

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

**REMOÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 5G UTILIZANDO O ADSORVENTE  
COMERCIAL DOWEX™ OPTIPORE™ SD-2**

SILVIA PRISCILA DIAS DE OLIVEIRA

**TOLEDO - PR  
Fevereiro de 2013**

**SILVIA PRISCILA DIAS DE OLIVEIRA**

**REMOÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 5G UTILIZANDO O ADSORVENTE  
COMERCIAL DOWEX™ OPTIPORE™ SD-2**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Química em  
cumprimento parcial aos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em Engenharia  
Química, área de concentração em  
**Desenvolvimento de Processos.**

Orientador: Prof. Dr. Fernando Rodolfo  
Espinoza Quiñones

Co-orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo  
Módenes

**TOLEDO - PR**  
**Fevereiro de 2013**

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

O48r Oliveira, Silvia Priscila Dias de  
Remoção do corante azul reativo 5G utilizando o adsorvente  
comercial Dowex™ optipore™ SD-2 / Silvia Priscila Dias de  
Oliveira. -- Toledo, PR : [s. n.], 2013.  
xvii, 59 f. : il., figs., tabs. (p&b)

Orientador: Prof. Dr. Fernando R. Espinoza Quiñones  
Coorientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes  
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade  
Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de  
Engenharias e Ciências Exatas.

1. Adsorção de corantes têxteis 2. Corante reativo azul 5G –  
Adsorção 3. Efluentes industriais - Tratamento 4. Águas  
residuais - Purificação - Remoção de cor 5. Adsorvente comercial -  
Dowex™ optipore™ SD-2 6. Modelagem matemática I. Espinoza  
Quiñones, Fernando Rodolfo, Orient. II. Módenes, Aparecido  
Nivaldo, Orient. III. T.

CDD 20. ed. 660.28423

*À mãe mais linda do mundo, Maria de Fátima Dias, por sempre me incentivar, mesmo quando o que eu quero parece ser impossível.*

***Dedico***

*Reconheço que esse trabalho não seria possível sem a pequena ou grande contribuição de todos que passaram em minha vida.*

*Agradeço primeiramente à Deus e ao meu padrinho São José Operário, por me dar força todas as vezes que pensei em desistir, por me mostrar o caminho certo quando não sabia mais para onde ir. Obrigada Senhor, pela Sua misericórdia e amor incondicional.*

*Ao meu vovozinho, que foi para junto do Pai no final desta caminhada, mas deixou boas lembranças e muitas saudades. Obrigada vovô por todas as vezes que me fez rir e pelos ensinamentos que nunca vou esquecer.*

*À minha vovozinha, pelos cafezinhos que só ela sabe fazer e por toda a sua preocupação comigo.*

*À minha madrinha, Helena (in memóriam) por ter me acompanhado desde o ventre da minha mãe até o último dia de sua vida. Saudades madrinha.*

*À minha mamis Little, Maria de Fátima Dias, por ser meu pai, minha mãe, minha amiga, por ser tudo em minha vida.*

*À minha Little, Letícia, por todos os bons momentos que passamos juntas, por todas as vezes que me distraiu dos estudos e me fez ver que existe um mundo lindo além do computador e dos artigos científicos. Por todas as tardes de Little e pelo meu sobrinho Marcos Henrique que está a caminho.*

*Ao meu maninho, Gabriel, que sempre esteve ao meu lado me apoiando e mesmo sendo o caçulinha me ensinou muito.*

*Ao grande amor da minha vida, Fabrício, por sempre estar ao meu lado. Por me aguentar nos momentos de estresse, por me incentivar e me fazer sentir importante e amada.*

*À família Monte Blanco, que me acolheu com muito amor e sempre me incentivou.*

*Ao meu cunhado, Clayton, minha prima Kátia e todos os meus familiares que de alguma forma contribuíram com o meu crescimento.*

*À minha irmãzinha do coração, Pricila Marin, que me acompanha desde a graduação e se Deus quiser vamos juntas até o Doutorado. Essa pessoa tão especial, que me dá força, me ajuda, me ensina, que muitas vezes enxugou as minhas lágrimas, me fez sentir melhor, me fez rir. Por tornar meus dias no laboratório e no metropolitano muito mais felizes.*

*Ao Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones, orientador desta dissertação, pela confiança em mim depositada.*

*Ao Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes, pela coorientação e pelos ensinamentos compartilhados.*

*Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba, que mesmo sem nenhuma obrigação nunca recusou ajudar, acompanhou o meu trabalho de perto e me ensinou muito. Muito obrigada professor.*

*À Nathália e ao Lucas, pela ajuda nos experimentos, mesmo que isso significasse muitas vezes passar a noite em claro ou deixar de ir para casa no final de semana.*

*À minha grande amiga Andréia Colombo, por ser uma pessoa muito especial e que sempre me ajudou.*

*Aos amigos Denise, Gustavo, Fábio, Lucas, Diego, Fabiano, Caroline, Ana Paula, Jamal e Claudinéia que tive a oportunidade de conhecer melhor durante o mestrado.*

*Aos funcionários e técnicos do Departamento de Engenharia Química, Cleusa, Dirce, Ana, Paulo, Juliana, Helen e Deuclécio que foram muito importantes para a realização deste trabalho.*

*À Fundação Araucária pela ajuda financeira, que foi de grande importância para a concretização deste trabalho.*

*À todas as pessoas que não mencionei, mas que passaram em minha vida e que de alguma forma contribuíram com o meu crescimento pessoal e profissional.*

*Meus Agradecimentos*

---

**SUMÁRIO**

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>xi</b>
<b>LISTA DE EQUAÇÕES</b>	<b>xii</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>xiv</b>
<b>RESUMO</b>	<b>xvi</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xvii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
2.1 <i>Recursos hídricos</i>	4
2.2 <i>Indústria têxtil</i>	5
2.2.1 Tingimento	7
2.3 <i>Corantes</i>	8
2.3.1 Classificação dos corantes	8
2.3.2 Corante Azul Reativo 5G	9
2.4 <i>Tratamentos de efluentes têxteis</i>	11
2.5 <i>Adsorção</i>	12
2.5.1 Adsorção física ou adsorção de van der Waals	13
2.5.2 Adsorção química	13
2.5.3 Características desejáveis do adsorvente	14
2.5.4 Adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2	15
2.5.5 Cinética de adsorção	16
2.5.5.1 Modelos cinéticos fenomenológicos	17
2.5.5.2 Modelos cinéticos empíricos	20
2.5.6 Isotermas de adsorção	20
2.5.6.1 Isoterma de Langmuir	24
2.5.6.2 Isoterma de Freundlich	26
2.5.6.3 Isoterma de Temkin	27
	vii

---

2.5.6.4 Isoterma de Toth	27
2.5.6.5 Isoterma de Sips	27
2.5.6.6 Isoterma de Redlich-Peterson	28
2.6 Parâmetros termodinâmicos	28
2.7 Considerações finais da revisão bibliográfica	29
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>31</b>
3.1 Adsorvato	31
3.2 Adsorvente	31
3.3 Determinação do ponto de carga zero do adsorvente	31
3.4 Metodologia analítica do corante	32
3.5 Testes preliminares de adsorção	32
3.5.1 Efeito do pH da solução	33
3.5.2 Teste da degradação do adsorvente	33
3.5.3 Teste da precipitação do corante	33
3.5.4 Efeito da velocidade de agitação	34
3.6 Teste cinético – Efeito da temperatura de operação	34
3.7 Teste de equilíbrio – Efeito do pH da solução	34
3.8 Modelagem matemática	34
3.8.1 Modelagem matemática da cinética de adsorção	35
3.8.2 Determinação dos parâmetros dos modelos	37
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>39</b>
4.1 Determinação do ponto de carga zero do adsorvente	39
4.2 Metodologia analítica do corante	39
4.3 Testes preliminares	41
4.3.1 Efeito do pH da solução	41
4.3.2 Teste da degradação do adsorvente	42
4.3.3 Teste de precipitação do corante	42
4.3.4 Efeito da velocidade de agitação	43
4.4 Teste cinético – Efeito da temperatura de operação	43

---

<i>4.5 Parâmetros termodinâmicos</i>	45
<i>4.6 Teste de equilíbrio – Efeito do pH da solução</i>	46
<i>4.7 Modelagem matemática da cinética de adsorção</i>	50
<b>5 CONCLUSÕES</b>	<b>52</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>53</b>

---

**LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 2.1</b> Estrutura molecular dos grupos (a) reativo vinilsulfona, (b) reativo monoclorotriazina, (c) cromóforo azo e (d) sulfonato	10
<b>Figura 2.2</b> Diferentes tipos de poros segundo a IUPAC. (A) poro aberto; (F) poro fechado; (T) poro de transporte; (G) poro tipo gaiola	12
<b>Figura 2.3</b> Representação dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção	17
<b>Figura 2.4</b> Estrutura de um adsorvente com macroporos e microporos	19
<b>Figura 2.5</b> Tipos de isotermas	21
<b>Figura 2.6</b> Isotermas de adsorção - classificação de Brunauer	22
<b>Figura 2.7</b> Classificação das isotermas de Giles	23
<b>Figura 4.1</b> Carga superficial total do adsorvente Dowex <sup>TM</sup> Optipore <sup>TM</sup> SD-2 em função do pH	39
<b>Figura 4.2</b> Varredura para o corante Azul Reativo 5G	40
<b>Figura 4.3</b> Curva de calibração do espectrofotômetro para o corante Azul Reativo 5G	40
<b>Figura 4.4</b> Efeito do pH da solução na adsorção do corante Azul Reativo 5G	42
<b>Figura 4.5</b> Cinética de adsorção do corante Azul Reativo 5G em diferentes temperaturas: 20, 30, 40 e 50°C	44
<b>Figura 4.6</b> Curvas de equilíbrio com diferentes pHs	46
<b>Figura 4.7</b> Ajuste das isotermas aos dados experimentais para solução com pH 2	47
<b>Figura 4.8</b> Modelos ajustados aos dados experimentais cinéticos, T = 30°C	51

---

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 2.1</b>	Economia do setor têxtil no Brasil	5
<b>Tabela 2.2</b>	Efluente gerado no beneficiamento do tecido <sup>6</sup>	
<b>Tabela 2.3</b>	Classificação dos corantes	9
<b>Tabela 2.4</b>	Características do corante Azul Reativo 5G	10
<b>Tabela 2.5</b>	Classificação dos poros de acordo com sua posição	12
<b>Tabela 2.6</b>	Classificação dos poros de acordo com seu diâmetro	13
<b>Tabela 2.7</b>	Principais diferenças entre a fisissorção e a quimissorção	14
<b>Tabela 2.8</b>	Especificações do adsorvente	16
<b>Tabela 3.1</b>	Equações que compõe os modelos cinéticos	37
<b>Tabela 3.2</b>	Parâmetros ajustados em cada modelo	37
<b>Tabela 4.1</b>	Teste da velocidade de agitação	43
<b>Tabela 4.2</b>	Efeito da temperatura de operação	45
<b>Tabela 4.3</b>	Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante Azul Reativo 5G	45
<b>Tabela 4.4</b>	Isotermas de adsorção – efeito do pH	48
<b>Tabela 4.5</b>	Capacidade máxima de adsorção de corantes reativos para diferentes tipos de adsorventes	49
<b>Tabela 4.6</b>	Parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir $RL$	50
<b>Tabela 4.7</b>	Parâmetros dos modelos ajustados aos dados cinéticos	51

---

**LISTA DE EQUAÇÕES**

Equação 2.1	Cinética de difusão no filme	17
Equação 2.2	Cinética de adsorção na superfície	18
Equação 2.3	Cinética de adsorção na superfície modificada	18
Equação 2.4	Taxa de transferência de massa nos macroporos	19
Equação 2.5	Taxa de transferência de massa nos microporos	19
Equação 2.6	Segunda Lei de Fick	19
Equação 2.7	Força motriz linear	19
Equação 2.8	Transferência de massa intrapartícula	20
Equação 2.9	Cinética pseudo-primeira ordem	20
Equação 2.10	Cinética pseudo-segunda ordem	20
Equação 2.11	Taxa de adsorção	24
Equação 2.12	Taxa de dessorção	25
Equação 2.13	Taxa de adsorção e dessorção no equilíbrio	25
Equação 2.14	Fração da superfície do adsorvente ocupada pela espécie $i$	25
Equação 2.15	Fração da superfície do adsorvente ocupada pela espécie $i$ (reescrita)	25
Equação 2.16	Fração da superfície do adsorvente ocupada pela espécie $i$ com a constante de adsorção de Langmuir	25
Equação 2.17	Fração da superfície do adsorvente ocupada pela espécie $i$ com a quantidade máxima adsorvida	25
Equação 2.18	Isoterma de Langmuir	26
Equação 2.19	Parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir	26
Equação 2.20	Isoterma de Freundlich	26
Equação 2.21	Isoterma de Temkin	27
Equação 2.22	Isoterma de Toth	27
Equação 2.23	Isoterma de Sips	28
Equação 2.24	Isoterma de Redlich-Peterson	28
Equação 2.25	Energia livre de Gibbs padrão	28
Equação 2.26	Constante de equilíbrio de adsorção	29
Equação 2.27	Energia livre de Gibbs padrão (outra forma)	29
Equação 3.1	Carga superficial total do adsorvente	31

---

Equação 3.2	Balanço de massa no adsorvente	32
Equação 3.3	Cinética de transferência de massa no filme líquido	35
Equação 3.4	Cinética de adsorção na superfície	35
Equação 3.5	Cinética de adsorção na superfície (simplificação)	36
Equação 3.6	Condição inicial para a concentração na solução	36
Equação 3.7	Condição inicial para concentração no sólido	36
Equação 3.8	Função objetivo	38

---

**NOMENCLATURA**

$a$	Área específica de transferência de massa da partícula
$b$	Constante de adsorção de Langmuir ( $L\ mg^{-1}$ )
$B$	Constante de Temkin ( $mg\ g^{-1}$ )
$b_S$	Constante de adsorção de Sips ( $L\ mg^{-1}$ )
$b_T$	Constante de adsorção Toth ( $L\ mg^{-1}$ )
$C_A$	Concentração do ácido ( $mol\ L^{-1}$ )
$C_B$	Concentração da base ( $mol\ L^{-1}$ )
$C_e$	Concentração na fase líquida no equilíbrio ( $mg\ L^{-1}$ )
$C_t$	Concentração na fase líquida em um instante de tempo ( $mg\ L^{-1}$ )
$C$	Concentração na fase líquida ( $mg\ L^{-1}$ )
$C_p$	Concentração do corante nos macroporos do adsorvente ( $mg\ L^{-1}$ )
$C_s$	Concentração do adsorvente ( $g\ L^{-1}$ )
$C_0$	Concentração inicial na fase líquida ( $mg\ L^{-1}$ )
$DBO$	Demanda bioquímica de oxigênio ( $mg\ L^{-1}$ )
$D_{ef}$	Difusividade efetiva ( $m^2\ s^{-1}$ )
$D_{macro}$	Difusividade nos macroporos ( $m^2\ s^{-1}$ )
$D_{micro}$	Difusividade nos microporos ( $m^2\ s^{-1}$ )
$DQO$	Demanda química de oxigênio ( $mg\ L^{-1}$ )
$F_{OBJ}$	Função objetivo ( $mg^2\ g^{-2}$ )
$g$	Constante adimensional de Redlich-Paterson
$k_{ads}$	Constante da cinética de adsorção ( $L\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )
$K_d$	Constante de equilíbrio de adsorção ( $L\ g^{-1}$ )
$k_{des}$	Constante cinética de dessorção ( $min^{-1}$ ).
$k_F$	Constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção ( $L\ g^{-1}$ )
$k_f$	Coeficiente de transferência de massa no filme ( $s^{-1}$ )
$k_s$	Coeficiente de transferência de massa no adsorvente ( $s^{-1}$ )
$k_{RP}$	Constante de adsorção de Redlich-Paterson ( $L\ mg^{-1}$ )
$k_T$	Constante de Temkin ( $L\ mg^{-1}$ )
$k_1$	Constante da taxa de adsorção do modelo cinético pseudo-primeira ordem ( $min^{-1}$ )
$k_2$	Constante da taxa de adsorção do modelo cinético pseudo-segunda ordem
$m_S$	Parâmetro adimensional de Sips

---

$m$	Massa de adsorvente (g)
$n_F$	Constante adimensional de Freundlich
$n_T$	Constante adimensional de Toth
$pH$	Potencial hidrogeniônico
$pH_{PCZ}$	Ponto de carga zero do adsorvente
$q$	Carga superficial total do adsorvente
$q_e$	Concentração na fase sólida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_j^{exp}$	Concentração experimental na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_t$	Concentração na fase sólida em um determinado tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_{max}$	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_j^{mod}$	Concentração do modelo na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$r_{ads}$	Taxa de adsorção ( $\text{mg g}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
$r_{des}$	Taxa de dessorção ( $\text{mg g}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
$R_L$	Parâmetro de equilíbrio de Langmuir
$r_p$	Raio da partícula ( $\text{m}^2$ )
$t$	Tempo (s)
$T$	Temperatura de operação (K ou °C)
$V$	Volume de solução (L)
$[H^+]$	Concentrações de equilíbrio dos íons ácidos ( $\text{mol L}^{-1}$ )
$[OH^-]$	Concentrações de equilíbrio dos íons básicos ( $\text{mol L}^{-1}$ )

### Letras gregas

$\Delta H^\circ$	Varição da entalpia padrão ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\Delta G^\circ$	Varição da energia livre de Gibbs padrão ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\Delta S^\circ$	Varição da entropia padrão ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\rho_s$	Densidade da partícula ( $\text{g L}^{-1}$ )
$\varepsilon_p$	Porosidade da partícula
$\Phi$	Diâmetro do adsorvente (Å)
$\theta_i$	Superfície ocupada pelo soluto $i$

OLIVEIRA, Silvia Priscila Dias de. **Remoção do corante Azul Reativo 5G utilizando o adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2.** 53 p. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

## RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a remoção do corante Azul Reativo 5G utilizando o adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2. Foram realizados testes preliminares em sistema fechado e batelada variando o pH de 1 a 12, a temperatura de 20 a 50°C e a velocidade de agitação de 90 a 200 rpm. O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) do adsorvente foi obtido a partir do método da titulação potenciométrica. O teste cinético foi conduzido em sistema fechado e batelada, misturando 5 mg de adsorvente com 50 mL de solução de corante ( $150 \text{ mg L}^{-1}$ ), com pH 2, em quatro temperaturas (20, 30, 40 e 50°C) sob agitação constante de 120 rpm. O teste de equilíbrio foi realizado para pHs entre 1 e 12 e a concentração da solução de corante variando de 5 a  $300 \text{ mg L}^{-1}$ , neste teste a temperatura e a velocidade de agitação foram fixadas em 30°C e 120 rpm, respectivamente. A partir da análise do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  observou-se que para valores de pH entre 4 e 10 a carga superficial líquida do adsorvente é nula. A cinética de adsorção foi descrita por três modelos matemáticos: difusão no filme, adsorção na superfície e difusão nos poros. Seis modelos de isoterma, dentre eles Langmuir, Freundlich e Temkin foram utilizados para descrever dos dados de equilíbrio, sendo que Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio. O adsorvente apresentou uma capacidade máxima de adsorção ( $q_{\text{max}}$ ) de  $315 \text{ mg L}^{-1}$ . Comparando com outros adsorventes, tais como bagaço de laranja, Macrófita *Egeria Densa*, casca de ovo e carvão ativado, encontrados na literatura para a remoção de corantes reativos, o adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2 apresenta capacidade máxima de adsorção muito superior aos demais adsorventes, sendo mais efetivo na remoção de corante reativo, no entanto apresenta uma cinética lenta.

