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

ADSORÇÃO DOS CORANTES REATIVOS AZUL 5G E AZUL TURQUESA QG EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

DAIANA SCHIMMEL

TOLEDO - PR

2008

DAIANA SCHIMMEL

ADSORÇÃO DOS CORANTES REATIVOS AZUL 5G E AZUL TURQUESA QG EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. João Batista O. Santos

TOLEDO - PR

2008

Dedico este trabalho aos meus pais, Egon e Dione, por todo o amor, incentivos e apoio em todos os sentidos durante toda a minha vida. Ao meu irmão, Marcelo, sempre disposto a ajudar. Á todos os meus amigos que de alguma forma contribuíram para a finalização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Á Deus, pela vida maravilhosa que me destes, pela família e amigos adoráveis que me cercam.

À minha família, agradeço muito pelo apoio psicológico e financeiro, pela preocupação, força, e dedicação para que este sonho se realizasse.

Aos professores Edson e João Batista, obrigado pela orientação e por ter acreditado em mim, pela paciência e ensinamentos, essenciais para ter chegado até aqui.

Aos alunos da graduação: Dilmer, Perci, Karine, Karoline, pela ajuda, pois sem vocês com certeza esse trabalho não iria se concluir.

À Kátia, aluna especial do mestrado, que teve um papel fundamental, especialmente na concretização da última etapa.

À professora da UEM, Maria Angélica pela ajuda, opiniões e sugestões que contribuíram para elabora cão deste trabalho.

À LAFLUERE-UEL e ao DEQ/UEM pela realização das análises de caracterização do carvão ativado.

Às empresas Alphacarbo S/A pelo fornecimento do carvão ativado e Texpal Química S/A pelo fornecimento das amostras de corante.

Ao departamento de Engenharia Química e seus funcionários, especialmente técnicos Juliana e Paulo, pela ajuda e apoio técnico.

Ao laboratório de Limnologia de Engenharia de Pesca, especialmente à Adriana, por ceder o espectrofotômetro para que fossem realizadas as leituras das soluções.

"Há homens que lutam um dia e são bons. Há outros que lutam um ano e são melhores. Há os que lutam muitos anos e são muito bons. Porém, há os que lutam toda a vida. Esses são os imprescindíveis."

Bertolt Brecht

SÚMARIO

CAPÍTULO 1
1. INTRODUÇÃO 1
1.1 Objetivos 3
1.2 Objetivos específicos 3
CAPÍTULO 2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
2.1 Indústria têxtil 4
2.1.1Tingimento 5
2.1.2 Tratamento do efluente têxtil 5
2.2 Corantes 8
2.2.1 Agregação de corantes 10
2.2.2 Corantes reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG 12
2.3 Adsorção 12
2.3.1 Adsorventes 14
2.3.2 Caracterização do adsorvente 17
2.3.3 Cinética de adsorção 19
2.3.4Modelos Cinéticos 20
2.3.5 Isotermas de adsorção 21
2.3.5.1 Isoterma de Langmuir 23
2.3.5.2 Isoterma de Freundlich 24
2.3.5.3 Isoterma de Tóth 24
2.3.5.4 Isoterma de Radke e Prausnitz 25
2.3.5.5 Isoterma de Redlich-Peterson 25
2.3.5.6. Isoterma de Sips 25
2.3.5.7 Isoterma obtida para remoção de corantes 26
2.4 Parâmetros que influenciam no mecanismo de adsorção de corantes 26
2.4.1 pH 28
2.4.2 Temperatura 30
2.4.3 Termodinâmica de adsorção 30
2.4.3.1Propriedades termodinâmicas 32
2.5 Análisse dos processos de remoção de corantes em carvões e outros materiais adsorventes 32

CAPÍTULO 3
3. MATERIAIS E MÉTODOS 34
3.1 Materiais utilizados 34
3.1.1 Adsorvente 34
3.1.2 Adsorvato 34
3.2 Métodos 34
3.2.1 Caracterização do adsorvente 34
3.2.1.1 Adsorção de N_2 34
3.2.1.2 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) 35
3.2.1.3 Espectroscopia no infravermelho 35
3.2.1.4 Peneiramento 35
3.3 Metodologia Analítica 35
3.4 Ensaio em Batelada 36
3.4.1 Teste Cinético 36
3.4.2 Cálculo do Coeficiente de Difusão Efetivo 37
3.4.3Estudo do equilíbrio - Influência do pH na adsorção do corante 38
3.4.4Estudo do equilíbrio - Influência da temperatura na adsorção do corante 38
3.5 Obtenção dos Prâmetros Termodinâmicos de Adsorção 39

CAPÍTULO 4
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 40
4.1 Caracterização do adsorvente 40
4.1.1 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 40
4.1.2 Peneiramento 41
4.1.3 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) 41
4.1.4 Espectroscopia no infravermelho 42
4.2 Caracterização do adsorvato 43
4.3 Adsorção do corante 44
4.4 Cinética de adsorção 44
4.4.1 Modelos Cinéticos 47

4.5 Estudo do Equilíbrio - Efeito do pH na adsorção 49
4.5.1 *Ajuste dos dados de equilíbrio para o Efeito do pH* 51
4.6 Estudo do Equilíbrio - Efeito da temperatura 56
4.6.1 Ajuste dos dados de equilíbrio para o Efeito da Temperatura 58
4.7 Cálculo do coeficiente de difusão efetivo 61
4.8 Propriedades Termodinâmicas 64

CAPÍTULO 5
5. CONCLUSÕES 66

CAPÍTULO 6
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 69

ANEXOS 78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante	6
Figura 2	Corante HNAP em solução diluída	11
Figura 3	Corante HNAP em solução concentrada	11
Figura 4	Estrutura molecular do corante Reativo Azul 5G	12
Figura 5	Tipos de isotermas: q_e é quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e C_e é a concentração de equilíbrio	22
Figura 6	Isotermas de adsorção em batelada do corante ácido verde 25 em carvão de caroço de palmeira a diferentes temperaturas	29
Figura 7	Isoterma de adsorção em batelada do corante violeta de metila em carvão a diferentes temperaturas	30
Figura 8	Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o carvão	41
Figura 9	Determinação do ponto de carga zero do carvão ativado	42
Figura 10	Espectro de absorção de infravermelho do carvão ativado	42
Figura 11	a) Representação da molécula Reativo Azul 5G. b) Estrutura tridimensional da molécula do corante	43
Figura 12	Cinética do corante reativo azul 5G	45
Figura 13	Cinética do corante reativo azul turquesa QG	46
Figura 14	Comparação dos dados experimentais com os modelos cinéticos 1ª ordem e 2ª ordem para o corante azul 5G nas temperaturas: a) 30^0C; b) 45^0C e c)60^0C.	48
Figura 15	Comparação dos dados experimentais com os modelos cinéticos 1ª ordem e 2ª ordem para o corante azul turquesa QG nas temperaturas: a) 30^0C; b) 45^0C e c) 60^0C.	49
Figura 16	Quantidade máxima removida para os diferentes pH's estudados: a) corante azul 5G e b) corante azul turquesa QG.	51
Figura 17	Modelos de isotermas para o corante azul 5G em: a) pH=2 e T=30^0C; pH=8 e T=30^0C.	55
Figura 18	Modelos de isotermas para o corante azul turquesa QG em: a) pH=2 e T=30^0C; b) pH=7 e T=30^0C.	56

Figura 19 Quantidade máxima removida nas diferentes temperaturas avaliadas: a) corante azul 5G e b) corante azul turquesa QG 57
Figura 20 Modelos de isotermas para o corante azul 5G nas temperturas: a) 30^0C; b) 45^0C e c) 60^0C. 60
Figura 21 Modelos de isotermas para o corante azul turquesa QG nas temperturas: a) 30^0C; b) 45^0C e c) 60^0C. 61
Figura 22 Comparação entre os dados experimentais e o modelo de difusão para o corante azul 5G nas temperaturas: a) 30^0C; b) 45^0C e c) 60^0C. 62
Figura 23 Comparação entre os dados experimentais e o modelo de difusão para o corante azul turquesa QG nas temperaturas: a) 30^0C; b) 45^0C e c) 60^0C. 63
Figura 24 Modelos de isotermas para o corante azul 5G nas condições: pH=3 e T=30^0C. 78
Figura 25 Modelos de isotermas para o corante azul 5G nas condições: pH=4 e T=30^0C. 78
Figura 26 Modelos de isotermas para o corante azul 5G nas condições: pH=5 e T=30^0C. 79
Figura 27 Modelos de isotermas para o corante azul 5G nas condições: pH=6 e T=30^0C. 79
Figura 28 Modelos de isotermas para o corante azul 5G nas condições: pH=7 e T=30^0C. 80
Figura 29 Modelos de isotermas para o corante azul turquesa QG nas condições: pH=3 e T= 30^0C. 81
Figura 30 Modelos de isotermas para o corante azul turquesa QG nas condições: pH=4 e T= 30^0C. 81
Figura 31 Modelos de isotermas para o corante azul turquesa QG nas condições: pH=5 e T= 30^0C. 82
Figura 32 Modelos de isotermas para o corante azul turquesa QG nas condições: pH=6 e T= 30^0C. 82
Figura 33 Modelos de isotermas para o corante azul turquesa QG nas condições: pH=8 e T= 30^0C. 83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Tecnologias de tratamento para remoção de cor envolvendo processos químicos e/ou físicos.	6
Tabela 2	Comprimento de onda no UV-Vis que identificam monômeros e dímeros para diversos corantes.	11
Tabela 3	Faixa de adsorção das ligações no infravermelho	19
Tabela 4	Caracterizacao física do adsorvente empregado	40
Tabela 5	Valores do comprimento de onda para os corantes estudados	44
Tabela 6	Parâmetros obtidos para os modelos do corante azul 5G e azul turquesa QG para as diferentes temperaturas analisadas	47
Tabela 7	Quantidade maxima adsorvida em cada pH para os corantes azul 5G e azul turquesa QG	50
Tabela 8	Parâmetros obtidos pelas isotermas nos pH's 2 ate 8 e T=30^0C para o corante azul 5G	53
Tabela 9	Parâmetros obtidos pelas isotermas nos pH's 2 ate 8 e T=30^0C para o corante azul turquesa QG	54
Tabela 10	Quantidade máxima adsorvida em cada temperatura para os corantes azul 5G e azul turquesa QG	56
Tabela 11	Parâmetros obtidos pelas isotermas para as diferentes temperaturas para o corante azul 5G	58
Tabela 12	Parâmetros obtidos pelas isotermas para as diferentes temperaturas para o corante azul turquesa QG	59
Tabela 13	Coeficiente de difusão efetivo em relação à temperatura para os corantes azul 5G e azul turquesa QG	62
Tabela 14	Parâmetros termodinâmicos para adsorção do corante azul 5G	64
Tabela 15	Parâmetros termodinâmicos para adsorção do corante azul turquesa QG	64

RESUMO

As indústrias têxteis compreendem atualmente uma das maiores do mundo em termos de produção e número de empregos gerados. Caracterizam-se por requerer grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos utilizados ao longo de uma complexa cadeia produtiva. Além do enorme consumo de água, essas indústrias geram efluentes compostos por sais orgânicos e complexos, os quais se tornam ainda mais poluidores quando observa-se a liberação de corantes não fixados, ou não degradados nos processos convencionais de tratamento, o que representa um elevado potencial de impacto ambiental. Vários métodos de remoção de corantes e de outros compostos químicos existentes no efluente tem sido utilizados em nível industrial. Um dos métodos mais empregados é a adsorção em carvão ativado devido à versatilidade, eficiência e baixos custos de obtenção. Entretanto, o projeto do tratamento de efluentes têxteis por adsorção requer informações a respeito da capacidade de remoção e da cinética. São vários fatores que interferem nesse processo, dentre eles destacam-se a temperatura e o pH, sendo este ultimo o que tem maior efeito. Neste trabalho foram investigadas a remoção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial conduzidos em sistema batelada, uma vez que estes corantes são bastante empregados nos processos envolvendo tecidos tipo *jeans*. Com o objetivo de caracterizar o adsorvente, análises como determinação do ponto de carga zero (PCZ), área superficial pelo método BET utilizando N_2 a 77K, infravermelho para obter os grupos funcionais do carvão e peneiramento para determinar o diâmetro das partículas foram realizadas. Para o PCZ o valor obtido foi de 8,10 e a área superficial foi de 618,7 m^2/g. Os testes cinéticos tiveram o pH fixado em 2, e foram avaliados em três diferentes temperaturas, 30, 45 e 60^0C. Os modelos de pseudo-primeira-ordem e o pseudo-segunda-ordem foram realizados para descrever a cinética de adsorção dos corantes, sendo que o modelo de segunda ordem apresentou os melhores resultados. Além disso, o coeficiente de difusão dos corantes foi avaliado nas temperaturas de 30, 45 e 60^0C, que apresentaram respectivamente os seguintes valores: $5{,}38 \times 10^{-7}$, $1{,}42 \times 10^{-7}$, $2{,}74 \times 10^{-7}$ cm^2/min para o corante azul 5G, e $2{,}54 \times 10^{-7}$, $9{,}38 \times 10^{-8}$, $1{,}48 \times 10^{-6}$ cm^2/min corante azul turquesa.Para a influência do pH e da temperatura no equilíbrio da adsorção dos corantes foram realizados experimentos em sistema bateladas. A faixa de acidez investigada foi entre pH 2 até pH 8. Também foram realizadas experimentos para a obtenção dos dados de equilíbrio nas temperaturas de 30, 45 e 60^0C e na melhor condição de pH. Os dados de equilíbrio

foram representados pelos seguintes modelos de Isotermas de adsorção: Langmuir, Freudlich, Toth, Radke-Praunstiz, Sips e Redlich-Peterson. O processo de adsorção teve um melhor desempenho nas condições de pH 2 e temperatura de 30^0C, a quantidade removida foi de 140,48 mg/g para o corante azul 5G e 148,54 mg/g para o corante azul turquesa QG. As Isoterma de Sips, Tóth e Redlich-Peterson foram as que melhor representaram os dados experimentais de equilíbrio para o corante azul 5G e também para o corante azul turquesa QG. Os parâmetros termodinâmicos ΔH^0, ΔG^0 e ΔS^0 foram avaliados e mostraram que a adsorção dos corantes em carvão ativado é um processo exotérmico e espontâneo devido aos valores negativos de entalpia e energia livre de Gibbs, respectivamente.

