de iodo para o carvão ativado.

Amostra	Tipo de Carvão	Matéria Prima	Índice de Iodo com Fator de Correção*	Índice de Iodo sem Fator de Correção (mg/g)
01	CAO Virgem	Ossos Bovinos	-	216,14
02	CAO Virgem	Ossos Bovinos	-	238,78
Média	CAO Virgem	Ossos Bovinos	-	227,46±16,01
03	CAO 4 ^a Regeneração	Ossos Bovinos	-	210,65
04	CAO 4 ^a Regeneração	Ossos Bovinos	-	219,79
Média	CAO 4 ^a Regeneração	Ossos Bovinos	-	215,22±6,46

*Fator de correção da normalidade do filtrado residual

Observa-se através dos valores apresentados na Tabela 12 que as amostras 01 e 02 dos carvões ativados de ossos virgens tiveram o índice de iodo com fator de correção nulo e para o índice de iodo sem o fator de correção apresentaram um valor médio de 227,46±16,01 mg/g de acordo com a norma MB

– 3410 da ABNT. Foram investigados os índices de iodo para o CAO após o quarto ciclo em relação ao corante reativo Crimson HEXL e obtiveram-se valores nulos para o índice de iodo com correções, porém para o índice de iodo sem correções alcançou-se um valor médio de $215,22 \pm 6,46$ mg/g conforme a norma MB – 3410 da ABNT. Analisando estes resultados é possível verificar que os valores obtidos do índice de iodo sem o fator de correção tanto para o carvão virgem quanto para o carvão regenerado apresentam valores aproximados, o que provavelmente se deve ao fato dos microporos existentes no material adsorvente não estarem ocupados, já que a molécula de corante estudada possui tamanho maior e deve estar apenas adsorvida sobre a superfície do carvão.

Durante os ensaios experimentais para o CAO 4ª Regeneração encontrou-se dificuldade para determinar o ponto de virada na titulação do tiosulfato de sódio, devido ao fato da resolubilização do corante reativo Crimson HEXL para a solução de iodo juntamente com a solução indicadora de amido, dificultando a obtenção de um volume titulado preciso.

Piza (2008) também obteve valores nulos para índice de iodo de duas amostras de carvões de ossos, não ocorrendo a capacidade de adsorção de iodo para estas amostras. Conforme o estudo de Piza (2008) e o presente trabalho houve dificuldades na obtenção do índice de iodo para o carvão ativado de ossos (CAO). Entretanto, este comportamento não foi observado por Piza (2008) quando outros ensaios utilizando diferentes carvões foram efetuados, para os quais se obteve valores do índice de iodo variando de 361,00 mg/g para carvão ativado pulverizado de coco e 1028,80 mg/g para carvão ativado granulado de babaçu.

4.3 – ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO CRIMSON HEXL

4.3.1 – *Efeito do Tamanho da Partícula*

A quantidade do corante reativo Crimson HEXL adsorvida para diferentes tamanhos da partícula de material adsorvente (CAO e CAM) é apresentada na Figura 11.

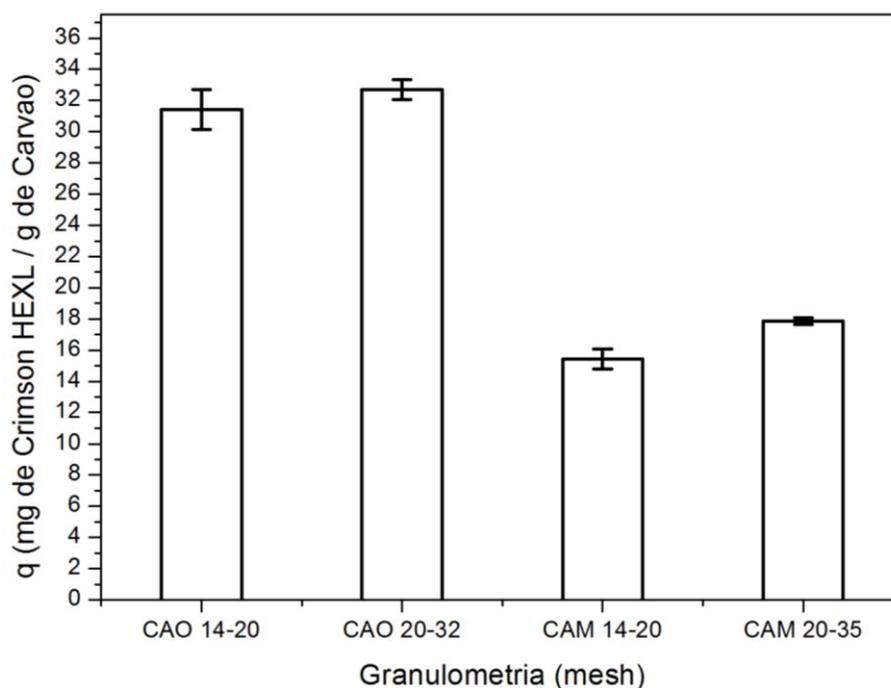


Figura 11: Efeito do tamanho da partícula de CAO e CAM na adsorção do corante reativo ($m = 0,1$ g de CAO e CAM; $C_0 = 100$ mg/L; $T = 30$ °C; Agitação = 100 rpm; $t_c = 48$ h; pH 2 da solução).

Analisando a Figura 11 se observa para ambos os carvões ativados um pequeno aumento na quantidade de corante reativo Crimson HEXL adsorvida com o decréscimo do tamanho da partícula.

Para o tempo de contato (t_c) de 48 horas, obteve-se para o CAO de diâmetro médio entre 20-32 mesh e o CAM entre 20-35 mesh valores de $32,70 \pm 0,63$ e $17,87 \pm 0,22$ mg de Crimson HEXL adsorvido / g de Carvão, respectivamente. Comparando estes valores de remoção do corante com os valores obtidos empregando partículas de carvão de tamanho maior equivalente a 14-20 mesh, observa-se uma redução na remoção de 1,29 e 2,45 mg de Crimson HEXL adsorvido por grama de carvão de ossos bovinos e mineral, respectivamente.

Observa-se que os valores para as diferentes granulometrias analisadas para os dois carvões apresentaram resultados muito próximos, porém, apesar da pequena diferença mencionada e pelo fato de possuir maior quantidade do adsorvente na menor granulometria, optou-se por desenvolver os experimentos futuros usando a granulometria entre 20-32 mesh para CAO e entre 20-35 mesh para CAM. Provavelmente, a pouca diferença obtida entre as diferentes granulometrias analisadas estejam associadas a um possível desvio

experimental, sendo indicada uma investigação do efeito em um intervalo maior de tamanho de partícula.

O aumento na remoção de adsorção com a diminuição do tamanho das partículas se deve ao fato de que a adsorção é limitada à área de superfície externa dos adsorventes, uma vez que as partículas menores têm uma maior área de superfície externa para o processo de adsorção (MATTHEWS, 2003, KHATTRI & SINGH, 2009, LI *et al.*, 2011).

Uma tendência semelhante foi observada por EL-QADA *et al.* (2006) quando o carvão ativado de origem betuminosa foi utilizado para remover corante básico de Azul de Metileno da solução aquosa. Para condições de concentração inicial de 400 ppm e pH 7 da solução de corante básico de Azul de Metileno, os autores obtiveram para as partículas menores que 106 μm e entre 250-500 μm uma remoção em torno de 300 e 200 mg/g, respectivamente, o que demonstra que tamanhos menores de partículas aumentam a capacidade de adsorção.

Segundo Huang *et al.* (2011) em seus estudos para o sistema corante reativo Eosin Y e quitosana modificada (TEPA – CS) apresentaram valores de remoção de 175 e 275 mg/g, para as respectivas faixas de tamanho de partícula 20-40 mesh (0,841-0,373 mm) e 80-100 mesh (0,177-0,149 mm). As condições utilizadas foram concentração da solução de corante reativo Eosin Y de 500 ppm e pH 5 da solução de corante reativo Eosin Y.

Para o sistema carvão aerogel e corante vermelho reativo brilhante X-3B (RBRX) nas condições de 0,1 g de adsorvente e concentração inicial de 800 ppm, Wu *et al.* (2007) reportam que a remoção de corante vermelho reativo foi de 56 e 329 mg/g, para os tamanhos de partícula entre 5-10 mesh (4,00-1,68 mm) e 40-100 mesh (0,373-0,149 mm), respectivamente.

Pode-se observar que para todos os trabalhos comparados acima ocorreu um aumento da adsorção de corante devido a diminuição do tamanho da partícula. Ressalta-se que nos estudos apresentados a quantidade de corante removida é maior comparada ao presente estudo, fato que se deve a estes apresentarem diferenças mais significativas entre o tamanho das partículas investigadas.

4.3.2 – Efeito da Velocidade de Agitação

A quantidade do corante reativo Crimson HEXL adsorvida para diferentes velocidades de agitação é apresentada na Figura 12.

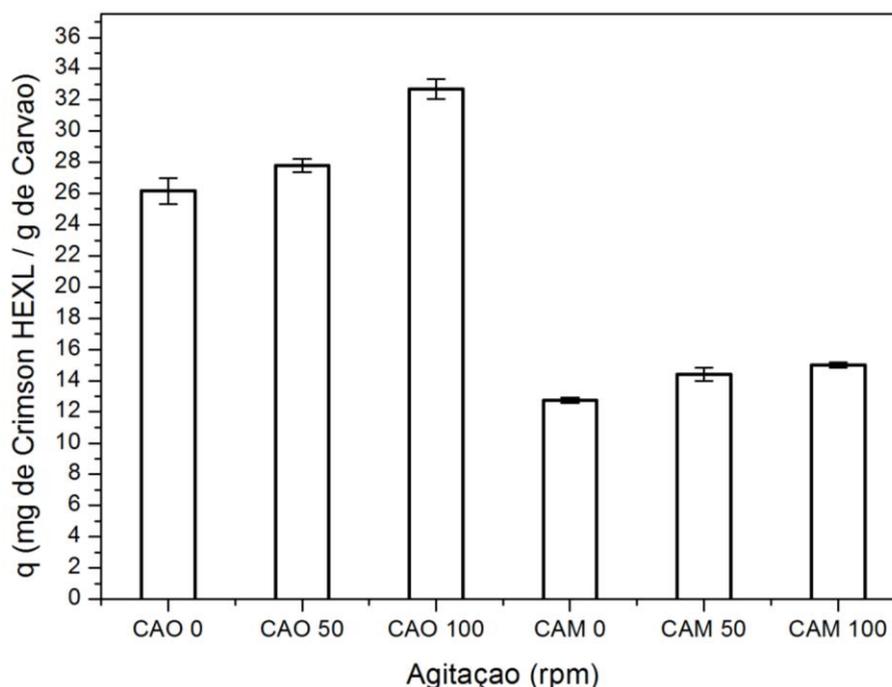


Figura 12: Efeito da Velocidade de Agitação do sistema de CAO e CAM na adsorção de Crimson HEXL ($m = 0,1$ g de CAO 20-32 mesh e CAM 20-35 mesh; $C_0 = 100$ mg/L; $T = 30$ °C; $t_c = 48$ h; pH 2 da solução)

O efeito da velocidade da agitação na adsorção do corante reativo Crimson HEXL com os adsorventes selecionados entre 20-32 mesh para CAO e 20-35 mesh para CAM, influenciam na distribuição do soluto na solução e a formação de camada limite. Na Figura 12 observa-se que a taxa de remoção do corante reativo Crimson HEXL para os diferentes sistemas é influenciada pelo aumento da velocidade de agitação.

Quando a agitação foi aumentada de 0 para 100 rpm, a quantidade adsorvida aumentou de $26,16 \pm 0,84$ para $32,70 \pm 0,63$ mg de Crimson HEXL / g de CAO, e $12,75 \pm 0,16$ para $15,00 \pm 0,17$ mg de Crimson HEXL / g de CAM. Apesar dos dados experimentais apresentarem diferenças de remoção para as velocidades de agitação avaliadas, este fato se deve ao insuficiente tempo de contato para o sistema atingir o equilíbrio para as velocidades de agitação menores de 100 rpm.

Vários pesquisadores avaliaram o efeito da velocidade de agitação do sistema (KHATTRI & SINGH, 2009, CRINI & BADOT, 2008, HUANG *et al.*, 2011).

De acordo com estes autores, a velocidade de agitação influencia na quantidade adsorvida devido à difusão no filme e nos poros. Velocidade de agitação baixa, mantém o filme líquido espesso ao redor da partícula, tornando a difusão no filme o agente limitante. Para velocidade de agitação alta ocorre a diminuição dessa camada limite promovendo maior contato entre adsorvente-adsorvato.

Huang *et al.* (2011) estudaram o sistema corante reativo Eosin Y e quitosana modificada (TEPA – CS) e obtiveram valores de remoção do corante reativo Eosin Y, de aproximadamente 130, 180 e 200 mg/g, para as respectivas velocidades de agitação 50 rpm, 100 rpm e 200 rpm. As condições utilizadas foram concentração da solução de corante reativo Eosin Y de 500 ppm, pH 5 da solução e tamanho de partícula de 80-100 mesh.

Uzun & Güzel (2006) reportaram que há um pequeno efeito da taxa de agitação na adsorção do Amarelo Reativo 2 e Azul Reativo 5 pela quitosana. Wu *et al.* (2000) e Khattri & Singh (2009) também observaram que a velocidade de agitação apresentava um ligeiro efeito na adsorção.

A partir dos resultados obtidos neste estudo observa-se que a maior velocidade de agitação (100 rpm) foi aquela que para um mesmo tempo de contato (48 horas) apresentou o melhor resultado quanto a taxa de remoção do corante reativo, sendo esta velocidade de agitação selecionada para o desenvolvimento dos experimentos subsequentes de adsorção.

4.3.3 – Efeito do pH da Solução

A quantidade do corante reativo Crimson HEXL adsorvida para diferentes valores de pH é apresentada na Figura 13.

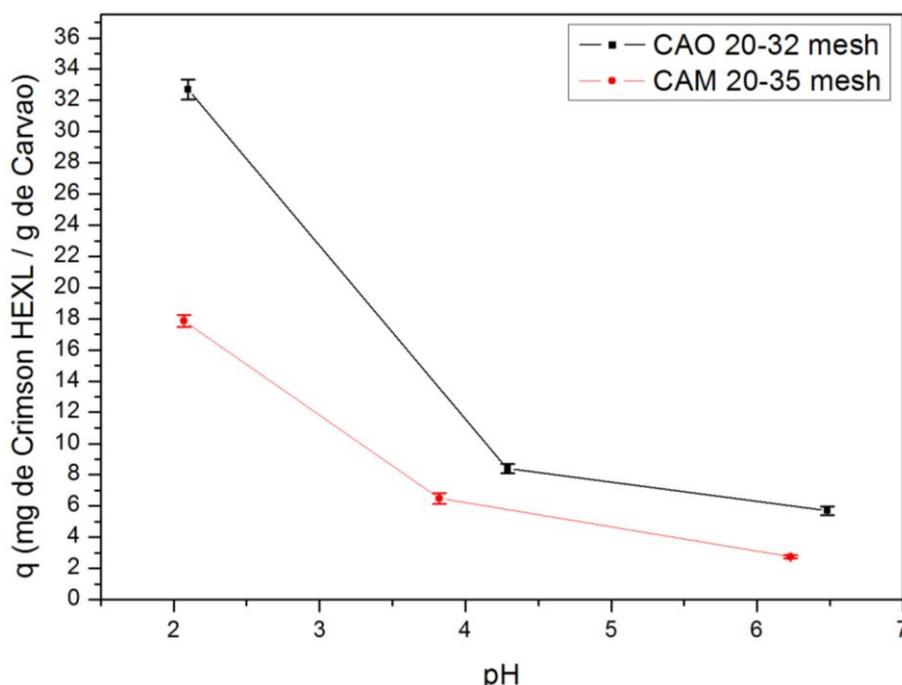


Figura 13: Efeito do pH inicial da solução para os sistemas CAO e CAM na adsorção do corante reativo Crimson HEXL ($m = 0,1$ g de CAO 20-32 mesh e CAM 20-35 mesh; $C_0 = 100$ mg/L; $T = 30$ °C; $t_c = 48$ h; Agitação = 100 rpm)

O efeito do pH da solução na remoção do corante Crimson HEXL foi estudada em valores de pH inicial de 2, 4 e 6. Como apresentado na Figura 13, a quantidade removida do corante reativo Crimson HEXL foi alta em pH 2 para ambos os adsorventes (CAO e CAM), correspondendo a uma remoção de $32,70 \pm 0,63$ mg/g e $17,87 \pm 0,39$ mg/g, respectivamente. Para pH 4 e 6 apresentaram uma diferença em relação ao pH 2, respectivamente, de $24,31$ mg/g e $27,00$ mg/g para CAO e $11,38$ mg/g e $15,12$ mg/g para CAM.