**Palavras-chave:** corante Azul Reativo 5G; adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2; adsorção; modelos cinéticos e de equilíbrio.

---

OLIVEIRA, Silvia Priscila Dias de. **Removal of Reactive Blue 5G dye using commercial adsorbent Dowex™ Optipore™ SD-2**. 53 p. 2013. Dissertation of Science Master in Chemical Engineering. Parana West State University.

### ABSTRACT

In this work, removal of Reactive Blue 5G dye using a commercial Dowex™ Optipore™ SD-2 adsorbent was investigated regarding variations on pH (1-12), temperature (20-50°C) and shaking (90-200 rpm) values in order to establish best adsorption conditions. The point of zero charge (pcz) was determined varying solution pH from 2 to 12 and defining the pH range where the adsorbent surface is electrically neutral. Batch kinetic experiments at pH 2 consisting on a mixture of 5 mg adsorbent and 50 mL dye solution (150 mgL<sup>-1</sup>) were performed considering four temperatures (20, 30, 40 and 50°C), under 120 rpm shaking. Regarding temperature of 30°C and shaking of 120 rpm as suitable to improve the removal of Dowex™ Optipore™ SD-2 adsorbent, batch equilibrium adsorption experiments were carried out at pH values ranging from 1 to 12 and considering dye solutions with concentration varying from 5 to 300 mg L<sup>-1</sup>. From pcz results, pH values between 4 and 10 have evidenced electrically neutral behavior on adsorbent surface. Adsorption kinetic data were interpreted according to film diffusion, superficial adsorption and pores diffusion kinetic models. Six isotherm models such as Langmuir, Freundlich and Temkin were used to describe the equilibrium data, being the Langmuir isotherm fitted better to the data with a maximum adsorption capacity (q<sub>max</sub>) of 315 mg L<sup>-1</sup>. Performing a comparison with other adsorbents, such as orange peel, macrophyte *Egeria Densa*, eggshell and activated charcoal reported in literature for reactive dye removal, the Dowex™ Optipore™ SD-2 adsorbent exhibits greater adsorption capacity than the other ones, being more effective for reactive dye removal, but with a slow kinetic response.

**Key words:** Reactive Blue 5G dye; Dowex™ Optipore™ SD-2 adsorbent; adsorption; kinetic and equilibrium tests.

# CAPÍTULO 1

---

## 1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento populacional o número de indústrias vem crescendo e trazendo novidades cada vez mais tecnológicas para atender a demanda dos consumidores. Ao passo que esses produtos trazem conforto e praticidade à sociedade, trazem também danos ao meio ambiente, que na maioria das vezes são irreversíveis.

A importância da preservação do meio ambiente vem sendo amplamente difundida em todo o mundo, impulsionando a sociedade a exigência de legislação ambiental, principalmente no que diz respeito ao estabelecimento de padrões de poluição mais rigorosos quanto ao despejo de poluentes. Neste sentido, o estabelecimento de concentrações máximas dos elementos considerados tóxicos pelos órgãos ambientais, associado a multas severas para infratores, impulsionaram os setores produtivos a investir em tecnologias visando o tratamento e padronização dos seus efluentes e resíduos (LIMA *et al.*, 2010).

Dentre as várias formas de contaminação do meio ambiente, provenientes das atividades industriais, agrícolas ou até mesmo domésticas, a contaminação da água com corantes é um assunto que tem gerado grande preocupação por parte dos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle de poluição.

Os corantes são introduzidos no meio ambiente através dos efluentes industriais. Dentre as indústrias que utilizam esse tipo de produto, o setor têxtil se destaca em termos de poluição, uma vez que, ao longo do processo de beneficiamento do tecido cerca de 20% do total dos corantes utilizados não são fixados à fibra do tecido, assim, são descartados juntamente com os efluentes têxteis, muitas vezes sem o devido tratamento (BARAKAT, 2011).

O efluente têxtil tem uma coloração forte devido a presença de corantes, o que afeta a penetração de luz solar na água, prejudicando a fotossíntese de plantas aquáticas, e, conseqüentemente, inibindo o seu crescimento. Além disto, os corantes também são altamente tóxicos aos seres humanos, que em contato direto com esse produto podem desenvolver dermatites, câncer, entre outras doenças (ZHRIM *et al.*, 2011).

---

Para tentar minimizar o impacto causado por corantes ao meio ambiente, diversas técnicas de tratamento de efluentes têxteis vêm sendo estudadas, dentre elas, podem-se citar a eletrocoagulação, a floculação e a adsorção. A adsorção é um método promissor, pois, é uma técnica de baixo custo, dependendo do adsorvente utilizado, projeto simples e de fácil operação.

Para que o processo de adsorção seja eficiente é necessário fazer a escolha certa do material adsorvente. O adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2 é utilizado na indústria alimentícia para remover cor, sabor e odor de adoçantes. Este adsorvente apresenta alta capacidade mecânica, térmica e química (The Dow Chemical Company, 2011), qualidades estas que contribuem para o processo de adsorção. Não há estudos na literatura sobre a utilização do adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2 para a remoção de corantes.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo principal estudar a remoção do corante Azul Reativo 5G utilizando o adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2. Este estudo foi realizado com base em testes cinéticos e de equilíbrio em sistema fechado e batelada.

Neste trabalho, foram realizados experimentos para determinação do ponto de carga zero do adsorvente ( $pH_{pcz}$ ). Além disto, foi avaliado o efeito do pH da solução, temperatura de operação e velocidade de agitação no processo de adsorção. Foram ajustados modelos matemáticos para descrever a cinética e o equilíbrio do processo de adsorção. E por fim, foi realizado o estudo termodinâmico da adsorção do corante Azul Reativo 5G no adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2.

A apresentação deste trabalho está dividida em cinco capítulos. Neste capítulo é apresentada, de forma resumida, a importância do estudo do processo de adsorção no tratamento de efluentes provenientes de indústrias têxteis. No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica na qual são abordados temas como a contaminação e poluição das águas, a toxicidade dos corantes reativos, métodos para a remoção dos corantes em solução, descrição da cinética e do equilíbrio no processo de adsorção e estudo termodinâmico do processo de adsorção. No capítulo 3 são apresentados os reagentes utilizados neste trabalho, as condições operacionais e a metodologia aplicada para a realização dos testes preliminares, teste cinético, teste de equilíbrio e para estudo do  $pH_{pcz}$ . Além disto,

no capítulo 3 são apresentados os modelos matemáticos utilizados para descrever os mecanismos de transferência de massa no processo de adsorção. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos a partir dos testes experimentais juntamente com a discussão. E finalmente, no capítulo 5 são apresentadas, as principais conclusões tiradas a partir deste trabalho.

## CAPÍTULO 2

---

### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Recursos hídricos

A água é o recurso natural mais importante para a vida de todas as espécies. Os corpos hídricos são responsáveis por nutrir as florestas, manter a produção agrícola e manter a biodiversidade nos sistemas terrestres e aquáticos. Portanto, os recursos hídricos superficiais e os subterrâneos são fundamentais para o homem, plantas e animais (BARBOSA, BARRETO, 2008).

Embora a água seja um recurso renovável, cada vez mais esse bem precioso vem sendo comprometido devido ao crescimento industrial, crescimento populacional e mudanças climáticas (OLIVEIRA, 2012). Além disso, as ações humanas, tais como descarte de lixo e efluentes industriais em corpos hídricos, prejudicam a qualidade da água e causam danos a própria humanidade.

A poluição dos recursos hídricos pelo lançamento de resíduos industriais começou a ser investigada entre as décadas de 60 e 70, quando percebeu-se que muitos poluentes não se tornavam substâncias inertes por processos naturais físicos, químicos ou biológicos durante um longo período de tempo (BAIRD, 2002). Desde então, legislações ambientais vêm sendo elaboradas para impor limites no despejo de substâncias tóxicas em corpos d'água, o descumprimento da legislação pode acarretar em multas à indústria infratora.

A poluição das águas é proveniente de várias fontes, sendo as principais substâncias poluidoras classificadas em agentes patogênicos (bactérias, vírus e protozoários), poluentes inorgânicos (ácidos, sais e metais tóxicos), ânions e cátions (nitratos, fosfatos, sulfatos,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{F}^-$ ) e substâncias radioativas solúveis em água. Além disso, os compostos orgânicos, como óleo e pesticidas também são considerados ameaças potenciais à qualidade da água (OLIVEIRA, 2012). No entanto, há uma grande preocupação com relação aos corantes reativos provenientes de indústrias têxteis, devido a sua alta solubilidade em água e por ser tóxico aos seres humanos. Com isso, um dos desafios do mundo moderno é estudar métodos de baixo custo e eficiente para o tratamento de efluentes contendo esses tipos de poluentes.

## 2.2 Indústria têxtil

Há muito tempo a humanidade faz uso de corantes, os homens das cavernas já utilizavam pigmentos para fazer inscrições rupestres. O primeiro corante a ser conhecido pela humanidade foi o Negro-de-Fumo, que é um pigmento obtido da combustão incompleta de compostos orgânicos, composto de 99,5% de carbono amorfo com diferentes níveis de tamanhos de partículas com estruturas variáveis. Outros exemplos de corantes naturais utilizados há muito tempo são: o índigo, um pigmento azul extraído de planta homônima (*Isatistinctoria*); a alizarina, um corante extraído da raiz de uma planta européia conhecida como madder; a henna, utilizada atualmente até mesmo na indústria de cosméticos (ABIQUIM, 2012).

O Brasil sempre teve uma ligação com a produção de corantes, a começar pelo nome do país, uma vez que este é proveniente da madeira “Pau-Brasil”, fonte natural de corante avermelhado, o qual era utilizado pelos índios para pintar partes do corpo. Durante muito tempo, os corantes utilizados no país eram provenientes somente de fontes naturais, até que, após a Primeira Guerra Mundial, o Brasil começou a produzir industrialmente corantes sintéticos (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Hoje, a moda brasileira consagra-se como um grande negócio reconhecido internacionalmente. No Brasil, o setor têxtil é considerado pelo Ministério da Cultura como uma expressão da diversidade cultural do país e detentor de grande potencial econômico, como mostra os dados apresentados pela Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), expostos na Tabela 2.1, sobre a indústria da moda no Brasil durante o ano de 2010.

**Tabela 2.1** Economia do setor têxtil no Brasil.

Faturamento	US\$ 52 bilhões
Número de empresas	30 mil
Exportações (sem fibra de algodão)	US\$ 1,44 bilhão
Importações (sem fibra de algodão)	US\$ 3,4 bilhões
Investimentos nos últimos 10 anos	US\$ 13 bilhões
Saldo da balança comercial (sem fibra de algodão)	US\$ 2,2 bilhões negativos
Produção média de confecção	9 bilhões de peças por ano
Trabalhadores	1,7 milhão de empregados

Fonte: ABIT, 2010.

No processo de produção das indústrias têxteis utiliza-se grande volume de água. Devido a isso, apesar dos benefícios econômicos, as indústrias têxteis têm grande contribuição para a poluição dos corpos aquáticos. A quantidade de água necessária para a produção de cada kg de tecido varia entre 80 a 150 litros, sendo que 80% deste volume são descartados como efluente de composição bastante variada (IMMICH, 2006).

O efluente têxtil não tem como passar despercebido, uma vez que, devido à utilização de corantes na etapa de tingimento, apresenta uma forte coloração. Neste tipo de efluente a concentração de corante pode chegar até 300 mg L<sup>-1</sup> (COUTO, 2009), e uma solução de corante com concentração de 1 mg L<sup>-1</sup> já é visível ao ser humano. Dessa forma, a presença de corantes em corpos hídricos afeta a transparência da água, resultando na redução da penetração de luz na água (ALKAN *et al.*, 2008), diminuindo assim a eficiência da fotossíntese em plantas aquáticas e, portanto, tem um efeito adverso no seu crescimento (ALDEGS *et al.*, 2008).

Devido ao emprego de inúmeros corantes com diferentes características químicas, os valores de pH dos efluentes gerados na indústria têxtil podem variar significativamente. Tais valores, dependendo do processo, podem variar entre 4 e 12. Além disso, esse tipo de efluente apresenta temperatura elevada de aproximadamente 39°C (BORGES *et al.*, 2011).

A Tabela 2.2 apresenta as etapas do processamento de tecidos e a caracterização do efluente gerado em cada etapa do processo.

**Tabela 2.2** Efluente gerado em cada etapa do beneficiamento do tecido.

Tingimento de fios	DBO alta, muitos sólidos, pH de neutro a alcalino
Engomagem	Temperatura, DBO e teor de sólidos totais elevados, pH neutro
Tecelagem	-
Desengomagem e lavagem	Temperatura, DBO e teor de sólidos totais elevados, pH neutro
Purga e lavagem	Temperatura elevada e altos teores de DBO, alcalinidade, teor de sólidos totais
Alvejamento e lavagem	DBO elevada, pH alcalino, muitos sólidos
Mercerização	DBO baixa, pH fortemente alcalino, poucos sólidos
Secagem	-

Continuação da Tabela 2.2 - Efluente gerado em cada etapa do beneficiamento do tecido.

Estamparia e lavagem	pH neutro a alcalino, muitos sólidos, alta DBO
Tinturaria e lavagem	Elevada DBO, pH alcalino
Acabamento	Elevada DBO, pH alcalino
Lavagens e limpezas	Elevada DBO, muitos sólidos, pH alcalino

Fonte: adaptado de Beltrame, 2000.

De todas as etapas citadas na Tabela 2.2 a mais prejudicial ao meio ambiente é a etapa de tingimento, onde há uma grande perda de corante (PALÁCIO, 2009).

### 2.2.1 Tingimento

O tingimento é uma das etapas mais importante do beneficiamento do tecido, uma vez que lhe confere cor tornando-o mais atraente aos consumidores. Para que o tingimento apresente resultados satisfatórios é necessário que se faça a escolha certa do método de tingimento, para tanto, deve-se levar em consideração diversos fatores, tais como: a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas entre outros. Para garantir a qualidade do tingimento, as substâncias que colorem a fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração e resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento, além de serem economicamente viáveis (GUARATINI & ZANONI, 2000).

A fixação do corante no tecido é feito a partir de uma solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações (GUARATINI & ZANONI, 2000):

- Ligação iônica: encontrada na tintura da lã, seda e poliamida;
- Interações de van der Waals: encontrada na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose;
- Interação de hidrogênio: encontrada na tintura de lã, seda e fibras sintética como acetato de celulose;
- Interações covalentes: encontrada na tintura de fibra de algodão.

## 2.3 Corantes

O uso de corantes nas indústrias têxteis é de fundamental importância, uma vez que eles conferem a cor aos tecidos, dando assim, um aspecto diferente à peça e tornando-os mais atraentes aos consumidores.

O homem utiliza as cores há mais de 20 mil anos. O primeiro corante a ser conhecido pela humanidade foi o Negro-de-Fumo, conhecido também como *Carbon Black*. Por volta de 3.000 a.C., foram produzidos alguns corantes inorgânicos, como o Azul Egípcio. Com o tempo, muitos corantes naturais foram sendo descobertos. O vermelho das capas dos centuriões romanos era obtido de um molusco chamado *Murex*, um caramujo marinho. Outro corante também muito utilizado era o índigo natural, extraído da planta *Isatistinctoria* (ABIQUIM, 2012).

O primeiro corante orgânico sintetizado com técnica mais apurada foi o Púrpura de Tiro, obtido em 1856, por William H. Perkin, que passou a ser denominado pelos franceses de Mauve. Após essa descoberta, houve uma corrida dos químicos para conseguir sintetizar outros corantes. Para dar apoio à sua indústria, Perkin

Atualmente os corantes sintéticos são utilizados em diferentes tipos de processos, como exemplo em processos gráficos, fotográficos, como aditivos em derivados de petróleo, além do processo de tingimento em indústrias têxteis. Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 700.000 toneladas no mundo e 26.500 toneladas somente no Brasil (KUNZ *et al.*, 2002). Deste total, aproximadamente 20% são descartados juntamente com os efluentes têxteis sem o devido tratamento (BARAKAT, 2011).

### 2.3.1 Classificação dos corantes

A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor; e a estrutura responsável pela fixação à fibra (KUNZ *et al.*, 2002). Assim, os corantes são classificados de acordo com método que é fixado na fibra têxtil, a Tabela 2.3 apresenta essa classificação.