ABSTRACT

The textile industries understand one of the largest of the world now in production terms and number of generated jobs. They are characterized by requesting great amounts of water, coloring and chemical products used along a complex productive chain. Besides the enormous consumption of water, those industries generate effluent composed by organic and complex salts, which ones turn pollute more when the liberation of dyes is observed no fastened, or no degraded in the conventional processes of treatment, what represents a high potential of environmental impact. Several methods of removal of dyes and of other existent chemical compositions in the effluent have been used in industrial level. One of the most employed methods is the adsorption onto carbon activated due to the versatility, efficiency and low obtaining costs. However, the project of the treatment of textile effluent for adsorption requests information regarding the removal capacity and of the kinetics. They are several factors that interfere in that process, among them they stand out the temperature and the pH, being this one what has larger effect. In this work the removal of the dyes reactive blue 5G and turquoise blue QG were investigated onto carbon activated commercial driven in system batch, once these dyes are plenty employed in the processes involving fabrics type “jeans”. Initially they went rehearsals to characterize the adsorbent, determination of the point of zero charge (PCZ) and of the surface area for the method BET using N2 to 77K, infrared to obtain the functional groups of the carbon, and sifting to determine the diameter of the particles. For PCZ the obtained value was of 8,10 and the surface area was of 618,7 m^2/g. Kinetic tests were accomplished in pH 2 and in three different temperatures, 30, 45 and 60^0C. They were appraised the pseudo-first-order models and the pseudo-second-order to describe the kinetics of adsorption of the dyes, and the model of second order presented the best results. It was also certain the coefficient of diffusion of the dyes in the temperatures of 30, 45 and 60^0C, that presented the following values respectively: 5,38 x 10-7, 1,42 x 10-7, 2,74 x 10-7 cm^2/min for the blue color 5G, and 2,54 x 10-7, 9,38 x 10-8, 1,48 x 10-6 cm^2 /min for the blue turquise QG. For the influence of the pH and of the temperature in the balance of the adsorption of the dyes experiments were accomplished in system batch. The strip of investigated acidity was among pH 2 even pH 8. It was also accomplished the experiments for the obtaining of the equilibrium data in the temperatures of 30, 45 and 60^0C and in the best pH condition. The equilibrium data were represented by the following models of Isotherms of adsorption: Langmuir, Freudlich, Toth, Radke-Praunstiz, Sips and Redlich-Peterson. The process of

adsorption had a better acting in the conditions of pH 2 and temperature of 30^0C, the removed amount was of 140,48 mg / g for the dye blue 5G and 148,54 mg / g for the dye turquise blue QG. The Isotherm of Sips, Tóth and Redlich-Peterson were what best represented the experimental data of equilibrium for the dye blue 5G and also for the turquoise blue QG. The thermodynamic parameters ΔH^0, ΔG^0 and ΔS^0 were appraised and they showed that the adsorption of the colors in activated coal is an exothermic and spontaneous process due to the negative values of enthalpy and energy free from Gibbs, respectively.

NOMENCLATURA

a_p	Área da partícula (m^2)
b	Constante da isoterma de Langmuir, Tóth, Radke-Prausnitz, Sips e Redlich-Peterson (mg adsorvato/g adsorvente)
C_o	Concentração inicial (mg/L)
C_e	Concentração de equilíbrio em solução (mg/L)
C	Concentração de final (mg/L)
d_p	Diâmetro de partícula (cm)
D_{ef}	Coeficiente de difusividade efetiva (cm^2/s)
$q_{máx}$	Constante da isoterma de Langmuir, Tóth, Radke-Prausnitz, Sips e Redlich-Peterson (mg/g)
K	Constante da isoterma de Freundlich (mg/g)
k_1	Constante do modelo cinético de 1^aOrdem (min^{-1})
k_2	Constante do modelo cinético de 2^a Ordem (min.g/mg)
k_d	Constante de equilíbrio termodinâmico
m_c	Massa seca do adsorvente (g)
n	Constante da isoterma de Freundlich, Langmuir, Tóth, Radke-Prausnitz, Sips e Redlich-Peterson
q	Concentração do adsorvato no adsorvente (mg/g)
q_e	Quantidade de material retido (mg/g)
R	Constante universal dos gases (8,314 J/mol K)
T	Temperatura (^oC)
t	Tempo (min)
V	Volume da solução (L)
ΔG^o	Energia livre de Gibbs padrão de troca iônica (J/mol)
ΔH^o	Entalpia padrão de troca iônica (J/mol)
ΔS^o	Entropia padrão de troca iônica (J/molK)

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental e a poluição têm se tornado um problema cada vez mais crítico e frequente na sociedade. Pode-se definir poluição como a ação de contaminar águas, solos e ar. Esta poluição pode ocorrer com a liberação no meio ambiente de lixo orgânico, industrial, gases poluentes, elementos químicos, entre outros. Estes contaminantes prejudicam o funcionamento dos ecossistemas, chegando a matar várias espécies animais e vegetais, além de prejudicar os recursos hídricos. Com isso uma crescente preocupação com o meio ambiente tem incentivado a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias cada vez mais eficientes e de baixo custo no que se refere ao controle e prevenção da poluição (MORAES, 1999).

A contaminação de águas é um fator cada vez mais evidenciado na sociedade moderna e seu uso racional nos processos produtivos tem sido motivo de atenção das indústrias, principalmente daquelas que necessitam de uma grande demanda de água, especialmente pelo fato de que a preocupação com o ambiente é uma questão de sobrevivência em um mercado cada vez mais competitivo. Um dos fatores que levam as indústrias a pensarem desta forma se dá pelo interesse na implantação de sistemas de gestão ambiental (LAMBRECHT, 2007).

Dentre as indústrias que geram efluentes com alta carga poluidora, destacam-se as indústrias têxteis, as quais englobam as lavanderias industriais, que compreendem em torno de 1200 unidades instaladas por todo o país (ABIT, 2008). A indústria têxtil possui um dos processos de maior geração de efluentes líquidos, contribuindo quantitativa e qualitativamente com a carga poluidora descartada em corpos hídricos. Os despejos industriais provenientes deste setor são compostos por sais orgânicos e complexos (CEGARRA, 2000). Além de um enorme consumo de água, os problemas ambientais oriundos dos efluentes gerados pelas lavanderias tornam-se ainda mais graves quando observa-se a liberação de corantes não fixados, ou não degradados nos processos convencionais de tratamento, o que representa elevado potencial de impacto ambiental, relacionado à toxicidade e à interferência em processos fotossintéticos nos corpos d'água (ZAMORA et al., 2002a).

A coloração do efluente deve-se essencialmente à utilização de corantes, oriundos de etapas como o tingimento e a lavagem dos fios. A disponibilidade de corantes no

mercado é significativa, possuindo características específicas e definidas, sendo aplicado segundo o tipo de fibra a ser colorida. A utilização destes compostos é muito variada, uma vez que as tonalidades e tipos de tecidos variam de acordo com a moda das diferentes estações do ano, agravando o problema de remoção dos mesmos do efluente, uma vez que cada corante possui um tipo de estrutura química e concentrações distintas. Muitos desses corantes também são recalcitrantes, isto é, permanecem no ambiente de forma inalterada compondo assim a maior dificuldade no tratamento dos efluentes têxteis (KUNZ et al., 2002).

O setor têxtil e de confecções do Paraná é responsável por 15,47% do total da indústria estadual. Das 30 mil indústrias, cerca de 4,4 mil são do segmento, de acordo com números divulgados recentemente pela Federação das Indústrias do Estado do Paraná (FIEP). Uma das regiões mais beneficiadas é o Norte do Estado, que concentra o segundo maior pólo confeccionista do país, depois de São Paulo. Sua produção é de 4 milhões de peças por mês, com vendas entre R$ 100 milhões e R$ 120 milhões. São mais de 60 milhões de peças por ano e negócios da ordem de R$ 1 bilhão (AEN, 2008).

A aplicação de corantes reativos principalmente para o tingimento de tecidos como algodão, viscose, linho, lã e seda, produz efluentes altamente coloridos. Os corantes reativos Azul 5G e Azul turquesa QG estão entre os mais utilizados pelas lavanderias industriais para o tingimento de tecidos do tipo "jeans".

A legislação nacional define um índice de coloração apenas para os corpos de água, que são classificados conforme a Resolução n^0 357 do CONAMA, de 17/03/2005 complementar a Resolução CONAMA n^0 20/86 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2006). De acordo com o tipo de água (doce, salgada ou salobra) e seu enquadramento, a cor verdadeira do corpo hídrico pode atingir um valor máximo de 75 mg Pt-Co/L. No caso de efluentes, para o lançamento dos mesmos nos corpos de água, estes devem estar dentro dos padrões e exigências dispostos na citada resolução, portanto não é permitido alterar a coloração do corpo receptor, mudar suas características ou seu enquadramento (MELO, 2007).

Os métodos mais utilizados para remoção de corante de efluentes têxteis englobam três categorias: métodos químicos, físicos e biológicos. Dentre eles a adsorção em que se utilizam carvões ativados têm se mostrado um método eficiente e de baixo custo.

Os processos de adsorção são normalmente desenvolvidos em sistemas de batelada com agitação ou continuamente em leito poroso, devido à facilidade de implantação e controle. Podem ser utilizados como tratamento terciário, no polimento do efluente apenas

para a retirada de coloração final, ou como tratamento primário de efluentes de empresas de pequeno porte que necessitam reduzir a coloração dos seus efluentes com baixo investimento (MELO, 2007).

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

A primeira etapa no projeto de um sistema de adsorção requer a escolha do adsorvente, cuja análise é realizada a partir dos dados experimentais de equilíbrio ou de modelos de isotermas para o sistema de interesse.

Desta forma, são importantes estudos de processos de tratamentos de efluentes eficientes, como apresentado neste trabalho, cujo foco envolve a remoção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG utilizando cavão ativado comercial. Os parâmentros avaliados neste estudo foram o efeito do pH e da temperatura nos dados de equilíbrio.

1.1 Objetivos

Dentro do contexto apresentado, este trabalho tem como objetivo global:

• Avaliar o processo de remoção de cor de um efluente sintético por adsorção em carvão ativado comercial em sistema batelada;

• Comparar o mecanismo de adsorção de dois corantes reativos diferentes em carvão ativado comercial: corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG.

1.2 Objetivos específicos

- Obtenção e modelagem da cinética de remoção dos corantes;
- Avaliação das condições ótimas de operação em batelada (Temperatura e pH);
- Obtenção dos dados de equilíbrio do processo de adsorção;
- Modelagem dos dados de equilíbrio;
- Avaliação dos parâmetros termodinâmicos do processo;
- Caracterização do adsorvente;

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Indústria têxtil

A indústria têxtil é um fator de grande importância na economia brasileira. Em termos de sua produção e número de empregos gerados, a indústria têxtil é uma das maiores do mundo. Caracteriza-se por requerer grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos utilizados ao longo de uma complexa cadeia produtiva (LAMBRECHT, 2007).

O setor têxtil é conhecido por apresentar um elevado potencial poluente, abrangendo cinco campos distintos: efluentes líquidos, emissões particuladas e gasosas, resíduos sólidos, odores e ruídos (MORAES, 1999). Em 2005 e 2006, a indústria têxtil e de vestuário brasileira obteve um faturamento de 32,9 bilhões de dólares (ABIT, 2008) e de acordo com o CIN (2007) o setor têxtil brasileiro somou 1,6 milhões de empregados em 2006.

A indústria têxtil compreende grupos diversos e fragmentos de estabelecimentos, que produzem e/ou processam artigos relativos à produção têxtil (fibras, fios, tecidos) para, posteriormente, serem transformadas em vestuário, artigos domésticos e bens industriais. As empresas têxteis recebem e preparam fibras, convertem os fios em tecidos, tingem e dão tratamentos especiais a esses materiais em vários estágios de produção. Nesse sentido, a indústria têxtil pode ser dividida em três etapas de produção: formação de fios, formação de tecidos e processos molhados (ABRAHÃO & SILVA, 2002).

Os segmentos da cadeia produtividade uma indústria têxtil se divide em: fiação, retorção, tinturaria, estamparia, engomagem, malharia e confecção. Os estágios de formação do fio e de formação do tecido pouco contribuem para geração de efluentes líquidos, quando comparados às operações do estágio de processos molhados ou acabamento (ABRAHÃO & SILVA, 2002). Este acabamento ou processos molhados são realizados em um tipo especial de indústria do setor têxtil, as lavanderias industriais, que realizam etapas de tingimento e lavagem de vestuário.

2.1.1 Tingimento

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

A tecnologia moderna no tingimento consiste de dúzias de etapas que são escolhidas de acordo com 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, etc. A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (GUARATINI & ZANONI, 2000).

O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. Além da padronagem e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, tais como, elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viável economicamente. A forma de fixação das moléculas de corantes a essas fibras, geralmente, é feita em solução aquosa e pode envolver, basicamente, quatro tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes (GUARATINI & ZANONI, 2000).

2.1.2 Tratamento do efluente têxtil

Os efluentes provenientes da indústria de corante ou de processos envolvendo tingimento têxtil devem ser submetidos a um tratamento antes do descarte nos corpos hídricos, devido a sua toxicidade aos ecossistemas aquáticos. As aplicações que requerem corantes com uma baixa solubilidade, apresentam menor biodisponibilidade do que outros

corantes contendo grupos sulfônicos, os quais aumentam a solubilidade, embora apresentem resíduos tóxicos na água de lavagem devido à menor fixação.

No entanto, dependendo do tipo de corante e do modo de aplicação requerido, a etapa final da tintura pode contribuir significativamente no lançamento de rejeitos de diversas substâncias químicas com composição variável (corante, umectante, antiespumante, eletrólitos, dispersantes, etc.) utilizadas nas etapas de montagem e fixação. Adicionalmente, alguns problemas envolvendo a classe de corantes reativos é preocupante, principalmente se considerarmos que este grupo de corantes constitui-se em um dos mais utilizados no Brasil para a tintura de algodão. Esta classe de corantes caracteriza-se por apresentar grupos quimicamente ativos capazes de reagir covalentemente com celulose na indústria têxtil. Esta reação também ocorre em processos de purificação de proteínas por comprovada reação com moléculas biologicamente importantes. Deste modo, resíduos deste corante poderiam ser altamente nocivos quando presentes em qualquer organismo vivo (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Têm-se utilizado vários métodos de remoção de corantes e de outros compostos químicos existentes no efluente. Em geral, os processos de tratamento dos efluentes nas indústrias têxteis estão fundamentados na operação de sistemas de tratamento biológico, via sistemas de lodo ativado, seguidos de tratamentos físico-químicos de precipitação-coagulação.

Tabela 1 – Tecnologias de tratamento para remoção de cor envolvendo processos químicos e/ou físicos (OLIVEIRA, 2003).

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

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

O processo biológico consiste na agitação dos efluentes na presença de microorganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica. Infelizmente, o processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente (cargas de choque), além de produzir um grande volume de lodo (BITTON, 1994). Estes processos apresentam limitações econômicas, além de baixa eficiência de remoção da cor, formação de intermediários tóxicos e, também, o inconveniente de não poderem ser usados com alguns tipos de corantes em altas concentrações (CAMMAROTA & COELHO, 2001).

As técnicas de remediação fundamentadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentam elevada eficiência na remoção de material particulado. A remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos, utilizando estes processos, no entanto, mostra-se deficiente (ZAMORA et al., 2002b).

Processos de separação molecular, fundamentados na utilização de membranas, podem ser bastante eficientes. Entretanto, a completa remediação deste tipo de efluente implica a utilização de processos de ultra ou nanofiltração, economicamente inviáveis para o tratamento de grandes volumes de efluentes. (ZAMORA et al., 2002a).

Segundo ROZZI et al. (1999), a adsorção em carvão ativado é um dos melhores métodos para a remoção de cor. Estudos recentes têm destacado a eficiência do tratamento de efluentes têxteis com carvão ativado em relação a outras técnicas de tratamento.

Assim, o investimento na procura por metodologias e adsorventes para tratamentos de efluentes cada vez mais eficazes para remoção destes produtos é cada vez maior. Para tal é necessário que a relação custo/eficiência seja baixa para ser economicamente viável.

Portanto, recomenda-se a adição de um processo de adsorção ao final do tratamento convencional a fim de melhorar a eficiência do conjunto de processos já empregados, melhorando, desta forma, a qualidade da água devolvida à natureza ou reciclada na indústria.

2.2. Corantes

Os corantes fazem parte de um grupo de materiais chamados colorantes, que por sua vez são caracterizados por sua habilidade em absorver luz visível (400 a 700nm). Os corantes diferem dos pigmentos por serem completamente ou parcialmente solúveis quando aplicados em solução aquosa em vários substratos (ZOLLINGER, 1991).

Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de $7x10^5$ toneladas no mundo (PEARCE et al., 2003) e $2{,}65x10^4$ toneladas somente no Brasil (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Os corantes apresentam estruturas moleculares que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias. A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo (que dá cor ao composto pela absorção de uma parte da energia radiante) e a estrutura responsável pela fixação à fibra.