A superfície do adsorvente adquire carga geralmente positiva em meio ácido e carga negativa em meio básico, era esperado que a remoção de corante aniônico por CAO e CAM fosse alta em menor pH. A superfície dos adsorventes (CAO e CAM) atraem os grupos funcionais carregados negativamente localizado no corante Crimson HEXL e, conseqüentemente, aumentam a capacidade de adsorção.

Li *et al.* (2011) verificaram que para o sistema carvão ativado de lama e corante reativo vermelho 24, submetidos à pH 1 de solução, ocorreu uma remoção de $31,75$ mg/g à 30 °C. Esta remoção do corante é devido ao baixo valor de pH ajustado na solução, a qual promove a protonação dos grupos funcionais (concentração de íon H^+) do adsorvente, tornando-o carregado positivamente.

Wu *et al.* (2007) reportaram comportamento semelhantes as descritas acima para $\text{pH} < 4$, obtendo valores de remoção de 350 e 400 mg de corante reativo vermelho brilhante X-3B / g de Carvão aerogel para pH 1 e 2, respectivamente.

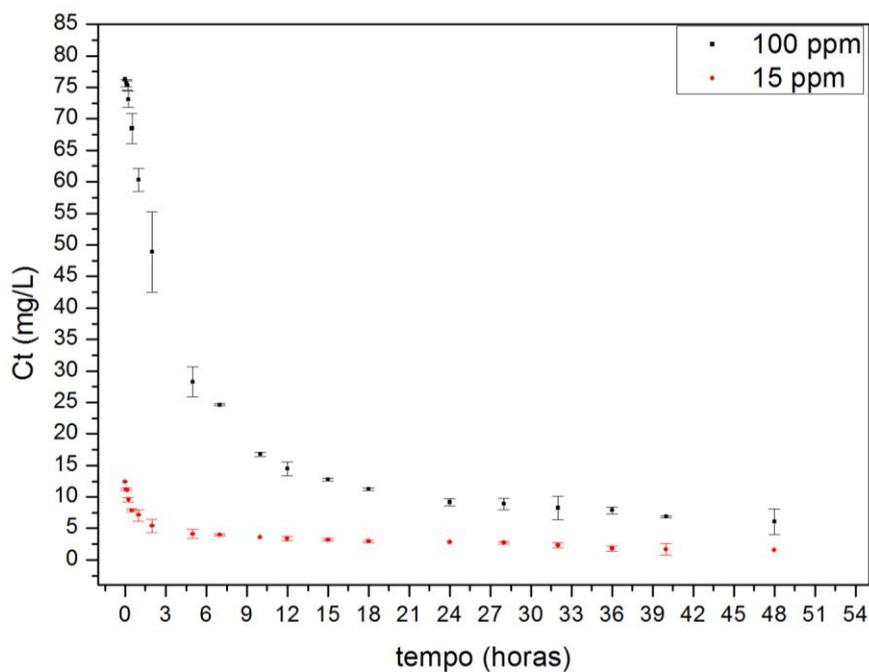
Segundo Furlan *et al.* (2010), o pH é um importante parâmetro em termos da capacidade de adsorção, não influenciando somente na carga superficial do adsorvente, mas também no nível de ionização do material presente na solução. Apresentando resultados para o sistema Carvão ativado de casca de coco e corante Negro Reativo 5 de 19 mg/g para pH 3 e 5,8 mg/g para pH 7.

Observa-se que os resultados obtidos neste estudo apresentaram remoções do corante reativo Crimson HEXL maiores em baixos pH ($\text{pH} < 4$), o que esta de acordo com os estudos relatados na literatura para corantes reativos.

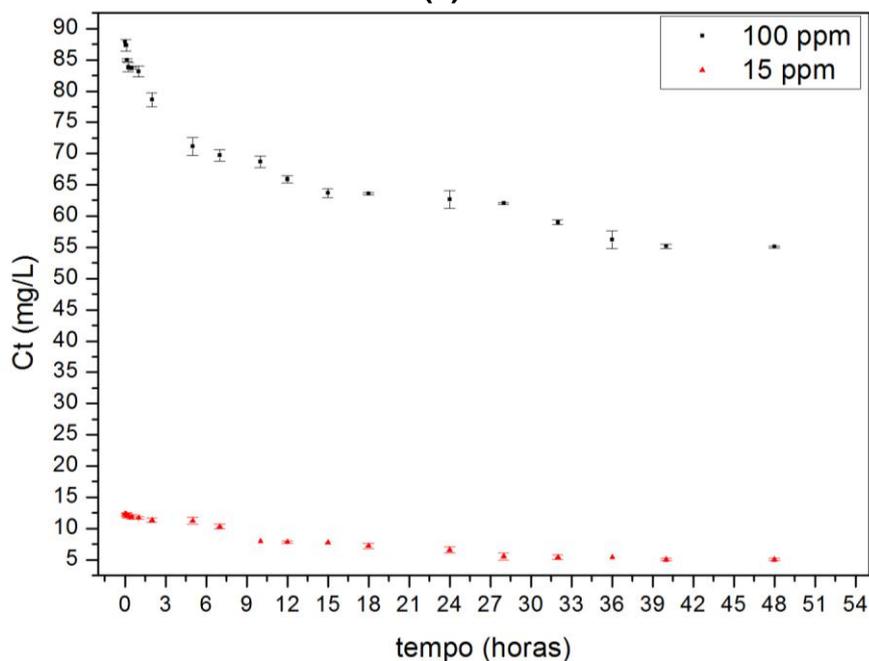
4.4 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO NA ADSORÇÃO DOS SISTEMAS CRIMSON HEXL – CAO E CRIMSON HEXL – CAM

O experimento cinético foi realizado com o objetivo de determinar o tempo de equilíbrio entre as fases líquida e sólida. Os resultados foram obtidos para as concentrações de 15 e 100 ppm, para pH 2 da solução de corante reativo Crimson HEXL, temperatura de 30 °C e agitação de 100 rpm.

A Figura 14 apresenta os resultados obtidos da cinética experimental de remoção do corante nas duas concentrações investigadas para CAO e CAM.



(a)



(b)

Figura 14: Cinética experimental de adsorção do corante Crimson HEXL para (a) CAO e (b) CAM

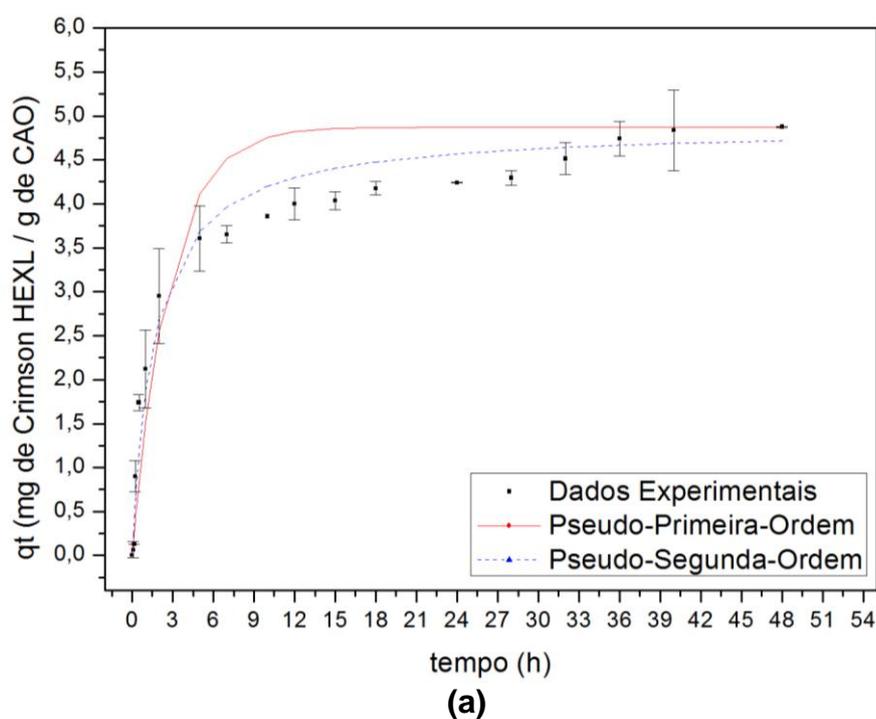
Na Figura 14 (a) e (b) observa-se que após 48 horas o sistema se encontrava em equilíbrio nas concentrações investigadas para os dois carvões ativados (CAO e CAM), respectivamente. A adsorção do corante foi mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio, devido ao fato de que no início há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção. Com o decorrer do tempo essa quantidade diminui e

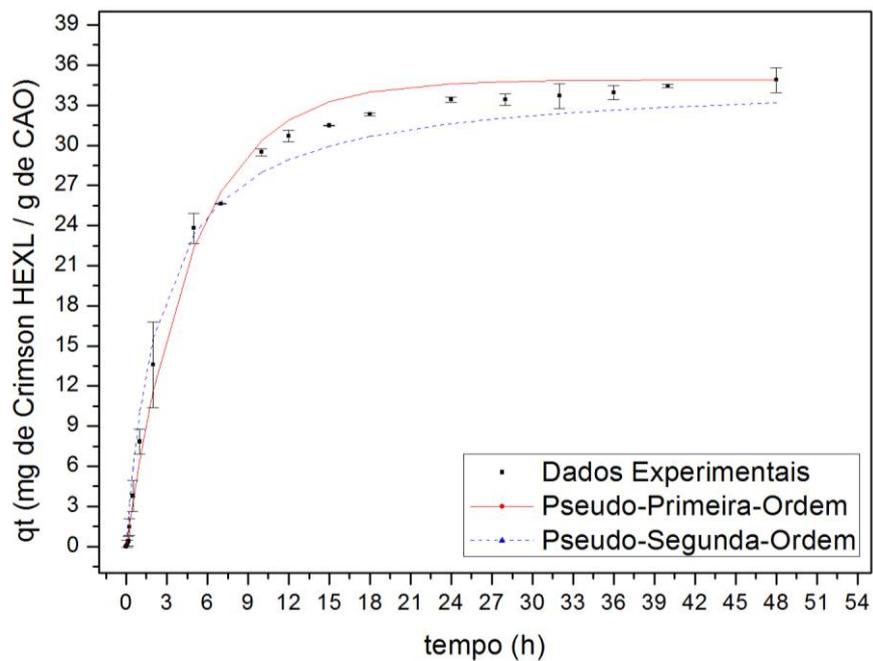
começa a ocorrer a presença de forças repulsivas das moléculas de corantes já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes (SCHIMMEL, 2008, AHMAD & RAHMAN, 2011 e LI *et al.*, 2011).

Wang & Zhu (2006) e Schimmel (2008) afirmam que os carvões ativados apresentam um comportamento da cinética de adsorção semelhante para diferentes tipos de corantes. O fenômeno de adsorção de corante em carvão apresenta tempo de contato inicial rápido e fica lento e estagnado com ao longo do tempo.

Para o tempo de contato de 48 horas observa-se que a quantidade de remoção do corante reativo Crimson HEXL foi influenciada pela concentração. O CAO apresentando concentração inicial de corante reativo Crimson HEXL de 100 e 15 ppm obtiveram valores em torno de 6,92 e 1,68 mg/L de concentração remanescente, respectivamente. Para o CAM com concentração inicial de corante Crimson HEXL 100 e 15 mg/L obteve-se valores remanescentes de 55,48 e 5,15 mg/L, respectivamente.

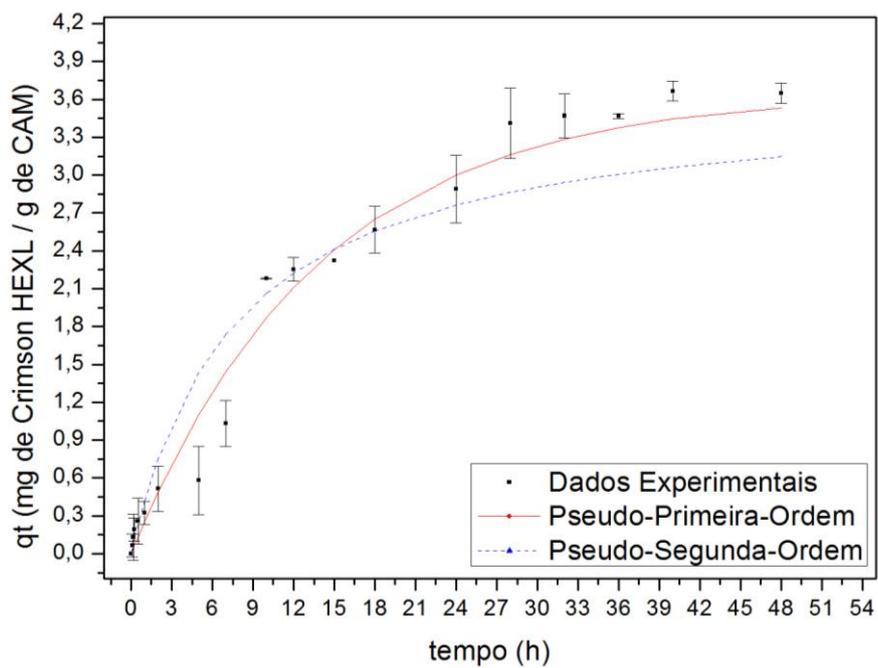
As Figuras 15, 16 e 17 apresentam os dados experimentais cinéticos, juntamente com as simulações dos modelos cinéticos (pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intra-partícula) para as diferentes concentrações ((a) 15 mg/L e (b) 100 mg/L) avaliadas para os sistemas Crimson HEXL – CAO e Crimson HEXL – CAM, respectivamente.