**Tabela 2.3** Classificação dos corantes.

Classificação do corante	Descrição
Reativos	Contém um grupo reativo capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxil e tióis das fibras e também com grupos amino das poliamidas. Apresenta alta solubilidade em água. Aplicado em algodão e linho.
Diretos	Tinge a fibra a partir de interações de van der Waals. Apresenta alta solubilidade em água. Aplicado em algodão e viscose.
Azóicos	Insolúveis em água, alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade. São sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento, a fibra é impregnada com um composto solúvel em água (agente de acoplamento) que apresenta alta afinidade por celulose. Aplicado em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida.
Ácidos	Aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Solúvel em água. Aplicado em lã, seda e poliamida.
À cuba	Baseado nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Apresenta alto custo. Aplicado em algodão.
De enxofre	Após a aplicação formam compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ( $-Sn^-$ ), os quais são altamente insolúveis em água. Aplicado em fibras celulósicas.
Dispersivos	Insolúveis em água, aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas por meio de suspensão.
Pré-metalizados	Úteis principalmente para tintura de fibras protéicas e poliamida. Apresenta desvantagem ecológica devido ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito
Branqueadores	São utilizados para clarear as fibras têxteis.

Fonte: adaptado de GUARATINI & ZANONI, 2000.

### 2.3.2 Corante Azul Reativo 5G

A molécula do corante reativo pode ser definida pelos seguintes sistemas estruturais (KIMURA *et al.*, 1999):

- Sistema cromóforo, que é parte responsável pelo fenômeno da cor;
- Grupo sulfonato, responsável pela solubilidade e caráter aniônico do corante;
- Grupo reativo, que pode formar uma ligação covalente com as fibras de celulose por reações de adição ou substituição nucleofílica. Os grupos reativos mais comuns são do tipo anel heterocíclico e vinilsulfona.

O corante Azul Reativo 5G pertence à linha de corantes reativos bifuncionais. Esta linha é composta de um sistema de cromóforos do tipo azo ligados a dois sistemas reativos: um grupamento vinilsulfona e outro grupamento monoclorotriazina (KOPRIVANAC *et. al.*, 2005).

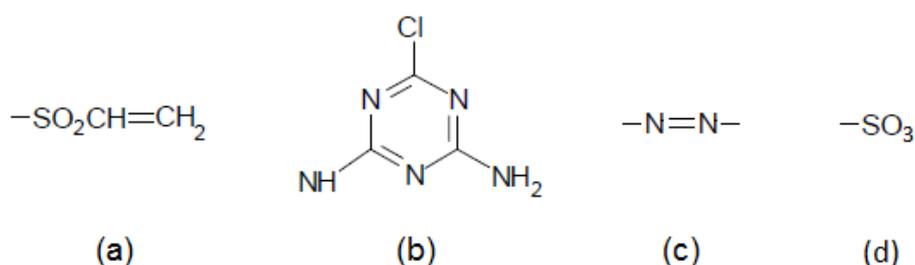
A Tabela 2.4 apresenta as características do corante Azul Reativo 5G e a Figura 2.1 mostra a estrutura molecular dos grupos (a) reativo vinilsulfona, (b) reativo monoclorotriazina, (c) cromóforo azo e (d) sulfonato.

As características e a estrutura molecular dos grupos reativos e cromóforo do corante Azul Reativo 5G são apresentadas na Tabela 2.4 e na Figura 2.1 respectivamente.

**Tabela 2.4** Características do corante Azul Reativo 5G.

Aspecto	Pó escuro
Coloração	Azul esverdeado
Característica	Excelente solidez à luz
Densidade (g L <sup>-1</sup> )	5,0
pH em solução	6,5 – 8,5
Tamanho longitudinal (Å) <sup>1</sup>	22,35
Diâmetro médio (Å) <sup>1</sup>	9,0

Fonte: TEXPAL, 2005.



**Figura 2.1** Estrutura molecular dos grupos (a) reativo vinilsulfona, (b) reativo monoclorotriazina, (c) cromóforo azo e (d) sulfonato (KOPRIVANAC *et al.*, 2005).

<sup>1</sup>Segundo o manual Gaussian 03, citado por LAMBRECHT *et al.*, 2007.

## 2.4 Tratamentos de efluentes têxteis

Os efluentes provenientes de indústrias têxteis devem passar por um processo de tratamento antes de serem descartados nos corpos d'água, pois, são altamente prejudiciais ao ambiente aquático e também aos seres humanos. Mesmo em pequenas quantidades, o contato com corantes pode causar irritações na pele, alergias, dermatites e câncer (ZHRIM *et al.*, 2011). Assim, muitas indústrias empregam tecnologias eficientes para o tratamento dos efluentes gerados no decorrer do processo. Entretanto, muitos compostos e/ou subprodutos industriais ainda não tem o tratamento adequado, sendo armazenados para disposição posterior, que em muitos casos consiste em descarte em aterros industriais e incineradores (MORAIS, 2005; PERALTA-ZAMORA & MORAIS, 2005). Normalmente, os efluentes industriais são tratados a partir de métodos biológicos, químicos ou físicos:

- O tratamento biológico utiliza diferentes microrganismos para catalisar a degradação de corantes, como por exemplo, bactérias aeróbicas e anaeróbicas e fungos (TÜRDAY *et al.*, 2011). Com a utilização desse método é possível remover de 10 a 30% da cor do efluente (O'NEIL *et al.* 1999). Uma vantagem do tratamento biológico com relação a alguns métodos de tratamentos físicos e químicos é que mais de 70% do material orgânico, medido por testes de DQO, pode ser convertido em biosólido, em contrapartida, a principal desvantagem é que esse método exige uma grande área para que possa ser realizado com sucesso (CRINI, 2006) .

- Os principais processos químicos são a coagulação, precipitação química, oxidação química e incineração. Essas técnicas não são economicamente e ambientalmente viáveis, uma vez que apresentam custo elevado, e acúmulo de lodos concentrados, criando assim um problema de tratamento de resíduos, além da possibilidade de um problema de poluição secundária devido ao excessivo uso de produtos químicos (IMMICH, 2006).

- Os métodos físicos consistem basicamente na remoção de substâncias que podem ser fisicamente separadas dos líquidos. Os principais tratamentos físicos são a decantação, sedimentação, filtração, centrifugação, flotação, extração por solventes, adsorção, hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise. A vantagem da utilização dos processos físicos é que apresentam alta

remoção dos contaminantes do efluente, entretanto, apresentam a desvantagem de não degradar os compostos contaminantes, há apenas a transferência de fase.

## 2.5 Adsorção

A adsorção é um fenômeno que ocorre nas interfaces do fluido-sólido e que consiste na retenção de moléculas do fluido na superfície sólida. O elemento que fica retido na parte sólida é denominado de adsorvato, e a superfície sólida que retém o adsorvato é denominada de adsorvente. Se o fluido for multicomponente, alguns dos componentes podem ser adsorvidos mais intensamente do que outros.

Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), uma partícula de adsorvente pode apresentar diferentes tipos de poros. A classificação e a representação desses poros são apresentados na Tabela 2.5 e na Figura 2.2, respectivamente.

**Tabela 2.5** Classificação dos poros de acordo com sua posição.

Tipo de poro	Descrição
Abertos	Possuem comunicação com o meio externo
Fechados	São isolados dentro do adsorvente
Transportes	Permitem o fluxo de um fluido, ou seja, é uma cavidade que liga os dois extremos do adsorvente
Gaiolas	Ramificam-se do poro de transporte não efetuando a comunicação com o meio externo

Fonte: adaptado de Kaneko, 1994.

Um detalhe importante sobre o poro fechado é o fato dele não estar associado com a adsorção e a permeabilidade das moléculas, porém existe a influência desse poro nas propriedades mecânicas dos materiais sólidos (KANEKO, 1994).



**Figura 2.2** Diferentes tipos de poros segundo a IUPAC. (A) poro aberto; (F) poro fechado; (T) poro de transporte; (G) poro tipo gaiola.

Além da classificação dos poros conforme a sua posição no adsorvente, os poros também podem ser classificados de acordo com o seu diâmetro, sendo que uma partícula de adsorvente pode ter uma distribuição de poros homogêneo ou tamanhos de poros variados. A Tabela 2.6 apresenta a classificação dos poros de acordo com o seu diâmetro.

**Tabela 2.6** Classificação dos poros de acordo com seu diâmetro.

<b>Classificação</b>	<b>Diâmetro (Å)</b>
Microporo	$\Phi < 20$
Mesoporo	$20 < \Phi < 500$
Macroporo	$\Phi > 500$

Fonte: TEIXEIRA, *et. al.*, 2001.

A adsorção é um dos processos físicos mais efetivos para a remoção de corantes de efluentes têxteis, dependendo apenas de fatores físico-químicos, tais como área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente e corante, pH, temperatura e tempo de contato.

### 2.5.1 Adsorção física ou adsorção de van der Waals

Na adsorção física (fisissorção) prevalecem as forças de van der Waals, dessa forma os valores de entalpia são baixos e insuficientes para proporcionar uma quebra nas ligações químicas do adsorvato, o que acarreta na manutenção da identidade das espécies fisissorvidas. Nesse tipo de adsorção o processo é reversível tanto para gases como para líquidos.

Existem alguns parâmetros que podem melhorar os resultados obtidos a partir da adsorção física, tais como aumentar a quantidade do adsorvente ou sua área superficial, selecionar o adsorvente mais adequado para o sistema a ser tratado, remover os contaminantes particulados de fácil filtração antes de se fazer a adsorção, reduzir a temperatura de adsorção, diminuir a viscosidade de modo a aumentar a velocidade de difusão, aumentar o tempo de contato, regenerar ou trocar o adsorvente com frequência.

### 2.5.2 Adsorção química

A adsorção química (quimissorção) é caracterizada pela formação de ligações químicas entre as valências livres do sólido e do adsorvato, esse

processo ocorre por rearranjo de forças e é restrito à primeira camada superficial do adsorvente. Este comportamento é característico de adsorção localizada, com as moléculas adsorvidas fixas na superfície do material adsorvente e, usualmente, se constitui num processo irreversível com calor de adsorção bem maior que o alcançado na fisissorção. A natureza das espécies envolvidas é que permitirá ou não a ocorrência da ligação química. Portanto, a adsorção química se torna específica, não ocorrendo igualmente para todas as espécies em solução. Além disso, ambos os fenômenos, adsorções física e química, podem ocorrer ao mesmo tempo (TREYBAL, 1980).

Para entender melhor as principais diferenças entre a fisissorção e a quimissorção, a Tabela 2.7 faz uma comparação entre esses dois tipos de adsorção.

**Tabela 2.7** Principais diferenças entre a fisissorção e a quimissorção.

<b>Fisissorção</b>	<b>Quimissorção</b>
Causada por forças de Van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Pode haver transferência de elétrons
Energia de adsorção de 2 a 6 kcal/mol	Calor de adsorção de 10 a 200 kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e temperatura acima da adsorção
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Somente há formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas (precisa de ionização para liberação de calor)
Lenta ou rápida	Lenta
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: FOUST *et al.*, 1982.

### 2.5.3 Características desejáveis do adsorvente

Para um bom desempenho do processo de adsorção é necessário que se faça a escolha correta do adsorvente, uma vez que a capacidade de adsorção está diretamente ligada com as propriedades do material adsorvente e da

afinidade desse com o elemento que será removido. Pensando nisso, Suzuki (1990) fez uma seleção das principais características que um adsorvente deve apresentar para que seja possível obter resultados satisfatórios no processo de adsorção, tais características estão listadas abaixo:

- Grande área superficial externa e interna para aumentar a capacidade de adsorção;
- Alta seletividade para realizar uma separação adequada;
- Cinética favorável entre o adsorvente e o adsorvato;
- Estabilidade térmica e química e baixa ou nenhuma solubilidade;
- Dureza e força mecânica para evitar o estrangulamento dos poros e a erosão das partículas;
- Nenhuma tendência de realizar reações químicas indesejáveis;
- Baixo custo.

#### **2.5.4 Adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2**

O adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2, produzido por Dow® Chemical Company, apresenta alta superfície específica e alta porosidade, mostrando excelente estabilidade mecânica, térmica e química. Segundo o fabricante, esse adsorvente pode ser utilizado como substituto direto do carvão ativado em muitas aplicações, pois, apresenta distribuição dos tamanhos dos poros e propriedades de adsorção semelhantes à do carvão ativado. Além disso, o adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2 é levemente funcionalizado com grupos de base fraca para fornecer um caráter hidrofílico e promover melhor molhabilidade e compatibilidade com ácidos e bases regenerantes. Originalmente, esse adsorvente foi desenvolvido para a remoção de cor, sabor e odor de adoçante. Na Tabela 2.8 estão expostas as especificações do fabricante para o adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2.

**Tabela 2.8** Especificações do adsorvente.  
**Adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2**

Matriz	Copolímero de estireno divinilbenzeno
Grupo funcional	Amina terciária $\begin{array}{c} R_1 \\   \\ R_2 - N - R_3 \end{array}$
Área superficial	800 m <sup>2</sup> /g
Diâmetro médio dos poros	50 Å
Conteúdo de água	50-60%
Tamanho da partícula	105 – 1190 µm
Inchaço máximo	5%
Esfericidade mínima	90%
Densidade	1,04 gmL <sup>-1</sup>
<b>Faixa de Operação do Adsorvente<sup>2</sup></b>	
Temperatura de operação	50 – 85°C
pH de operação	3 – 8,5
Regenerantes	NaOH, HCl ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

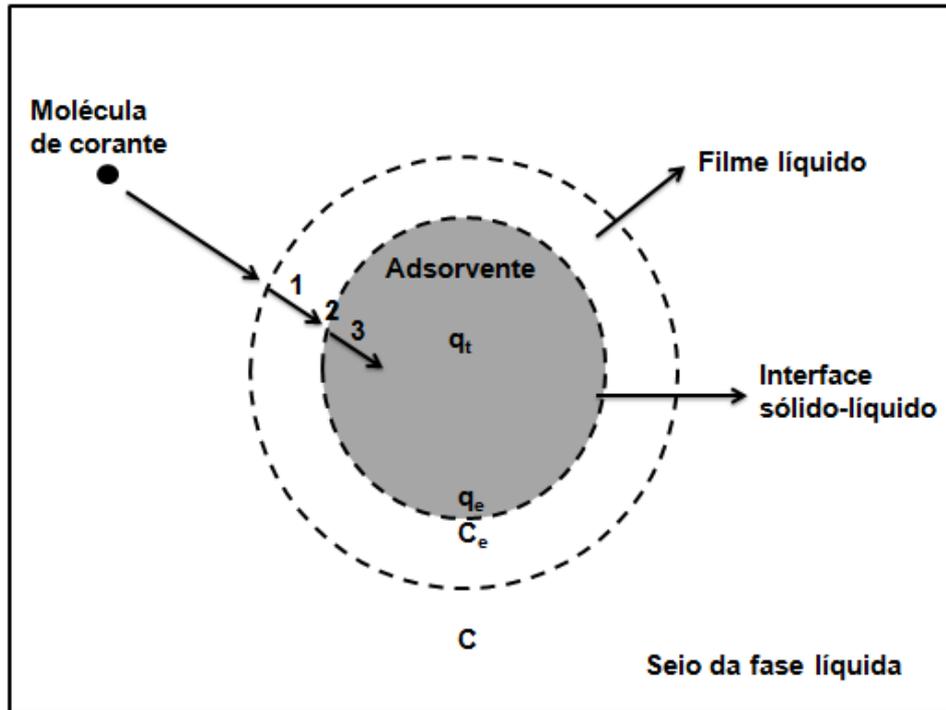
Fonte: THE DOW® CHEMICAL COMPANY, 2011.

### 2.5.5 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção é de fundamental importância para a compreensão dos mecanismos envolvidos no processo. 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). Fogler (1999), os mecanismos de transferência de massa presentes no processo de adsorção são os seguintes: 1) Difusão do soluto através de um filme estagnado ou camada líquida ao redor da partícula adsorvente; 2) Adsorção do soluto na superfície do adsorvente; 3) Difusão do soluto nos poros do adsorvente. Estes mecanismos estão esquematizados na Figura 2.3, sendo  $q_t$  a concentração do adsorvato na fase sólida (mg g<sup>-1</sup>);  $q_e$  a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida (mg g<sup>-1</sup>);  $C$  a concentração

<sup>2</sup> A faixa de operação vai depender da aplicação.

do adsorvato no seio da fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_e$  a concentração de equilíbrio do adsorvato no seio da fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ).



**Figura 2.3** Representação dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção.

### 2.5.5.1 Modelos cinéticos fenomenológicos

As equações da taxa cinética são expressões matemáticas que descrevem a taxa de variação da concentração em relação ao tempo de uma dada espécie na fase sólida. Fisicamente, estas equações representam a etapa controladora do processo de transferência de massa (BORBA, 2009). Na adsorção, a resistência no filme externo e a resistência na partícula adsorvente prevalecem (JENA, 2004).

Para transferência de massa no filme externo da partícula, considera-se difusão unidimensional através de uma camada plana. Assim, a cinética de difusão no filme é representada pela Equação 2.1.

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{k_f a}{\rho_s(1 - \varepsilon_p)} (C - C_e) \quad (2.1)$$

sendo  $q_t$  a concentração de adsorvato na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C$  a concentração de adsorvato no seio da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_e$  a concentração de adsorvato na interface solução-fase sólida ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $k_f$  o coeficiente de transferência de massa

no filme ( $s^{-1}$ );  $a$  a área específica de transferência de massa da partícula;  $\varepsilon_p$  a porosidade da partícula e  $\rho_s$  a densidade da partícula ( $g L^{-1}$ ).