O grupo cromóforo mais utilizado é o da família dos "azo" corantes (representado por uma ligação dupla entre dois nitrogênios), ligados a sistemas aromáticos como mostra a Figura 1, que corresponde a aproximadamente 60 a 70% de todos os corantes têxteis produzidos. A outra parte da molécula do corante é constituída pelo grupo auxocromo, responsável pela fixação do corante à fibra têxtil e intensificação da sua cor. Os grupos auxocromos mais comuns são: etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo (KIMURA et al., 1999). Normalmente, a fixação do corante à fibra é feita por meio de reações químicas ou pela adsorção do corante ou de derivados gerados por reações químicas, durante o processo de tingimento (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

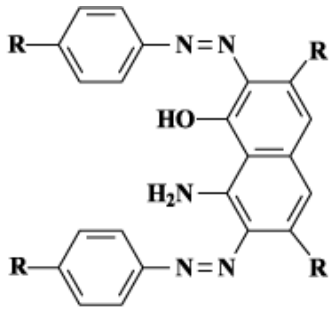


Figura 1 – Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante (KUNZ et al., 2002).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo e etc.) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são mostrados a seguir segundo GUARATINI & ZANONI, 2000.

Ácidos: são corantes que têm esse nome devido à presença, em suas moléculas, de um ou mais grupos ácido sulfônicos ou outros grupos ácidos. Contribuem para o pH do efluente com valores entre 3,5 e 6,0. Quimicamente os corantes ácidos consistem em antraquinona, trifenilmetano, azina, xanteno, xetonimina, compostos nitro e nitrosos. São corantes aniônicos solúveis na água, aplicados em fibras nitrogenadas tais como: lã, seda, *nylon* e fibras acrílicas modificadas, de banhos neutros ou ácidos;

Azo pigmentos: os naftóis, corantes mais comuns com a ligação "azo" (-N=N-), usados especialmente nas cores vermelho, amarelo e laranja. São empregados em fibras celulósicas, caracterizam-se pela difícil remoção no tratamento de efluente;

Básicos ou catiônicos: possuem cores brilhantes, porém têm baixa fixação. São empregados principalmente em fibras sintéticas como acrílico, seda e lã, e em menor quantidade, em fibras naturais como o algodão. Contribuem com despejos alcalinos às estações de tratamento;

De enxofre: conhecidos pelo seu custo relativamente baixo e por sua excelência à solidez. São derivados do ácido tiossulfônico, empregados geralmente para obtenção da cor preta e em fibras celulósicas. Produzem odor desagradável ao efluente, além de dificultarem a remoção final da cor do mesmo, por serem insolúveis em água;

Diretos: usados sobre fibras celulósicas, são conhecidos como corantes substantivos, solúveis em água. A maioria desses corantes pertence às classes di, tri e poli - azo. São aplicados em banhos neutros ligeiramente alcalinos;

Dispersos: são pigmentos e, portanto, insolúveis em água. Comumente usados no tingimento de poliéster, nylon e acrílico. Usados nos banhos sob a forma de dispersão aquosa fina. Quase todos os corantes dispersos são aminas primárias, secundárias ou terciárias dos três tipos principais: (a) aminobenzeno, (b) aminoantraquinona e (c) nitrodiarilaminas;

Reativos: os corantes reativos são usados, principalmente, para o tingimento e estamparia de fibras celulósicas. Reagem quimicamente com o algodão, viscose, linho, lã e seda. São os mais populares corantes na manufatura têxtil, devido principalmente às suas características favoráveis à rapidez da reação de tingimento, facilidade de operação e baixo consumo de energia na aplicação. O maior problema com relação a esses corantes está na

competição entre a reação de tingimento com o substrato têxtil e a reação do corante com a água. São assim chamados devido à sua capacidade de formar ligações covalentes com a fibra;

Vat (Índigo): são insolúveis em água, porém, por meio da redução com hidrossulfito de sódio em meio alcalino, transformam-se em derivados solúveis e tingem materiais têxteis celulósicos. Obtido de Indigoferal – aplicado há 5000 anos antes da introdução do Índigo sintético comercial, é um dos mais antigos corantes conhecidos, obtido de moluscos encontrados nas pedras do Mar Mediterrâneo. A característica destes compostos é o grupo cetona (C=O) o qual é reduzido para forma (C=OH). É aplicado principalmente para fibras celulósicas.

2.2.1 Agregação de corantes

As moléculas de corante têm uma tendência a se auto-associar (agregar) em soluções aquosas (COATES, 1969). Os corantes iniciam a formação de dímeros em concentrações muito baixas. A aglomeração só se completa depois de outras agregações, quando não existe mais possibilidade de ligações entre as moléculas (WALKER & WEATHERLEY, 2001). A formação de dímeros é afetada pela concentração do corante, temperatura e tipo do solvente utilizado. A agregação dos corantes reativos se dá, principalmente, pela inversão das ligações ponte de hidrogênio intra-moleculares existentes no corante, quando ainda está na forma de monômero, e por ligações inter-moleculares existentes, quando está na forma de dímero (DAKIKY e NEMCOVA, 1999). Um esquema destas ligações é mostrado nas Figuras 2 e 3. Experimentalmente, a agregação é detectada fazendo-se varreduras na região UV-Vis. Os picos de leitura (comprimentos de onda no qual mais se absorve luz) se deslocam em função do aumento da concentração. A Tabela 2 mostra um exemplo deste fenômeno.

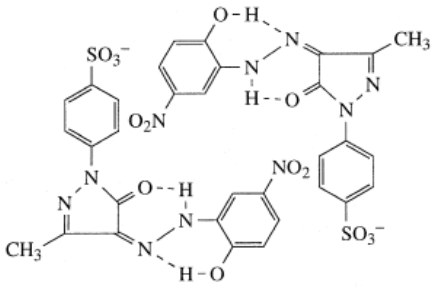


Figura 2 – Corante HNAP em solução diluída na forma de monômero (DAKIKY e NEMCOVA, 1999).

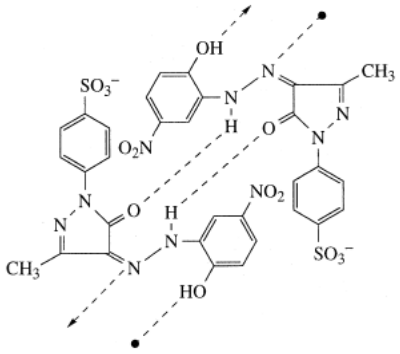


Figura 3 – Corante HNAP em solução concentrada na forma de dímero (DAKIKY e NEMCOVA, 1999).

Tabela 2 – Comprimento de onda no UV-Vis que identificam monômeros e dímeros para diversos corantes (DAKIKY e NEMCOVA, 1999)

Corante	λmax – monômero (nm)	λmax – dímero (nm)	Δλ (nm)
HNAP	480	400	80
HCAP	440	412	28
MNAP	412	395	17
HCAN	527	495	32

Pode-se supor que o mesmo fenômeno ocorra no corante Reativo Azul 5G e Azul Turquesa QG, objeto do presente estudo. Tal fato influenciará principalmente na fisissorção das moléculas nos adsorventes, uma vez que o adsorvato pode encontrar resistências difusionais até atingir o sítio adsorvente.

2.2.2 Corante reativo Azul 5G e Azul Turquesa QG

A aplicação dos corantes reativos principalmente para o tingimento do algodão, produz efluentes altamente coloridos devido à alta solubilidade e hidrólise deste tipo de corante. Mais de 70% de todos os corantes reativos são do tipo azo (ARSLAN et al., 1999). Os corantes ácidos, diretos e reativos têm caráter aniônico e os corantes básicos têm caráter catiônico (PEREIRA et al*.,* 2001).

O corante Reativo Azul 5G é produzido pela Texpal Química. É um dos principais corantes utilizados pelas lavanderias industriais. Sua estrutura molecular é apresentada na Figura 4. Possui solubilidade acima de 100 g/L a 25ºC, pH entre 6,0 e 9,0 (TEXPAL, 2008) e possui massa molar de 815 g/gmol.

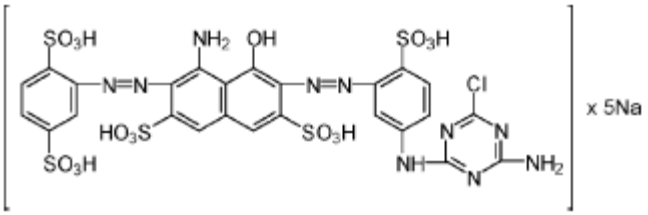


Figura 4 – Estrutura molecular do corante Reativo Azul 5G (KOPRIVANAC et al., 2005)

O corante Reativo Azul Turquesa QG também é produzido pela Texpal Química. É um dos principais corantes utilizados na produção de novas tonalidades azuis juntamente com o Azul 5G para aplicação em tecidos do tipo "*jeans*". Possui solubilidade acima de 100 g/L a 25ºC, pH entre 6,0 e 9,0 (TEXPAL, 2008).

Estes corantes pertencem à classe dos corantes reativos monoclorotriazina do tipo azo (KOPRIVANAC et al., 2005). Observa-se que o corante Reativo Azul 5G e Azul Turquesa QG é um azo corante devido à presença de grupamentos –N=N– ligados a anéis aromáticos. Eles podem ser classificados também como corantes do tipo aniônico, pelo fato de pertencerem à classe dos corantes reativos, os quais possuem caráter aniônico.

2.3 Adsorção

Adsorção é um processo físico-químico no qual certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido) são transferidos (adsorvidos) para a superfície de um sólido

(adsorvente). O conceito de adsorvente aplica-se, usualmente, a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas, e a substância adsorvida é denominada adsorvato.

Desta forma acontece a transferência seletiva de componentes da fase fluida para a superfície do sólido (adsorvente), ocorrendo apenas um fenômeno físico de separação, isto é, uma transferência de massa. Quando ocorre o contato entre as duas fases, o soluto (adsorvato) desloca-se por difusão do seio da fase fluida até a interface líquido-sólido devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Após atingir à superfície, o soluto difunde-se através dos microporos do adsorvente e finalmente é adsorvido pelos sítios ativos. A capacidade de remoção do soluto está relacionada com a área superficial disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorvato (McCABE et al., 2001).

A retenção de adsorvatos pode ocorrer por dois tipos de mecanismos: fisissorção e/ou quimissorção. A adsorção física (fisissorção) ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. O calor de adsorção é pequeno, e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. A adsorção física é completamente reversível, podendo o adsorvente ser usado outras vezes (regenerado). Pode acontecer em camadas múltiplas, sendo sempre exotérmica. Na adsorção, há uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, ou seja, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é menor do que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, a variação de entropia (ΔS) é menor do que zero. Como $\Delta G = \Delta H - T(\Delta S)$, a variação de entalpia (ΔH) será negativa, mostrando que a adsorção é também um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984).

Já na adsorção química (quimissorção) são formadas ligações químicas entre as moléculas de adsorvente e adsorvato, envolvendo a transferência de elétrons entre estes. A adsorção química somente acontece em uma única camada (monocamada) e, geralmente, é precedida de adsorção física. A adsorção química é praticamente irreversível, sendo o calor de adsorção da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. A variação de entalpia é positiva, indicando então que o processo é endotérmico, ou seja, um aumento na temperatura favorece a adsorção (YOUSSEF et al., 2004).

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

Além das condições operacionais, fatores inerentes à própria natureza da adsorção possuem grande influência no mecanismo de retenção do adsorvato. A polaridade relativa é um destes fatores. As polaridades relativas tanto do adsorvente como do adsorvato devem ser próximas. Por exemplo, o carvão ativado, cuja superfície é fracamente polar, tem preferência por solutos com baixa polaridade. Por esse motivo, a adsorção de solutos de baixa polaridade, ao invés de água (solvente polar), é preferível (GEANKOPLIS, 1993). Desta forma, acredita-se que a elevada utilização do carvão ativado como adsorvente de matéria orgânica inicialmente em meio aquoso se deva exatamente a estas propriedades de similaridade.

2.3.1 Adsorvente

Carvão ativado

Carvão ativado é ainda um dos adsorventes mais utilizados na remoção de impurezas de gases e líquidos devido a sua alta capacidade de adsorção. Eles possuem uma estrutura porosa bem desenvolvida e a alta capacidade de adsorção está associada principalmente com a distribuição de tamanho de poros, área superficial e volume de poros. A presença de microporos influencia substancialmente suas propriedades adsortivas pois a quantidade de material adsorvido nos macroporos é desprezível em comparação àquela nos microporos (DUBININ, 1983).

A estrutura é constituída por um conjunto irregular de camadas de carbono e os espaços entre as camadas constituem a porosidade do material. Esta constituição evita a formação de grafite, mesmo quando o carvão é aquecido a 300 ºC. É exatamente esta característica que contribui para a sua propriedade adsorvente mais importante, isto é, a

presença de uma estrutura porosa interna altamente desenvolvida e, ao mesmo tempo, acessível para diversos adsorvatos (ROY, 1995).

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

O controle da distribuição do tamanho de poros é um aspecto importante na preparação de carvões ativados. Geralmente, carvões ativados são principalmente microporosos, mas em aplicações em fase líquida, meso e macroporos são muito importantes para facilitar o acesso das moléculas do adsorbato para o interior da partícula. Vários aspectos devem ser considerados na caracterização dos carvões ativado, além da distribuição do tamanho de poros, como a análise quantitativa de grupos funcionais expostos na superfície externa, avaliação da capacidade de adsorção e determinação da heterogeneidade energética. Em geral, tem se observado que os tamanhos de poros que fornecem a maior capacidade de adsorção estão correlacionados com as dimensões das moléculas do adsorbato: a adsorção de pequenas moléculas se relacionam com o volume Microporoso e a adsorção de grandes moléculas (como as moléculas de corantes) se correlacionam mais diretamente com o volume de meso e macroporos (KRUPPA & CANNON, 1996).

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

De acordo com AL-DEGS et al. (2000), carvões ativados são amplamente utilizados em adsorção de compostos orgânicos, purificação de água e ar e sistemas de recuperação de solventes. Também empregados na remoção de metais pesados e substâncias geradoras de sabor e odor, além de remoção de corantes de soluções aquosas (ATTIA et al., 2006). O carvão ativado ainda é muito utilizado como adsorvente em indústrias alimentícias, farmacêuticas, químicas e na medicina.

A principal característica do carvão ativado é a de conter uma alta superfície específica, a qual depende da sua alta micro porosidade. A superfície específica do carvão varia entre 600 e 1500 m^2/g, podendo alcançar valores ainda maiores (ROY, 1995).

Além da elevada superfície interna desejada para um adsorvente, os grupos funcionais presentes em sua superfície também são importantes para o processo de adsorção, pois podem contribuir retendo o adsorvato mais fortemente por quimissorção (LYUBCHIK et al., 2004; LEYVA-RAMOS et al., 1995) ou, até mesmo, por troca iônica, principalmente, dos íons H^+ (LYUBCHIK et al., 2004). Assim sendo, possivelmente em um carvão podem ocorrer tanto a fisissorção, nos poros, quanto a quimissorção e/ou troca iônica, nos sítios formados pelo grupos funcionais.

Obtenção do carvão ativado

Carvão ativado pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias primas, entre elas o carvão mineral, a partir da carbonização seguida pela ativação com dióxido de carbono ou vapor de água, à temperatura elevada. Algumas vezes, a ativação química é usada, envolvendo a reação de $ZnCl_2$ ou ácido fosfórico na estrutura do carvão gerando assim, mais sítios adsorventes. Carvões ativados com grande área superficial podem ser produzidos pelo tratamento térmico a temperaturas na faixa de 400 a 900 K (CARRASCO-MARÍN, 1996). A ativação por pirólise aumenta o tamanho dos poros e cria novos poros, e então pode ser obtido carvão com grande área superficial, além de criar novos grupos funcionais na superfície (LEE et al., 1994).