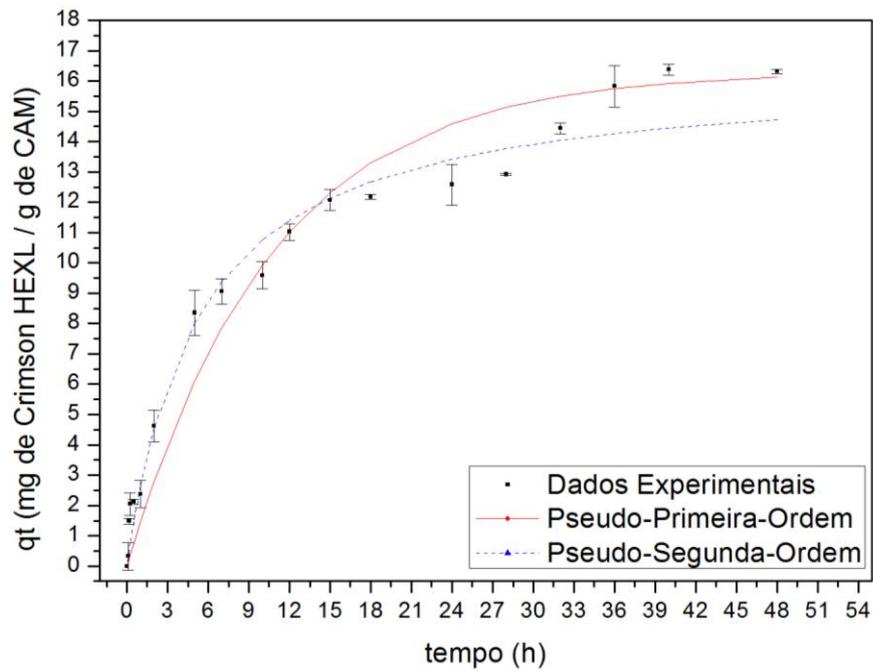


(b)

Figura 15: Cinética de adsorção do corante Crimson HEXL – CAO em diferentes concentrações: (a) $C_o=15$ mg/L e (b) $C_o=100$ mg/L

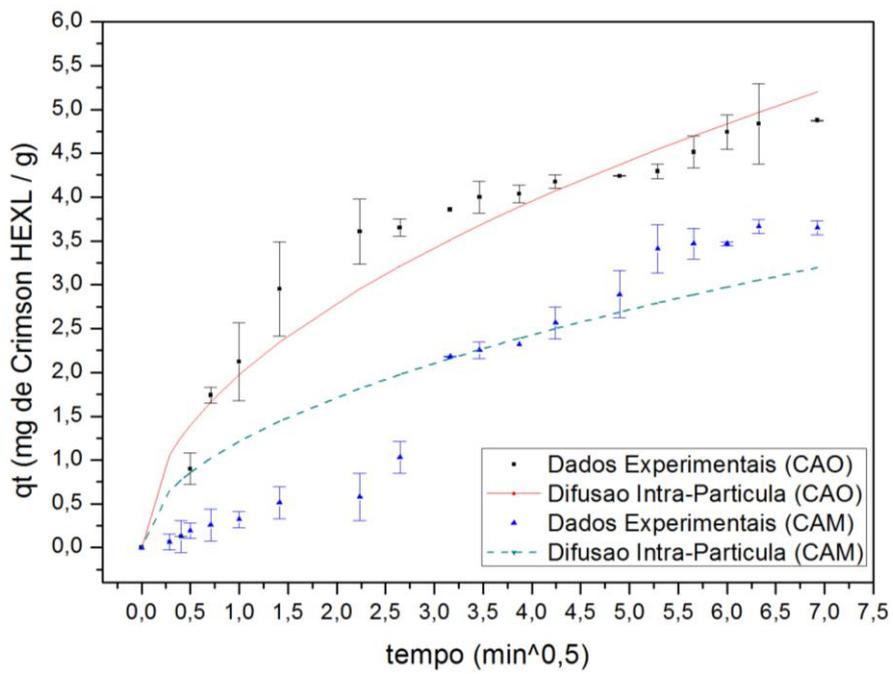


(a)

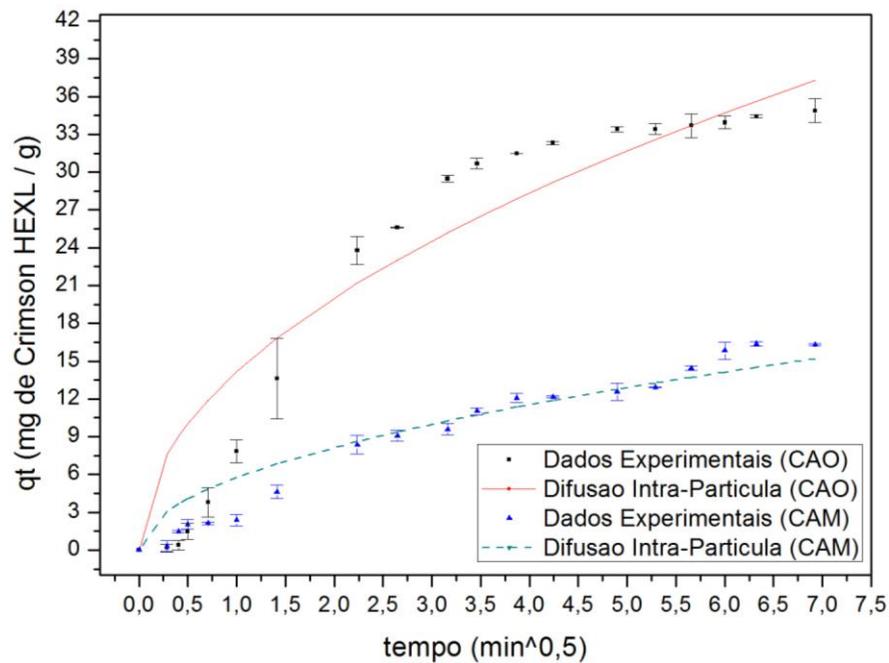


(b)

Figura 16: Cinética de adsorção do corante Crimson HEXL – CAM em diferentes concentrações: (a) $C_o = 15$ mg/L e (b) $C_o = 100$ mg/L



(a)



(b)

Figura 17: Cinética de adsorção para o sistema corante Crimson HEXL – CAO e CAM em diferentes concentrações: (a) $C_0=15$ mg/L e (b) $C_0=100$ mg/L

Os parâmetros obtidos para ambos os sistemas Crimson HEXL – CAO e Crimson HEXL – CAM, a partir do ajuste dos dados cinéticos experimentais são apresentados na Tabela 13 (pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem) e na Tabela 14 (difusão intra-partícula).

Tabela 13: Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos do corante Crimson HEXL para as diferentes concentrações analisadas em CAO e CAM

Carvão Ativado	Modelo	Co = 100 ppm	Co = 15 ppm
CAO	Pseudo Primeira Ordem	k_1 (min ⁻¹)= 0,204±1,01.10 ⁻² R ² = 0,995 p-level = 8,308.10 ⁻¹⁴ q _e ^{exp} (mg/g) = 34,88	k_1 (min ⁻¹)= 0,372±1,28.10 ⁻¹ R ² = 0,999 p-level = 9,318.10 ⁻³ q _e ^{exp} (mg/g) = 4,88
	Pseudo Segunda Ordem	k_2 (min.g/mg)= 0,012±8,65.10 ⁻⁴ R ² = 0,989 p-level = 8,572.10 ⁻¹¹ q _e ^{exp} (mg/g) = 34,88	k_2 (min.g/mg)= 0,127±1,70.10 ⁻² R ² = 0,999 p-level = 6,064.10 ⁻⁷ q _e ^{exp} (mg/g) = 4,88
CAM	Pseudo Primeira Ordem	k_1 (min ⁻¹)= 0,094±9,14.10 ⁻³ R ² = 0,993 p-level = 5,955.10 ⁻⁹ q _e ^{exp} (mg/g) = 16,31	k_1 (min ⁻¹) = 0,072±4,21.10 ⁻³ R ² = 0,999 p-level = 1,462.10 ⁻¹² q _e ^{exp} (mg/g) = 3,65
	Pseudo Segunda Ordem	k_2 (min.g/mg)= 0,012±1,03.10 ⁻³ R ² = 0,997 p-level = 9,303.10 ⁻¹⁰ q _e ^{exp} (mg/g) = 16,31	k_2 (min.g/mg)= 0,035±5,14.10 ⁻³ R ² = 0,999 p-level = 1,766.10 ⁻⁶ q _e ^{exp} (mg/g) = 3,65

Tabela 14: Parâmetro obtido (K_{di}) para o modelo cinético de difusão intra-partícula do corante Crimson HEXL para as diferentes concentrações analisadas em CAO e CAM

	Co = 100 ppm	Co = 15 ppm
Crimson HEXL (CAO 32 mesh)	K _{di} (mg/g.min ^{0,5})= 14,16±0,62 R ² = 0,907 p-level = 9,063.10 ⁻¹⁵	K _{di} (mg/g.min ^{0,5})= 1,97±6,16.10 ⁻² R ² = 0,999 p-level = 2,472.10 ⁻¹⁷
Crimson HEXL (CAM 35 mesh)	K _{di} (mg/g.min ^{0,5})= 5,77±0,22 R ² = 0,989 p-level = 6,954.10 ⁻¹⁶	K _{di} (mg/g.min ^{0,5})= 1,2141±8,38.10 ⁻² R ² = 0,998 p-level = 2,296.10 ⁻¹¹

Nas Figuras 15 e 16, pode-se verificar que a simulação empregando os modelos cinéticos de Pseudo-Primeira-Ordem e Pseudo-Segunda-Ordem apresentaram bons ajustes para os dados de equilíbrio experimentais para os sistemas Crimson HEXL – CAO e Crimson HEXL – CAM. Nas Figuras 17 (a) e (b), a representação dos dados experimentais para o modelo cinético de Difusão Intra-partícula se mostraram adequados para ambos os sistemas (CAO e CAM).

Calvete *et al.* (2010) reportaram em seu trabalho os sistemas de Carvão de Pinha de Araucária (C-PW) e Carvão Ativado de Pinha de Araucária (AC-PW) utilizando o corante Laranja Reativo 16 para concentrações de 300 e 600 ppm. Os autores obtiveram valores da quantidade de remoção (q_e) de 117-120 mg/g e 229-

239 mg/g para os sistemas C-PW e AC-PW nas concentrações iniciais de 300 e 600 ppm do corante em estudo, respectivamente. Comportamento semelhante quanto aos valores da quantidade de remoção (q_e) (Tabela 13) menores para a menor concentração inicial do corante reativo Crimson HEXL também foram observados no presente estudo. Para o sistema CAO e CAM na concentração inicial de 15 e 100 ppm, obteve-se valores de 4,875-34,884 mg/g e 3,649-16,309 mg/g, respectivamente.

Na Tabela 13 e 14 obteve-se valores do coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,98 para o ajuste dos dados cinéticos experimentais utilizando os três modelos avaliados, sendo exceção o modelo de difusão intrapartícula para concentração inicial de 100 mg/L no sistema Crimson HEXL – CAO. Um elevado grau de significância para cada parâmetro nos modelos estudados foi verificado através dos valores obtidos para o p-level, menores que 0,05.

Ao ajustar os dados experimentais cinéticos aos modelos de pseudo-primeira-ordem e difusão intrapartícula para a adsorção do corante reativo Crimson HEXL em CAO e CAM, observa-se que o parâmetro de constante cinética para concentração inicial de 100 ppm e 15 ppm, representa cinética rápida do sistema Crimson HEXL – CAO ($k_1=0,204$ e $k_{di}=14,165$ / $k_1=0,372$ e $k_{di}=1,975$) em relação Crimson HEXL – CAM ($k_1=0,094$ e $k_{di}=5,770$ / $k_1=0,072$ e $k_{di}=1,214$) para ambos os modelos, respectivamente. Por outro lado, para o modelo pseudo-segunda-ordem ocorre um comportamento oposto em relação aos outros modelos cinéticos, apresentando valores da constante cinética (k_2) para concentração inicial 100 ppm do corante reativo Crimson HEXL inferiores a concentração inicial de 15 ppm para o corante em estudo, para ambos os sistemas (CAO e CAM).

Alkan *et al.* (2007) reportaram estudos para o sistema Sepiolite – Azul Reativo 221 em temperatura de 20 °C, valor de pH 3, e concentrações de $2,5 \cdot 10^{-5}$ à $10 \cdot 10^{-5}$ mol/L, apresentando valores das constantes do modelo de difusão intrapartícula de $8,1 \cdot 10^{-3}$ à $275,3 \cdot 10^{-3}$ mol/g.min^{0,5}, respectivamente, onde os coeficientes de determinação para o modelo de difusão intra-partícula (R^2) foram acima de 0,996. Os valores de K_{di} aumentaram com o aumento da concentração inicial do corante Azul Reativo 221, ocorrendo uma elevação da taxa de difusão para o corante em estudo.

Neste estudo, nos sistemas CAO e CAM ocorreram comportamentos semelhantes aos relatados por Alkan *et al.* (2007), em que observou-se diferenças para a constante do modelo de difusão intra-partícula (K_{di}) de 12,189 e 4,556 $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0,5}$ em relação as concentrações iniciais de 15 e 100 ppm para o corante reativo Crimson HEXL para ambos os sistemas. Os coeficientes de determinação para o modelo de difusão intra-partícula (R^2) foram acima de 0,9.

Na simulação dos dados experimentais cinéticos do sistema de Carvão Ativado de Pinha de Araucária – Laranja Reativo 16 para os modelos de Pseudo-Primeira-Ordem e Pseudo-Segunda-Ordem nas concentrações iniciais de 300 e 600 ppm do corante reativo, Calvete *et al.* (2010) obtiveram ajustes satisfatórios para as concentrações avaliadas. Ressalta-se que os autores, não informam os valores dos parâmetros obtidos para as simulações empregando estes modelos, apresentando-se os ajustes aparentemente adequados aos dados experimentais cinéticos do sistema de Carvão Ativado de Pinha de Araucária – Laranja Reativo 16.

4.5 – ESTUDO DE EQUILÍBRIO – EFEITO DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO

O efeito da temperatura na adsorção do corante reativo Crimson HEXL foi avaliado em quatro diferentes temperaturas de operação, 20, 30, 40 e 50 °C. As demais condições experimentais foram: concentrações iniciais variando de 10 à 280 mg/L, pH 2 da solução de corante reativo Crimson HEXL e velocidade de agitação de 100 rpm.

A Tabela 15 apresenta as quantidades removidas do corante reativo Crimson HEXL pelos dois materiais adsorventes (CAO e CAM) em relação às temperaturas avaliadas, nas seguintes condições experimentais: concentração inicial de 280 mg/L, 0,1 g de carvão, pH 2 da solução de corante e tempo de contato de 48 horas.

Tabela 15: Quantidade experimental do corante Crimson HEXL adsorvida em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Q _{eq} (mg de Crimson HEXL / g de CAO)	Q _{eq} (mg de Crimson HEXL / g de CAM)
20	85,68	48,15
30	89,45	55,42
40	92,14	60,26
50	93,99	65,43

Pelos resultados apresentados na Tabela 15 pode-se observar que para os dois carvões (CAO e CAM) utilizando o corante reativo Crimson HEXL, houve um aumento da quantidade adsorvida em função do aumento da temperatura, fazendo-se notório uma maior remoção para o carvão ativado de ossos (CAO).

De acordo com Wang & Shu (2006), a temperatura na adsorção de corante em carvão ativado, normalmente tem dois efeitos principais no processo de adsorção: 1) O aumento da temperatura é conhecido por aumentar a taxa de difusão das moléculas do corante através da superfície estendendo-se pelas camadas e nos poros internos do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução; 2) Mudanças na temperatura mudam a capacidade de equilíbrio do adsorvente por um adsorvato.

Nos processos endotérmicos o aumento da temperatura resultará numa adsorção mais alta, enquanto que nos processos exotérmicos a adsorção aumenta com o decréscimo da temperatura (Schimmel, 2008).