A adsorção na superfície do adsorvente pode ser representada pelo modelo cinético de adsorção-dessorção de Langmuir, como pode ser observado na Equação 2.2, onde o primeiro termo do lado direito da equação representa a taxa de adsorção, que é proporcional ao produto das concentrações dos sítios vazios no adsorvente e a concentração do soluto na fase fluida, e o segundo termo representa a taxa de dessorção, que é de primeira ordem em relação à concentração do soluto adsorvido.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ads}C(q_{max} - q_t) - k_{des}q_t \quad (2.2)$$

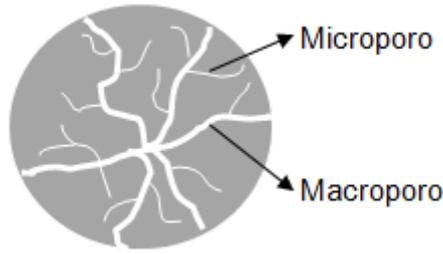
sendo  $k_{ads}$  a constante cinética de adsorção ( $L mg^{-1} min^{-1}$ ),  $k_{des}$  a constante cinética de dessorção ( $min^{-1}$ ) e  $q_{max}$  a capacidade máxima do adsorvente ( $mg g^{-1}$ ) obtida a partir da isoterma de Langmuir.

Sabendo que o parâmetro  $b$  da isoterma de Langmuir é a razão entre a constante cinética de adsorção e constante cinética de dessorção, a Equação 2.2, pode ser reescrita conforme a Equação 2.3.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ads}C(q_{max} - q_t) - \frac{k_{ads}}{b}q_t \quad (2.3)$$

O transporte de massa no interior das partículas de adsorvente é assumido como sendo difusão nos poros ou processo de difusão em um sólido homogêneo (JENA, 2004).

O interior do adsorvente pode conter macroporos e microporos, como mostra a Figura 2.4. Para uma partícula igual à representada na Figura 2.4 vai existir a resistência à transferência de massa nos macroporos e nos microporos. Assim, a taxa de adsorção pode ser controlada pela difusão nos macroporos ou pela difusão nos microporos ou ainda pela combinação das duas (BORBA, 2009).



**Figura 2.4** Estrutura de um adsorvente com macroporos e microporos.

A partir de um balanço de massa na fase sólida é possível obter as equações que descrevem a transferência de massa nos macroporos e nos microporos do adsorvente (RUTHVEN, 1984), representadas pelas Equações (2.4) e (2.5), respectivamente.

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_s(1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_t}{\partial t} = \varepsilon_p D_{macro} \left( \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = D_{micro} \left( \frac{\partial^2 q_t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial q_t}{\partial r} \right) \quad (2.5)$$

sendo  $C_p$  a concentração de adsorvatos nos macroporos do adsorvente ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $D_{macro}$  a difusividade efetiva nos macroporos ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ );  $D_{micro}$  a difusividade efetiva nos microporos ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ).

Com o intuito de simplificar, pode-se considerar a difusão intrapartícula como sendo em um sólido homogêneo, representada pela segunda lei de Fick.

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = D_{ef} \left( \frac{\partial^2 q_t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial q_t}{\partial r} \right) \quad (2.6)$$

sendo  $D_{ef}$  o coeficiente de difusão efetivo ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ).

Para uma partícula que possui tanto macroporos como microporos,  $D_{ef}$  levará em consideração a difusividade em ambos os poros.

Para simplificar a solução destas equações, Glueckauf e Coates (1947) aproximaram a segunda lei de Fick para uma expressão cinética mais simples, chamada de força motriz linear, representada na Equação 2.7. Alguns pesquisadores vêm adotando essa forma de resolução, Barros *et al.* (2004) utilizaram a forma simplificada da segunda lei de Fick para estudar a cinética de remoção do Cr (III) em leito fixo e reatores batelada utilizando a zeolita NaX.

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_s a (q_t - q_e) \quad (2.7)$$

sendo  $k_s$  o coeficiente de transferência de massa para força motriz linear ( $s^{-1}$ ).

O coeficiente de transferência de massa intrapartícula pode ser relacionado com a difusividade efetiva.

$$K_s a = 15 \frac{D_{ef}}{r_p^2} \quad (2.8)$$

sendo  $r_p$  é o raio da partícula ( $m^2$ ).

### 2.5.5.2 Modelos cinéticos empíricos

A seguir são apresentados os dois modelos cinéticos empíricos mais utilizados: pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) representado pela Equação 2.9 e pseudo-segunda ordem (HO *et al.*, 1996) representado pela Equação 2.10.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2.9)$$

sendo  $k_1$  a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem ( $s^{-1}$ );  $q_e$  e  $q_t$  a concentração de corante no adsorvente ( $mg\ g^{-1}$ ) no equilíbrio e em cada instante de tempo, respectivamente.

O modelo cinético pseudo-segunda ordem é uma modificação do modelo cinético pseudo-primeira ordem, como mostra a Equação 2.10.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.10)$$

sendo  $k_2$  a constante da taxa de adsorção para o modelo cinético pseudo-segunda ordem ( $g\ mg^{-1}\ s^{-1}$ ).

### 2.5.6 Isotermas de adsorção

A utilização de uma isoterma de adsorção é muito importante para a resolução dos modelos cinéticos, uma vez que os mesmos precisam de uma relação entre uma fase e outra (fase líquida e fase sólida), tal relação é dada pela condição de equilíbrio obtida a partir da isoterma. Além disso, a partir da isoterma é possível determinar os parâmetros envolvidos na adsorção, para tanto, faz-se

necessário encontrar a isoterma que melhor descreve os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente.

Para obter bons resultados na remoção de corantes é importante que seja feita uma análise detalhada dos fatores que podem influenciar nos dados de equilíbrio, tais como: pH da solução, temperatura de operação e velocidade de agitação, além das propriedades físicas e químicas do adsorvente e do adsorvato.

A isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre as partículas que permanecem em solução e as que se encontram nos poros do adsorvente. As isotermas de adsorção podem ser irreversíveis, favoráveis, linear ou desfavoráveis, como pode ser observado na Figura 2.5.

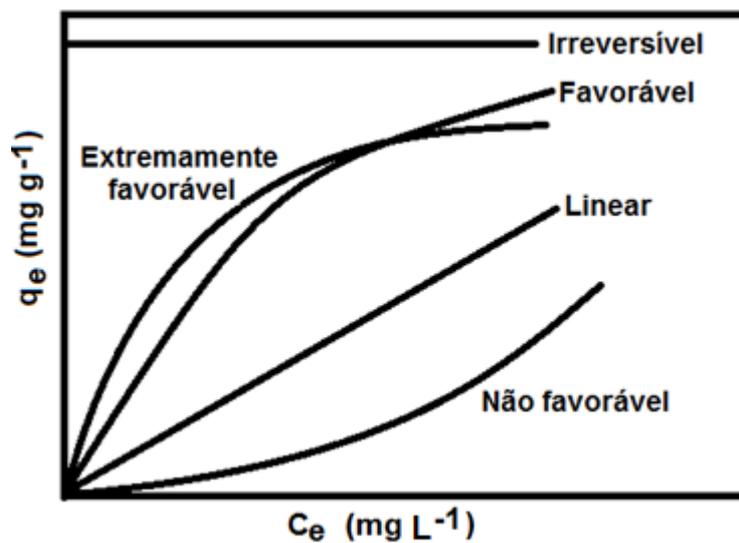


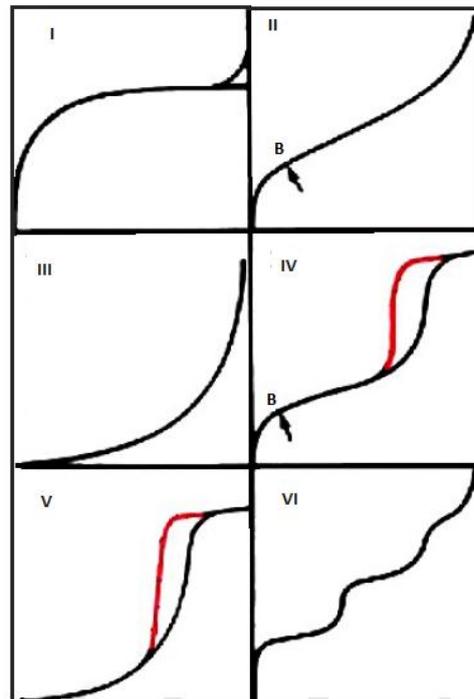
Figura 2.5 Tipos de isotermas (McCABE *et al.*, 2001).

Quando a isoterma é de forma linear, indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração da solução, não sendo possível identificar a capacidade máxima de adsorção. As isotermas de formas côncavas indicam que o processo de adsorção é favorável, pois em pequenas concentrações de solução valores altos de remoção do adsorvato são obtidos. Já para as isotermas convexas o processo é não favorável, isotermas desse tipo são importantes para o estudo do processo inverso da adsorção, a dessorção, onde o produto adsorvido pode ser recuperado.

As isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis, pois indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto; se a purificação requerida pode ser obtida; dá uma estimativa da quantidade máxima de soluto

que o adsorvente adsorverá e fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (PORPINO, 2009).

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas, porém, todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde (TEIXEIRA *et al.*, 2001). A Figura 2.6 mostra os seis tipos de isotermas.



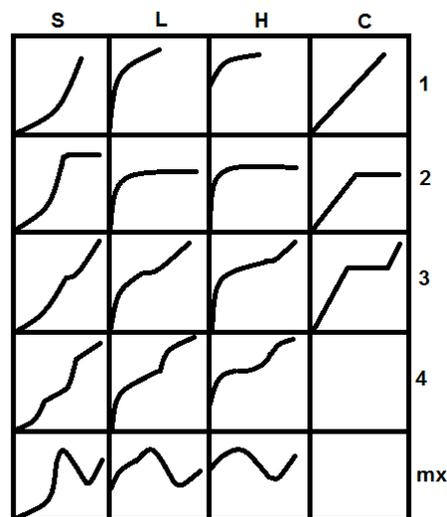
**Figura 2.6** Isotermas de adsorção segundo a classificação de Brunauer (PORPINO, 2009).

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade (TEIXEIRA *et al.*, 2001). Isotermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos (PORPINO, 2009). O ponto de inflexão ou “joelho” da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material (RODELLA, 2001). A isoterma do tipo III caracteriza sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida a partir da adsorção por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que

representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Nas isotermas dos tipos IV e V, são observados dois ramos distintos, os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção. A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. A ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poros podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Uma outra classificação mais detalhada das isotermas de adsorção é a de Giles *et al.*, (1970). As isotermas são divididas em quatro classes (S, L, H, e C) e quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4), conforme apresentado na Figura 2.7.



**Figura 2.7** Classificação das isotermas de Giles *et al.*, (1970).

As isotermas do tipo S (sigmoidal) apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente – adsorvato são mais fracas que as interações adsorvato – adsorvato e solvente – adsorvente.

As isotermas do tipo L (de Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos.

As isotermas do tipo H (*high affinity*) aparecem quando o adsorvato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado.

Subgrupo 1 – Isotermas onde a quantidade adsorvida é proporcional à concentração da solução no início da curva. No caso da isoterma C1, não é possível identificar a capacidade máxima de adsorção.

Subgrupo 2 – Indica a saturação da superfície em que o adsorvato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas.

Subgrupo 3 – Caracterizada por uma subida após um ponto de inflexão.

Subgrupo 4 – Indica a formação de camadas múltiplas de adsorvato adsorvido.

Subgrupo mx– A isoterma apresenta um máximo a altas concentrações. É um caso raro e indica que em altas concentrações do adsorvato as interações adsorvato-adsorvato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorvate-adsorvente.

As isotermas podem ser de origem teórica ou empírica, e são representadas por equações que relacionam diretamente a quantidade adsorvida em função da pressão e/ou concentração do adsorvato. As isotermas mais utilizadas no estudo da adsorção são: Langmuir, Freundlich, Temkin, Toth, Sips e Redlich-Peterson.

### 2.5.6.1 Isoterma de Langmuir

A Isoterma de Langmuir é o modelo teórico mais simples, as principais considerações feitas por este modelo são as seguintes:

- A adsorção ocorre em monocamada;
- Os sítios de ligação são distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente;
- Não existe interação entre as moléculas de adsorvente;
- Todas as espécies interagem com um único tipo de sítio;
- As moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, nem saltam de um sítio para o outro.

Para a dedução da isoterma de Langmuir, de acordo com Ruthven (1984), considera-se que uma fração da superfície ocupada por um soluto adsorvido  $i$  é denominada como  $\theta_i$ , a fração da superfície que não é ocupada será  $1 - \theta_i$ . A concentração de  $i$  na fase líquida é  $C_e$  e a taxa de adsorção  $r_{ads}$  é dada por:

$$r_{ads} = k_{ads} C_e (1 - \theta i) \quad (2.11)$$

sendo  $k_{ads}$  a constante cinética de adsorção.

A taxa de dessorção depende só da fração da superfície ocupada ( $\theta i$  número de moléculas de soluto que são adsorvidas) e pode ser expressa da seguinte forma:

$$r_{des} = k_{des} \theta i \quad (2.12)$$

sendo  $k_{des}$  a constante cinética de dessorção.

No equilíbrio, a taxa de adsorção e dessorção são iguais:

$$k_{ads} C_e (1 - \theta i) = k_{des} \theta i \quad (2.13)$$

Dessa forma, isolando  $\theta i$  na Equação 2.13, tem-se que a fração da superfície do adsorvente ocupada pelas espécies  $i$  é dada pela seguinte equação:

$$\theta i = \frac{k_{ads} C_e}{(k_{des} + k_{ads} C_e)} \quad (2.14)$$

A Equação 2.14 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\theta i = \frac{\left( k_{ads}/k_{des} \right) C_e}{\left[ 1 + \left( k_{ads}/k_{des} \right) C_e \right]} \quad (2.15)$$

A razão entre a constante de adsorção e a constante de dessorção é denominada constante de adsorção de Langmuir ( $b$ ). Assim, a Equação de 2.15 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\theta i = \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.16)$$

A fração de superfície ocupada ( $\theta i$ ) é igual à razão entre a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa com a quantidade máxima que poderia ser adsorvida:

$$\theta i = \frac{q_e}{q_{max}} \quad (2.17)$$

Assim, substituindo  $\theta_i$  da Equação 2.17 na Equação 2.16 tem-se a isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918).

$$q_e = q_{max} \left( \frac{bC_e}{1 + bC_e} \right) \quad (2.18)$$

O parâmetro  $q_{max}$  representa o número de sítios disponíveis por grama de adsorvente.

Outra característica importante da isoterma de Langmuir é o parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ), definido pela Equação 2.19. Dependendo do valor de  $R_L$  é possível tirar conclusões sobre o processo de adsorção, uma vez que para  $R_L > 1$ , o processo é não favorável, para  $R_L = 1$  é linear, para  $0 < R_L < 1$  é favorável e para  $R_L = 0$  é irreversível (ORTIZ, 200).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2.19)$$

sendo  $C_0$  a concentração inicial de soluto em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

### 2.5.6.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico baseado na adsorção em multicamadas sobre superfícies heterogêneas e corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção (SUZUKI, 1990). Este modelo é representado pela Equação 2.20 (FREUNDLICH, 1909).

$$q_e = k_F (C_e)^{n_F} \quad (2.20)$$

sendo  $k_F$  e  $n_F$  constantes de Freundlich que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. Muitas vezes  $n_F < 1$  é mais adequada, particularmente para adsorção de líquidos.

A principal restrição da isoterma de Freundlich é não prever a saturação dos sítios, devendo assim ser utilizada somente na faixa de concentração em que foram ajustados seus parâmetros.

### 2.5.6.3 Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin é um modelo empírico baseado na adsorção em monocamadas sobre superfícies heterogêneas (CEROFOLINI, 1982). Este modelo assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do seu recobrimento, devido a interações adsorvato-adsorvato e, a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação. A isoterma de Temkin é representada pela Equação 2.21 (TEMKIN&PYZHEV, 1939).

$$q_e = B \ln(k_T C_e) \quad (2.21)$$

sendo  $B$  a constante de Temkin que relaciona o calor de adsorção com o número total de sítios ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $k_T$  a constante de adsorção de Temkin ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

### 2.5.6.4 Isoterma de Toth

A isoterma de Toth é um modelo empírico derivado de um estudo de equilíbrio gás-sólido e baseado na adsorção sobre superfícies heterogêneas. Este modelo possui três parâmetros empíricos, e, assim como a isoterma de Langmuir, pode ser utilizado em equilíbrio líquido-sólido. A isoterma de Toth é representada pela Equação 2.22 (TOTH, 1971).

$$q_e = q_{max} \left[ \frac{b_T C_e}{(1 + (b_T C_e)^{n_T})^{1/n_T}} \right] \quad (2.22)$$

sendo  $b_T$  a constante de adsorção de Toth que possui a mesma função da constante de Langmuir, e  $n_T$  a constante adimensional de Toth, a qual  $0 < n_T \leq 1$ . Quando a constante adimensional tem valor unitário ( $n_T = 1$ ), a isoterma de Toth torna-se idêntica à isoterma de Langmuir, logo, pode-se dizer que o adsorvente apresenta superfície homogênea.

### 2.5.6.5 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips é uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich. Este modelo apresenta três parâmetros semi-empíricos, e da mesma forma que a isoterma de Toth, o expoente desta isoterma ( $m_s$ ) está relacionado com a heterogeneidade do sistema, quando o valor de  $m_s$  tende a zero o modelo indica que o sistema é heterogêneo e quando esse valor tende a um o modelo

indica que o sistema é homogêneo, nesse caso, a isoterma de Sips se reduz a isoterma de Langmuir. O modelo de Sips é representado pela Equação 2.23 (SIPS, 1950).

$$q_e = q_{max} \left[ \frac{b_s C_e^{m_s}}{1 + (b_s C_e)^{m_s}} \right] \quad (2.23)$$

sendo  $b_s$  a constante de adsorção de Sips que possui a mesma função da constante de Langmuir e  $m_s$  a constante adimensional de Sips ( $0 < m_s \leq 1$ ).

### 2.5.6.6 Isoterma de Redlich-Peterson

Redlich e Peterson em 1959 desenvolveram um modelo de isoterma contendo três parâmetros empíricos, a ideia era melhorar as isotermas de Langmuir e Freundlich. Nesta isoterma, o parâmetro  $g$  está relacionado com a heterogeneidade do sistema, quando  $g$  assume valores próximos a zero o modelo indica que o sistema é heterogêneo, já para valores próximos de um o modelo se reduz a isoterma de Langmuir, indicando que o sistema é homogêneo. A Equação 2.24 mostra a isoterma de Redlich-Peterson.

$$q_e = q_{max} \left[ \frac{k_{RP} C_e}{1 + k_{RP} C_e^g} \right] \quad (2.24)$$

sendo  $k_{RP}$  a constante de adsorção de Redlich-Peterson que possui a mesma função da constante de Langmuir e  $g$  a constante adimensional de Redlich-Peterson ( $0 < g \leq 1$ ).