Ativação física do carvão ativado

A ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H_2O ou CO_2, ou mistura de ambos). Ambos os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 1073 a 1273 K. Devido à natureza endotérmica das reações de ativação, as partículas de carvão devem ser mantidas em contato íntimo com os gases oxidantes. A energia para o processo de ativação pode ser fornecida de maneira direta ou indireta, dependendo do tipo de forno empregado (SOARES, 2001).

Ativação química do carvão ativado

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

2.3.2 Caracterização do adsorvente

A capacidade de adsorção de um adsorvente é determinada principalmente pela sua textura (área superficial e porosidade). Por outro lado, a química da superfície de um adsorvente é igualmente importante para sua capacidade, particularmente na adsorção de soluções (YOUSSEF et al., 2004). Desta forma, a caracterização dos adsorventes torna-se importante, uma vez que sua aplicação industrial se baseia tanto em suas características texturais, quanto em sua estrutura química.

Caracterização física

Existem várias técnicas para caracterizar a estrutura porosa dos adsorventes. As mais utilizadas são a adsorção física de gases e vapores. Geralmente, utiliza-se a adsorção de N_2, porém, CO_2 também pode ser utilizado (SCHNEIDER, 2006).

O método de adsorção de N_2 baseia-se na teoria das multicamadas, na qual se considera que a adsorção sobre camadas com um número de moléculas, que podem variar entre zero e infinito, seja equivalente à condensação do adsorvato líquido sobre a superfície. As quantidades de gás adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio (GREGG e SING, 1982).

Para a determinação da área superficial geralmente emprega-se N_2 e os dados de equilíbrio da pressão de vapor são ajustados pelo modelo de BET (Brunauer, Emmett, Teller) (GREGG e SING, 1982). O modelo BET não é o mais indicado para materiais

microporosos, tais como a maioria dos carvões ativados, pois não prevê a condensação capilar e por isso não se aplica a microporos; porém, é muito conhecido, e serve como comparação entre adsorventes. Para melhor caracterizar materiais microporosos recomenda-se a determinação do volume de poros (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

Para o cálculo do volume de poros, o modelo de Barret, Joynere, Halenda (BJH) é o mais popular para cálculos de distribuição de tamanho de mesoporos. O modelo de Dubunin-Radushkevich (DR) fornece avaliação da área superficial total e do volume dos microporos, para materiais microporosos. O modelo DR considera, ainda, os microporos como do tipo fenda, sendo este modelo, utilizado usualmente para materiais relativamente duros e com alta área superficial (GREGG & SING, 1982).

Caracterização química

A caracterização química da superfície dos adsorventes visa, principalmente, à determinação da quantidade de heteroátomos, seus tipos de ligação e a natureza dos grupos de superfície. O oxigênio é o heteroátomo mais comum nos poros do carvão e existe uma série de grupos oxigênio superficiais de importância para suas propriedades de adsorção. Como a maioria dos carvões ativados é preparada por processos térmicos, o produto resultante geralmente tem baixa quantidade de grupos oxigênios superficiais (a maior parte originada pela quimissorção do oxigênio do ar). Uma prática usual para aumentar os grupos superficiais no carvão é a sua oxidação com ar ou com soluções de ácido nítrico, peróxido de hidrogênio etc., porém sem que estes modifiquem essencialmente a textura dos poros (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

Um método que pode ser utilizado na caracterização dos adsorventes é o de espectroscopia no infravemelho. O método se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem freqüências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados, nesse caso, de níveis vibracionais). Tais freqüências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e, eventualmente, do acoplamento vibrônico. A fim de se fazer medidas em uma amostra, um raio monocromático de luz infravermelha é passado pela amostra, e a quantidade de energia absorvida é registrada. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda (normalmente 4000-400 cm^{-1}), pode-se construir o gráfico de infravermelho. A partir deste gráfico, identificam-se os picos

que representam os grupos presentes na superfície do adsorvente (CHEN e WU, 2004), já que cada composto fornece um pico em um determinado comprimento de onda. A Tabela 3 apresenta os principais grupos e suas respectivas faixas de absorção.

Tabela 3 – Faixa de absorção das ligações no infravermelho (CIENTFUEGOS, 2003).

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

Nota-se que um único grupo dá origem a várias vibrações (picos) ou ainda podem aparecer, ao invés de picos, bandas largas, indicando a sobreposição de picos (CHEN e WU, 2004; HEINEN et al., 2000). Portanto, um espectro completo, aparentemente, é complexo. Porém, para a identificação, utilizam-se apenas os picos mais intensos (CIENTFUEGOS, 2003).

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

2.3.3 Cinética de Adsorção

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

O mecanismo da adsorção de corantes sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas:

- difusão das moléculas de corante em solução para a superfície externa do sólido (adsorvente);

- adsorção nos sítios da superfície externa;

- difusão das moléculas da superfície para o interior do sólido até o sítio de adsorção (poros);

- adsorção das moléculas nos sítios ativos disponíveis na superfície interna.

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do corante e pela agitação (SUN & XIANGJING, 1997). Portanto, um aumento da concentração do corante pode acelerar a difusão dos corantes da solução para a superfície do sólido. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de equilíbrio, e então as concentrações de equilíbrio de soluções de concentrações iniciais mais elevadas são maiores no equilíbrio, para uma mesma quantidade de sólido. A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do corante e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos.

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

2.3.4 Modelos cinéticos

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. A seguir, os modelos de pseudo – primeira – ordem e pseudo – segunda – ordem serão descritos.

Modelo de pseudo – primeira – ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção é o modelo pseudo-primeira-ordem descrito da seguinte forma (HAMEED et al., 2007):

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

Sendo k_1 a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira-ordem (min^{-1}), q_e e q_t representam a quantidade adsorvida de corante (mg/g) no equilíbrio e no instante de tempo *t*, respectivamente. Construindo o gráfico loq(q_e - q_t) versus *t* obtém-se a cinética de adsorção pseudo-primeira-ordem. Os valores da constante da taxa de adsorção k_1 são obtidos através da intercepção do gráfico (HAMEED et al., 2007).

Modelo de pseudo – segunda – ordem

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \qquad (02)$$

Sendo k_2 a constante da taxa de adsorção de pseudo – segunda – ordem (min.g/mg), q_e a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ($mg.g^{-1}$) e q_t a quantidade adsorvida no instante *t*. Construindo o gráfico t/q_t *versus t* obtem-se os valores de q_e, e interceptando-se o gráfico pode-se calcular k_2 (HAMEED et al., 2007).

2.3.5 Isotermas de adsorção

Na concepção do projeto de sistemas de tratamento de efluentes pelo processo de adsorção em colunas ou sistemas bateladas, a primeira etapa requer a seleção do sólido adsorvente, cuja análise é realizada a partir do desempenho do adsorvente na remoção do contaminante de interesse. A eficiência do adsorvente é avaliada a partir da obtenção dos dados de equilíbrio, denominada de isotermas de adsorção. Elas mostram a capacidade de adsorção de um adsorvente. Desta forma, o processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente por meio das isotermas. Além disso, para um bom desempenho de um sistema de adsorção para remoção de corantes é importante descrever os dados de equilíbrio por meio de um modelo matemático e avaliar os fatores que influenciam nessa adsorção. Dentre os principais fatores que influenciam o processo de adsorção podemos destacar o pH, temperatura e concentração da solução, além das características físico-químicas do adsorvente e do adsorvato.

Segundo McCABE et al. (2001), a isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e sua concentração nas partículas de adsorvente, em uma determinada temperatura. A quantidade de adsorvato

presente no sólido é expressa por massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente original. As isotermas de adsorção são classificadas em cinco formas típicas de curvas, que caracterizam um processo específico de adsorção.

As isotermas em batelada são obtidas colocando em contato um volume fixo da solução com uma determinada quantidade de adsorvente, variando-se a concentração de cada solução. O sistema assim formado permanece sob agitação até o equilíbrio, para então ser obtida a quantidade adsorvida e a concentração que permanece em solução. Com estes dados é possível construir o gráfico de q_e *versus* C_e. Na maioria dos casos, observam-se isotermas favoráveis de adsorção de corantes em adsorventes, principalmente carvões ativados, cujos dados de equilíbrio são comumente ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich (AHMAD et al., 2006; TAN et al., 2007).

Algumas formas mais comuns de isotermas estão apresentadas na Figura 5, em que a concentração de equilíbrio em solução (C_e) é dada em ppm e a quantidade de material retido (q_e) é apresentada em mg/g.

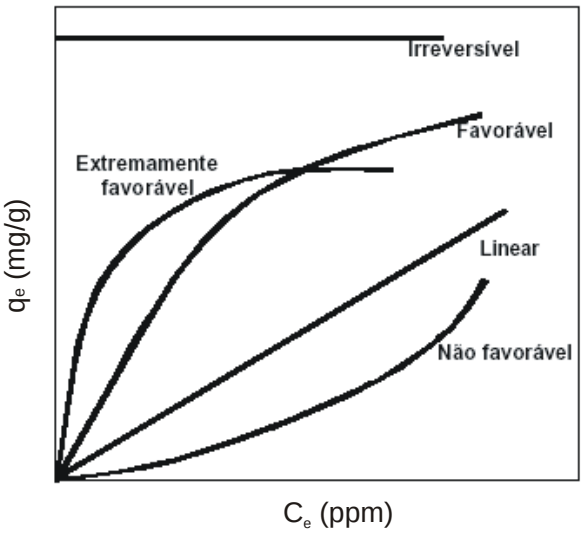


Figura 5 – Tipos de isotermas: q_e é quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e C_e é a concentração de equilíbrio (McCABE *et al*., 2001)

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

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

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, frequentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato e as mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes: Langmuir, Freundlich, Brunauer, Emmett, Teller (B.E.T.), Tóth, Redlich-Peterson, Radke Prausnitz, Sips, entre outras.

2.3.5.1 Isoterma de Langmuir

Na construção do modelo da Isoterma de Langmuir, representado pela Eq.(03), considera-se que os sítios de ligação são distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente. O modelo assume que não existe interação entre as moléculas do adsorvente. A representação matemática deste modelo tem dois parâmetros ajustáveis: (q_{max}) que representa o número de sítios disponíveis por grama de adsorvente e (b) que está relacionado com energia de adsorção. O modelo pode ser estendido para descrever a adsorção em um sistema multicamada (DONMEZ et al, 1998).

$$q_{eq} = \frac{q_{\max} KC_{eq}}{1 + KC_{eq}} \qquad (03)$$

Algumas das hipóteses consideradas para a obtenção do modelo de Langmuir não são válidas para uma grande classe de adsorventes, principalmente a que se refere à homogeneidade dos sítios. Na adsorção química, em muitos casos, tipos diferentes de centros ativos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto. Em outros casos, a adsorção ocorre apenas em centros puramente específicos, sendo o restante do material diferente. Noutros, devido à própria estrutura cristalina do material adsorvente, formado por micro cristais, a energia da superfície das faces é diferente da energia dos cantos, acarretando, portanto, diferentes calores de adsorção e diferentes capacidades de adsorção (BARROS et al, 2001)

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

2.3.5.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich, representada pela Eq.(04) é um modelo empírico, a principal restrição deste modelo é que ele não prevê a saturação dos sítios, portanto, deve ser utilizado somente na faixa de concentração em que foram ajustados seus parâmetros.

$$q_{eq} = KC_{eq}^{n} \tag{04}$$

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

A equação de Freundlich também é muito utilizada e se ajusta relativamente bem aos dados experimentais de diversos adsorventes tais como zeólitas (BARROS et al., 2004) e carvões (MURILLO et al., 2004; CLAUDINO et al., 2004).

2.3.5.3 Isoterma de Tóth

Tóth modificou a equação de Langmuir para com o intuito de melhorar o ajuste do modelo aos dados experimentais. Esta equação fornece melhores resultados quando aplicada a adsorção em multicamadas, assim como a isoterma de BET (KHAN et al, 1997). A isoterma de Tóth é representada pela seguinte equação:

$$q_{eq} = \frac{q_{\max} C_{eq}}{(1/K + C_{eq}{}^{n})^{1/n}} \tag{05}$$

2.3.5.4 Isoterma de Radke e Praunsnitz

RADKE E PRAUSNITZ (1972) citados por KHAN et al.(1997), propuseram uma modificação na equação de Langmuir, introduzindo um outro coeficiente para melhorar o ajuste dos dados experimentais. A isoterma de Radke e Prausnitz é dada pela seguinte equação:

$$q_{eq} = \frac{q_{\max} KC_{eq}}{(1 + KC_{eq})^{n}} \tag{06}$$

2.3.5.5 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson, representada pela Eq.(07) é empírica e têm três parâmetros ajustáveis. O parâmetro *n* assume valores entre 0 e 1, sendo que para *n* igual a 1 a equação se converte para a Isoterma de Langmuir (DONMEZ *et al*, 1998). A isoterma de Redlich_Peterson é dada pela seguinte equação.

$$q_{eq} = \frac{q_{\max} K C_{eq}}{1 + K C_{eq}^{n}} \tag{07}$$

2.3.5.6 Isoterma de Sips

O modelo de Sips, representado pela Eq.(08) é outro modelo empírico para representar os dados de equilíbrio de adsorção. É uma combinação da isoterma de Langmuir e Freundlich (AL-ASHEH et al, 2000).

$$q_{eq} = \frac{q_{\max} K C_{eq}^{\ n}}{1 + K C_{eq}^{\ n}} \tag{08}$$

2.3.5.7 Isotermas obtidas para remoção de corantes

Os dados de equilíbrio para adsorção de corantes geralmente são determinados por estudos em sistemas batelada. Nestes casos, são utilizados diferentes modelos de isotermas para a determinação dos parâmetros associados à adsorção de solutos. Estes modelos fornecem dados quantitativos do processo de adsorção. ÖZACAR, M., SENGIL, 2005; TAN et al., 2007

AL-QODAH (2000) investigou a remoção do corante reativo Azul Drim KBL em xisto retortado foi melhor representada pelo modelo de Langmuir, pois, além de exibir um coeficiente de correlação próximo de um, observou-se que o aumento da concentração fez com que a quantidade de corante retida no adsorvente tendesse a um valor máximo. O valor da quantidade máxima encontrada foi de 140 mg corante/g de adsorvente.

OLIVEIRA (2003) estudou a remoção do corante Remazol Black B por adsorção utilizando como adsorventes bagaço de cana-de-açúcar e carvão ativado em reator batelada. Os dados de equilíbrio foram melhor representados pelo modelo de Langmuir,

indicando adsorção irreverssível do corante, com o carvão ativado apresentado uma melhor capacidade de adsorção e atingindo valores máximos de 1,098 mg/g para o bagaço de cana-de-açúcar e 1,176 mg/g para o carvão ativado.

PEREIRA et al. (2001) investigaram a remoção de diferentes corantes e constataram claramente a tendência de um platô para todos os dados de equilíbrio, para todos os corantes e carvões analisados. Isto indica que a máxima capacidade de adsorção do corante no carvão foi alcançada, ou seja, independentemente do aumento da concentração de alimentação, a quantidade de corante retida por massa de adsorvente foi a mesma. A quantidade máxima de corante reativo adsorvida pelo carvão tratado utilizado (*ACB3*) foi 240 mg corante/g de adsorvente.

A quantidade máxima de corante removida pode variar drasticamente e irá depender das características químicas e físicas dos adsorventes, pois tais propriedades estão diretamente relacionadas com os processos de quimissorção e fisissorção do adsorvato.