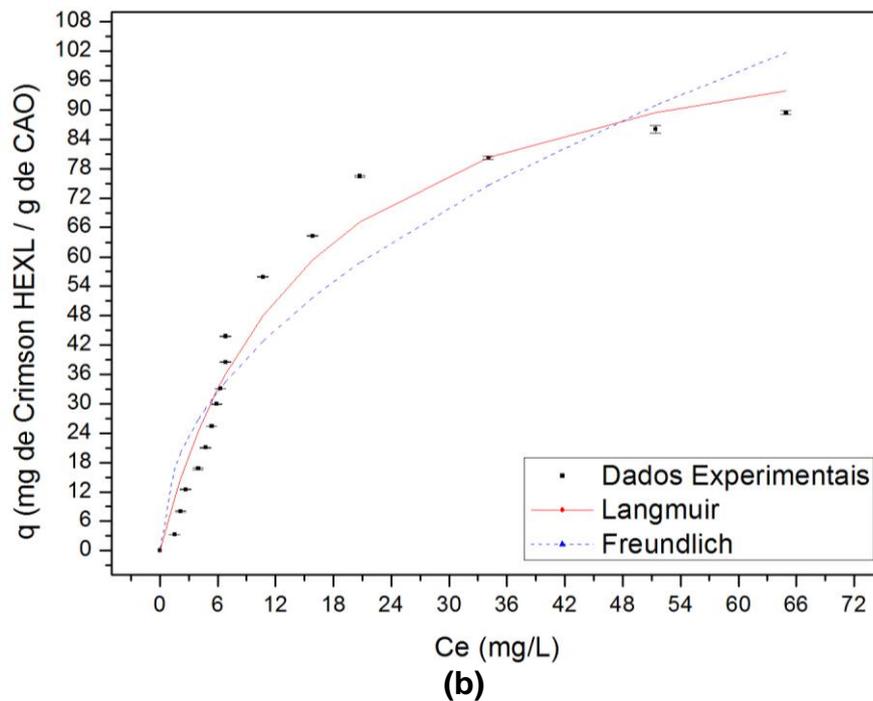
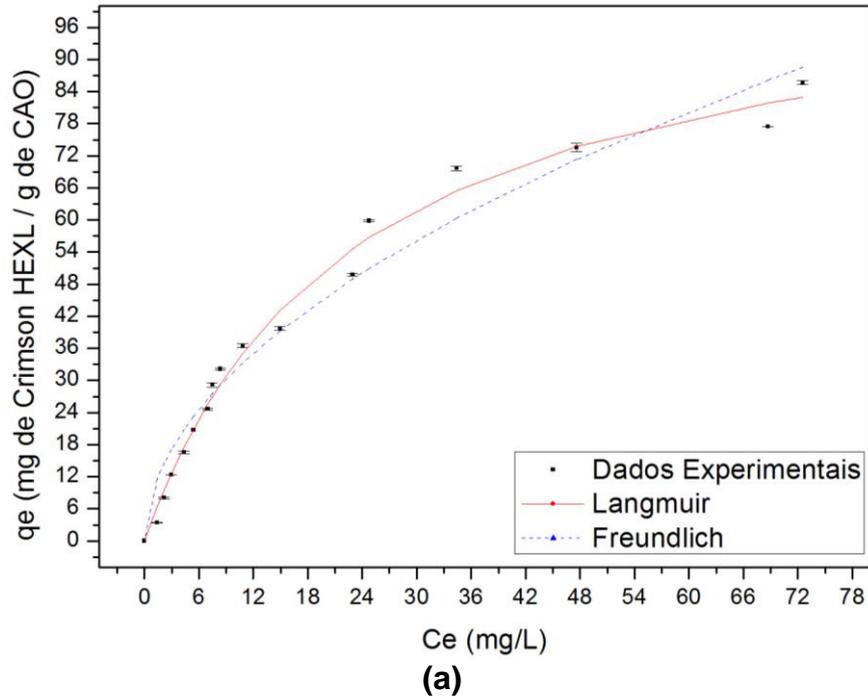
Os dados experimentais de equilíbrio para cada temperatura foram ajustados empregando os modelos de Langmuir e Freundlich para os sistemas em estudo: Crimson HEXL – CAO e Crimson HEXL – CAM.

A Tabela 16 apresenta os resultados dos parâmetros de equilíbrio ajustados pelas isotermas de adsorção, juntamente com o erro padrão e p-level, além do coeficiente de determinação para cada um dos valores de temperatura estudados em ambos os sistemas (Crimson HEXL – CAO e Crimson HEXL – CAM).

Tabela 16: Parâmetros obtidos pelas isotermas nas diferentes temperaturas para sistemas com Crimson HEXL: CAO e CAM
 *unidade do parâmetro K ((mg/g).(mg/L)^{-1/n}) de Freundlich.

MODELO	T = 20°C	T = 30°C	T = 40°C	T = 50°C
Langmuir Crimson HEXL-CAO	$q_{\text{máx}}$ (mg/g) = 108,84±4,13 p-level = 5,66.10 ⁻¹⁴ K_s (L/g) = 0,044±3,85.10 ⁻³ p-level = 8,53.10 ⁻⁹ R ² = 0,98	$q_{\text{máx}}$ (mg/g) = 115,79±7,10 p-level = 5,92.10 ⁻¹¹ K_s (L/g) = 0,066±9,18.10 ⁻³ p-level = 2,93.10 ⁻⁶ R ² = 0,90	$q_{\text{máx}}$ (mg/g) = 116,54±6,42 p-level = 1,27.10 ⁻¹¹ K_s (L/g) = 0,073±9,28.10 ⁻³ p-level = 1,00.10 ⁻⁶ R ² = 0,90	$q_{\text{máx}}$ (mg/g) = 123,77±7,57 p-level = 5,76.10 ⁻¹¹ K_s (L/g) = 0,065±9,05.10 ⁻³ p-level = 3,01.10 ⁻⁶ R ² = 0,91
Freundlich Crimson HEXL-CAO	K = 9,78±1,22 p-level = 8,15.10 ⁻⁷ n = 0,51±3,35.10 ⁻² p-level = 1,40.10 ⁻¹⁰ R ² = 0,95	K = 13,74±2,38 p-level = 3,73.10 ⁻⁵ n = 0,48±5,00.10 ⁻² p-level = 8,74.10 ⁻⁷ R ² = 0,72	K = 14,45±2,27 p-level = 1,26.10 ⁻⁵ n = 0,48±4,63.10 ⁻² p-level = 3,14.10 ⁻⁸ R ² = 0,71	K = 13,51±1,91 p-level = 3,81.10 ⁻⁶ n = 0,51±4,26.10 ⁻² p-level = 4,34.10 ⁻⁹ R ² = 0,73
Langmuir Crimson HEXL-CAM	$q_{\text{máx}}$ (mg/g) = 99,51±22,76 p-level = 5,48.10 ⁻⁴ K_s (L/g) = 0,007±2,45.10 ⁻³ p-level = 1,54.10 ⁻² R ² = 0,99	$q_{\text{máx}}$ (mg/g) = 129,54 p-level = - K_s (L/g) = 0,005 p-level = - R ² = 0,99	$q_{\text{máx}}$ (mg/g) = 141,94±84,55 p-level = 1,14.10 ⁻¹ K_s (L/g) = 0,006±5,70.10 ⁻³ p-level = 2,78.10 ⁻¹ R ² = 0,99	$q_{\text{máx}}$ (mg/g) = 181,30 p-level = - K_s (L/g) = 0,005 p-level = - R ² = 0,99
Freundlich Crimson HEXL-CAM	K = 1,86±0,39 p-level = 2,60.10 ⁻⁴ n = 0,66±4,66.10 ⁻² p-level = 4,36.10 ⁻¹⁰ R ² = 0,99	K = 1,69±0,53 p-level = 6,28.10 ⁻³ n = 0,71±6,95.10 ⁻² p-level = 3,93.10 ⁻⁸ R ² = 0,99	K = 1,98±0,50 p-level = 1,23.10 ⁻³ n = 0,72±5,70.10 ⁻² p-level = 2,01.10 ⁻⁹ R ² = 0,99	K = 1,78±0,34 p-level = 9,84.10 ⁻⁴ n = 0,77±0,044 p-level = 2,42.10 ⁻¹¹ R ² = 0,99

As Figuras 18 e 19 apresentam os dados experimentais de equilíbrio, juntamente com as simulações dos modelos de equilíbrio disponíveis na literatura para as diferentes temperaturas avaliadas para os sistemas Crimson HEXL – CAO e Crimson HEXL – CAM, respectivamente.



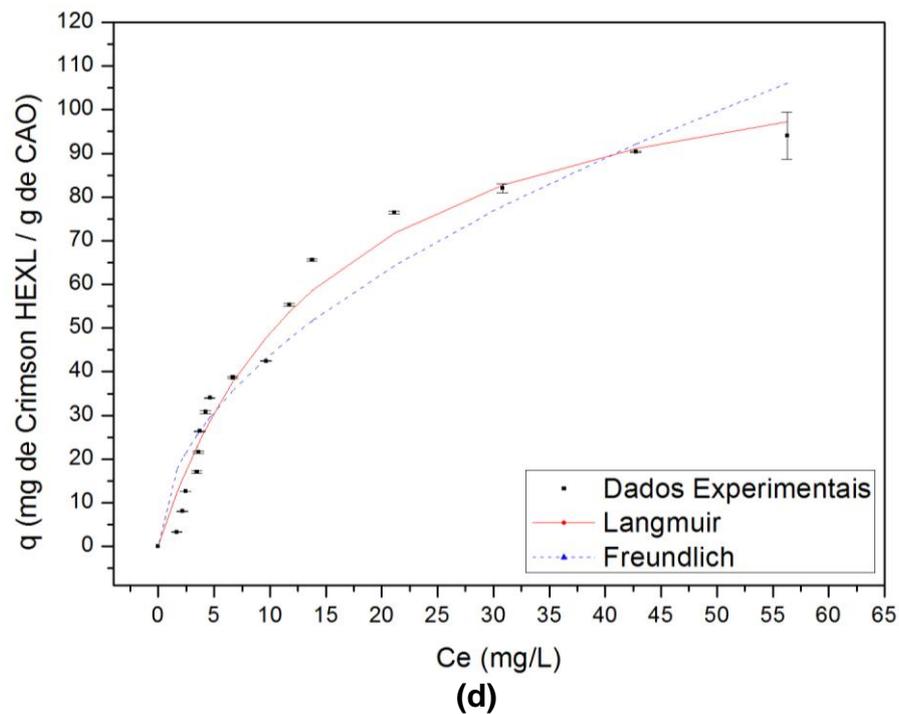
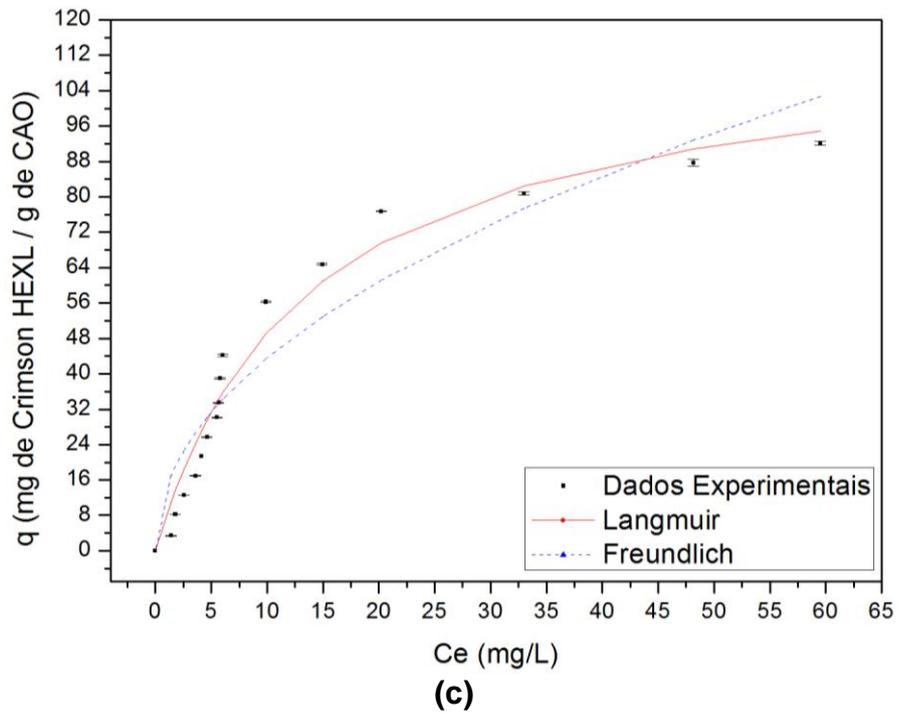
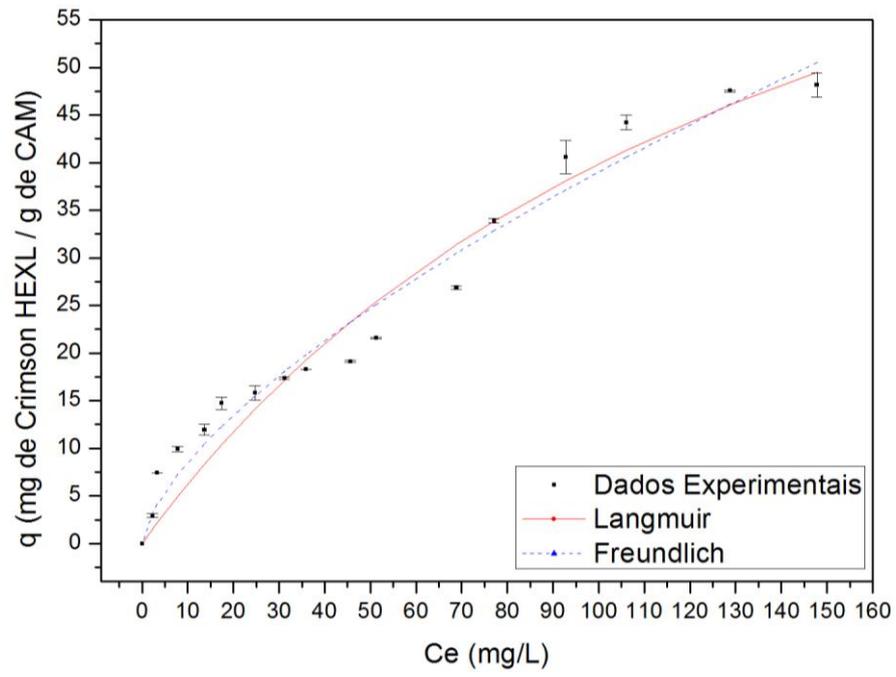
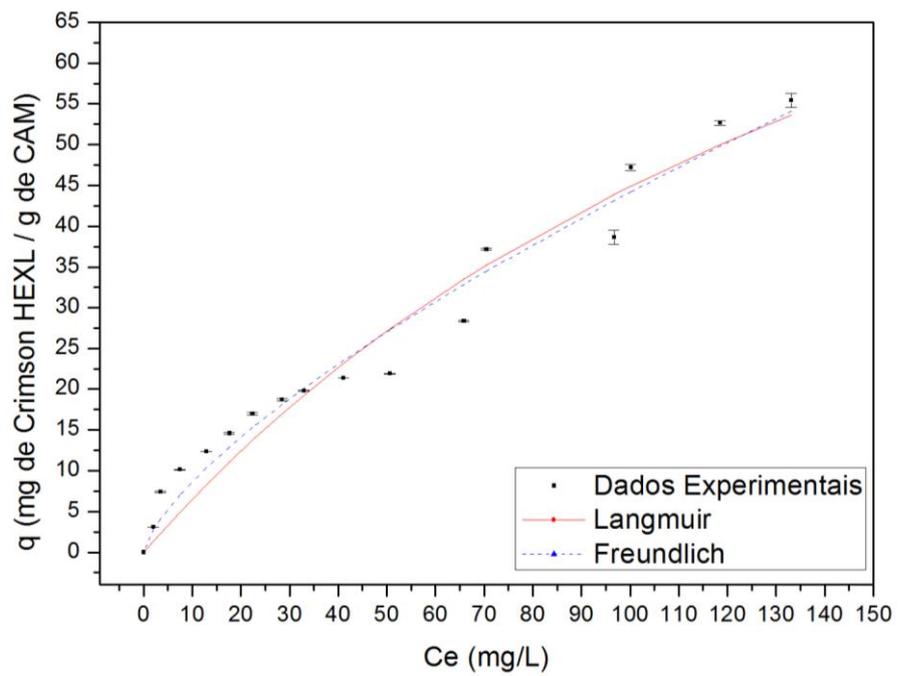