## 2.6 Parâmetros termodinâmicos

O estudo da termodinâmica de adsorção consiste na determinação da entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ ), entropia padrão ( $\Delta S^\circ$ ) e energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ). Essas grandezas possuem informações importantes sobre o processo, tal como, a espontaneidade e natureza endotérmica ou exotérmica do processo. Além disso, análises dos valores obtidos em função da cobertura do adsorvato sobre o adsorvente pode dar informações sobre a heterogeneidade do adsorvente (SCHIMMEL, 2008).

A energia livre de Gibbs indica a espontaneidade do processo, para valores negativos de  $\Delta G^\circ$ , o processo é espontâneo. A energia livre de Gibbs pode ser calculada pela Equação 2.25.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_d) \quad (2.25)$$

sendo  $\Delta G^\circ$  a energia livre de Gibbs padrão de troca iônica ( $\text{J mol}^{-1}$ );  $R$  a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura de operação (K).

Para que a Equação 2.25 possa ser resolvida é necessário conhecer a constante de equilíbrio de adsorção ( $K_d$ ), definida pela seguinte expressão (HAN *et al.*, 2005):

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (2.26)$$

sendo  $K_d$  a constante de equilíbrio de adsorção ( $\text{L g}^{-1}$ );  $C_0$  e  $C_{eq}$  a concentração de íons de adsorvato inicial e no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente;  $V$  o volume de solução (L) e  $m$  a massa seca de adsorvente (g).

Quando a cinética de adsorção é feita em diferentes temperaturas vai existir um valor da constante de equilíbrio para cada temperatura, assim, é possível construir um gráfico de  $\Delta G^\circ$  em função de  $T$ , e, desta forma determinar os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  a partir da inclinação e interseção da reta com o eixo das ordenadas, conforme a Equação 2.27 (HAN *et al.*, 2005).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.27)$$

sendo  $\Delta H^\circ$  a entalpia padrão de troca iônica ( $\text{J mol}^{-1}$ ) e  $\Delta S^\circ$  a entropia padrão de troca iônica ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

## 2.7 Considerações finais da revisão bibliográfica

A conscientização da humanidade quanto à importância da preservação do meio ambiente em conjunto com legislações ambientais têm levado pesquisadores a estudar métodos alternativos de tratamento de efluentes industriais. A adsorção é um método que tem sido amplamente empregado, com diferentes tipos de adsorventes, para o tratamento de efluentes industriais contendo corantes têxteis e vem apresentando bons resultados (FIORENTIN, *et al.*, 2010; MÓDENES, *et al.*, 2011; BORBA, *et al.*, 2012).

Neste trabalho foi utilizado o adsorvente comercial Dowex<sup>TM</sup> Optipore<sup>TM</sup> SD-2, que é originalmente empregado na indústria alimentícia para remover cor, sabor e odor de adoçantes. Este adsorvente apresenta alta superfície específica e alta porosidade, além de estabilidade mecânica, térmica e química. Qualidades estas que contribuem com o processo de adsorção.

Não há estudos na literatura sobre a utilização do adsorvente Dowex<sup>TM</sup> Optipore<sup>TM</sup> SD-2 para a remoção de corantes, por isso e por suas qualidades, segundo o fabricante, foi o adsorvente escolhido para o presente estudo.

# CAPÍTULO 3

---

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Adsorvato

O adsorvato utilizado para a realização dos experimentos deste trabalho foi o corante Azul Reativo 5G, produzido e cedido pela indústria de produtos têxteis Texpal Química (Valinhos – SP – Brasil).

### 3.2 Adsorvente

Neste trabalho, em todos os experimentos foi utilizado o adsorvente comercial Dowex<sup>TM</sup> Optipore<sup>TM</sup> SD-2, produzido por Dow<sup>®</sup> Chemical Company e cedido pela distribuidora Coremal Comércio e Representações Maia LTDA (Cotia – SP – Brasil).

Antes da utilização do adsorvente nos experimentos, o mesmo foi seco em estufa (Cienlab) à 50°C até massa constante.

### 3.3 Determinação do ponto de carga zero do adsorvente

Para a determinação do pH onde a carga superficial do adsorvente é nula ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ), foi utilizada a metodologia apresentada por Davranche *et al.* (2003). Para tanto, utilizou-se dois erlenmeyers contendo, inicialmente, uma suspensão com 5 g de adsorvente e 100 mL de  $\text{NaNO}_3$  0,1 mol L<sup>-1</sup>. Em seguida titulou-se uma das suspensões com  $\text{HNO}_3$  0,1 mol L<sup>-1</sup> e a outra com  $\text{NaOH}$  0,1 mol L<sup>-1</sup>. A titulação foi realizada numa faixa de pH entre 2 e 12. A carga superficial total do adsorvente foi calculada de acordo com a Equação 3.1.

$$q = \frac{C_A - C_B + [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{C_s} \quad (3.1)$$

sendo  $C_A$  e  $C_B$  as concentrações de ácido e base (mol L<sup>-1</sup>), respectivamente;  $[\text{OH}^-]$  e  $[\text{H}^+]$  as concentrações destes íons na suspensão (mol L<sup>-1</sup>) e  $C_s$  a concentração do adsorvente na suspensão (g L<sup>-1</sup>).

### 3.4 Metodologia analítica do corante

Para a obtenção do comprimento de onda no qual o corante Azul Reativo 5G absorve a maior quantidade de luz, no espectrofotômetro Shimadzu – UV 1800, foi realizada uma varredura com comprimento de onda na faixa de 300 a 1000 nm e solução de corante com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>.

Em seguida, para construção da curva de calibração do equipamento, preparou-se soluções de corante Azul Reativo 5G variando a concentração na faixa de 0 (somente água destilada) a 100 mg L<sup>-1</sup>. Utilizando o espectrofotômetro no comprimento de onda obtido na varredura, determinaram-se as absorbâncias de tais soluções. A absorbância obtida relacionada de forma linear com a concentração real da amostra resultou na curva de calibração do equipamento para o corante Azul Reativo 5G.

### 3.5 Testes preliminares de adsorção

Os testes preliminares de adsorção foram realizados com o objetivo de determinar as melhores condições experimentais. Tais testes foram os seguintes: efeito do pH da solução no processo de adsorção do corante Azul Reativo 5G pelo adsorvente comercial Dowex<sup>TM</sup> Optipore<sup>TM</sup> SD-2, degradação do adsorvente, precipitação do corante em solução, efeito da velocidade de agitação e da temperatura de operação no processo de adsorção do corante Azul Reativo 5G pelo adsorvente comercial Dowex<sup>TM</sup> Optipore<sup>TM</sup> SD-2. Os testes foram realizados em duplicata. A concentração final da solução foi determinada em espectrofotômetro. A quantidade de corante adsorvido durante o tempo de contato com o adsorvente foi calculada por meio de um balanço de massa no sólido (GEANKOPLIS, 1993), representada pela Equação 3.2.

$$q_t = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (3.2)$$

sendo  $q_t$  a concentração do corante no adsorvente (mg g<sup>-1</sup>);  $V$  o volume da solução (L);  $C_0$  a concentração inicial de corante em solução (mg L<sup>-1</sup>);  $C$  a concentração do corante na fase líquida (mg L<sup>-1</sup>) e  $m$  a massa do adsorvente (g).

### 3.5.1 Efeito do pH da solução

Para estudar o efeito do pH da solução no processo de adsorção do corante Azul Reativo 5G pelo adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2, em erlenmeyers de 125 mL foram colocados 5 mg de adsorvente. Em seguida transferiu-se para os erlenmeyers 50 mL de solução de corante Azul Reativo 5G com concentração de  $150 \text{ mg L}^{-1}$  e pHs na faixa de 1 a 12 (ajustado com adição de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  ou NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e colocou-os na incubadora com agitação orbital (Tecnal – Te 424), comumente chamada de *shaker*, com temperatura controlada de  $30^\circ\text{C}$  e velocidade de agitação de 120 rpm. Após 96 h as amostras foram retiradas do *shaker* e a concentração final de corante em solução foi determinada.

### 3.5.2 Teste da degradação do adsorvente

Para o teste da degradação do adsorvente, ajustou-se o pH da água destilada, com adição de NaOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) ou HCl ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), na faixa de 1 a 12. Em erlenmeyers de 125 mL foram colocados 50 mL da água com o pH ajustado e 1 g de adsorvente. Em seguida, as amostras foram colocadas no *shaker*, com velocidade de agitação e temperatura fixas em 120 rpm e  $30^\circ\text{C}$ , respectivamente. Após 96 h as amostras foram retiradas do *shaker* e o adsorvente foi seco separadamente em estufa a  $50^\circ\text{C}$  até massa constante. Após a secagem, pesou-se cada alíquota de adsorvente e comparou-as com a massa inicial utilizada neste teste (1 g).

### 3.5.3 Teste da precipitação do corante

Para o teste de precipitação do corante, em uma proveta foram colocados 50 mL de solução de corante Azul Reativo 5G com pHs na faixa de 1 a 12 e concentração de  $150 \text{ mg L}^{-1}$ . A proveta contendo a solução de corante permaneceu em repouso durante 24h. Após esse tempo, retirou-se uma alíquota da solução da parte superior da proveta e determinou-se a concentração final de corante.

### 3.5.4 Efeito da velocidade de agitação

Para estudar o efeito da velocidade de agitação no processo de adsorção corante Azul Reativo 5G/adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2, em erlenmeyers de 125 mL foram colocados 5 mg de adsorvente. Em seguida transferiu-se para os erlenmeyers 50 mL de solução de corante Azul Reativo 5G com concentração de 150 mg L<sup>-1</sup> e pH 2 e colocou-os no *shaker* com temperatura controlada de 30°C e rotação orbital na faixa de 90 a 200 rpm. Após 96 h as amostras foram retiradas do *shaker* e a concentração final de corante em solução foi determinada.

### 3.6 Teste cinético – Efeito da temperatura de operação

Para a realização do teste cinético, em erlenmeyers de 125 mL foram colocados 5 mg de adsorvente. Em seguida transferiu-se para os erlenmeyers 50 mL de solução de corante Azul Reativo 5G com concentração de 150 mg L<sup>-1</sup> e pH 2 e colocou-os no *shaker* a 120 rpm e temperatura na faixa de 20 a 50°C. As amostras foram retiradas do *shaker* em intervalos de tempo pré-determinados.

### 3.7 Teste de equilíbrio – Efeito do pH da solução

Para a realização do teste de equilíbrio, em erlenmeyers de 125 mL foram colocados 5 mg de adsorvente. Em seguida transferiu-se para os erlenmeyers 50 mL de solução de corante Azul Reativo 5G com concentração na faixa de 5 a 300 mg L<sup>-1</sup> e colocou-os no *shaker* a 120 rpm e temperatura de 30°C. Após o tempo de equilíbrio de 96 h, determinado no teste cinético, as amostras foram retiradas do *shaker*. Para avaliar o efeito do pH da solução sobre o processo de adsorção, os testes de equilíbrio foram realizados para pHs na faixa de 1 a 12.

### 3.8 Modelagem matemática

A modelagem matemática deste trabalho compreende duas etapas. A modelagem do equilíbrio de adsorção e a modelagem da cinética de adsorção.

Para descrever o equilíbrio do sistema corante Azul Reativo 5G/adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2 foram utilizadas as isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Toth, Sips e Redlich-Paterson, as quais foram apresentadas na seção 2.5.6.

Para descrever a cinética de adsorção do sistema Azul Reativo 5G/adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2 foram utilizados os modelos apresentados a seguir.

### 3.8.1 Modelagem matemática da cinética de adsorção

Para descrever a cinética de adsorção foram utilizados três modelos matemáticos baseados nos mecanismos de transferência de massa que ocorreram no processo de adsorção do corante Azul Reativo 5G no adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2.

A Equação 3.3 representa a taxa de transferência de massa no filme líquido externo do adsorvente. Este modelo considera que não existe gradiente de concentração do adsorvato na fase sólida ( $q_t \approx q_e$ ), assim, a resistência à transferência de massa na superfície do adsorvente pode ser desconsiderada.

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{k_f}{\rho_s} (C - C_e) \quad (3.3)$$

sendo  $q_t$  a concentração do corante no adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C$  a concentração do corante na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $k_f$  o coeficiente de transferência de massa no filme externo ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $\rho_s$  a densidade do adsorvente ( $\text{g L}^{-1}$ ).

Para a resolução da Equação 3.3 é necessário conhecer a concentração de equilíbrio na fase líquida  $C_e$ , fornecida por uma isoterma, como por exemplo, a isoterma de Langmuir (Equação 2.18), neste caso  $q_t = f(C_e)$ . Além disto, necessita-se também do balanço de massa no adsorvente, representado pela Equação 3.2.

Para a adsorção na superfície foi utilizado o modelo cinético de adsorção-desorção de Langmuir, apresentado na Equação 3.4. Este modelo considera que não existe gradiente de concentração do adsorvato nas fases sólida ( $q_t \approx q_e$ ) e fluida ( $C \approx C_e$ ), assim, a resistência à transferência de massa nos poros do adsorvente e no filme líquido externo podem ser desconsideradas.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ads}C(q_{max} - q_t) - k_{des}q_t \quad (3.4)$$

sendo  $k_{ads}$  a constante cinética de adsorção ( $L\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ),  $k_{des}$  a constante cinética de dessorção ( $min^{-1}$ ) e  $q_{max}$  a capacidade máxima do adsorvente ( $mg\ g^{-1}$ ) obtida a partir da isoterma de Langmuir.

Sabendo que o parâmetro  $b$  da isoterma de Langmuir é a razão entre a constante cinética de adsorção e constante cinética de dessorção, a Equação 3.4, pode ser reescrita conforme a Equação 3.5.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ads}C(q_{max} - q_t) - \frac{k_{ads}}{b}q_t \quad (3.5)$$

Enfim, para a taxa de transferência de massa nos poros foi admitido que o adsorvente se comporta como um sólido homogêneo e que não existe gradiente de concentração na fase fluida ( $C \approx C_e$ ), dessa forma, a resistência à transferência de massa no filme líquido externo pode ser desconsiderada. Assim, a taxa de transferência de massa nos poros pode ser representada pela equação cinética de pseudo- primeira ordem (Equação 2.7).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.7)$$

De forma análoga a resolução da Equação 3.3, a concentração de equilíbrio no adsorvente ( $q_e$ ) é obtida a partir de uma isoterma, como por exemplo, a isoterma de Langmuir, neste caso  $q_e = f(C)$ .

Para a resolução dos modelos cinéticos são necessárias duas condições iniciais, uma para a concentração de adsorvato na fase líquida e outra para a concentração de adsorvato na fase sólida, representadas pelas Equações 3.6 e 3.7, respectivamente.

$$C(0) = C_0 \quad (3.6)$$

$$q_t(0) = 0 \quad (3.7)$$

Para uma melhor visualização, a Tabela 3.1 apresenta um resumo das equações que compõe os modelos matemáticos cinéticos.

**Tabela 3.1** Equações que compõe os modelos cinéticos.

<b>Modelos cinéticos / Etapa limitante da T.M</b>	<b>Equações que compõe o modelo</b>
T.M no filme líquido	(2.18), (3.2), (3.3), (3.6), (3.7)
Adsorção na superfície do adsorvente	(3.2), (3.5), (3.6), (3.7)
T.M nos poros	(2.7), (2.18), (3.2), (3.6), (3.7)

### 3.8.2 Determinação dos parâmetros dos modelos

Os parâmetros podem ser divididos em dois grupos: parâmetros obtidos experimentalmente, como massa de adsorvente e volume de solução, e os parâmetros obtidos a partir de um ajuste do modelo aos dados experimentais. Os parâmetros das isotermas foram obtidos a partir dos dados experimentais de equilíbrio. Já os parâmetros  $k_f$ ,  $k_{ads}$  e  $k_s$  foram obtidos a partir dos dados experimentais cinéticos. Os parâmetros ajustados são apresentados na Tabela 3.2.

Os parâmetros das isotermas foram obtidos por meio do ajuste das mesmas aos dados experimentais de equilíbrio com o auxílio do *software* Oringin™ 8.

O sistema de equações diferenciais ordinárias, juntamente com as condições iniciais, foi resolvido pelo método de Runge-Kutta, utilizando-se *software* Maple™ 13.

**Tabela 3.2** Parâmetros ajustados em cada modelo.

<b>Modelo de equilíbrio</b>	<b>Parâmetro</b>
Langmuir	$q_{max}$ e $b$
Freundlich	$k_F$ e $n_F$
Temkin	$B$ e $k_T$
Toth	$q_{max}$ , $b_T$ e $n_T$
Sips	$q_{max}$ , $b_S$ e $m_S$
Redlich-Peterson	$k_{RP}$ , $a_{RP}$ e $g$
<b>Modelo cinético</b>	<b>Parâmetro</b>
Transf. De massa no filme líquido	$k_f$
Adsorção na superfície do adsorvente	$k_{ads}$
Transf. De massa nos poros	$k_s$

Os parâmetros dos modelos cinéticos foram obtidos a partir do método de otimização Simplex não linear, desenvolvido por Nelder e Mead (1965), por meio da minimização da função objetivo ( $F_{OBJ}$ ) apresentada na Equação 3.8.