As características de cada corante também não podem ser desprezadas no processo de adsorção. O tamanho destas moléculas possibilita uma difusão apenas parcial, principalmente em adsorventes com elevada microporosidade (HODA et al., 2006). Como conseqüência, em literatura pode-se encontrar uma ampla faixa de valores estimados para a quantidade máxima retida em monocamada, cujo intervalo está em sua maioria entre 73mg/g (BHATNAGAR & JAIN, 2005) e 400 mg/g (AHMAD et al., 2007).

2.4 Parâmetros que influenciam no mecanismo de adsorção de corantes

2.4.1 pH

O pH da solução afeta a carga superficial do adsorvente e o grau de ionização de diferentes poluentes. Os íons hidrogênio e hidroxila são adsorvidos fortemente e a adsorção de outros íons é afetada pelo pH da solução. Mudanças no pH afetam o processo adsortivo por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente (MALL et al., 2006). Estes autores estudaram a adsorção de um corante ácido (aniônico) em um resíduo da indústria açucareira e notaram que a adsorção era máxima em pH ácido (pH 3 e 4) e diminuía com o aumento do pH. Em solução aquosa, o corante é primeiramente dissolvido e os grupos sulfonato ($DeSO_3Na$) são dissociados e convertidos a íons aniônicos do corante. Para pH abaixo de 4, existe uma alta atração eletrostática entre a

superfície positivamente carregada do adsorvente e o corante aniônico. Com o aumento do pH do sistema, o número de sítios negativamente carregados aumenta e o número de sítios positivamente carregados diminui. A superfície negativamente carregada do adsorvente não favorece a adsorção de ânions devido à repulsão eletrostática. Em altos valores de pH existe, também, a competição entre OH^- e íons coloridos por sítios positivamente carregados.

Neste sentido, devem-se determinar as propriedades eletroquímicas dos adsorventes. Para tanto, torna-se necessário identificar o ponto de carga zero (PCZ) e o ponto isoelétrico. Os métodos se diferenciam, principalmente, pela capacidade de determinação das cargas das superfícies. Enquanto que o ponto isoelétrico determina a carga da superfície externa das partículas do adsorvente em solução, o pH do ponto de carga zero (PCZ) – pH_{PCZ} – nos dá o valor total, ou seja, a carga tanto da superfície interna quanto da superfície externa (MENÉNDEZ et al., 1995). O ponto de carga zero pode ser definido como sendo o pH do adsorvente no qual o balanço entre cargas positivas e negativas é nulo. O procedimento experimental para determinação do PCZ é bem mais simples que o do ponto isoelétrico e foi descrito por REGALBUTO e ROBLES (2004), conhecido como "experimento dos 11 pontos".

Por ser um fator de grande influência na adsorção de compostos orgânicos e, principalmente, de corantes, o pH da solução, juntamente com o pH_{PZC} do adsorvente, permitem prever a carga superficial deste, ou seja, a carga será positiva, se $pH < pH_{PCZ}$, ou negativa, se $pH > pH_{PCZ}$ (PEREIRA et al., 2001). Quando o adsorvato é um corante, este pode, em meio aquoso ter um caráter ácido ou básico. Desta forma, conhecer pelo menos os grupos funcionais do corante é de grande importância para prever o pH do meio e, consequentemente, a eficiência na adsorção. Como exemplo, cita-se o trabalho de PEREIRA et al. (2001), no qual carvões básicos ($8,4 < pH_{PCZ} < 10$) foram postos em contato com soluções de pH 2,7 e 12 de corantes reativos aniônicos. Para as soluções de pH ácido, o adsorvente reteve o corante mais eficientemente. Por outro lado, em pH básico, a adsorção foi prejudicada, pois, neste caso, existem forças de repulsão eletrostáticas entre o corante e a superfície negativa do carvão. A maioria dos corantes possuem cargas negativas oriundas principalmente de grupos sulfônicos, como é o caso do corante em estudo, as atrações eletrostáticas devem possuir uma contribuição considerável para as interações. Além disso, interações dispersivas e interações com hidrogênio podem também ocorrer (HODA et al., 2006).

A influência do pH do adsorvente e do adsorvato na eficiência de remoção de corantes pode ser observada em qualquer material, e não somente no carvão. MITTAL et al. (2006), por exemplo, verificaram que o pH também é importante quando se utiliza resíduos de indústrias, dentre eles, o farelo de soja, para adsorção de corantes. Elevados valores de retenção de corantes por adsorção foram observados quando o farelo de soja entra em contato com o corante em meio ácido. Estes adsorventes ácidos aumentam a protonação em suas superfícies devido à neutralização das cargas negativas, facilitando a difusão do corante. O aumento no pH do meio promove a desprotonização, e consequentemente, há uma diminuição da difusão e adsorção do corante (MITTAL et al., 2006).

2.4.2 Temperatura

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

WANG e ZHU (2006) mostraram que o aumento na temperatura proporcionou o aumento da quantidade de corantes básicos adsorvida, indicando que a adsorção dos corantes utilizados é um processo endotérmico. Notaram também que a influência da temperatura sobre a quantidade adsorvida foi maior nos corantes com moléculas maiores. Altas temperaturas possivelmente aumentam de maneira significativa a mobilidade dos grandes íons formados pela hidrólise do corante (PEREIRA et al., 2003), facilitando o acesso à superfície e aos poros do carvão. QADA et al. (2006) também observaram que o aumento da temperatura promove a maior adsorção de corantes em carvão. No entanto, dependendo do tipo de adsorvente, principalmente diferentes tipos de carvão ativado, podem ser observados processos de remoção de corante que são influenciados positiva ou negativamente pelo aumento da temperatura. Como exemplo de influência positiva, cita-se o trabalho de HAMEED et al. (2007). Neste caso, o aumento da eficiência do processo de adsorção é o resultado da maior mobilidade do corante com a temperatura. A Figura 6 apresenta a isoterma de adsorção do corante ácido verde 25 em carvão ativado oriundo dos resíduos (carroços) da extração de óleo da palmeira da Malásia. Segundo estes autores, o aumento da temperatura propiciou, por um lado, o aumento da mobilidade do corante além da possibilidade de mais moléculas atingirem o patamar energético necessário para a

interação com o sítio ativo. Por outro lado, o aumento da temperatura promoveu um efeito de intumescimento dos canais do carvão tendo, como conseqüência, a diminuição das resistências difusionais da molécula de corante.

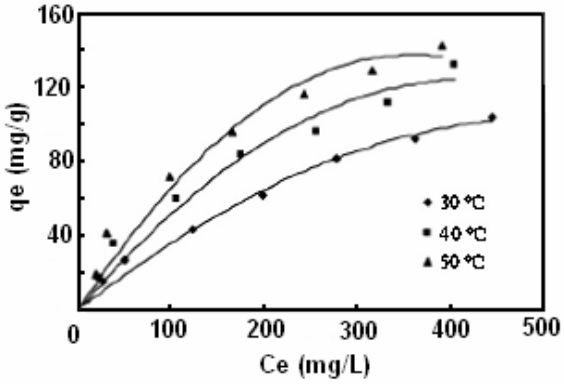


Figura 6 - Isotermas de adsorção em batelada do corante ácido verde 25 em carvão de caroço de palmeira em diferentes temperaturas (HAMEED et al., 2007)

IQBAL et al. (2007) estudaram a remoção de diversos corantes em carvão ativado e dentre eles, destacam-se as isotermas obtidas para o corante violeta de metila em diferentes temperaturas, como apresentado na Figura 7. Observa-se que o aumento de temperatura prejudicou a adsorção deste corante. Os autores concordam com HAMEED et al. (2007) em relação ao fato de que a solubilidade do corante aumenta com a temperatura. Porém, neste caso específico, as interações adsorvente-adsorvato decresceram. Desta forma pode-se concluir que a influência da temperatura deve-se ser estudada para cada caso em particular. Não há uma regra que possa explicar, sem exceções, o mecanismo de retenção de corantes uma vez que outros fatores, tais como o pH, a solubilidade e tamanho do corante bem como as próprias características texturais e químicas da superfície adsorvente são influenciadas pela temperatura.

A temperatura é um parâmetro importante e pode ser utilizada para identificar o mecanismo predominante no processo de adsorção. Para fazer esta análise é necessário dispor de dados de equilíbrio da adsorção em diferentes temperaturas e obter as propriedades termodinâmicas $(\Delta G, \Delta H, \Delta S)$.

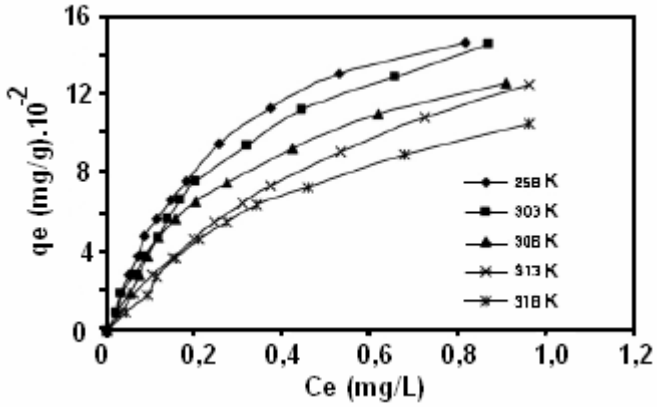


Figura 7 - Isoterma de adsorção em batelada do corante violeta de metila em carvão a diferentes temperaturas (IQBAL et al., 2007)

2.4.3 Termodinâmica de Adsorção

O estudo da termodinâmica de adsorção consiste na determinação das grandezas ΔH^0, ΔS^0 e ΔG^0. Essas grandezas indicam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico. Além disso, análises dos valores obtidos em função da cobertura do adsorvato sobre o adsorvente pode dar informações sobre a heterogeneidade do adsorvente.

2.4.3.1 *Propriedades Termodinâmicas*

Parâmetros termodinâmicos como entropia e energia livre de Gibbs podem ser consideradas para a determinação da espontaneidade da reação, sendo que, valores negativos da Energia Livre de Gibbs indicam espontaneidade no processo adsortivo. A adsorção de íons pode ser resumida como processo reverssível num sistema heterogêneo. A constante de equilíbrio de adsorção, neste caso pode ser definida pela seguinte expressão (HAN et al., 2005):

$$K_d = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_{eq}} . \frac{V}{m_c} \qquad (09)$$

em que: C_{eq} e a concentração de íons do corante no equilíbrio e C_0 a concentração inicial em mg/L. Os valores expermentais da K_d são obtidos em baixas concentrações. Determinado o valor da constante de equilíbrio de adsorção K_d pode-se determinar o valor de ΔG^0 pela Equação (10) apresentada a seguir (HAN et al., 2005):

$$\Delta G^{o} = -RT \ln K_c \quad (10)$$

Quando são conhecidos os valores da constante de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas pode-se construir o gráfico ΔG^0 versus T, e, desta forma, pode-se determinar os valores de ΔH^o e ΔS^o, pela inclinação e pela interseção da reta com o eixo das ordenadas conforme a Equação (11) (HAN et al., 2005):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (11)$$

WANG & ZHU (2006) promoveram o estudo termodinâmico para a sorção de corantes em carvão ativado. Valores negativos encontrados para ΔG^o indicaram que a adsorção dos corantes foi espontânea e, ainda, valores positivos de ΔH^o mostraram a natureza endotérmica da adsorção. O aumento da temperatura, portanto, promove adsorções mais espontâneas. A entropia é positiva, isto indica um aumento na desordem do sistema na interface sólido/líquido durante a adsorção do corante.

O trabalho de WANG & ZHU (2006) é um exemplo típico dos valores encontrados em relação aos parâmetros termodinâmicos. Observa-se, portanto, que, em muitos casos, a adsorção é um processo espontâneo, endotérmico e com aumento da desordem do sistema. Quanto à entropia, há grande coincidência dos autores com relação aos valores positivos e, consequentemente, sobre o aumento da desordem devido ao aumento da aleatoriedade adsorvente/adsorvato. O mesmo ocorre com os valores negativos de energia livre de Gibbs atestando a espontaneidade do processo de adsorção de corante (TAN et al., 2007) independendemente do tipo de adsovente (GUPTA et al., 2007; MITTAL et al., 2006).

Processos endotérmicos têm como justificativa a barreira energética necessária para a formação do complexo ativado adsorvente/adsorvato (HAMEED et al., 2007). Processos exotérmicos são menos comuns e ocorrem quando há a diminuição da interação adsorvente/adsorvato (IQBAL et al., 2007).

2.5 Análises dos processos de remoção de corantes em carvões e outros materiais adsorventes

É inquestionável a utilização de carvões para a remoção de componentes cromóforos de efluentes industriais. Os corantes são amplamente utilizados e possuem diversas estruturas químicas e tamanhos. O carvão ativado é muito estável química e termicamente, além de apresentar alta capacidade de adsorção e alto grau de reatividade da superfície. As propriedades químicas (caráter ácido-base) e diversidade dos grupos de superfície influenciam muito o equilíbrio da adsorção em sistemas líquidos (ATTIA et al., 2006), isto é, na capacidade de remoção e no mecanismo de remoção dos adsorvatos (KAVITHA, 2006) e fazem com que o carvão ativado seja muito mais versátil do que outros adsorventes (MÉNDEZ, 2002).

Desta forma existe uma grande quantidade de trabalhos que investigaram a remoção de corantes com forte apelo comercial, ou que tenham moléculas conhecidas e que facilitam o estudo do mecanismo de retenção. Neste aspecto, corantes como Azul de Metileno (BATZIAS & SIDIRAS, 2007) e Reativo Vermelho (RR) (SENTHILKUMAAR et al., 2006) são bastante utilizados. Em muitos casos, observa-se que a fisissorção tem grande importância (WU, 2006), principalmente, porque o corante é uma molécula orgânica muitas vezes sem uma polaridade pronunciada. Por outro lado, é possível encontrar trabalhos que ressaltam a importância da quimissorção (SENTHILKUMAAR et al., 2006). Em linhas gerais, as isotermas de corantes em carvão mostram-se favoráveis, indicando que realmente o carvão ativado retém significativas quantidades de corante e pode ser usado no tratamento final de efluentes (PURKAIT & DASGUPTA, 2005; KUMAR et al., 2005).

Com relação aos outros materiais adsorventes, como já dito anteriormente, já foram testados vários tipos para a remoção de corantes, entre eles, serragem de seringueira (KUMAR et al., 2005), farelo de osso (WALKER & WEATHERLEY, 2001), sílica amorfa (COSTA, 2005), argila (VIEIRA et al., 2005). Em muitos casos, embora a quantidade máxima retida nestes adsorventes não possa ser comparada com a do carvão, observa-se que, financeiramente, o projeto torna-se interessante.

LAMBRECHT (2007) avaliou a remoção do corante reativo azul 5G em carvão ativado e também em xisto retortado. A adsorção foi avaliada por processo dinâmico em coluna de leito fixo nas temperaturas de 30 e 40^0C para obtenção dos dados de equilíbrio, análise dos parâmetros de transferência de massa e cálculo dos parâmetros

termodinâmicos. Os dados de equilíbrio foram obtidos pelo balanço de massa nas curvas de ruptura experimentais e foram representados pelo modelo de Freundlich para o xisto retortado e o modelo de isoterma irreversível representou os dados do carvão ativado. Os parâmetros termodinâmicos calculados indicam que o processo é endotérmico, não espontâneo e com elevada entropia, devido aos efeitos difusionais da grande molécula do corante, comparada com o tamanho dos poros dos adsorventes. A quantidade máxima de corante removida foi de 11,53 mg/g para o carvão e de 2,62 mg/g para o xisto na temperatura de 40^0C.