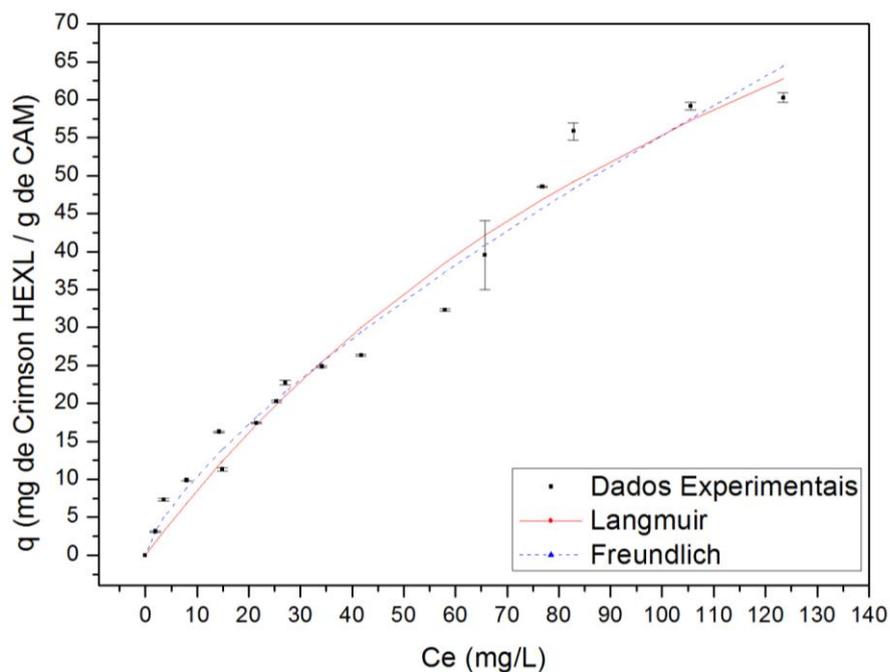
Figura 18: Dados experimentais e modelados pelas isotermas de adsorção para o corante Crimson HEXL e CAO nas temperaturas: (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C e (d) 50°C



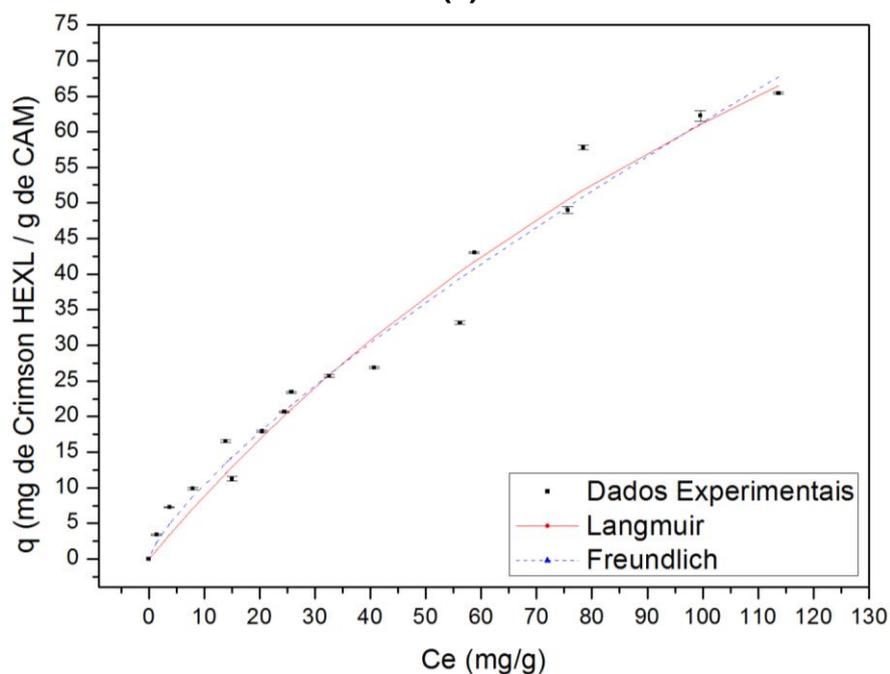
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 19: Dados experimentais e modelados pelas isotermas de adsorção para o corante Crimson HEXL e CAM nas temperaturas: (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C e (d) 50°C.

Na Tabela 16 se observa valores para o coeficiente de determinação (R^2) superiores a 0,90 para a isoterma de adsorção do modelo de Langmuir, o qual apresentou o melhor ajuste para os dados experimentais de adsorção do corante reativo Crimson HEXL empregando carvão ativado de ossos (CAO). Para o

modelo de isoterma de Freundlich obteve-se ajustes satisfatórios para os dados experimentais para o sistema Crimson HEXL – CAO apenas para a temperatura de 20°C, sendo que para temperaturas maiores, o ajuste não se mostrou apropriado ($R^2 < 0,73$). Estes ajustes podem ser observados na Figura 19 (a) – (d).

A simulação realizada utilizando o modelo de Langmuir empregando como adsorvente o CAO representou satisfatoriamente os dados de equilíbrio experimentais para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C, pois apresentou alto grau de significância para cada parâmetro do modelo verificado através da obtenção do p-level inferior a 0,05 e um coeficiente de determinação acima de 0,90.

Os dados experimentais de equilíbrio ajustados pelo modelo de Langmuir apresentaram uma capacidade máxima de remoção (Q_{max}) do corante reativo Crimson HEXL para formar uma monocamada completa na superfície do CAO estimada em $123,77 \pm 7,57$ mg/g para a maior temperatura avaliada ($T = 50$ °C). Embora, o sistema corante reativo Crimson HEXL – CAO demonstre ser termodependente, as temperaturas de 30 e 40 °C que apresentaram uma capacidade máxima de remoção equivalente a $115,79 \pm 7,10$ mg/g e $116,54 \pm 6,42$ mg/g, respectivamente, são mais indicadas para a aplicação prática uma vez que requerem menor custo energético com relevante capacidade de remoção.

Na Figura 19 (a) – (d), observa-se a ocorrência para uma mesma faixa de concentração de equilíbrio (30 – 80 mg/L) um comportamento de uma curva do tipo sigmoide para os dados experimentais de adsorção do sistema Crimson HEXL – CAM avaliados nas diferentes temperaturas.

Na Tabela 16, para o sistema Crimson HEXL – CAM, apesar dos elevados valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,99$), não houve um bom ajuste do modelo de Langmuir na simulação dos dados experimentais. Observa-se elevados valores para o erro padrão e valores não significativos de p-level para as temperaturas de 20 e 40 °C. Para as temperaturas de 30 e 50 °C não se obteve os valores para o erro padrão e o p-level no ajuste dos dados experimentais empregando o modelo de isoterma de Langmuir. Por outro lado, a simulação dos dados experimentais empregando o modelo de equilíbrio de Freundlich apresentou valores do coeficiente de determinação elevado ($R^2 > 0,99$) com alto

grau de significância para cada parâmetro do modelo, verificado através da obtenção do p-level inferior a 0,05 e baixos valores para o erro padrão.

Em relação ao modelo de Freundlich, para a temperatura de 20 °C, as constantes relacionadas com a capacidade do adsorvente (K) e da intensidade de adsorção (n) foram, respectivamente, $9,78 \pm 1,22$ e $0,51 \pm 3,35 \cdot 10^{-2}$ para CAO e, $1,86 \pm 0,39$ e $0,66 \pm 4,66 \cdot 10^{-2}$ para CAM. Um alto grau de significância para cada parâmetro nos modelos estudados foi verificado através dos valores obtidos para o p-level, que apresentaram valores menores que 0,05.

Calvete *et al.* (2010) simularam os dados experimentais de equilíbrio do sistema de Carvão Ativado de Pinha de Araucária – Laranja Reativo 16 para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson nas temperaturas de 25, 30, 35, 40, 45 e 50 °C. O modelo de Sips apresentou o melhor ajuste entre os modelos investigados em relação aos parâmetros de $R^2 > 0,999$ e valor de F_{error} na magnitude de 0,001. Nas simulações de Langmuir e Redlich-Peterson, os autores obtiveram bons ajustes para as temperaturas em estudo, com valores do coeficiente de determinação maiores de 0,97 e F_{error} de 0,01. O modelo de Freundlich não apresentou ajustes satisfatórios, reportados pelos baixos valores de R^2 , assim como ocorreu no presente estudo para as temperaturas de 30, 40 e 50 °C para o sistema Crimson HEXL – CAO.

Os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos por Li *et al.* (2011), indicam que a simulação do modelo de Langmuir ajustou melhor os dados experimentais de equilíbrio para o sistema Carvão Ativado de Lama – Vermelho Reativo 24 em relação ao modelo de Freundlich. O coeficiente de determinação (R^2) para Langmuir foi superior a 0,98, enquanto que para Freundlich obtiveram valores acima de 0,62.

Segundo Wu *et al.* (2007), para o sistema Carvão Aerogel – Reativo Vermelho Brillhante X-3B ajustou-se satisfatoriamente os dados de equilíbrio com os modelos de Langmuir e Freundlich para as temperaturas de 30, 35 e 40 °C. O coeficiente de determinação (R^2) é o parâmetro que indica a simulação dos dois modelos encontrados na literatura obtiveram bons resultados, o valor do R^2 encontra-se acima de 0,99.

Os resultados obtidos para a simulação dos dados experimentais empregando o modelo de Langmuir no presente estudo apresentaram bons ajustes, uma vez que o valor de R^2 obteve valores maiores que 0,9000 para o

sistema Crimson HEXL – CAO, com elevada significância dos parâmetros do modelo (Q_{max} e K_s). Comportamentos semelhantes ocorreram nos estudos de Calvete *et al.* (2010), Li *et al.* (2011) e Wu *et al.* (2007) conforme citados acima.

Para o sistema Crimson HEXL – CAM não se obteve um ajuste adequado dos dados experimentais empregando os modelos de isoterma de equilíbrio de Langmuir e Freundlich (Figura 19 (a) – (d)). Sugere-se a escolha na literatura ou construção de um modelo de equilíbrio que leve em consideração o comportamento da curva sigmoide obtida nos ensaios experimentais na simulação dos dados, apresentando os ajustes necessários para uma simulação satisfatória.

A Tabela 17 relaciona as quantidades máximas de remoção (Q_{max}) de corantes reativos para uma faixa de temperatura entre 20 – 70 °C utilizando diferentes materiais adsorventes.

Tabela 17: Quantidade máxima de remoção (Q_{max}) de corantes reativos para diversos adsorventes.

Adsorventes	Corante Reativo	Temperatura (°C)	Q_{max} (mg/g)	Referências Bibliográficas
Carvão Ativado de Lama	Reativo Vermelho 24	30	31,75	Li <i>et al.</i> (2011)
		40	34,36	
Carvão Ativado de Casca de Coco	Negro Reativo 5 Laranja Reativo 16	70	95	Furlan <i>et al.</i> (2010)
		70	99,7	
Carvão Ativado de Casca de Pinha de Araucária	Laranja Reativo 16	25	425	Calvete <i>et al.</i> (2010)
		30	426	
		35	427	
		40	448	
		45	445	
		50	456	
Carvão F400		-	175,81	
Carvão de Ossos			156,51	
Carvão de Turfa Carvão de Bambu X2 Carvão de Bambu X6	Negro Reativo 5		7,003	Ip <i>et al.</i> (2009)
			446,98	
			545,22	
Carvão Aerogel	Reativo Vermelho Brilhante X-3B	30	565	Wu <i>et al.</i> (2007)
		35	578	
		45	609	
CAO	Crimson HEXL	20	108,84	Neste Trabalho
		30	115,79	
		40	116,54	
		50	123,77	
		20	99,51	
CAM		30	129,54	
		40	141,94	
		50	181,30	

Os trabalhos apresentados na Tabela 17 revelam o potencial do uso dos diversos tipos de carvão ativado na remoção de diferentes corantes reativos.

Um fator muito importante a ser considerado nos estudos de equilíbrio são os valores de temperatura de operação. Os valores de temperatura das soluções de corante reativo adotados pelos pesquisadores estão predominantemente situados na faixa entre 20 a 70 °C. Não há uma específica restrição da utilização de temperatura nesta faixa, geralmente não é interessante utilizar temperaturas muito altas devido a gastos energéticos. Conforme se pode observar, todos os sistemas são termodependentes, pois um aumento na temperatura resulta em

uma elevação na remoção dos corantes reativos (LI *et al.*, 2011, FURLAN *et al.*, 2010, CALVETE *et al.*, 2010, IP *et al.*, 2009 e WU *et al.*, 2007).

Em relação aos valores apresentados para a capacidade máxima de adsorção dos corantes reativos (Q_{max}) nos estudos relatados na Tabela 17, observa-se que com o aumento da temperatura houve uma elevação na remoção dos corantes no processo de adsorção. Fato que também se observa no presente estudo para a utilização dos carvões de origem animal (CAO) e mineral (CAM).

Os pesquisadores em seus estudos concordam que as capacidades de remoção dos corantes reativos empregando os diversos carvões ativados apresentaram resultados satisfatórios. Os autores Furlan *et al.* (2011) apresentaram resultados da capacidade máxima de adsorção entre 95,00 mg/g e 99,70 mg/g na temperatura de 70 °C, para o Negro Reativo 5 e Laranja Reativo 16, respectivamente, utilizando o Carvão Ativado de Casca de Coco como adsorvente.

Wu *et al.* (2007) relataram remoções elevadas entre 565 – 609 mg/g para o sistema Carvão Aerogel – Corante Reativo Vermelho Brilhante X-3B em uma faixa de temperatura de 30 – 45 °C. Li *et al.* (2011) obtiveram as menores remoções para o corante Reativo Vermelho 24 conforme apresentado na Tabela 17. Essas remoções foram de 31,75 e 34,36 mg/g para as temperaturas 30 e 40 °C, respectivamente. Ressalta-se que estes valores de remoção embora inferiores aos demais estudos relatados (Tabela 17) podem ser considerados satisfatórios, pois é um adsorvente proveniente de resíduos da indústria de papel e celulose.