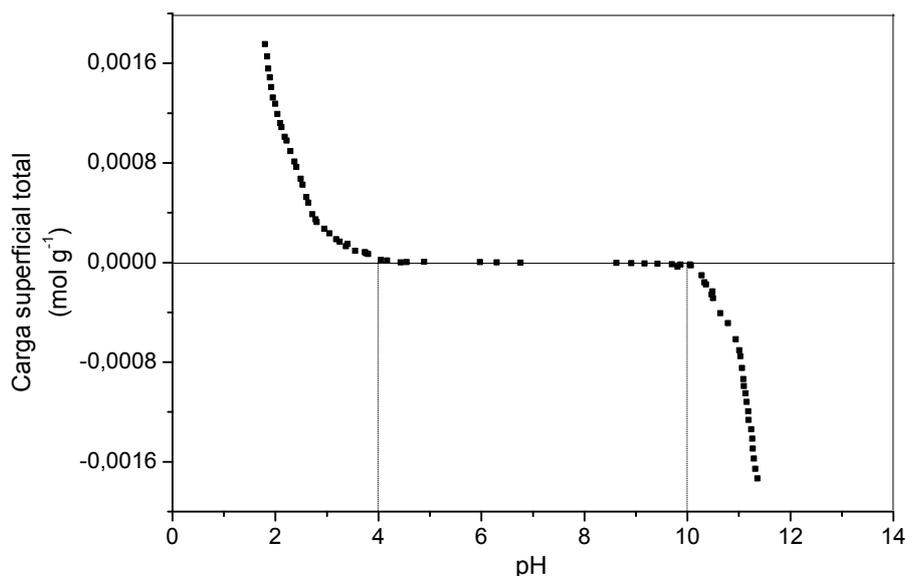
$$F_{OBJ} = \sum_{j=1}^n \left( \frac{C_j^{exp} - C_j^{mod}}{C_j^{exp}} \right)^2 \quad (3.8)$$

sendo  $n$  o número de dados experimentais;  $C_j^{exp}$  e  $C_j^{mod}$  as concentrações do corante em solução obtida experimentalmente e calculada pelo modelo ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Determinação do ponto de carga zero do adsorvente

A carga superficial do adsorvente foi calculada pela Equação 31. O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do adsorvente comercial Dowex<sup>TM</sup> Optipore<sup>TM</sup> SD-2 foi obtido a partir da construção de um gráfico da carga superficial do adsorvente em função do pH, apresentado na Figura 4.1



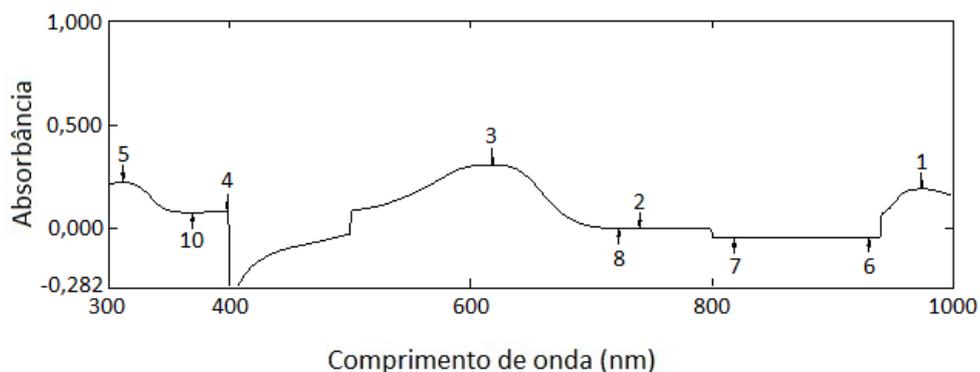
**Figura 4.1** Carga superficial total do adsorvente Dowex<sup>TM</sup> Optipore<sup>TM</sup> SD-2 em função do pH.

Segundo Davranche *et al.* (2003), o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  corresponde ao pH onde a carga superficial do adsorvente é nula. Analisando a Figura 4.1, pode-se observar que o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do adsorvente estudado encontra-se entre 4 e 10. Pode-se observar ainda, que a carga total da superfície cresce negativamente para pHs maiores que 10, e o contrário acontece para pHs menores que 4. Portanto, a adsorção de cátions é favorecida para pHs maiores que 10, pois, nesse caso, a carga líquida da superfície do adsorvente é negativa, enquanto que a adsorção de ânions é favorecida para pHs menores que 4, uma vez que a carga líquida da superfície do adsorvente é positiva (TAGLIAFERRO *et al.*, 2011). Dessa forma, o pH da solução é um fator extremamente relevante para remoção preferencial de cátions ou ânions.

### 4.2 Metodologia analítica do corante

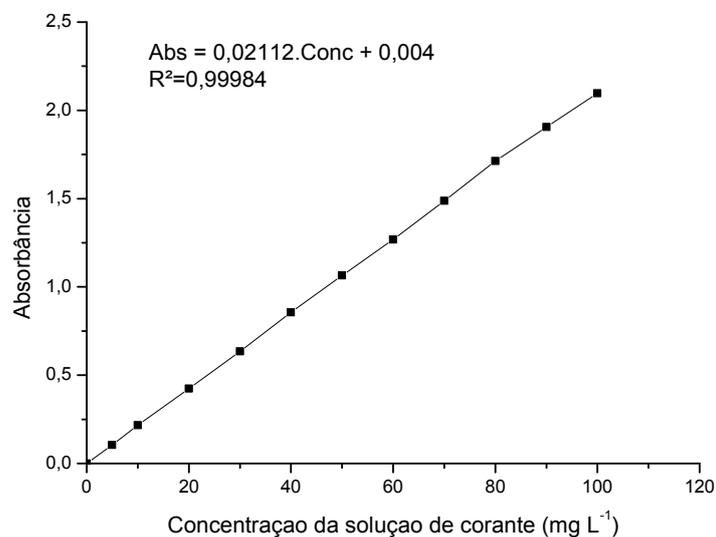
Como pode ser observado na Figura 4.2, no comprimento de onda de aproximadamente 618 nm o corante Azul Reativo 5G absorveu a maior

quantidade de luz. Schimmel (2008) e Cervelin (2010) obtiveram um valor próximo a este quando estudaram a adsorção do corante Azul Reativo 5G em carvão ativado e a macrófita *Salvinia* sp., respectivamente. O comprimento de onda utilizado nestes trabalhos foi de 610 nm.



**Figura 4.2** Varredura para o corante Azul Reativo 5G.

A Figura 4.3 apresenta a curva de calibração do espectrofotômetro Shimadzu– UV 1800, bem como a equação que relaciona de forma linear a absorbância com a concentração em solução do corante Azul Reativo 5G.



**Figura 4.3** Curva de calibração do espectrofotômetro para o corante Azul Reativo 5G.

Como pode ser observado na Figura 4.3, o valor do  $R^2$  é igual a 0,99984, indicando que a curva de calibração obtida é confiável.

### 4.3 Testes preliminares

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos a partir dos testes preliminares, além da discussão com base nestes resultados.

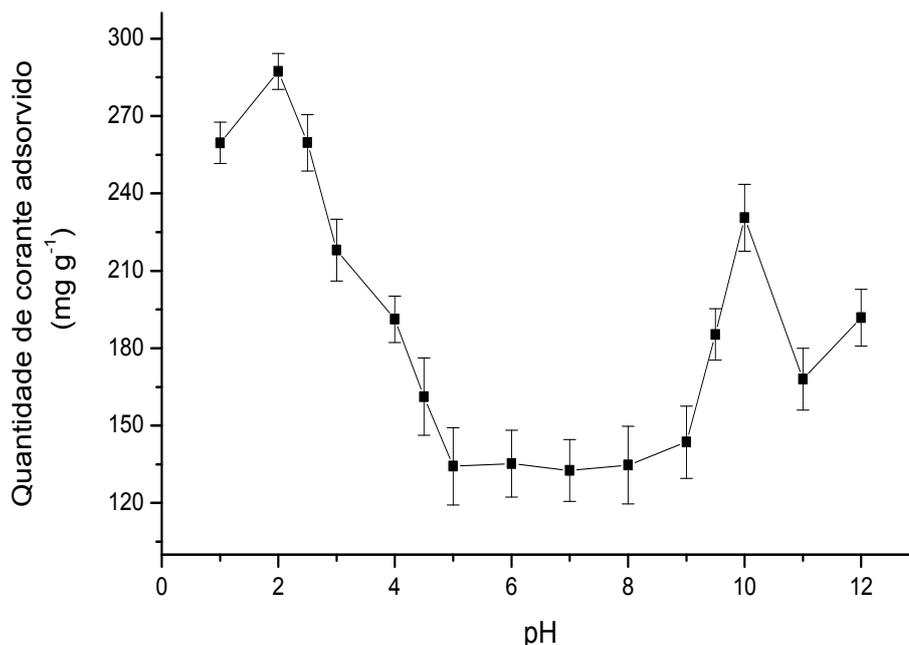
#### 4.3.1 Efeito do pH da solução

O pH da solução de corante é uma variável de grande importância no estudo do processo de adsorção, pois ele influencia diretamente na carga superficial do adsorvente e na ionização das moléculas de corante. O pH da solução pode tanto contribuir como prejudicar o processo de adsorção, por isso é importante ajustá-lo de acordo com o adsorvente e adsorvato que será utilizado.

Para entender melhor o efeito do pH no processo de adsorção, a Figura 4.4 mostra a quantidade de corante Azul Reativo 5G adsorvida em função do pH.

Pela análise da Figura 4.4 observa-se que, para as condições estudadas, a maior quantidade de corante removido (aproximadamente  $292 \pm 8 \text{ mg g}^{-1}$ ) foi obtida para solução com pH 2, já a menor remoção de corante foi observada para solução com pH na faixa de 5 a 8 (aproximadamente  $134 \pm 9 \text{ mg g}^{-1}$ ). Não é possível afirmar que a remoção do corante diminuiu com o aumento do pH, uma vez que  $q_{\text{pH} = 1} < q_{\text{pH} = 2}$ ,  $q_{\text{pH} = 9,5} < q_{\text{pH} = 10}$  e  $q_{\text{pH} = 11} < q_{\text{pH} = 12}$ . Fiorentin (2010), também obteve um pico na remoção do corante Azul Reativo 5G em bagaço de laranja para solução com pH 2.

Segundo Kimura *et al.* (1999) os corantes reativos apresentam caráter aniônico devido a presença do grupo sulfonato ( $-\text{SO}_3^-$ ), com isso, possuem carga superficial negativa. De acordo com a análise do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , apresentada na seção 4.1, para valores de pH menores que 4 a superfície do adsorvente encontra-se carregada positivamente, favorecendo a adsorção de ânions e indicando a ocorrência de interação eletrostática entre o adsorvente e o corante (AL-DEGS *et al.*, 2008). Outro modo de adsorção também pode estar presente, como por exemplo: troca iônica ou a quelação (MÓDENES *et al.*, 2011). Além disso, voltando na análise do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , para valores de pH maiores que 10 a carga superficial do adsorvente é negativa, causando um efeito desfavorável sobre uma adsorção aniônica de corante, porque uma repulsão eletrostática na superfície do adsorvente está atuando e, assim, a quantidade de corante adsorvido diminuiu (FIORENTIN *et al.*, 2010).



**Figura 4.4** Efeito do pH da solução na adsorção do corante Azul Reativo 5G.

O resultado obtido neste trabalho é condizente com o encontrado por Schimmel *et al.* (2010), Fiorentin *et al.* (2010) e Cervelin (2010), quando pesquisaram a adsorção do corante Azul Reativo 5G em carvão ativado, bagaço de laranja e a macrófita *Salvinia* sp., respectivamente.

#### 4.3.2 Teste da degradação do adsorvente

No teste da degradação do adsorvente foi analisado se na faixa de pH estudado, de 1 a 12, o adsorvente é afetado pela acidez ou basicidade da solução. Após a realização desse teste, observou-se que a massa de adsorvente manteve-se constante indicando que os pHs estudados não causam degradação no adsorvente.

#### 4.3.3 Teste de precipitação do corante

O teste de precipitação do corante foi realizado com o objetivo de verificar se a variação do pH provoca a precipitação das moléculas de corante em solução, o que afetaria o estudo do processo de adsorção. Após a realização deste teste, observou-se que a concentração da solução manteve-se constante após 24 h em repouso, indicando que não houve precipitação das moléculas de corante Azul Reativo 5G na faixa de pH estudado.

#### 4.3.4 Efeito da velocidade de agitação

A análise da velocidade de agitação é muito importante para o estudo da etapa controladora da transferência de massa do processo de adsorção. Se a difusividade externa for a etapa controladora do processo, então, com o aumento da velocidade de agitação deve-se obter melhor resposta para o processo de adsorção, uma vez que, quanto maior a velocidade de agitação menor será o filme estagnado ao redor da partícula do adsorvente. No entanto, se a difusividade interna for a etapa controladora do processo a velocidade de agitação não influencia na resposta (FOGLER, 1999).

O efeito da velocidade de agitação na adsorção do corante Azul Reativo 5G foi estudado em diferentes velocidades: 90, 120, 150 e 200 rpm. Os resultados para este teste estão expostos na Tabela 4.1

**Tabela 4.1** Teste da velocidade de agitação.

<b>Rotação (rpm)</b>	<b>q (mg g<sup>-1</sup>)</b>
90	263 ± 17
120	341 ± 18
150	350 ± 22
200	363 ± 28

A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 4.1, pode-se verificar com o aumento da velocidade de agitação de 90 para 120 rpm, tem-se um aumento de aproximadamente 23% na quantidade de corante removido. Já para velocidades maiores que 120 rpm o aumento da velocidade não influencia significativamente na quantidade de corante adsorvido. Elkady, Ibrahim e El-Latif (2011) observaram comportamento semelhante na adsorção de corantes reativos com casca de ovo, entretanto o aumento significativo na remoção de cor foi encontrado na faixa de velocidade de 100 – 500 rpm.

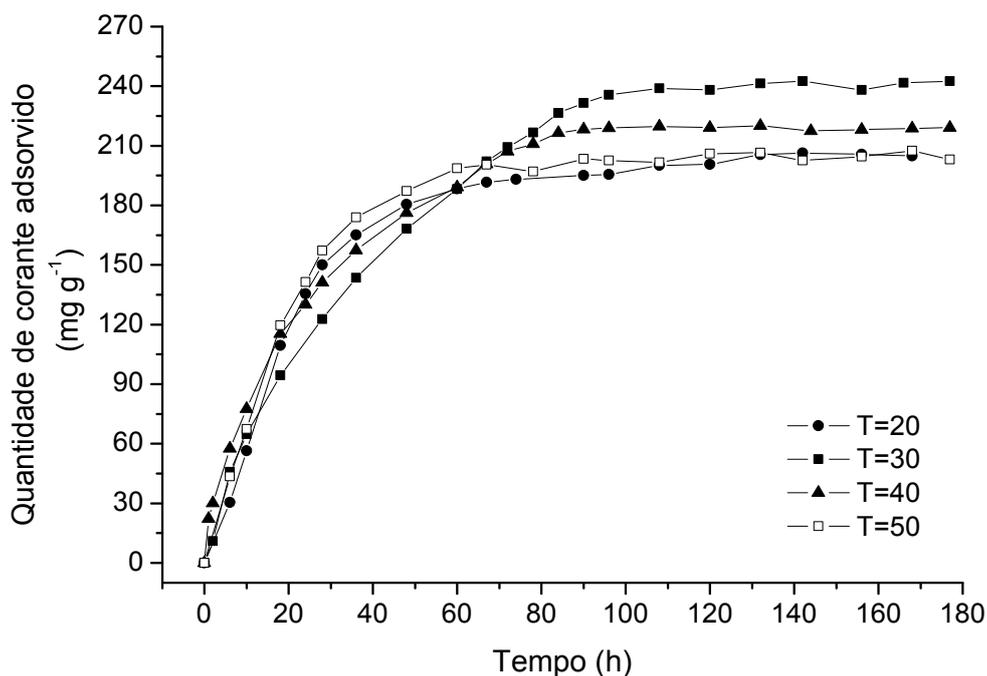
Tendo em vista os resultados obtidos, neste trabalho, os experimentos foram realizados a velocidade de agitação de 120 rpm.

#### 4.4 Teste cinético – Efeito da temperatura de operação

A temperatura tem dois efeitos principais sobre o processo de adsorção de corantes. Em temperaturas elevadas há uma maior agitação molecular do sistema, aumentando a velocidade de difusão das moléculas de corante da superfície até os poros internos do adsorvente. Em contrapartida, as mudanças

de temperatura alteram o equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente. Altos valores de temperatura favorecem processos de adsorção endotérmicos, e o contrário acontece para processos de adsorção exotérmicos.

Com o intuito de verificar o efeito da temperatura de operação sobre o processo de adsorção do corante Azul Reativo 5G em adsorvente Dowex<sup>TM</sup> Optipore<sup>TM</sup> SD-2, o teste cinético foi realizado em quatro temperaturas: 20, 30, 40 e 50°C. A Figura 4.5 apresenta a cinética de adsorção para as quatro temperaturas estudadas.



**Figura 4.5** Cinética de adsorção do corante Azul Reativo 5G em diferentes temperaturas: 20, 30, 40 e 50°C.

Como pode ser observado na Figura 4.5, nas condições estudadas, a temperatura de 30°C foi a que apresentou a maior quantidade de corante adsorvido. Schimmel *et al.* (2010), também obteve maior remoção de corante à 30°C quando estudou a adsorção do corante reativo Azul Turquesa QG em carvão ativado comercial em três temperaturas: 30, 45 e 60°C.

Para melhor visualização dos resultados, a Tabela 4.2 apresenta a quantidade de corante removido no tempo de equilíbrio para cada valor de temperatura.

**Tabela 4.2** Efeito da temperatura de operação.

Temperatura (°C)	Tempo de equilíbrio(h)	q (mg g <sup>-1</sup> )
20	132	200 ± 5
30	96	235 ± 11
40	84	216 ± 7
50	67	200 ± 9

Analisando a Tabela 4.2 fica claro que, nas condições estudadas, a temperatura de 30°C foi a que proporcionou maior remoção do corante. Diminuindo a temperatura de 50°C para 30°C houve um aumento de aproximadamente 15% na quantidade de corante removido e diminuindo a temperatura de 30 para 20°C houve um decréscimo de aproximadamente 15% na remoção do corante. Foi observado ainda que, quanto maior a temperatura menor é o tempo de equilíbrio, isso acontece devido ao aumento da agitação molecular do corante com a temperatura, dessa forma, as moléculas de corante se deslocam mais rapidamente até os poros do adsorvente.