O trabalho de PETERNELE et al. (2007), investigaram a adsorção do corante azul 5G em três diferentes tipos de adsorvente, bagaço de cana-de-açúcar, serragem de grevílea e sabugo de milho. A adsorção foi avaliada em pH 6 e temperatura de 30^0C para obtenção dos dados de equilíbrio. Os resultados foram ajustados pelo modelo de Freundlich e a quantidade adsorvida de corante nos diferentes adsorventes, foram de 1,018, 1,160 e 0,746mg/g para o bagaço de cana-de-açúcar, o sabugo de milho e a serragem de grevílea, respectivamente.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais utilizados

3.1.1 Adsorvente

O adsorvente utilizado em todos os experimentos foi o carvão ativado proveniente de *pinus,* cedido pela Alphacarbo Industrial S.A (Guarapuava – PR).

3.1.2 Adsorvato

Nos experimentos realizados utilizou-se efluente sintético preparado com os corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG, os quais são produzidos pela Texpal Indústria Química S/A e foram cedidos pela mesma.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização do adsorvente

Para a caracterização da área superficial, tamanho de poros e natureza química dos adsorventes foram utilizadas as técnicas de adsorção de N_2 a 77K, ponto de carga zero (PCZ) e espectroscopia no infravermelho. A determinação do tamanho das partículas do material adsorvente foi realizada por peneiramento.

3.2.1.1 Adsorção de N_2 - Determinação do diâmetro de poros e área superficial

As medidas de adsorção/dessorção de N_2 foram realizadas para a determinação das áreas superficiais, volume total de poros, volume de microporos e diâmetro médio de poros e distribuição de tamanhos de poro.

As análises foram realizadas no utilizando um equipamento Nova 1200 Series da QuantaChrome, com o *software* Autosorb Automated Gas Sorption System Report, Version 1.19. Os parâmetros texturais foram determinados a partir das isotermas obtidas. Antes da análise, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento, a 300 ºC, sob vácuo, durante 3 horas, para garantir a secagem completa. A adsorção e a dessorção de nitrogênio foram realizadas a temperatura do N_2 líquido (-179 ºC). A área superficial

específica foi determinada pelo método BET e o diâmetro médio dos poros utilizou o método BJH na faixa da adsorção.

3.2.1.2 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada "experimento dos 11 pontos" (REGALBUTO e ROBLES, 2004; GUILARDUCI et al., 2006). O procedimento consiste em se fazer uma mistura de 50 mg do adsorvente em 50 ml de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol/L, e medir o pH após 24 h de equilíbrio. Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, e fazendo-se uma média entre os pontos que tendem a um mesmo valor, tem-se o PCZ que corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

3.2.1.3 Espectroscopia no infravermelho – FTIR

A espectroscopia no infravermelho visa determinar as frequências de vibrações dos grupos funcionais presentes no carvão. Este experimento foi realizado no LAFLUPRE – Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica, na Universidade Estadual de Londrina. As amostras de adsorventes foram secas em estufa por um período de 12 h, a 100ºC. Posteriormente, foram trituradas e misturadas com KBr, numa proporção de 5 % de adsorvente. O espectro de leitura variou na faixa de 400-4000 cm^{-1}.

3.2.1.4 Peneiramento

O peneiramento foi realizado com o objetivo de determinar o diâmetro médio das partículas dos adsorventes. Peneiras de 60, 100 e 200 mesh foram utilizadas.

3.3 Metodologia analítica dos corantes

As soluções de corantes utilizadas foram preparadas a partir dos corantes comerciais Reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG, produzidos pela Texpal Química. A determinação da concentração dos corantes nas amostras foi realizada por espectroscopia

no ultravioleta visível (UV/Vis), utilizando-se o equipamento Spectro Vision Modelo UV-Vis SB-1810-S. O fundamento da técnica espectrofotométrica é a absorção de radiação eletromagnética na região do visível por parte dos compostos coloridos de interesse; para este fim, utiliza-se radiação com comprimentos de onda na faixa de 350 a 1000 nm. O primeiro passo é a determinação do comprimento de onda no qual o composto a ser quantificado absorve o máximo de radiação; isto é feito mediante uma varredura ao longo da faixa espectral de interesse. O valor experimental encontrado foi de 610 nm para o corante azul 5G e de 668 nm para o azul turquesa QG como o máximo valor de absorção, o qual concorda com o valor reportado na literatura (KOPRIVANAC et al., 2005).

Uma vez determinado o comprimento de onda ideal para a quantificação, a variável absorbância (Abs) é relacionada com a concentração de corante de forma linear, segundo a lei de Beer, em determinadas faixas de concentração. Desta forma, fez-se a curva de calibração do aparelho utilizando-se soluções com concentrações conhecidas, variando-as na faixa de 10 a 100 ppm, no comprimento de onda no qual a absorção foi maior.

3.4 Ensaios em batelada

3.4.1 Teste Cinético

Para a realização desse experimento foram preparados 2 litros de solução de corante com concentração de 500 mg/L para o corante Azul 5G e 600 mg/L para o corante Azul Turquesa QG. Posteriormente o pH da solução foi ajustado em pH=2 pela adição de uma solução de HCl ou NaOH 0,1 M, a solução foi colocada em um banho com temperatura e agitação controladas e a massa de carvão fixada em 6 gramas foi adicionada. Em seguida, o tempo foi cronometrado e alíquotas de 5 mL foram retiradas em tempos pré-determinados. Foram realizados experimentos para as temperaturas de 30, 45 e 60^0C. Em seguida as amostras foram filtradas utilizando-se papel filtro Milipore 47 μm. A concentração de corante nas amostras foi determinada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), utilizando-se o equipamento Spectro Vision Modelo UV- Vis SB-1810S, nos comprimentos de onda de 610 nm para o corante Azul 5G e 668 nm para o Azul turquesa QG.

Para representar a cinética de remoção dos corantes no carvão ativado e ajustar os dados experimentais foram utilizados dois modelos: pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem.

3.4.2 Cálculo do Coeficiente de Difusão Efetivo

Para a determinação do coeficiente de difusão efetivo do corante azul 5G em carvão ativado foi empregado um modelo matemático que foi obtido a partir de balanços na massa na fase fluida e no adsorvente. Para determinação desse parâmetro os dados cinéticos foram utilizados. Foram consideradas as seguintes hipóteses para a construção do modelo:

- Coeficiente de difusão constante;
- Processo Isotérmico;
- Partícula esférica;
- A resistência a transferência de massa do filme líquido é desprezível;

Realizando um balanço de massa na fase sólida tem-se (RUTHVEN, 1984):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 D_{ef}\frac{\partial q}{\partial r}\right) \tag{12}$$

As condições iniciais e de contorno foram às seguintes:

$$q(r,0) = q_0', \qquad q(r_c,t) = q_0, \qquad \left(\frac{\partial q}{\partial r}\right)_{r=0} = 0 \tag{13}$$

A solução da equação da difusão Eq.(12) é dada pela expressão (RUTHVEN, 1984):

$$\frac{\bar{q} - q_0'}{q_0 - q_0'} = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp\left(-\frac{n^2\pi^2 D_e t}{r_c^2}\right) \tag{14}$$

Os parâmetros do modelo tiveram seus valores estimados minimizando a função objetivo por meio do método de Newton-Raphson. A função objetivo minimizada foi:

$$F = \sum_{i=1}^{n}\left(C_{Exp} - C_{Mod}\left(D_{ef}\right)\right)^2 \tag{15}$$

em que C_{Mod} foi calculado por:

$$C_{Mod} = \frac{C_0 V - \bar{q} m_s}{V} \tag{16}$$

3.4.3 Estudo do equilíbrio - Influência do pH na adsorção do corante

Foram realizados testes variando-se o pH inicial das soluções para verificar o efeito deste parâmetro na adsorção de cada corante. Primeiramente foram preparadas 50 mL de soluções para ambos os corantes nas concentrações de 150 até 1.000 mg/L em elermeyers de 125 mL. O pH foi ajustado pela adição de uma solução de HCl 0,1M ou NaOH 0,1M na faixa de 2 até 8. Adicionou-se uma quantidade fixa de massa de carvão para cada erlenmeyer de 0,3 gramas e as amostras foram colocadas em um Shaker com temperatura fixada em 30^0C e velocidade de 100 rpm. Os erlenmeyer permaneceram em agitação durante 48 horas e em seguida foram filtradas utilizando-se papel filtro Milipore 47 μm. A concentração de corante nas amostras foi determinada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), utilizando-se o equipamento Spectro Vision Modelo UV- Vis SB-1810S, nos comprimentos de onda de 610 nm para o corante Azul 5G e 668 nm para o Azul turquesa QG.

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m_c} \text{ (mg de adsorvato/ g de adsorvente)} \quad (17)$$

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

Os dados de equilíbrio de sistemas em batelada podem ser representados por Isotermas de Adsorção, as quais foram construídas a partir dos dados experimentais. Existem na literatura vários modelos de isotermas de adsorção, porém para o estudo em questão os seguintes modelos foram utilizados: isotermas de Langmuir, Freundlich, Tóth, Redlich-Peterson, Radke Prausnitz, Sips, os quais foram descritos na seção 2.3.

3.4.4 Estudo do equilíbrio - Influência da temperatura na adsorção do corante

Foram realizados testes variando-se a temperatura inicial das soluções para verificar o efeito deste parâmetro na adsorção de cada corante. Primeiramente foram preparadas 50 mL de soluções para ambos os corantes nas concentrações de 150 até 1.000 mg/L em elermeyers de 125 mL. O pH foi fixado em pH=2 pela adição de uma solução de HCl 0,1M ou NaOH 0,1M. Adicionou-se uma quantidade fixa de massa de carvão (0,3 gramas) para cada erlenmeyer e as amostras foram colocadas em um shaker com a temperatura variando

em 30, 45 e 60^0C e velocidade de 100 rpm. Os erlenmeyer permaneceram em agitação durante 48 horas e em seguida foram filtradas utilizando-se papel filtro Milipore 47 μm. A concentração de corante nas amostras foi determinada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), utilizando-se o equipamento Spectro Vision Modelo UV- Vis SB-1810S, nos comprimentos de onda de 610 nm para o corante Azul 5G e 668 nm para o Azul turquesa QG.

Para o ajuste dos dados experimentais de equilíbrio obtidos para avaliar a influência da temperatura foram utilizados as isotermas de Langmuir, Freundlich, Tóth, Redlich-Peterson, Radke Prausnitz e Sips, as quais foram utilizadas também para avaliar a influência do pH na adsorção dos corantes.

3.5 Obtenção dos Parâmetros Termodinâmicos de Adsorção

Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos, Energia Livre de Gibbs (ΔG^0), Entalpia (ΔH^0) e Entropia (ΔS^0) utilizaram-se os valores expermentais da constante K_d obtidos através dos dados das isotermas de adsorção em baixas concentrações. Determinado o valor da constante de equilíbrio de adsorção K_d determinou-se o valor de ΔG^0 pela Equação (10) apresentada na seção 2.4.3.

Conhecidos os valores da constante de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas construiu-se o gráfico ΔG^0 versus T, e, desta forma, determinaram-se os valores de ΔH^o e ΔS^o, pela inclinação e pela interseção da reta com o eixo das ordenadas conforme a Equação (11) apresentada na seção 2.4.3

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos adsorventes

4.1.1 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 proporcionaram a caracterização física dos adsorventes. Os principais parâmetros obtidos foram a área superficial, o volume e o diâmetro dos poros. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 4. Pelo modelo DR, calculou-se a área de microporos e volume de microporos. A área superficial foi calculada pelo modelo BET e o diâmetro médio dos poros foi obtido pelo modelo BJH.

Tabela 4 – Caracterização física do adsorvente empregado

	Carvão Ativado
Área de microporos (DR)	835,7 m^2/g
Volume de microporos	0,259 cm^3/g
Área (BET)	618,7 m^2/g
Diâmetro médio de poros (BJH)	22,31 Å

O tamanho médio das fendas de 22,31 Å para o carvão indica que ele é um material com predominância de microporos de volume de 0,259 cm^3/g.

As propriedades texturais obtidas para o carvão apresentadas na Tabela 4 indicam que o adsorvente tem uma área de superfície específica grande (618,7 m^2/g) típico de carvões ativados comerciais. A microporosidade do adsorvente pode-se obter ao comparar o volume de microporos com o volume total de poros. Normalmente, os poros do adsorvente pode ser dividido em micropores (diâmetro de poro < 2 nm), mesoporos (diâmetro do poro entre 2 e 50 nm), e macroporos (diâmetro de poro > 50 nm). Como mostrado na Tabela 4, o diâmetro do poro para o carvão foi de 22,31 Å obtido pelo método de Barrett-Joyner-Hanlenda (BJH), que o adsorvente é altamente microporoso (AL-DEGS, et al. 2007).

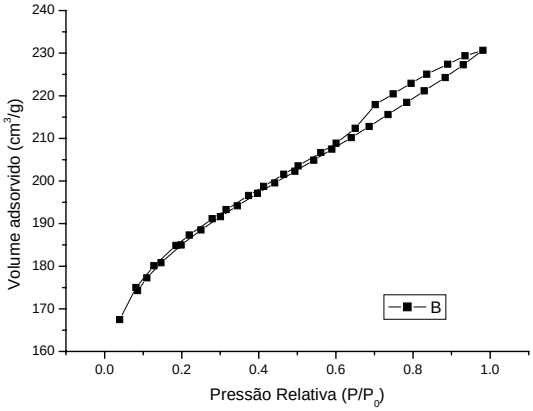


Figura 8 - Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o carvão ativado.

Os resultados da caracterização física encontrados para o carvão neste trabalho foram semelhantes aos valores encontrados na literatura por outros autores (NEVSKAIA et al., 1999; HEINEN et al., 2000; RODRÍGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 1998).

4.1.2 Peneiramento

O peneiramento serviu apenas para a caracterização do diâmetro médio das amostras tal como foram recebidas. O diâmetro médio aproximado encontrado para as partículas, obtido pela média aritmética da abertura das peneiras, foi de 0,0075 mm para o carvão ativado.

4.1.3 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O resultado obtido para o PCZ foi calculado fazendo-se uma média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final, mostrados na Figura 9. O valor encontrado para o adsorvente utilizado (carvão ativado comercial) foi de 8,10, valor no qual o carvão atua como uma solução tampão. O pH da solução para o corante azul 5G foi em torno de 6,0 e para o corante azul turqueza QG foi próximo de 5,5, isto é, menor do que o pH_{PCZ} do adsorvente estudado.

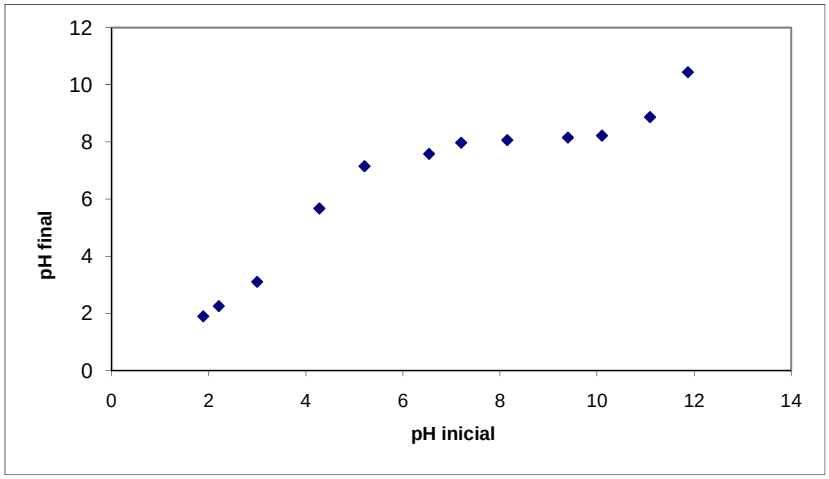


Figura 9 – Determinação do ponto de carga zero do carvão ativado

Fazendo-se uma comparação entre os dados obtidos do PCZ (8,10) com o pH da solução dos corantes, acredita-se que a adsorção ocorra exatamente pela atração de grupos aniônicos do corante em relação à carga superficial positiva do material sólido. Nestes casos, a porcentagem de remoção de corantes aniônicos costuma ser alta (SENTHILKUMAAR et al., 2006).