Calvete *et al.* (2010) reportaram remoções satisfatórias para o sistema Carvão Ativado de Casca de Pinha de Araucaria – Laranja Reativo 16, obtendo remoções do corante entre 425 – 456 mg/g nas temperaturas de 25 à 50 °C. Ip *et al.* (2009) não informam a temperatura utilizada para a remoção do corante Negro Reativo 5 em diferentes carvões ativados, porém obtiveram bons resultados para a capacidade máxima de remoção que foi entre 156,51 – 545,22 mg/g, exceto para o carvão de turfa com remoção de 7,003 mg/g.

No presente estudo verifica-se uma capacidade máxima de remoção do corante reativo Crimson HEXL na faixa de 108,8437 – 123,7692 mg/g para CAO e 99,5077 – 181,2983 mg/g para CAM para temperaturas entre 20 – 50 °C. Todos os estudos pesquisados na literatura apresentaram remoções satisfatórias para os diferentes sistemas apresentados. No caso de sistemas idênticos com

diferentes temperaturas, observou-se aumento na remoção do corante reativo em relação ao aumento da temperatura nos estudos de Li *et al.* (2011), Calvete *et al.* (2010), Wu *et al.* (2007) e neste trabalho.

4.6 – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Para a determinação dos parâmetros termodinâmicos, utilizou-se o procedimento descrito na seção 2.6. Os dados utilizados para o cálculo das propriedades termodinâmicas foram obtidos a partir dos dados de equilíbrio. O estudo do mecanismo que envolve a avaliação termodinâmica foi realizado nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C. Avaliaram-se três parâmetros, a Energia Livre de Gibbs (ΔG°), Entalpia (ΔH°) e Entropia (ΔS°). Os dados são apresentados na Tabela 18 para o corante reativo Crimson HEXL em CAO e CAM.

Tabela 18: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante reativo Crimson HEXL em CAO e CAM

Adsorvente CAO	Temperatura (°C)			
	20	30	40	50
K_d	7,905	11,837	13,205	21,371
ΔG° (kJ/mol)	-5,039	-6,229	-6,719	-8,227
ΔH° (kJ/mol)			24,309	
ΔS° (kJ/K.mol)			0,100	
R^2			0,949	
Adsorvente CAM	20	30	40	50
K_d	1,107	1,251	1,457	1,530
ΔG° (kJ/mol)	-0,247	-0,565	-0,980	-1,142
ΔH° (kJ/mol)			8,882	
ΔS° (kJ/K.mol)			0,031	
R^2			0,973	

As Figuras 21 e 22 apresentam os parâmetros termodinâmicos obtidos para o carvão ativado ósseo (CAO) e o carvão ativado mineral (CAM) nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C utilizando as equações (06), (07) e (08), presentes na seção 2.6.

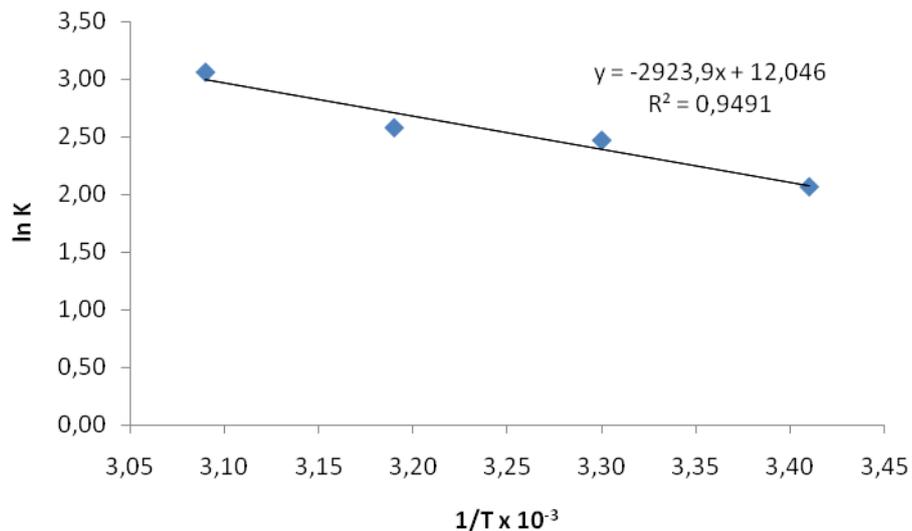


Figura 20: Parâmetros termodinâmicos obtidos para diferentes temperaturas (20, 30, 40 e 50 °C) utilizando como material adsorvente o Carvão Ativado de Ossos (CAO).

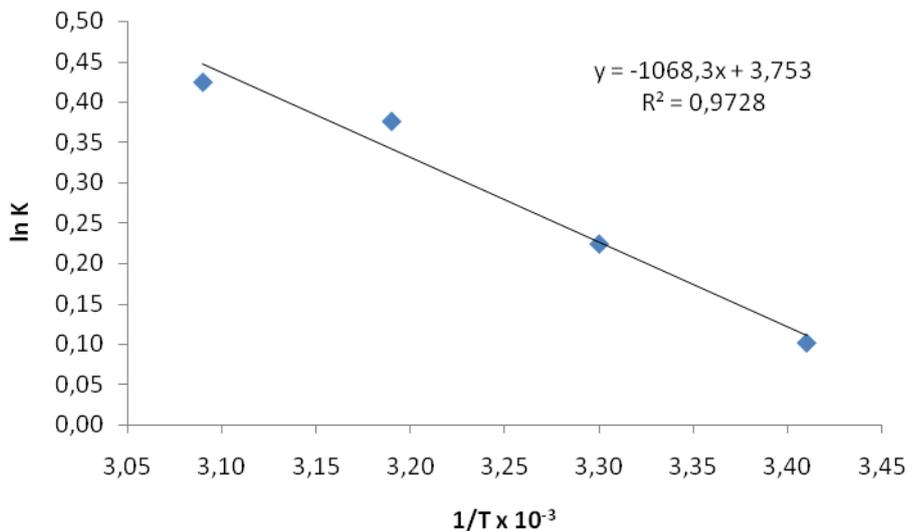


Figura 21: Parâmetros termodinâmicos obtidos para diferentes temperaturas (20, 30, 40 e 50 °C) utilizando como material adsorvente o Carvão Ativado Mineral (CAM).

Como pode ser verificado na Tabela 18, os parâmetros termodinâmicos para CAO e CAM apresentaram comportamento muito semelhante, com elevados valores do coeficiente de determinação, sendo de 0,949 para o sistema CAO – Crimson HEXL e 0,973 para o sistema CAM – Crimson HEXL.

A constante de equilíbrio (K_d) sofreu aumento nos resultados em relação as diferentes temperaturas estudadas para ambos os sistemas. Os valores da energia livre de Gibbs (ΔG°) para o sistema CAO – Crimson HEXL utilizando concentrações do corante reativo de 0 a 70 mg/L e temperatura entre 20 a 50 °C, variou na faixa de -5,039 a -8,227 kJ/mol. Para o sistema CAM – Crimson HEXL,

utilizou-se concentrações do corante reativo entre 0 e 60 mg/L e faixa de temperatura de 20 a 50 °C, onde os resultados obtidos para ΔG° foram entre -0,247 a -1,142 kJ/mol. Os valores de ΔH° e ΔS° foram de 24,309 e 8,882 kJ/mol, e de 0,1002 e 0,0312 kJ/K.mol para os sistemas CAO e CAM, respectivamente.

Os valores negativos de ΔG° e positivos de ΔH° indicam que a adsorção do corante reativo Crimson HEXL tanto para o CAO quanto para o CAM são processos de adsorção espontâneos e endotérmicos. O valor positivo de ΔS° sugere a afinidade do adsorvente pelo corante (SCHIMMEL, 2008; CALVETE *et al.*, 2010; LEECHART *et al.*, 2009; ASOUHIDOU *et al.*, 2009).

Nos processos nos quais ocorre somente adsorção física, observa-se um processo exotérmico, com decréscimo de ΔG° e ΔS° (DABROWSKI, 2001). Já os processos quimissorptivos são endotérmicos ou exotérmicos (HILL, 1977). Quando o processo de adsorção é endotérmico, a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (q_e) tende a aumentar de acordo com o aumento da temperatura, como observado na Tabela 15.

A Tabela 19 relaciona os parâmetros termodinâmicos de diversos corantes reativos para temperaturas entre 25 – 55 °C utilizando diferentes materiais adsorventes.

Tabela 19: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de corantes reativos com diferentes adsorventes

Adsorvente	Corante Reativo	Temperatura (°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/K.mol)	Referências Bibliográficas
Carvão Aerogel	Reativo Vermelho Brillhante X-3B	30	-16,857	22,735	0,131	Wu <i>et al.</i> (2007)
		35	-17,430			
		45	-18,797			
Carvão Ativado Comercial (Calgon Company / USA)	Azul Reativo 2	25	-4,7	37,2	140,5	Al-Degs <i>et al.</i> (2008)
		35	-6,4			
		45	-7,7			
	Amarelo Reativo 2	55	-8,9	34,1	128,9	
		25	-4,2			
		35	-5,5			
Carvão Ativado Comercial (S.D. Fine Chem. Ltd / Índia)	Eosin	30	-11,03	26,98	52,64	Purkait <i>et al.</i> (2005)
		40	-10,50			
		50	-9,98			
Carvão Ativado de Casca de Pinha de Araucária	Laranja Reativo 16	25	-32,5	11,7	148	Calvete <i>et al.</i> (2010)
		30	-33,2			
		35	-33,9			
		40	-34,7			
		45	-35,5			
CAO	Crimson HEXL	50	-8,227	24,309	0,100	Neste Trabalho
		20	-5,039			
		30	-6,228			
		40	-6,719			
CAM		30	-0,565	8,882	0,031	
		40	-0,980			
		50	-1,142			

A Tabela 19 apresenta resultados dos parâmetros termodinâmicos com comportamentos semelhantes reportados por todos os pesquisadores e o presente estudo quanto ao processo ser espontâneo e endotérmico.

Al-Degs *et al.* (2008) e o presente trabalho apresentaram valores próximos de ΔG° calculados, uma vez que este parâmetro encontra-se no intervalo de -4,7 a -8,9 kJ/mol para o corante Azul Reativo 2 e -4,2 a -8,0 kJ/mol para o corante Amarelo Reativo 2, enquanto que neste trabalho obteve-se valores na faixa de -5,0389 a -8,2267 kJ/mol para o sistema Crimson HEXL – CAO. Ressalta-se que, os carvões utilizados no presente estudo e os carvões utilizados por Al-Degs *et al.* (2008) são comerciais e empregando diferentes tipos de corantes reativos apresentaram valores baixos da variação de energia livre de Gibbs (ΔG°).

Para o parâmetro termodinâmico da variação de entalpia (ΔH°), Purkait *et al.* (2005), Wu *et al.* (2007) e o presente estudo (Crimson HEXL – CAO) apresentaram valores positivos e numericamente semelhantes, 26,98, 22,735 e 24,3093 kJ/mol, respectivamente. Neste estudo (Crimson HEXL – CAM) e no de Calvete *et al.* (2010) foram obtidos valores para ΔH° de 8,8818 e 11,7 kJ/mol, respectivamente.

A variação de entropia (ΔS°) apresentou resultados positivos, implicando na espontaneidade da reação para todos os estudos relacionados na Tabela 19.

4.7 – DESSORÇÃO DO CORANTE REATIVO CRIMSON HEXL

Ao realizar os estudos de adsorção do corante reativo Crimson HEXL empregando dois carvões de diferentes origens (CAO e CAM), observou-se que o sistema Crimson HEXL – CAO apresentou melhores resultados de remoção em comparação a aqueles obtidos empregando o carvão ativado mineral (CAM). Todos os experimentos foram realizados em condições experimentais idênticas, fazendo com que se optasse pelo estudo do processo de dessorção do corante reativo para o carvão ativado de ossos (CAO).

Para o estudo da dessorção do corante, experimentos foram realizados em três etapas. A primeira etapa consistiu na escolha do melhor agente eluente na dessorção do corante reativo. A segunda etapa fez-se a saturação do adsorvente carvão ativado de ossos e a terceira etapa correspondeu ao processo de dessorção do corante adsorvido no carvão.

A eficiência de dessorção do sistema Crimson HEXL – CAO foi investigada empregando-se diferentes eluentes: água destilada com ajuste em diferentes valores de pH e uma solução NaOH 0,1 M. Os resultados são apresentados na Figura 22.

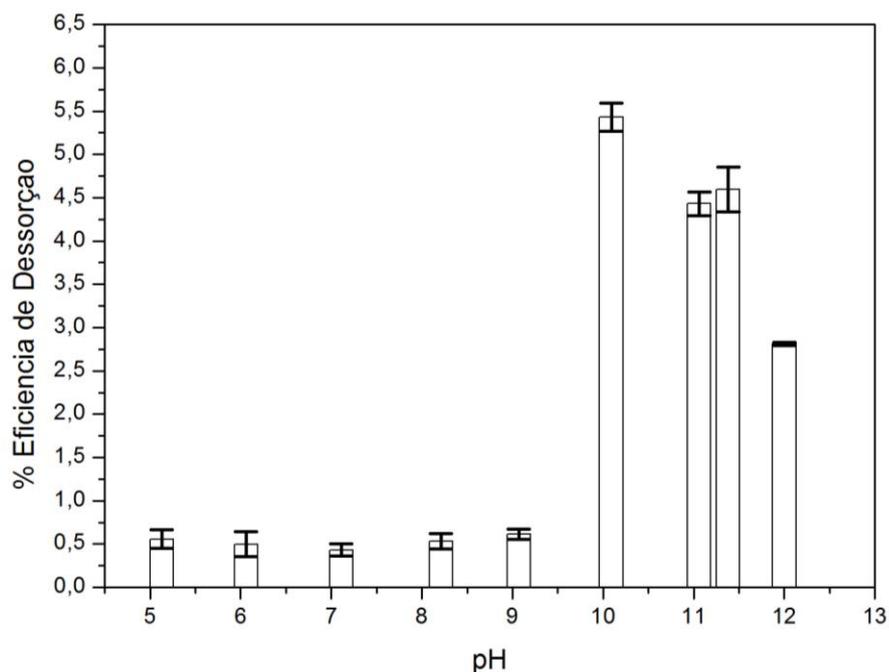


Figura 22: Eficiência do processo de Dessorção para o sistema corante Crimson HEXL – CAO utilizando água destilada com correção de pH (T = 30 °C e Velocidade de Agitação = 100 rpm).

Observa-se na Figura 22 que o maior valor encontrado na porcentagem da eficiência de dessorção foi de 5,43 % para pH no valor de 10,09 utilizando água destilada como agente eluente. Para a solução de NaOH 0,1 M (pH 12) obteve-se uma diferença da porcentagem da eficiência de dessorção de 2,62 % menor comparado ao melhor resultado obtido empregando água destilada.

Os resultados obtidos conforme apresentados na Figura 23 já eram esperados, pois o estudo realizado para o ponto de carga zero ($pH_{pcz} = 6,60$) para o material adsorvente CAO indicou valores de pH maiores que 6,60 para o processo de dessorção. Desta maneira, promove um aumento do número de sítios ativos carregados negativamente na superfície do adsorvente (CAO) não favorecendo a adsorção de moléculas do corante reativo Crimson HEXL (corante aniônico).

Li *et al.* (2011) realizaram estudos de dessorção utilizando carvão ativado de lama (SAC) na adsorção do corante Vermelho Reativo 24. Foram avaliados diferentes valores de pH na faixa de 1 – 13 para água deionizada. Para a faixa de pH nos valores de 3 – 13 obtiveram uma mesma taxa de dessorção, que ficou em torno de 5 %. Os pesquisadores sugerem que pela baixa eficiência de dessorção do corante Vermelho Reativo 24 há a ocorrência de uma quimissorção,

caracterizadas por ligações fortes do tipo iônicas, covalentes e pontes de hidrogênio, o que dificultam o processo de liberação do corante adsorvido.