#### 4.5 Parâmetros termodinâmicos

O objetivo principal do estudo termodinâmico é determinar se o processo é espontâneo, endotérmico ou exotérmico. Para calcular os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do corante Azul Reativo 5G foi utilizada a concentração de equilíbrio da solução de corante obtida por meio dos resultados experimentais do teste cinético. Para tanto, foram utilizadas as Equações 2.25, 2.26 e 2.27. Os valores calculados estão expostos na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3** Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante Azul Reativo 5G.

Temperatura (K)	$K_d$ (L g <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
293	1,64	-1,21		
303	1,10	-1,74		
313	1,73	-1,42	-3,43	-0,007
323	1,50	-1,09		

Analisando a Tabela 4.3, pode-se perceber que o processo de adsorção do corante azul acontece de forma espontânea, uma vez que, para as quatro temperaturas estudadas, os valores da energia livre de Gibbs apresentaram valores negativos.

O valor negativo da entalpia padrão (-3,43 kJ mol<sup>-1</sup>), apresentado na Tabela 4.3, mostra que a adsorção do corante azul acontece de forma exotérmica. Outros pesquisadores também observaram comportamento

exotérmico para a adsorção de corantes reativos em diferentes tipos de adsorventes (ERRAIS *et al.*, 2011; ELKADY *et al.*, 2011; SCHIMMEL *et al.*, 2010; RAMESH *et al.*; 2005).

Como a entalpia de adsorção apresentou valor menor do que  $42 \text{ kJ mol}^{-1}$ , o processo de adsorção estudado pode ser classificado como fisissorção (FOUST *et al.*, 1982). De acordo com a Tabela 4.3, a entropia padrão apresentou um valor menor que zero. Segundo Ruthven (1984), isto acontece porque as moléculas de corante se deslocam de um meio líquido, onde tem maior liberdade de locomoção, para um meio sólido, o adsorvente.

#### 4.6 Teste de equilíbrio – Efeito do pH da solução

O estudo do equilíbrio de adsorção foi realizado em pHs na faixa de 1 a 12. O tempo de equilíbrio utilizado foi de 96 h, determinado a partir do teste cinético a  $30^\circ\text{C}$  (Figura 4.5). A Figura 4.6 mostra as curvas de equilíbrio experimentais.

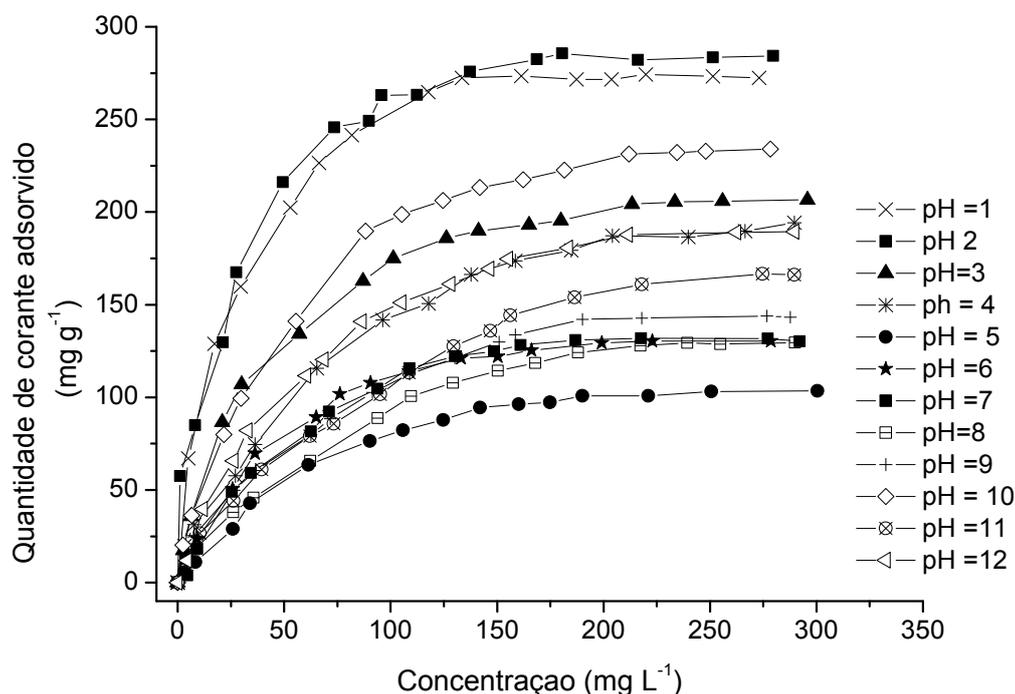


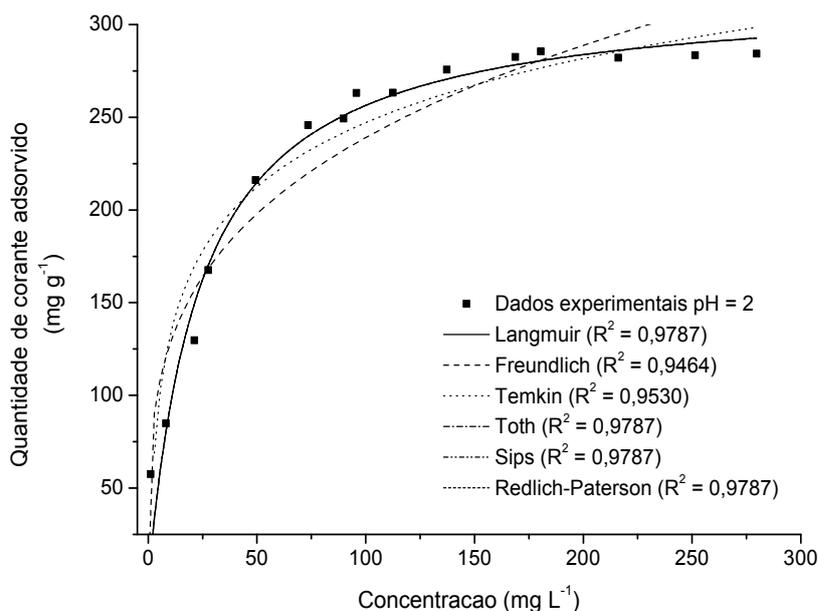
Figura 4.6 Curvas de equilíbrio com diferentes pHs.

Pode-se verificar que a curva de equilíbrio do pH 2 é mais inclinada do que as demais curvas, indicando que neste pH em baixas concentrações há uma elevada remoção de corante. Nas condições estudadas, com a solução em pH 2

houve uma maior quantidade de corante removido, seguido da solução com pH 1, o que confirma os resultados obtidos no teste do pH (Figura 4.4).

Os resultados experimentais de equilíbrio foram descritos pelos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin, Toth, Sips e Redlich-Peterson. Os valores dos parâmetros ajustados para cada isoterma, bem como o coeficiente de correlação,  $R^2$  estão expostos na Tabela 4.4.

A isoterma de Langmuir foi a que melhor representou os dados experimentais, uma vez que apresentou o maior coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,979$ ) e, além disso, as isotermas de Temkin, Toth, Sips e Redlich-Paterson se sobrepuseram a isoterma de Langmuir. Como já era esperado após a análise da Figura 4.6, a solução com pH 2 foi a que apresentou o maior valor  $q_{\max}$  ( $315 \text{ mg g}^{-1}$ ). A Figura 4.7 mostra os dados experimentais e teóricos calculados pelos diferentes modelos de isotermas para solução de corante com pH 2.



**Figura 4.7** Ajuste das isotermas aos dados experimentais para solução com pH 2.

Em baixas concentrações, de 0 a  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , a quantidade de corante adsorvida é praticamente linear com a concentração. Para concentrações mais elevadas, a quantidade adsorvida é menos do que proporcional à concentração devido à saturação gradual dos poros do adsorvente.

**Tabela 4.4** Isotermas de adsorção – efeito do pH.

	Langmuir	Freundlich	Temkin	Toth	Sips	Redlich-Paterson
<b>pH = 1</b>	$q_{\max}= 305$ $b = 0,043$ $R^2 = 0,991$	$K_F= 68$ $n_F= 0,264$ $R^2 = 0,946$	$B = 56$ $k_T= 0,718$ $R^2 = 0,978$	$q_{\max}= 305$ $b_T = 0,043$ $n_T= 1$ $R^2 = 0,991$	$q_{\max}= 305$ $b_S= 0,043$ $m_s= 1$ $R^2 = 0,991$	$q_{\max}= 305$ $k_{RP}=0,043$ $g = 1$ $R^2 = 0,991$
<b>pH = 2</b>	$q_{\max}= 315$ $b = 0,043$ $R^2 = 0,979$	$K_F= 68$ $n_F= 0,003$ $R^2 = 0,953$	$B = 50$ $k_T= 1,410$ $R^2 = 0,953$	$q_{\max}= 315$ $b_T= 0,043$ $n_T= 1$ $R^2 = 0,979$	$q_{\max}= 315$ $b_S= 0,043$ $m_s= 1$ $R^2 = 0,979$	$q_{\max}= 315$ $k_{RP}= 0,043$ $g = 1$ $R^2 = 0,979$
<b>pH = 3</b>	$q_{\max}= 237$ $b = 0,027$ $R^2 = 0,997$	$K_F= 31$ $n_F= 0,350$ $R^2 = 0,944$	$B = 44$ $k_T= 0,420$ $R^2 = 0,986$	$q_{\max}= 237$ $b_T= 0,027$ $n_T= 1$ $R^2 = 0,997$	$q_{\max}= 237$ $b_S= 0,027$ $m_s= 1$ $R^2 = 0,997$	$q_{\max}= 237$ $k_{RP}= 0,027$ $g = 1$ $R^2 = 0,997$
<b>pH = 4</b>	$q_{\max}= 246$ $b = 0,014$ $R^2 = 0,993$	$K_F= 18$ $n_F= 0,420$ $R^2 = 0,949$	$B = 44$ $k_T= 0,26$ $R^2 = 0,960$	$q_{\max}= 246$ $b_T= 0,014$ $n_T= 1$ $R^2 = 0,993$	$q_{\max}= 246$ $b_S= 0,014$ $m_s= 1$ $R^2 = 0,993$	$q_{\max}= 246$ $k_{RP}= 0,014$ $g = 1$ $R^2 = 0,993$
<b>pH = 5</b>	$q_{\max}= 135$ $b = 0,043$ $R^2 = 0,993$	$K_F= 9$ $n_F= 0,440$ $R^2 = 0,949$	$B = 26$ $k_T= 0,220$ $R^2 = 0,965$	$q_{\max}= 135$ $b_T= 0,043$ $n_T= 1$ $R^2 = 0,993$	$q_{\max}= 135$ $b_S= 0,043$ $m_s= 1$ $R^2 = 0,993$	$q_{\max}= 135$ $k_{RP}= 0,043$ $g = 1$ $R^2 = 0,993$
<b>pH = 6</b>	$q_{\max}= 156$ $b = 0,022$ $R^2 = 0,994$	$K_F= 19$ $n_F= 0,354$ $R^2 = 0,923$	$B = 31$ $k_T= 0,289$ $R^2 = 0,978$	$q_{\max}= 156$ $b_T= 0,022$ $n_T= 1$ $R^2 = 0,994$	$q_{\max}= 56$ $b_S= 0,022$ $m_s= 1$ $R^2 = 0,994$	$q_{\max}= 156$ $k_{RP}= 0,022$ $g = 1$ $R^2 = 0,994$
<b>pH = 7</b>	$q_{\max}= 168$ $b = 0,017$ $R^2 = 0,987$	$K_F= 15$ $n_F= 0,410$ $R^2 = 0,925$	$B = 35$ $k_T= 0,207$ $R^2 = 0,978$	$q_{\max}= 168$ $b_T= 0,017$ $n_T= 1$ $R^2 = 0,987$	$q_{\max}= 168$ $b_S= 0,017$ $m_s= 1$ $R^2 = 0,987$	$q_{\max}= 168$ $k_{RP}= 0,017$ $g = 1$ $R^2 = 0,987$
<b>pH = 8</b>	$q_{\max}= 180$ $b = 0,011$ $R^2 = 0,994$	$K_F= 9$ $n_F= 0,480$ $R^2 = 0,970$	$B = 32$ $k_T= 0,200$ $R^2 = 0,957$	$q_{\max}= 180$ $b_T= 0,011$ $n_T= 1$ $R^2 = 0,994$	$q_{\max}= 180$ $b_S= 0,011$ $m_s= 1$ $R^2 = 0,994$	$q_{\max}= 180$ $k_{RP}= 0,011$ $g = 1$ $R^2 = 0,994$
<b>pH = 9</b>	$q_{\max}= 189$ $b = 0,013$ $R^2 = 0,992$	$K_F= 13$ $n_F= 0,440$ $R^2 = 0,961$	$B = 36$ $k_T= 0,211$ $R^2 = 0,973$	$q_{\max}= 189$ $b_T= 0,013$ $n_T= 1$ $R^2 = 0,992$	$q_{\max}= 189$ $b_S= 0,013$ $m_s= 1$ $R^2 = 0,992$	$q_{\max}= 189$ $k_{RP}= 0,013$ $g = 1$ $R^2 = 0,992$
<b>pH = 10</b>	$q_{\max}= 285$ $b = 0,020$ $R^2 = 0,996$	$K_F= 28$ $n_F= 0,390$ $R^2 = 0,961$	$B = 52$ $k_T= 0,350$ $R^2 = 0,972$	$q_{\max}= 285$ $b_T= 0,020$ $n_T= 1$ $R^2 = 0,996$	$q_{\max}= 285$ $b_S= 0,020$ $m_s= 1$ $R^2 = 0,996$	$q_{\max}= 285$ $k_{RP}= 0,020$ $g = 1$ $R^2 = 0,996$
<b>pH= 11</b>	$q_{\max}= 245$ $b = 0,008$ $R^2 = 0,993$	$K_F= 10$ $n_F= 0,518$ $R^2 = 0,979$	$B = 41$ $k_T= 0,164$ $R^2 = 0,943$	$q_{\max}= 245$ $b_T= 0,008$ $n_T= 1$ $R^2 = 0,993$	$q_{\max}= 245$ $b_S= 0,008$ $m_s= 1$ $R^2 = 0,993$	$q_{\max}= 245$ $k_{RP}= 0,008$ $g = 1$ $R^2 = 0,993$
<b>pH = 12</b>	$q_{\max}= 240$ $b = 0,016$ $R^2 = 0,997$	$K_F= 19$ $n_F= 0,423$ $R^2 = 0,958$	$B = 48$ $k_T= 0,207$ $R^2 = 0,983$	$q_{\max}= 240$ $b_T= 0,016$ $n_T= 1$ $R^2 = 0,997$	$q_{\max}= 240$ $b_S= 0,016$ $m_s= 1$ $R^2 = 0,997$	$q_{\max}= 240$ $k_{RP}= 0,016$ $g = 1$ $R^2 = 0,997$

A Tabela 4.5 mostra valores de  $q_{\max}$  para remoção de corantes reativos utilizando diferentes tipos de adsorventes.

**Tabela 4.5** Capacidade máxima de adsorção de corantes reativos para diferentes tipos de adsorventes.

Adsorvente	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	Condições operacionais	Fonte
Macrófita <i>Salvinia</i> sp	24,25	T = 30°C pH = 2 v = 100 rpm	Cervelin, 2010
Bagaço de laranja	25,98	T = 25°C pH = 2 v = 150 rpm	Fiorentinet <i>al.</i> , 2010
Carvão ativado	140,14	T = 30°C pH = 2 v = 100 rpm	Schimmelet <i>al.</i> , 2010
Casca de ovo	46,93	T = 22°C pH = 1 v = 700 rpm	Elkadyet <i>al.</i> , 2011
Macrófita <i>Egeria Densa</i>	29,83	T = 30°C pH = 1 v = 120 rpm	Módeneset <i>al.</i> , 2011

Comparando os valores da capacidade máxima de adsorção apresentados na Tabela 4.5 com o valor obtido neste trabalho para solução com pH 2 ( $315 \text{ mg g}^{-1}$ ), observa-se que o adsorvente utilizado neste trabalho, Dowex™ Optipore™ SD-2, apresenta capacidade máxima de adsorção muito superior aos demais adsorventes encontrados na literatura, sendo mais efetivo na remoção de corante reativo.

A partir do parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir ( $R_L$ ) é possível tirar conclusões sobre o processo de adsorção, uma vez que para  $R_L > 1$ , o processo é não favorável, para  $R_L = 1$  é linear, para  $0 < R_L < 1$  é favorável e para  $R_L = 0$  é irreversível. A Tabela 4.6 mostra os valores de  $R_L$  calculados a partir da Equação 2.19 para a maior e a menor concentração de equilíbrio para os pHs estudados.

Como pode ser observado na Tabela 4.6 para todos os pHs estudados o parâmetro de equilíbrio apresentou valores  $0 < R_L < 1$ , indicando que o processo de adsorção é favorável.

**Tabela 4.6** Parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir  $R_L$ .

	$R_L$
pH = 1	0,07 a 0,67
pH = 2	0,07 a 0,77
pH = 3	0,10 a 0,89
pH = 4	0,10 a 0,89
pH = 5	0,19 a 0,94
pH = 6	0,21 a 0,94
pH = 7	0,23 a 0,95
pH = 8	0,23 a 0,96
pH = 9	0,23 a 0,95
pH = 10	0,14 a 0,92
pH = 11	0,23 a 0,94
pH = 12	0,23 a 0,94

#### 4.7 Modelagem matemática da cinética de adsorção

Para descrever a cinética de adsorção foram empregados três modelos: difusão no filme, adsorção na superfície e difusão nos poros. Para resolução dos modelos foram utilizados os parâmetros,  $q_{\max} = 315 \text{ mg g}^{-1}$  e  $b = 0,043 \text{ L mg}^{-1}$ , obtidos a partir do ajuste da isoterma de Langmuir aos dados experimentais de equilíbrio com solução de corante com pH 2 e temperatura de 30°C (ver Tabela 4.4). Os resultados dos parâmetros dos modelos ajustados aos dados experimentais cinéticos estão expostos na Tabela 4.7.