4.1.4 Espectroscopia no infravermelho

O espectro obtido para o carvão ativado está representado na Figura 10. Observa-se, nesta figura, a existência de poucos picos, com diferentes intensidades, indicando a existência de poucos grupos superficiais.

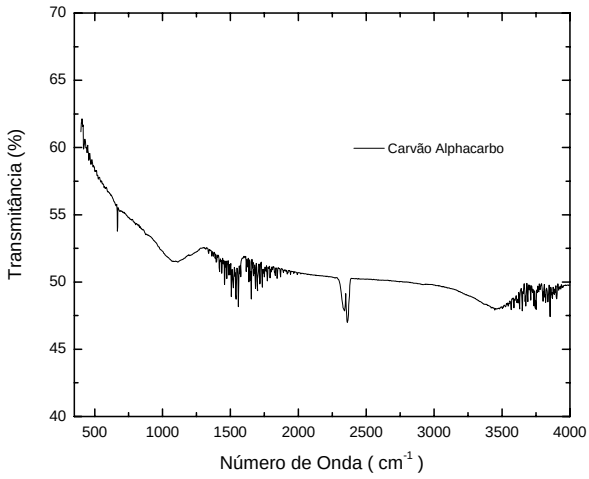


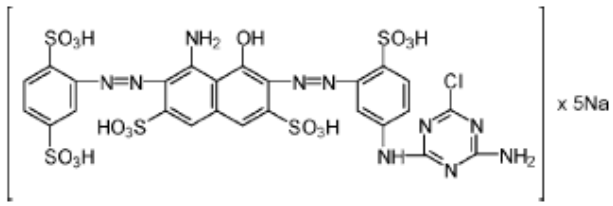
Figura 10 – Espectro de absorção no infravermelho do carvão ativado

A análise do espectro no infravermelho do carvão (Figura 10) sugere a presença de grupos hidroxilas presente sob a forma de grupos carboxílicos visto que em 3600 cm^{-1} ocorre à existência de picos. Outros picos detectados, referente ao grupo N-O, podem ser visto entre 1350 e 1500 cm^{-1}, além de aldeídos e cetonas vistos na faixa de 1500 e 1700 cm^{-1}. Outro pico importante, referente às ligações C=O (aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos), pode ser visto entre 2250 e 2400 cm^{-1}. Como pode-se observar há picos com superposição de bandas na região entre 1200 e 1600 cm^{-1} e entre 3500 e 4000 cm^{-1}, o que dificulta a identificação dos grupos separadamente.

4.2 Caracterização do adsorvato

LAMBRECHT, 2007 obteve a estrutura tridimensional do corante azul 5G apresentada na Figura 10b, e também o tamanho longitudinal da molécula de 22,35 Å. Tal dimensão é da ordem do diâmetro médio dos poros do carvão, como pode ser visto na Tabela 4.

a)



b)

Figura 11 – a) Representação da molécula Reativo Azul 5G (KOPRIVANAC et al., 2005), b) Estrutura tridimensional da molécula do corante (LAMBRECHT, 2007)

Para o corante azul turquesa QG produzido pela Texpal, não foram encontradas estruturas da molécula na literatura consultada.

4.3 Adsorção de Corantes

Os valores do comprimento de onda para cada corante, obtidos por varredura em um Espectrofotômetro de UV-Vis são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores do comprimento de onda para os corantes estudados.

Corante	*Comprimento de onda (nm)*
Azul 5G	610
Azul turquesa QG	668

4.4 Cinética de Adsorção

O primeiro experimento realizado foi o cinético com o objetivo de determinar o tempo de equilíbrio entre as fases líquida e sólida. Os resultados foram obtidos para as temperaturas de 30, 45 e 60^0C, respectivamente, e pH 2 para o corante azul 5G e azul turquesa QG.

As Figuras 12 e 13 apresentam os resultados obtidos da cinética de remoção de ambos os corantes nas três temperaturas investigadas. Observa-se que em 48 horas o sistema se encontrava em equilíbrio, pois não houve uma variação sifnificativa da concentração. A adsorção dos corantes foi mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. Este comportamento se deve ao fato de que, no início há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção, com o decorrer do tempo essa quantidade diminui e começa a ocorrer a presença de forças repulsivas das moléculas de corantes já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes.

Os resultados apresentados na Figura 12 mostraram que a cinética de remoção do corante azul 5G foi influenciada pela temperatura. Os tempos na qual houve uma remoção de 99% do corante (em relação à concentração de equilíbrio) foram os seguintes: 12,5, 12,5 e 25 horas, respctivamente nas temperaturas de 30, 45 e 60^0C. A Figura 13 mostra os tempos de remoção para o corante azul turquesa QG que foram em torno de 37,5 horas para as três diferentes temperaturas analisadas, 30, 45 e 60^0C.

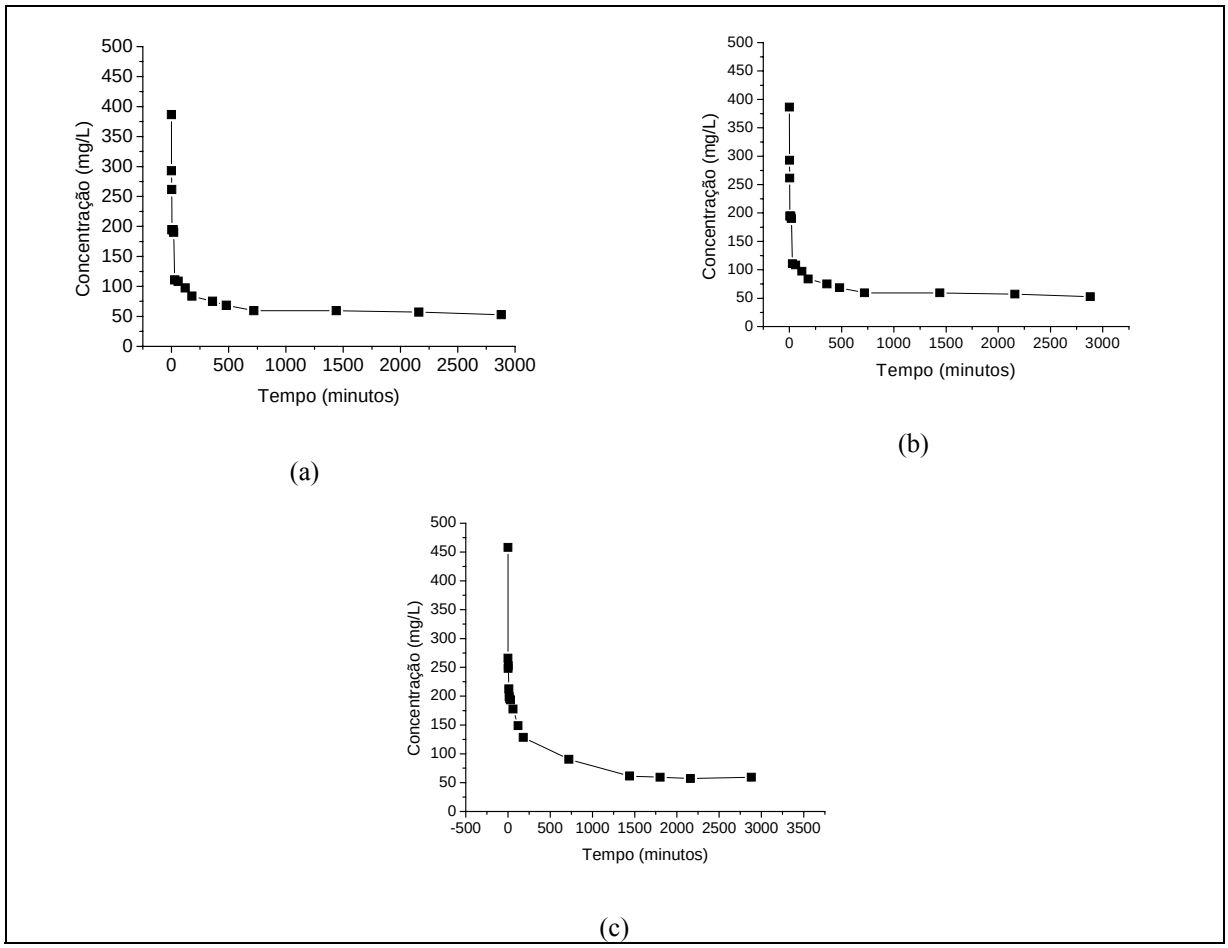


Figura 12 –Cinética de remoção do corante reativo azul 5G em carvão ativado; (a) T = 30^0C; (b) T = 45^0C; (c) T = 60^0C.

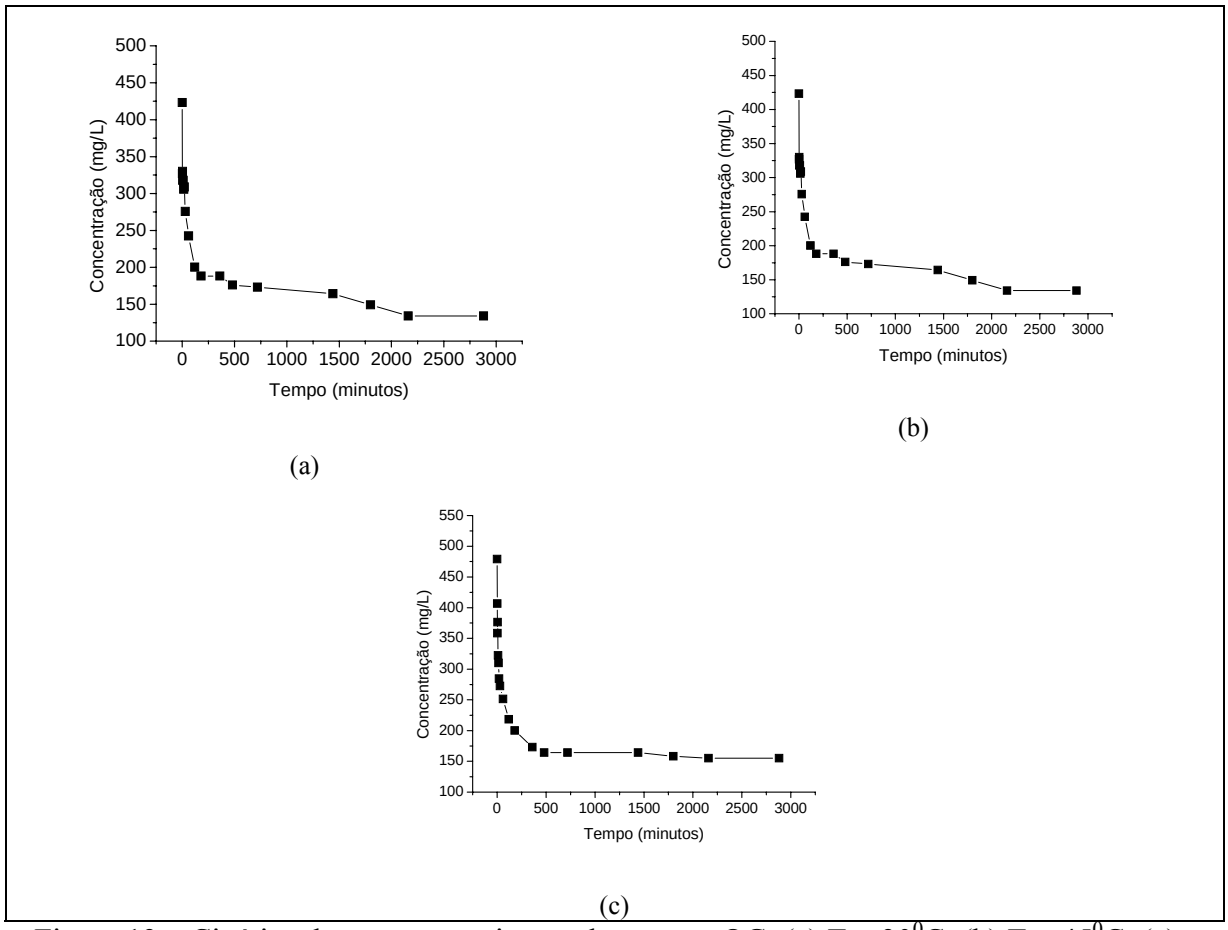


Figura 13 – Cinética do corante reativo azul turquesa QG. (a) T = 30^0C; (b) T = 45^0C; (c) T= 60^0C

Segundo WANG & ZHU, 2007, carvões ativados apresentam um comportamento da cinética de adsorção semelhantes para diferentes tipos de corantes. A adsorção de corantes em carvão é rápido tempo inicial de contato e então fica lento e estagna com o aumento do tempo de contato. Em geral, o mecanismo para adsorção de corantes envolve os passos seguintes: (1) migração das moláculas de corante da solução para a superfície do adsorvente, (2) difusão do corante pela camada limite para a superfície do adsorvente, (3) adsorção do corante em um sítio ativo na superfície do adsorvente, e (4) difusão intra-partícula do corante no interior dos poros do adsorvente. Uma possível causa para explicar esse fato está ligada ao tamanho da molécula.

4.4.1 Modelos Cinéticos

Para o ajuste dos dados cinéticos dois modelos foram utilizados: o pseudo-primeira-ordem e o pseudo-segunda-ordem. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6, a qual mostra os parâmetros obtidos coeficiente de correlação (R^2) para os dois corantes testados segundo os modelos utilizados**.**

Tabela 6. Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos do corante azul 5G e azul turquesa QG para as diferentes temperaturas analisadas.

	Modelo	*T = 30^{0}C*	*T = 45^{0}C*	*T = 60^{0}C*
Azul 5G	1ª ordem	$k_1 = 6{,}37 \times 10^{-1}$	$k_1 = 3{,}02 \times 10^{-2}$	$k_1 = 6{,}26 \times 10^{-2}$
		$R^2 = 0{,}84$	$R^2 = 0{,}86$	$R^2 = 0{,}52$
	2ª ordem	$k_2 = 1{,}07 \times 10^{-1}$	$k_2 = 3{,}77 \times 10^{-4}$	$k_2 = 7{,}24 \times 10^{-4}$
		$R^2 = 0{,}93$	$R^2 = 0{,}92$	$R^2 = 0{,}69$
Azul Turquesa QG	1ª ordem	$k_1 = 1{,}90 \times 10^{-2}$	$k_1 = 1{,}68 \times 10^{-2}$	$k_1 = 3{,}86 \times 10^{-2}$
		$R^2 = 0{,}79$	$R^2 = 0{,}87$	$R^2 = 0{,}91$
	2ª ordem	$k_2 = 3{,}40 \times 10^{-4}$	$k_2 = 3{,}13 \times 10^{-4}$	$k_2 = 5{,}85 \times 10^{-4}$
		$R^2 = 0{,}88$	$R^2 = 0{,}94$	$R^2 = 0{,}97$

Pelos resultados apresentados na Tabela 6 pode-se observar que o modelo cinético primeira-ordem não representou apropriadamente o comportamento da cinética de remoção, pois apresentou um valor do coeficiente de regressão baixo. O modelo segunda-ordem representou satisfatóriamente à cinética, determinando os coeficientes de correlação na faixa de 0,88 à 0,97 com exceção da temperatura de 60^{0}C para o corante azul 5G. O valor de k obtido mostra que a cinética de 2ª ordem do corante azul turquesa QG é mais rápida, pois quanto maior o valor de k mais rápida será a cinética de adsorção.