Ip *et al.* (2009) utilizaram diversos carvões (Carvão F400, Carvão de Ossos, Carvão de Bambu X2, Carvão de Bambu X6 e Carvão de Turfa) para a adsorção/dessorção do corante reativo Negro 5. Foram investigados diferentes valores de pH (6 – 9) para água deionizada e solução salina como agentes eluentes. Os autores obtiveram uma baixa eficiência de dessorção do corante reativo Negro 5 para os carvões de ossos e turfa, variando de 5,9 a 8,0 %. Para o carvão comercial F400 a eficiência de dessorção foi nula. Os carvões de Bambu X2 e X6 apresentaram os maiores valores para a eficiência de dessorção, em torno de 14% e 31%, respectivamente. Contudo, quando empregou a solução salina as eficiências de dessorção foram menores de 1%.

Com base nos resultados apresentados pelos autores citados, verifica-se que os valores obtidos no presente estudo (5,43 %) para água destilada com pH ajustado estão em concordância com os valores apresentados por Li *et al.* (2011) para a eficiência de dessorção que ficou em torno de 5 % empregando diferente adsorvente e corante reativo. Para o estudo de Ip *et al.* (2009) os quais empregaram o mesmo material adsorvente, porém diferente corante reativo os valores obtidos no presente trabalho mostram-se próximos aqueles citados.

A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos neste estudo para quatro ciclos de adsorção/dessorção do corante reativo Crimson HEXL empregando o CAO em sistema batelada, utilizando como agente eluente água destilada com ajuste de pH 10,00 em um tempo de 48 horas.

Tabela 20: Resultados da Eficiência de Adsorção (EA (%)) e Dessorção (ED (%)) de corante reativo e carvão ativado.

Adsorvente	EA (%) Presente Trabalho	ED (%) Presente Trabalho	Adsorvente	EA (%) Li <i>et al.</i> (2011)	ED (%) Li <i>et al.</i> (2011)
CAO ₀	10,20	-	SAC ₀	94,85	-
CAO ₁	11,04	14,56	SAC ₁	84,61	89,32
CAO ₂	13,39	14,55	SAC ₂	68,80	81,21
CAO ₃	7,24	7,90	SAC ₃	38,29	55,64
CAO ₄	-	1,91	-	-	-

Na Tabela 20 são apresentados os resultados obtidos para a eficiência de adsorção e dessorção do corante reativo Crimson HEXL em função do número de

ciclos de adsorção/dessorção realizados. Analisando os ciclos de adsorção/dessorção observa-se um aumento na eficiência de adsorção (10 e 13,4 %) entre a primeira utilização do CAO (CAO₀) e a segunda regeneração (CAO₂). Para o último processo de adsorção de corante em relação à CAO₂ foi verificado um acentuado decaimento para a remoção do corante reativo, equivalente a 6,15 %. O aumento verificado para a porcentagem de remoção do corante no processo de adsorção deve-se provavelmente ao procedimento experimental adotado para a realização dos ensaios, pois não se realizou a secagem do carvão contendo o corante adsorvido a cada ciclo de adsorção/dessorção, o que pode ter contribuído para o aumento da porcentagem do corante dessorvido. Sugere-se que novos experimentos sejam realizados efetuando-se a secagem da massa de carvão (base seca) após cada ciclo adsorção/dessorção.

A eficiência de dessorção se manteve constante em torno de 15 % para o primeiro e o segundo ciclo, porém apresentou uma redução considerável entre o segundo e terceiro ciclo (6,65 %) e para o terceiro e quarto ciclo (5,99 %).

A partir destes resultados pode-se verificar que o processo de dessorção demonstra ser satisfatório apenas para os dois primeiros ciclos de adsorção/dessorção nas condições experimentais investigadas.

Pesquisas também foram realizadas por Li *et al.* (2011) utilizando concentração inicial de 1000 mg/L de corante Vermelho Reativo 24 em um tempo de 24 horas para adsorção. Para o processo de dessorção, os autores utilizaram água deionizada à uma temperatura de 300 °C em um tempo de 30 minutos para a regeneração do carvão ativado de lama (SAC). Observa-se também nestes experimentos uma eficiência de dessorção com valores próximos entre o primeiro e segundo ciclo e um decaimento acentuado (25,57%) entre o segundo e terceiro ciclo, comportamento este semelhante ao observado durante a realização dos experimentos de adsorção/dessorção do presente trabalho.

O estudo da regeneração de carvões ativados contendo corantes reativos, de maneira geral, apresentou resultados pouco satisfatórios para a recuperação do material adsorvente, dificultando sua reutilização em processos cíclicos de adsorção.

5 - CONCLUSÃO

Neste trabalho foi empregado o Carvão Ativado de Ossos de Origem Bovina (CAO) e o Carvão Ativado de Origem Mineral Betuminosa (CAM), materiais comercialmente disponíveis e utilizados como adsorventes para a remoção do corante comercial reativo Crimson HEXL em soluções aquosas em sistema batelada.

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) para o CAO (6,60) e CAM (6,38) apresentaram valores maiores que 6,15 que corresponde ao pH inicial da solução sem correções. Valores de pH menores ao pH_{pcz} favorecem a adsorção do corante reativo Crimson HEXL para ambos os carvões ativados.

A análise de BET demonstra a presença de microporos ($\approx 42\%$) e mesoporos ($\approx 53\%$), com elevada área superficial específica para o CAM, e a predominância de mesoporos ($\approx 74\%$) e macroporos ($\approx 24\%$), com pequena área superficial para o CAO. O diâmetro médio de poro de aproximadamente 14 Å e entre 27-30 Å caracterizam o CAM como microporoso e o CAO como mesoporoso, respectivamente.

Os valores determinados para índice de iodo do carvão ativado de ossos virgem ($227,46 \pm 16,01$ mg/g) e regenerado ($215,22 \pm 6,46$ mg/g) apresentaram-se próximos, sugerindo que o corante reativo Crimson HEXL ocupou os sítios ativos na superfície ao invés dos sítios ativos nos microporos do carvão, fato devido provavelmente ao tamanho estrutural da molécula do adsorvato.

O equilíbrio cinético entre corante e adsorvente (CAO e CAM) em estudo foi alcançado em aproximadamente 48 horas.

O efeito do tamanho da partícula de adsorvente (CAO 32-20 mesh e CAM 35-20 mesh) e velocidade de agitação (0-100 rpm) influenciaram muito pouco no processo de adsorção, sendo empregada a granulometria de 32 mesh para CAO e 35 mesh para CAM no desenvolvimento dos experimentos na velocidade de agitação de 100 rpm.

O efeito do pH da solução na remoção do corante Crimson HEXL foi estudada em valores de pH inicial de 2, 4 e 6. A quantidade removida do corante reativo Crimson HEXL foi alta em pH 2 para ambos os adsorventes (CAO e CAM), correspondendo a uma remoção de 32,70 mg/g e 17,87 mg/g, respectivamente. Este baixo valor de pH faz com que a carga de superfície do adsorvente se torne

positiva e ocorra a atração pelo corante aniônico e conseqüentemente sua remoção.

Os Modelos cinéticos de Pseudo-Primeira-Ordem, Pseudo-Segunda-Ordem e Difusão Intra-partícula simularam adequadamente os dados cinéticos experimentais para os sistemas CAO e CAM com concentração inicial de 100 e 15 ppm de corante reativo. Faz-se exceção a simulação empregando difusão intra-partícula para o sistema Crimson HEXL – CAO à 100 ppm.

A simulação dos dados de equilíbrio em diferentes temperaturas (20, 30, 40 e 50 °C) utilizando o modelo de Langmuir mostrou-se satisfatória para o sistema CAO – Crimson HEXL. A capacidade máxima de remoção de $115,79 \pm 7,10$ mg/g e $116,54 \pm 6,42$ mg/g foram obtidas para as temperaturas de 30 e 40 °C, respectivamente. O modelo de isoterma de Freundlich apresentou resultados apropriados apenas para a temperatura de 20 °C.

Para o sistema Crimson HEXL – CAM não se obteve um ajuste adequado para a simulação dos dados experimentais empregando o modelo de isoterma de equilíbrio de Langmuir e Freundlich, pois se obteve um comportamento da curva do tipo sigmoide.

Os parâmetros termodinâmicos ΔH^0 , ΔG^0 e ΔS^0 foram avaliados e mostraram que a adsorção do corante reativo Crimson HEXL em CAO e CAM é um processo endotérmico e espontâneo devido aos valores positivos de entalpia e valores negativos da energia livre de Gibbs, respectivamente. Os valores positivos de entropia confirmam a afinidade do corante com o adsorvente.

Os resultados de regeneração de carvões ativados com corantes reativos apresentaram-se pouco satisfatórios para a recuperação do adsorvente na reutilização em processos de adsorção, sendo necessários maiores estudos de diferentes agentes eluentes. No presente estudo de dessorção, uma eficiência em torno de 15% foi obtida apenas para os primeiros dois ciclos.

O CAO apresentou ser mais eficiente na remoção do corante têxtil Crimson HEXL em comparação com o CAM, apresentando elevado potencial para sua aplicação no tratamento de efluentes de lavanderias que utilizem este corante.

6 – SUGESTÕES

Para a continuidade dos trabalhos desenvolvidos na adsorção do corante CRIMSON HEXL empregando distintos carvões ativados, sugere-se:

- Utilizar efluente real e realizar sua caracterização, comparando os resultados com o efluente sintético para uma futura e possível aplicação industrial;
- Utilizar outros adsorventes, especialmente, provenientes de rejeitos industriais, biossorventes e carvões ativados desenvolvidos em laboratório;
- Utilizar outros corantes reativos e ácidos não estudados;
- Fazer estudos de ciclos de adsorção / dessorção em colunas para obtenção dos parâmetros;
- Ajustar os dados experimentais com outros modelos disponíveis na literatura ou a construção de um novo modelo de isoterma de equilíbrio;
- Testar diferentes agentes eluentes para dessorção.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil. Disponível em www.abit.org.br, acessado em 14/05/2011.

ABRAHÃO, A. J., SILVA, G. A. “Influência de alguns contaminantes na toxicidade aguda de efluentes da indústria têxtil”. Revista Química Têxtil 67, pp. 8-34. 2002.

ADA, K.; ERGENE, A.; TAN, S.; YALC, E.; Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. Journal Hazer Master, v. 165, p. 637-644, 2009.

AHMAD, A.A., HAMEED, B.H., AZIZ, N.,”Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling”. Journal of Hazardous Materials, 141, pp. 70-76. 2007.

AHMAD, M. A.; RAHMAN, N.K.; Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. Chemical Engineering Journal, v. 170, p. 154-161, 2011.

ALKAN, M.; DEMIRBAS, O.; DOGAN M. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. Microporous and Mesoporous Materials, v. 101, p. 388-396, 2007.

ALLEN, S.J.; MCKAY, G.; KHADER, K.Y.H. Intraparticle diffusion of a basic dye adsorption onto sphagnum peat. Environ. Pollut., v. 56, p. 39–50, 1989.

ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. Química Nova, Vol.27, 2004.

ALMEIDA, V.C. Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação e extração de corantes têxteis em efluentes industriais. Dissertação de Doutorado do curso de Química da Universidade Estadual de Maringá, Maringá -PR, 2006.

AL-DEGS, Y.S., EL-BARGHOUTH, M.I., EL-SHEIKIN, A.H., WALKER, G.M., Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments* 2008; 77:16-23.

ALLEN, Stephen J. et al. Comparison of Optimised Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu. *Bioresource Technology*, v. 88, p. 143-152, 2003.

ALPHA CARBO INDUSTRIAL LTDA. Documento IT - ET - 00. Rev. 00, Data: 10/01/2010.

APHA (1998). *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20th ed. Washington.

ASOUHIDOU, D. D., TRIANTAFYLLIDIS, K. S., LAZARIDIS, N. K., MATIS, K. A., KIM, S. S., PINNAVAIA, T. J. "Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons.", *Microporous Mater*, v. 118, p. 232-238, 2009.

ATTIA, A.A. GIRGIS, B.S., FATHY, N.A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach Stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies. *Dyes and Pigments*, in press, pp. 1-8, 2006a.

BARROS, M.A.S.D, ARROYO, P.A., SOUSA-AGUIAR, E.F., et al., "Problemas Ambientales con Soluciones Catalíticas", *CYTED – Ciência y Tecnología para el Desarrollo*, 1^o Edición, Madrid, España, p.185, 2001.

BARROS, M. A. S. D., SILVA, E. A., ARROYO, P. A. et al. Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. *Chemical Engineering Science* 59, pp. 5959-5966. 2004.

BASTIAN, E.Y.O. *Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil*. São Paulo: CETESB – SINDITEXTIL, 2009.

BITTON, G. Wastewater Microbiology. Ed. Wiley-Liss, New York. 1994.

BONECHAR - CARVÃO ATIVADO DO BRASIL LTDA.
http://www.bonechar.com.br/carvao_ativado.html acessado em Maio/2011.

BAÇAOU, et al. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons olive – waste cakes. Carbon. V. 39, p 425-432, 2001.

CAMMAROTA, M. C., COELHO, M. A. “Tratamento enzimático para remoção de cor de efluentes da indústria têxtil”. Revista Química têxtil 65, pp. 40-48. 2001.

CARVALHO, T. E. M., “Adsorção de Corantes Aniônicos de Solução Aquosa em Cinza Leve de Carvão e Zeólita de Cinza Leve de Carvão”. Dissertação de Mestrado. IPEN – INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2010.

CALVETE, T., LIMA, E. C., CARDOSO, N. F., VAGHETTI, J. C. P., DIAS, S. L. P., PAVAN, F. A. “Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies”. Journal of Environmental Management, v. 91, p. 1695-1706, 2010.

CEGARRA, J. “Biotecnologia aplicada aos processos de química têxtil”, Revista Química Têxtil 58, pp. 5-14. 2000.

CERVELIN, P. C. Avaliação da Remoção do Corante Reativo Azul 5G Utilizando Macrófita *Salvinia* sp. Dissertação de Mestrado, UNIOESTE/PEQ, 2010.

CHEN, J. P., WU, S. “Acid/Base treated activated carbons: characterization of functional groups and metal adsorptive properties”. Langmuir 20, pp. 2233-2242. 2004.

CHOY, Keith K. H.; McKAY, Gordon; PORTER, John F. Sorption of Acid Dyes from Effluents Using Activated Carbon. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 27, p. 57-71, 1999.

CIENTFUEGOS, F. "Fundamentos da espectrometria de infravermelho". *Química e derivados* 413, pp. 40-50. 2003.

CLARKE, E.A.; STEINLE, D. Health and environmental safety aspects of organic colourants. *Progress Colouration*, 25, 1995.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Programa de pós em engenharia química. Univ. Federal de Santa Catarina. Dissertação Mestrado. Florianópolis, 2003.

CLAUDINO, A., MOREIRA, R. de F. P. M., JOSÉ, H. J. "Remoção de fenol em solução aquosa utilizando carvão ativado a partir de turfa". In: XV COBEQ – A Engenharia Química e o Crescimento Sustentável e XX Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTERMO. 2004.

COATES, E. "Aggregation of dyes in aqueous solutions". *J. Soc. Dyers and Colourists*, p. 355-367. 1969.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. *Tecnologia Química*. V.3. 2ª edição. Oxford, 1979.