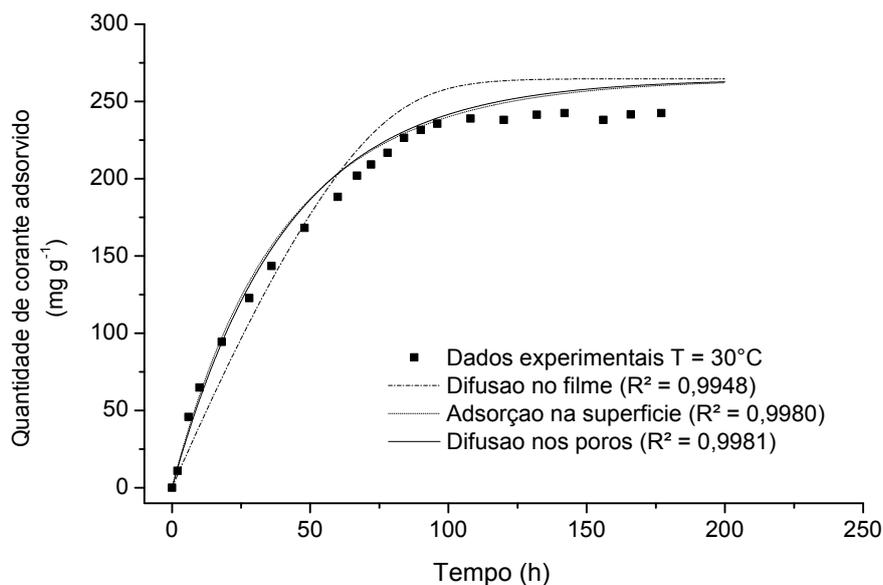
Os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e das funções objetivo ( $F_{\text{OBJ}}$ ), apresentados na Tabela 4.7, mostram que todos os modelos ajustados descrevem satisfatoriamente a adsorção do corante Azul Reativo 5G nas três temperaturas avaliadas. Assim, nas condições estudadas, não foi possível identificar o mecanismo de transferência de massa que controla o processo, neste caso, quaisquer um dos três modelos ajustados pode ser utilizado para descrever a cinética de adsorção do corante Azul Reativo 5G pelo adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2.

As temperaturas de 40 e 50°C apresentaram coeficientes de correlação inferior ao da temperatura de 30°C, isso porque os parâmetros da isoterma de Langmuir utilizados para a resolução dos modelos cinéticos foram obtidos a 30°C.

**Tabela 4.7** Parâmetros dos modelos ajustados aos dados cinéticos.

	T = 30°C	T = 40°C	T = 50°C
<b>Difusão no filme</b>			
$k_f$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,4764	0,4351	0,4558
$F_{\text{OBJ}}$	$2,654 \cdot 10^{-3}$	$1,563 \cdot 10^{-2}$	$2,510 \cdot 10^{-2}$
$R^2$	0,9948	0,9691	0,9278
<b>Adsorção na superfície</b>			
$k_{\text{ads}}$ ( $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$2,446 \cdot 10^{-6}$	$2,062 \cdot 10^{-6}$	$1,896 \cdot 10^{-6}$
$F_{\text{OBJ}}$	$8,539 \cdot 10^{-4}$	$6,112 \cdot 10^{-3}$	$1,185 \cdot 10^{-2}$
$R^2$	0,9980	0,9837	0,9438
<b>Difusão nos poros</b>			
$k_s$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$3,943 \cdot 10^{-4}$	$3,351 \cdot 10^{-4}$	$3,099 \cdot 10^{-4}$
$F_{\text{OBJ}}$	$8,572 \cdot 10^{-4}$	$6,693 \cdot 10^{-3}$	$1,309 \cdot 10^{-2}$
$R^2$	0,9981	0,9822	0,9406

Como podem ser observados na Figura 4.8, os modelos apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais cinéticos na temperatura de 30°C, temperatura na qual, nas condições em que os experimentos foram realizados, apresentou a maior quantidade de corante removido.

**Figura 4.8** Modelos ajustados aos dados experimentais cinéticos, T = 30°C.

## CAPÍTULO 5

---

### 5 CONCLUSÕES

A faixa do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2 encontra-se entre 4 e 10, o que favorece a adsorção de ânions para pHs menores que 4 e a adsorção de cátions para pHs maiores que 10. Os resultados dos testes preliminares indicaram que, dentre as condições testadas, o pH 2 e a velocidade de agitação de 120 rpm foram as condições que mais favoreceram a adsorção do corante Azul Reativo 5G. Além disto, os pHs estudados, 1 a 12, não causaram a precipitação das moléculas de corante em solução e nem corroeram as partículas de adsorvente.

No estudo da cinética de adsorção do corante azul verificou-se que em 30°C houve maior quantidade de corante removido (235 mg g<sup>-1</sup>). O tempo equilíbrio foi atingindo em 132, 96, 84 e 67 h para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C, respectivamente. Os valores negativos da energia livre de Gibbs e da entalpia padrão mostraram que a adsorção do corante Azul Reativo 5G em adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2 ocorre de forma espontânea e exotérmica. O processo estudado é classificado como fisissorção, uma vez que o valor da entalpia calculada (-3,43 kJ mol<sup>-1</sup>) foi menor do que 42 kJ mol<sup>-1</sup>.

Na avaliação do efeito do pH da solução no equilíbrio da adsorção, dentro das condições experimentais investigadas, verificou-se que em pH 2 foi obtida a maior capacidade máxima de adsorção ( $q_{\text{max}} = 315 \text{ mg g}^{-1}$ ), confirmando o resultado obtido no teste do pH. A isoterma de Langmuir foi a que melhor representou os dados experimentais de equilíbrio.

Nas condições estudadas, não foi possível identificar o mecanismo de transferência de massa que limita o processo, podendo utilizar quaisquer um dos três modelos avaliados (difusão no filme, adsorção na superfície e difusão nos poros) para descrever a cinética de adsorção do corante Azul Reativo 5G pelo adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2.

Diante do exposto, em sistema fechado e batelada, o adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2 mostrou-se eficiente na remoção do corante Azul Reativo 5G, sendo uma boa alternativa para o tratamento de efluentes de indústrias têxteis contendo corantes reativos.

---

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIT. Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecção. Dados gerais da Indústria da Moda Brasileira referentes ao ano de 2010. Disponível em: <53d53a://www.abit.org.br>. Acesso em: 05 de Setembro de 2010.
- ABIQUIM. Associação Brasileira da Indústria Química. **Corantes e Pigmentos**. Disponível em: <53d53a://www.abiquim.org.br/corantes/cor\_historia.asp> Acesso em: 06 de junho de 2012.
- AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTH, M. I.; EL-SHEIKH, 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*, v. 77, p. 16-23, 2008.
- AL-GHOUTI, M.; KHRAISHEH, M. A. M.; AHMAD, M. N. M; ALLEN, S. **Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, p. 6-13, 2005.
- ALKAN, M.; DOGAN, M.; TURHAN, Y.; DEMIRBAS, O.; TURAN, P.; **Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions**. *Chemical Engineering Journal*, v. 139, p. 213–223, 2008.
- AL-RASHED, S. M.; AL-GAID, A. A. **Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye on Doulite C-20 resin**. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 16, p. 209-215, 2012.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. 53d. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002.
- BARAKAT, M. A. **Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO<sub>2</sub> suspension**. *Hydro-environment Research*, v. 5, p. 138, 2011.
- BARBOSA, F.; BARRETO, F.C.S. **Diferentes visões da água**. In BARBOSA, F.(Org.) – **Ângulos da água: desafios da integração**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2008. 366 p.
- BARROS, M. A. S. D., SILVA, E. A., ARROYO, P. A., TAVARES, C. R. G., SCHNEIDER, R. M., SUSZEK, M., SOUSA-AGUIAR, E. F. **Removal of Cr (III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX**. *Chemical Engineering Science*, v.59, p. 5959-5966, 2004.
- BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. Natal-RN, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2000. Dissertação (Mestrado).

- BORBA, C. E. **Estudo do processo de troca iônica do sistema multicomponente cobre-zinco-sódio utilizando a resina Amberlite IR 120**. Campinas-SP, Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009. Tese (Doutorado).
- BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; BASSI, A. F.; RIBEIRO, C. **Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado**. *Engevista*, v. 14, p. 135-142, 2012.
- BORGES, A. R.; LUCIDO G. L. A.; PIMENTA, F. D. **Análise comparativa da influência da temperatura no pH e no tempo de solubilização de um biopolímero vegetal aplicado no tratamento de efluentes têxteis**. XXXI Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Belo Horizonte, MG, 2011.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers**. *Journal Am. Chem. Society*, v. 60, 1938.
- CEROFOLINI, G.A **Unified Theory for Freundlich, Dubinin-Radushkevich, and Temkin Behaviors**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 86, No. 1, p. 204-212, 1982.
- CERVELIN, P. C. **Avaliação da remoção o corante comercial reativo azul 5G utilizando macrófita *Salvinia* sp.** Toledo-PR, Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2010. Dissertação (Mestrado).
- COUTO, S. R. **Dye removal by immobilized fungi: review**. *Biotechnology Advances*, v. 27, p. 227–235, 2009.
- CRINI, G. **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review**. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 1061–1085, 2006.
- DAVIES, E. G. R.; SIMONOVIC, S. P. **Global water resources modeling with an integrated model of the social–economic–environmental system**. *Advances in Water Resources*, v. 34, p. 684–700, 2011.
- DAVRANCHE, M.; LACOUR, S.; BORDAS, F.; BOLLINGER, J.C. **An easy determination of the surface chemical properties of simple and natural solids**. *Journal of Chemical Education*, v. 80(1), p. 76-78, 2003.
- ELKADY, M. F.; ILBRAHIM, A. M.; EL-LATIF, M. M. A. **Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using egg shell biocomposite beads**. *Desalination*, v. 278, p. 412-423, 2011.
- ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; DARRAGI, F.; MIRABET, I.; AUBERT, A.; HUBER, F. MORVAN, G. **Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: kinetic study and thermodynamic parameters**. *Desalination*, v. 275, p. 74-81, 2011.

- FIorentin, L. D.; Trigueros, D. E.G.; Módenes, A. N.; Espinoza-Quñones, F. R.; Pereira, N. C.; Barros, S. T. D.; Santos, O. A. A. **Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: kinetic and equilibrium modeling.** Chemical Engineering Journal, v. 163, p. 68-77, 2010.
- Fogler, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering.** 3ª edição, Prentice Hall, 1999.
- Foust, S. A.; Wenzel, A.; Clump, W. C.; Maus, L.; Andersem, B. L. **Princípios das Operações Unitárias,** 2ª Ed. Rio de Janeiro-RJ: Editora AS, 1982.
- Freundlich, H. **The theory of adsorption.** Zeitschrift fuer Chemie und Industrie der Kolloide. Vol. 3, p. 212-220, 1909.
- Geankoplis, C.J. **Transport process and unit operations.** Prentice Hall International, 3ª edição. Nova Jersey, 1993.
- Giles C. H.; D' Silva, A. P. D., Trivedi, A. S. **Surface area determination.** London: Butterworth; 1970.
- Glueckauf, E., Coates, J. J. **Theory of Chromatography Part IV: The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation.** *J. Chem. Soc.*, 1947.
- Guaratini, C. C. I; Zanoni, M. V. B. **Corantes Têxteis.** Química Nova, v. 23, p. 71-77, 2000.
- Hameed, B. H.; Ahmad, A. A.; Aziz, N. **Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash.** Chemical Engineering Journal. v. 133, p. 195-203, 2007.
- 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.
- Ho, Y. S, Wase, D. A. J., Forster, C. F. **Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat.** Environmental Technology, v.17, p. 71-77, 1996.
- Immich, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *azadirachta indica* como adsorvente.** Florianópolis-SC. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006. Dissertação (Mestrado).
- Kaneko, K. **Determination of pore size and pore distribution adsorbents and catalysis.** Journal of Membrane Science, v. 96, p. 59-89, 1994.

- KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR, A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. de. **Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes Reativos por microesferas de quitosana.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, p. 51-57, 1999.
- KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H.; VUJEVIC, D.; PETERNEL, I.; LOCKE, B. R. **Influence of iron on degradation of organic dyes in corona.** Journal of Hazardous Materials, v. 117, p. 113-119, 2005.
- KUNZ A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G. de; DURÁN, N. **Novas Tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Revista Química Nova, v. 25, No. 1, p. 78-82, 2002.
- LAGERGREN, S. **On the theory of so-called adsorption dissolved substances.** Handlingar Band, v. 24, p. 1-39, 1898.
- LAMBRECHT, R. *et al.* **Adsorption of Reactive Blue 5G Dye by Activated Carbon and Pyrolyzed Shale Oil Residue.** Adsorption Science & Technology, v. 25, No. 10, p. 741 – 749, 2007.
- LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** Journal of the American Chemical Society, v. 40, p. 1361-1402, 1918.
- LIMA, A. M.; MELO, J. L. S.; MELO, H. N. S.; CARVALHO, F.G. **Avaliação do potencial Fitorremediador da Mamona (*Ricinus Communis L*) utilizando efluente sintético contendo Chumbo.** Holos; Ano 26; v. 1; 2010.
- MACHADO, F. M. *et. al.* **Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon.** Journal of Hazardou Materials, p. 1- 41, 2011.
- McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Enginnering.** McGraw Hill International Ed., 6<sup>th</sup> ed., 2001.
- MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; ALFLEN, V. L.; COLOMBO, A.; BORBA, C. E. **Utilização da macrófita *Egeria Densa* na biosorção do corante reativo 5G.** Engevista, v. 13, p. 160-166, 2011.
- MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** Curitiba: Engenharia Química, Universidade Federal do Parana, 227 p., 2005. Tese (Doutorado).
- NELDER J. A.; MEAD R. **A simplex method for function minimization.** The Computer Journal. v. 7, p. 308-315, 1965.

- OLIVEIRA, A. P. de. **Avaliação da influência dos macronutrientes na bioacumulação do chumbo pela *Eichhornia Crassipes***. Toledo-PR, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2012. Dissertação (Mestrado).
- O'NEILL, C.; HAWKES, F.R.; HAWKES, D.L., LOURENCO, N.D.; PINHEIRO, H.M.; DELEE, W.; J. **Colour in textile effluents – sources, measurements, discharge consents and simulation: a review**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 74, p. 1009-1018, 1999.
- ORTIZ, N. **Estudo da Utilização de Magnetita como Material Adsorvedor dos Metais  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  em Solução**. São Paulo-SP, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2000. Tese (Doutorado).
- PALÁCIO, S. M. **Aplicação do processo de eletro-coagulação seguido por degradação fotocatalítica utilizando  $TiO_2$  no tratamento de efluente têxtil**. Maringá-PR, Universidade Estadual de Maringá, 2009. Tese (Doutorado).
- PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, C. C.; BORBA, F.H.; SILVA Jr., F.G. **Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays**. Journal of Hazardous Materials, v. 172, p. 330–337, 2009.
- PERALTA-ZAMORA, P. G.; MORAIS, J. L. **Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates**. Journal of Hazardous Materials, v. 123, p.181-186. 2005.
- 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, v. 41, p. 811- 821, 2003.
- PORPINO, K. K. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus***. João Pessoa-PB, Química, Universidade Federal da Paraíba, 2009. Dissertação (Mestrado).
- RAMESH, A.; LEE, D. J.; WONG, J. W. C. **Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes wastewater with low-cost adsorbents**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 291, p. 588-592, 2005.
- REDLICH, O.; PETERSON, D.L. **A useful adsorption isotherm**, J. Phys. Chem. v. 63, p. 1024–1026, 1959.
- RODELLA, C. B. **Preparação e caracterização de catalizadores de  $V_2O_5$  suportados em  $TiO_2$** . São Carlos-SP, Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, 2001. Tese (Doutorado).
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. University of New Brunswick, Fredericton. John Wiley & Sons, New York, 1984, 432 p.

- SCHIMMEL, D.; FAGNANI, K. C.; SANTOS, J. B. O. dos; BARROS, M. A. S. D. SILVA, E. A. da **Adsorption of turquoise blue QG reactive dye on commercial activated carbon in batch reactor: kinetic and equilibrium studies**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 27, No. 02, p. 289 - 298, 2010.
- SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. Toledo-PR, Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008. Dissertação (Mestrado).
- SENTHILKUMAAR, S.; KALAAMANI, P.; PORKODI, K.; VARADARAJAN, P. R.; SUBBURAAM, C.V. **Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste**. Bioresource Technology, v. 97, p. 1618–1625, 2006.
- SILVA, M. M. F. **Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data**. Chemical Engineering Journal, 2012.
- SIPS, R., J. **Chem. Phys.** v. 18, 1024 (1950).
- SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Kodansha Ltd, Tokyo and Elsevier Science Publishers B. V., v. 25. Amsterdam, 1990, 295p.
- TAGLIAFERRO, G.V; PEREDIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. **Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea**. Química Nova, v. 34, p. 101 – 105, 2011.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de Divinilbenzeno**. Química Nova. v. 24, No. 6, p. 808-818, 2001.
- TEMKIN, M. I; PYZHEV, V. **Kinetics of the synthesis of ammonia on promoted iron catalysts**. Zhur. Fiz. Khim, v. 13, p. 851-867, 1939.
- TEXPAL. **Ficha de informação de segurança de produtos químicos – FISPQ** Revisão A. 2005.
- THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Product information: Dowex™ Optipore™ SD-2 Adsorbent**. São Paulo, SP, 2011.
- TOTH, J. **State Equations of the Solid-gas Interface Layers**. Acta Chem. Acad. Hung, v. 69, p. 311-328, 1971.
- TREYBAL, R. E. **Mass transfer operations**. McGraw Hill International Ed., 3ª ed., 1980.

TÜRGAY, O. *et. al.* **The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation.** Separation and Purification Technology, v. 79, p. 26-33, 2011.

WANG, S.; ZHU, Z. H. **Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption.** Dyes and Pigments. v.75, p. 306-314, 2007.

ZHRIM, A. Y.; TIZAOUI, C.; HILAL, N. **Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review.** Desalination, v. 266, p. 1-16, 2011.