CRINI, G., BADOT P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recente literature. *Progress in Polymer Science*. v. 33 p. 399-447, 2008.

DELLAMATRICE, P.M. Biodegradacao e toxicidade de corantes texteis e efluentes de estacao de tratamento de aguas residuarias de Americana, SP. Tese de doutorado em Ecologia de Agroecossistemas da Universidade de São Paulo, USP, 2005.

DABROWSKI, A. "Adsorption from theory to practice". *Advanced and Colloids and Interface Science* 93, pp. 135-224. 2001.

DI BERNARDO, 2005. Di Bernardo, 2005. DI BERNARDO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água - 2 V. ABES*, 1566 p. 2 Ed, 2005.

ELIZALDE-GONZÁLEZ, M.P.; GARCÍA-DÍAZ, L.E. Application of a Taguchi L₁₆ orthogonal array for optimizing the removal of Acid Orange 8 using carbon with a low specific surface area. *Chemical Engineering Journal*, v. 163, p. 55-61, 2010.

EL-QADA, E.N.; ALLEN, S.J.; WALKER, G.M.; Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: a study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, v.124, p. 13-110, 2006.

FARIA, P.C.C., ÓRFÃO, J.J.M., PEREIRA, M.F.R., Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research* 2004; 38:2043-52.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B., "Princípios das Operações Unitárias". Editora LTC, 2ª Edição, tradução por Horacio Macedo, Rio de Janeiro - RJ, 1982.

FURLAN, F. R.; SILVA, L. G. M.; MORGADO, A. F.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S.M.A.G.U.; Removal of reactive dyes from aqueous solutions using combined coagulation/flocculation and adsorption on activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 54, p. 283-290, 2010.

GARDINER, K.D.; BORNE, B.J. *Textile waste Waters: treatment and environmental effects*. Stevenage, Water Research Centre, 1978.

GOMIDE, R. "Operações Unitárias Volume IV", Edição do Autor, São Paulo - SP, 1988.

GREGG, S. I. e SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area And Porosity. Academy Press Inc., 2ª ed., 1982.

GUARATINI, C. C. I. e ZANONI, M. V. B. “Corantes Têxteis”, Química Nova 23, pp. 1- 21. 2000.

GUILARDUCI, V.V.S. Estudo da Adsorção de Fenol em Carvão Ativado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São João Del Rei - UFSJ, São João Del Rei - MG, 2005.

GUILARDUCI, V.V.S., MESQUITA, J.P., MARTELLI, P.B., GORGULHO, H.F., “Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino”. Química Nova, 29, 6, pp. 1226-1232, (2006).

GUO, H.; STÜBEN, D.; BERNER,; YU, Q. Characteristics of arsenic adsorption from aqueous solution: effect of arsenic species and natural adsorbents. Applied Geochemistry, v. 24, p. 657-663, 2009.

GÜZEL F.; TEZ Z. The characterization of the micropore structure of some activated carbon of plant origin by N₂ and CO₂ adsorption. Separation Science and Technology 1993; 28:1609-27.

HAMEED, B.H., AHMAD, A.A., AZIZ, N. “Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash”. Chemical Engineering Journal, in press (2007).

HAMEED, M.A.; AHMAD, A.A.; AZIZ, N.; Adsorption of reactive dye on palm-oil industry waste: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Desalination, v. 247, p. 551-560, 2009.

HAN, R., ZHANG J., ZOU W., SHI J., LIU H., Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff, Journal of Hazardous Materials B125, p. 266–271, 2005.

HAYASHI, J.; HORIKAWA, T.; MUROYAMA, K.; GOMES, V.G. Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K_2CO_3 : preparation and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 55, p. 63-68, 2002a.

HILL, C. G. An introduction to chemical Engineering Kinetics and reactors Design. John Wiley & Sons, EUA, 1977.

HODA, N., BAYRAM, E., AYRANCI, E., Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth. *Journal of Hazardous Materials* 2006; B137:344-351;

HUANG, X. Y., MAO, X. Y., BU H. T., YU, X. Y., JIANG, G. B., ZENG, M. H. Chemical modification of chitosan by tetraethylenepentamine and adsorption study for anionic dye removal. *Carbohydrate Research* 2011; 346: 1232-1240.

IQBAL, M. J., SCHIQ, M. N., Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials* 2007; B139: 57-66;

KHATTRI, S.D.; SINGH, M.K.; Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. *Journal Hazard Mater*, v. 167, p. 1089-1094, 2009.

KIMURA, I.Y.; GONÇALVES JUNIOR, A.C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T. “Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 3:51-57, 1999.

KONAGANTI, V.K.; KOTA, R.; PATIL, S.; MADRAS, G.; Adsorption of anionic dyes on chitosan grafted poly(alkyl methacrylate)s, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 393–401.

KRUPPA, N. E.; CANNON, F. S. “Pore structure versus dye adsorption”, *J. Am. Water Association*. v. 88, p. 94, 1996.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G. et al. "Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis". Química Nova 25, 1, pp. 78-82. 2002.

LAS CASAS, A. Tratamento de Efluentes Industriais Utilizando a Radiação Ionizante de Acelerador Industrial de Elétrons e por Adsorção com Carvão Ativado. Estudo Comparativo. Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações pelo IPEN – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.

LAMBRECHT, R., Adsorção do corante azul 5G em carvão ativado e em xisto retornado. Paraná: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2007, p.99, Tese (Mestrado).

LEDAKOWICZ, S., SOLECKA, M., ZYLLA, R. Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. vol 89. Journal of Biotechnology, 2002.

LEECHART, P., NAKBANPOTE, W., THIRAVETYAN, P., "Application of waste wood-shaving bottom ash for adsorption of azo reactive dye.", Journal of Environmental Management, v. 90, p. 912-920, 2009.

LI, W.H.; YUE, Q.Y.; GAO, B.Y.; MA, Z.H.; LI, Y.J; ZHAO, H.X.; Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal, v. 171, p. 320-327, 2011.

LI, Y.H.; DI, Z.; DING, J.; WU, D.; LUAN, Z.; ZHU, Y.; Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb^{2+} on carbon nanotubes. Water Research, v. 39, p. 605-609, 2005.

LIN, S.H.; LIU, W.Y. Treatment of textile wastewater by ozonation in a packed bed reactor. Environmental Technology. New York, 1994.

LORENC-GRABOWSKA, E.; GRAZYNA G. Adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, p. 416-423, 2005.

MACHADO, C. R. A. Avaliação de Processo de Lodos Ativados combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo. Dissertação de Mestrado, UFRJ/EQ, Rio de Janeiro - RJ, 2010.

MALL, I.D.; SRIVASTAVA, V.C.; KUMAR, G.V.A.; MISHRA, I.M. Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids Surf. A*, v. 278, p. 175–187, 2006a.

MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., AGARWAL, N. K. “Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses” *Dyes and Pigments* 69, pp. 210-223. 2006b.

MASSCHELEIN, W.J. “Adsorption.” In: *Unit Processes in Drinking Water Treatment*. Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA, 1992.

MATTHEWS, R.; Adsorption of dyes using kudzu, peanut hulls and MDF sawdust, Ph.D. Thesis, Queen’s University Belfast, Belfast, UK, 2003.

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

MELO, C. Remoção de Cor de Efluente de Tinturaria em Leito Poroso. Dissertação de Mestrado, UNICAMP/FEQ, 2007.

MENÉNDEZ, J. A., ILLÁN-GÓMEZ, M. J., LÉON Y LÉON, C. A. et al. “On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons” *Carbon* 33, pp. 1655-1659. 1995.

METCAF e EDDY, *Wastewater Engineering: treatment and Reuse*, 4ª. Ed, Tchobanoglous, G., Burton, F L., Stensel, D. Metcalf e Eddy, Inc., Mcgraw Hill, 1819 p., 2003.

MISHRA, G.; TRIPATHY, M. Critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. *Colourage*, 1993.

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, pp. 117-125, 2001.

MORAES, S. G., "Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis", Tese de Doutorado do Instituto de Química, Unicamp, Campinas SP, 1999.

MURILLO, R., GARCÍA, T., AYLÓN, E. et al. "Adsorption of phenanthrene on activated carbons: Breakthrough curve modeling". *Carbon* 42, pp. 2009-2017. 2004.

NARSRIN, R. K., CAMPBELL, M., SANDI, G., GOLAZ, J. "Production of Micro and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge". *Carbon* 38, pp. 1905-1915, 2000.

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

OFOMAJA, A.E.; HO, Y.S. Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dyes Pigm.*, v. 74, p. 60–66, 2007.

OLIVEIRA, C. C. N., Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção de corante têxtil "Remazol Black B" sobre bagaço de cana-de-açúcar in natura e carvão ativado. Pernambuco: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2003. Tese (Mestrado).

ÖZCAN, A.; ÖMEROGLU, Ç.; ERDOGAN, Y.; ÖZCAN, A.S.; Modification of bentonite with a cationic surfactante: Na adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*, v. 140, p. 173-179, 2007.

OWOYOKUN, T.O. Biosorption of methylene blue dye aqueous solutions on *Delonix regia* (Flamboyant tree) pod biosorbent. *The Pacific Journal of Science and Technology*, 10, 2009.

PEARCE, C. I., LLOYD, J. R., GUTHRIE, J. T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells:a review. *Dyes Pigments* 58, 2003.

PEREIRA, M. F. R., ÓRFÃO, J. J. M., FIGUEIREDO, J. L. et al. “Remoção da cor em efluentes da indústria têxtil por adsorção em carvões ativados modificados. In: *Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales*” Ed. CYTED. Madri - Espanha. 2001.

PEREIRA, M.F., SOARES, S.F., ÓRFÃO, J.J.M., FIGUEIREDO, J.L. “Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups”. *Carbon* 41, pp. 811- 821. 2003.

PERUZZO, L.C. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da industria têxtil emm colunas de leito fixo. *Dissertação de Mestrado do curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina – USFC, Florianópolis,SC, 2003.*

PIZA, A. V. T. Avaliação da Capacidade Adsorptiva de Carvões Ativados para a remoção de Diuron e Hexazinona. *Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.*

PURKAIT, M.K., DASGUPTA, S., DE, S., Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. *Journal of Environmental Management* 2005; 76:135-142.

QADA, E.N.E., ALLEN, S.J., WALKER, G.M., “Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm”. Chemical Engineering Journal 124, pp. 103-110. 2006.

REGALBUTO, J. R. e ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. University of Illinois, Chicago. 2004.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005.

RODRIGUES, F. F.; ARAÚJO, O. Q. F.; FOLLY R. O. M.; COELHO, M. A. Z. Desenvolvimento de Metodologia Para Determinação de Demanda Química de Oxigênio. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro - RJ, 2003.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. e MOLINA-SABIO M. “Textural and chemical characterization of microporous carbons”. Advances in Colloid and Interface Science 76-77, pp. 271-294. 1998.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Carbono activado: estructura, preparación y aplicaciones. In: Catalizadores y adsorbentes iberoamericanos para la remoción de metales pesados de efluentes industriales, FUENTES, G. R. GARCIA, P. A. (Eds.). Ed. CYTED, pp. 25-44, Madri. 2000.

ROY, G. M. Activated carbon applications in the food and pharmaceutical industries. Technomic Publishing Company, Inc. Basel, Switzerland. 1995.

ROYER, B. Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucária angustifolia como biossorvente. Dissertação de Mestrado do curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRS, 2008.

ROYER, B., CARDOSO, N. F., LIMA, E. C., MACEDO, T. R., AIROLDI, C. A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. Journal of Hazardous Materials 181, 366-374, 2010.

ROZZI, A., MALPEI, F., BONOMO, L. et al. "Textile wastewater reuse in northern Italy". *Water Science Technology* 39, 5, pp. 121-128. 1999.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and desorption processes*. New York. John Wiley & Sons. 1984.

SANIN, L.B.B. *A indústria têxtil e o meio ambiente*. Trabalho apresentado no XIV Congresso da FLAQT – Caracas, 1997.

SARASA, J. et al. *Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with zone and chemical coagulation*. *Water Research*, 1998.

SCHIFTER, E.Z. e BASTOS, A.L. *Avaliação do desempenho ambiental em processos de lavanderia de uma indústria têxtil*. XXIV Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Florianópolis, SC, 2004.

SCHIMMEL, D. *Adsorção dos Corantes Reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em Carvão Ativado Comercial*, Dissertação de Mestrado, UNIOESTE/PEQ, 2008.

SCHNEIDER, R. M. "Adsorção de cromo (III) em carvão ativado". Dissertação de mestrado, UEM, Maringá, 2006.

SENTHILKUMAAR, S., KALAAMANI, P., PORKODI, K. et al. "Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste". *Bioresource Technology* 97, pp. 1618-1625. 2006.

SIDERQUÍMICA, *Crimson Sidercron HEXL – Corante Reativo*, Informe Técnico, São José dos Pinhais – PR – Brasil, 2011.

SILVA, G. L. *Redução de Corante em Efluente de Processos de Tingimento de Lavanderias Industriais por Adsorção em Argila*, Tese de Doutorado, UNICAMP/FEQ, 2005.

SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Manage.*, v. 21, p. 105–110, 2001.

SOARES, J. L. Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Ativado Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, 1998.

SUN, G. and XIANGJING, X. U.; “Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater”, *Ind. Eng. Res.*, v. 36, p. 808-812, 1997.

TAN, I.A.W., HAMEED, B.H., AHAMED, A.L. “Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon”. *Chemical Engineering Journal*, 127, pp. 111-119. 2007.

TAN, I.A.W., AHMAD, A.L., HAMEED, B.H., Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 154:337-346.

VASQUES, A. R. Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. Dissertação de Mestrado do curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC, 2008.

XU, S.M.; WANG, J.L.; WU, R.L.; WANG, J.D.; LI, H.; Adsorption behaviors of acid and basic dyes on crosslinked amphoteric starch, *Chem. Eng. J.* 117 (2006) 161–167.

WALKER, G. M. e WEATHERLEY, L. R. “Bacterial Regeneration in Biological Activated Carbon Systems”. *Institution of Chemical Engineers. Trans IChemE, Vol 76, Part B, May 1998.*

WANG, S. e ZHU, Z. H. “Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption”. *Dyes and Pigments.* pp. 1-9, 2006.

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. J. Sanit. Eng. Div., American Society Chemical Engineering, v. 89, p. 31–60, 1963.

WU F.C., TSENG, R. L., JUANG, R. S. Comparative adsorption of metal and dye on flake and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. J Hazard Mater 2000, B73: 63-75.

WU, X., WU, D., FU, R. Studies on the adsorption of reactive brilliant red X-3B dye on organic and carbon aerogels. Journal of Hazardous Materials 2007, B147, 1028-1036.

ZAMORA, P. P., TIBURTIUS, E. R. L., MORAES, S. G. “Degradação enzimática de corantes”. Revista Química Têxtil 68, pp. 32-38. 2002a.

ZAMORA, P. G. P., KUNZ, A., DURAN, N. et al. “Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis”. Revista Química Nova 25, 1, pp. 78-82. 2002b.

ZANONI, M. V. B. e CARNEIRO, P. A. O descarte de corantes. Revista Ciência Hoje 9, 174, 2001.

ZHANG, J., WANG, L., ZHAO, R., LI, C., LI, Y., ZHANG, C., Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Desalination 2010; 254:68-74.

ZOLLINGER, H. Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. 2ª ed. VHC Publishes. New York, 1991.