As figuras 14 e 15 trazem uma comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelos modelos pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem.

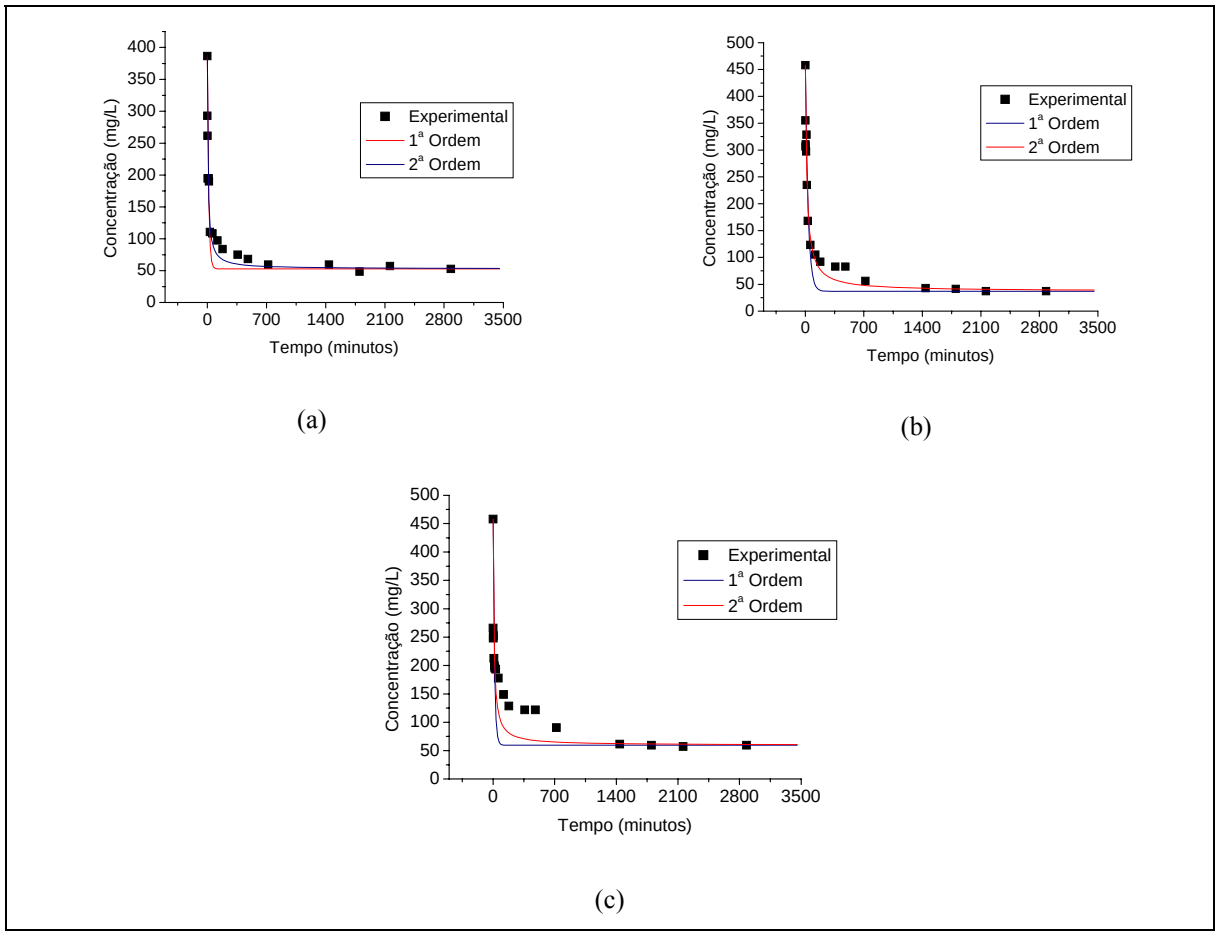


Figura 14 – Comparação dos dados experimentais com os modelos cinéticos de 1ª ordem e 2ª ordem para corante azul 5G nas temperaturas: (a) T = 30^0C; (b) T=45^0C; (c) T=60^0C.

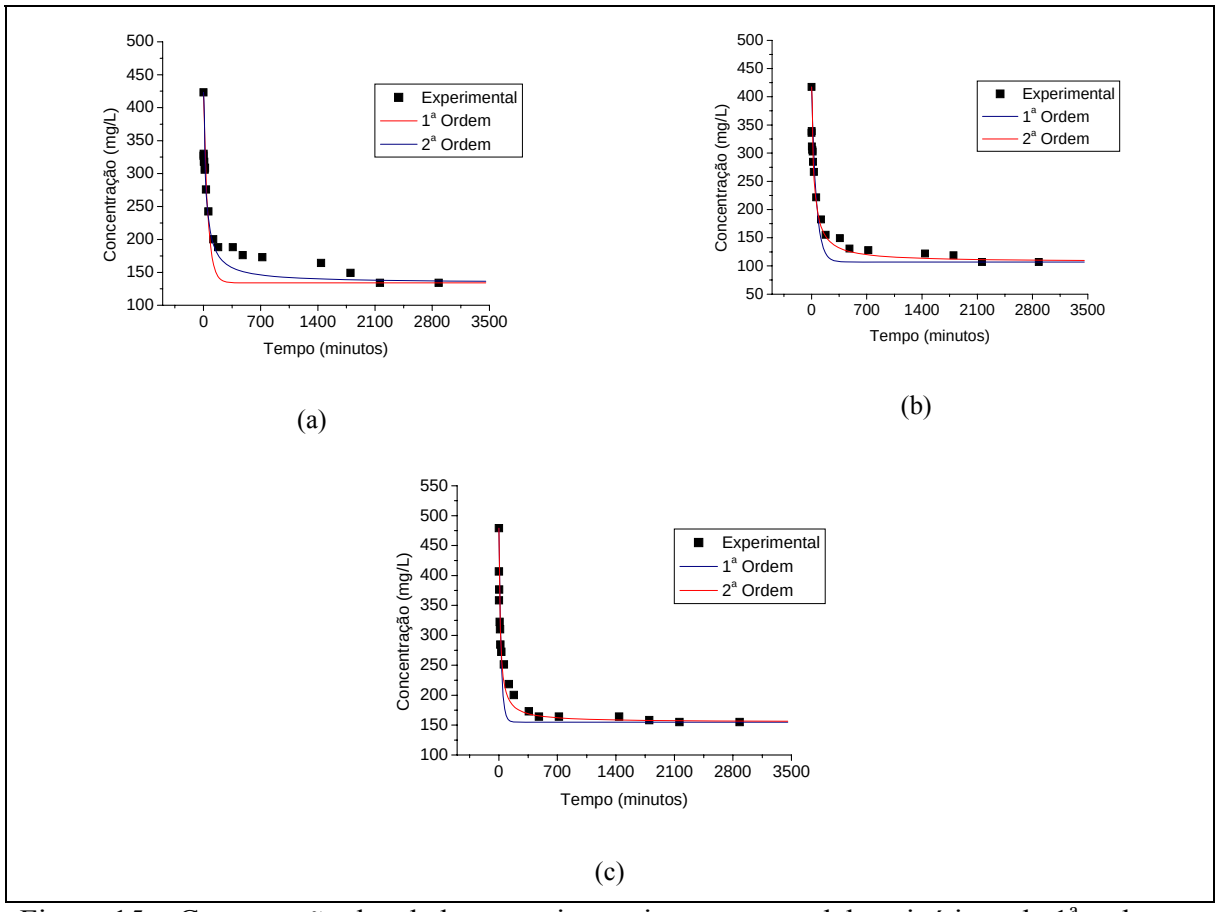


Figura 15 – Comparação dos dados experimentais com os modelos cinéticos de 1ª ordem e 2ª ordem para o corante azul turquesa QG nas temperaturas: (a) T = 30^{0}C; (b) T=45^{0}C; (c) T=60^{0}C.

4.5 Estudo do Equilíbrio - Efeito do pH na adsorção

O efeito do pH na adsorção dos corantes azul 5G e azul turquesa QG foi avaliado variando-se o pH na faixa de 2 à 8, com concentrações de 150 à 1000 mg/L e temperatura de 30^{0}C. O tempo de equilíbrio utilizado para obtenção dos dados experimentais foi de 48 horas, o qual pode ser observado pelo teste cinético que tanto o corante azul 5G como o turquesa QG já se encontravam em equilíbrio.

A Tabela 7 mostra que a quantidade máxima removida pelo carvão ocorreu no pH 2 para ambos os corantes. Os resultados obtidos foram de 140,48 mg/g para o corante azul 5G e 148,54 mg/g para o azul turquesa QG, mostrando que os dois corantes tem um comportamento muito semelhante quando avaliado o efeito do pH na adsorção.

Tabela 7 – Quantidade máxima adsorvida em cada pH para os corantes azul 5G e azul turquesa QG.

pH	*Corante Azul 5G*	*Corante Azul Turquesa QG*
	$Q_{eq}(mg/g)$	$Q_{eq}(mg/g)$
2	140,48	148,54
3	135,90	138,74
4	116,46	129,49
5	120,14	129,49
6	132,63	123,41
7	132,01	128,66
8	117,85	123,64

O pH da solução afeta a carga na superfície dos adsorventes assim como influência na ionização de diversos solutos, ou seja, interfere nos íons presentes na solução. Mudanças no pH afetam o processo de adsorção através da dissociação dos grupos funcionais presentes na superfície dos sítios ativos do carvão. Adsorção de várias espécies aniônicas e catiônicas nos adsorventes é explicada pela adsorção competitiva dos íons H^+ e OH^- com os adsorvatos (HUANG & STUMM, 1973). Uma observação importante disto é que a superfície adsorve favoravelmente ânions com baixo pH na presença de H^+, ao passo que é mais favorável a cátions a altos pH's na presença de OH^- (SUEN,1996).

Como já foi apresentado anteriormente na seção 4.1.3, o pH_{PCZ} determinado para o carvão ativado foi de 8,10. Isso mostra que a superfície do carvão possui cargas positivas. Com isso podemos concluir que a adsorção dos corantes azul 5G e azul turquesa QG são maiores em meios ácidos, pois como ambos os corantes são da classe de corantes reativos, quando dissociados em meio aquoso formam íons carregados negativamente. Assim, não ocorre uma competição entre os íons do corante e os íons H^+, ao contrário do que ocorre em meio básico quando os íons do corante competem com os íons OH^- no processo adsortivo.

A Figura 16 mostra a quantidade removida para os diferentes pHs em que foi realizado os experimentos.

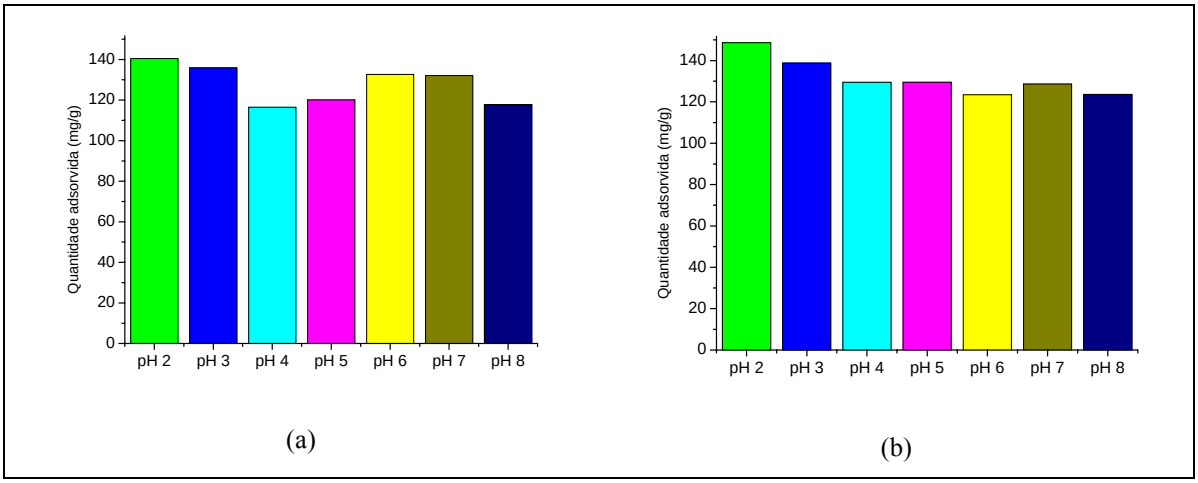


Figura 16 – Quantidade máxima removida para os diferentes pHs estudados: (a) Corante Azul 5G e (b) Corante azul turquesa QG.

Os dados apresentados na Figura 16, indicam que o comportamento da adsorção para cada corante foi muito semelhante, quando o pH 2 passa para pH 4, por exemplo, a remoção diminui consideravelmente, e logo após, ou seja acima do pH 4, a quantidade máxima adsorvida permanece quase constante até pH 8. O efeito de pH de solução na remoção de corantes foi estudado sob condições idênticas para ambos os corantes escolhidos para este estudo. Uma considerável diminuição na capacidade de adsorção foi observada sob condições básicas.

Comportamento semelhante foi descrito no trabalho de AL-DEGS et al. (2007), no qual três diferentes corantes reativos (Azul 2, Vermelho 4 e Amarelo 2) foram adsorvidos em carvão ativado. Segundo esses autores se a interação eletrostática fosse o único mecanismo da adsorção de corantes, então a capacidade de remoção máxima estaria numa faixa de pH de 6 a 8. Nesta faixa de pH a superfície do carvão ativado é carregada positivamente (pHpzc=9,0) e os corantes são carregados negativamente (pKa de corantes 4,4 e 5,5). A capacidade de adsorção do carvão ativado para corantes que variam o pH entre 4 e 8 é uma indicação de que o mecanismo eletrostático não era o único mecanismo para adsorção de corantes neste sistema. É possível também que o carvão ativado forme pontes de hidrogênio com as moléculas de corantes.

4.5.1 Ajuste dos dados de equilíbrio para o Efeito do pH

O fenômeno de adsorção pode ser quantitativamente expresso por diagramas que identificam, com clareza, o limite de saturação do adsorvente para cada substância ser

removida num sistema aquoso ou gasoso, normalmente designados de “isotermas de adsorção” (FRANCHI,2004). Em geral, a quantidade de material adsorvido por massa unitária de adsorvente aumenta, embora não em proporção direta, com o aumento da concentração da solução em estudo (WEBER et al., 1996).

Os dados experimentais para cada pH foram ajustados pelos modelos de Langnuir, Freundlich, Tóth, Radke e Praunstiz, Redlich-Peterson e Sips.

As Tabelas 8 e 9 apresentam os resultados dos parâmetros ajustados pelas isotermas e o coeficiente de correlação para cada um dos valores de pH estudados do corante azul 5G e azul turquesa QG, respectivamente.

Verifica-se pela Tabela 8 que o modelo de Sips foi o que melhor se ajustou as dados de equilíbrio com uma adsorção máxima em pH=2 de 144,31 mg/g para o corante azul 5G confirmando o efeito do pH já mostrado anteriormente.

Na Tabela 9 pode-se observar que os modelos que se ajustaram aos dados de equílibrio, foram a isoterma de Tóth e a de Sips, alcançaram uma quantidade máxima adsorvida em pH 2 de 253,28 mg/g e 231,93 mg/g, respectivamente, com um coeficiente de correlação de 0,96.

Esses resultados constataram que o bom ajuste do modelo pode indicar a heterogeneidade superficial do adsorvente avaliado, ou seja, mais de um tipo de sítio de adsorção.

Tabela 8 – Parâmetros obtidos pelas isotermas nos pHs 2 até 8 e T=30^{0}C para o Corante Azul 5G.

MODELO	*pH = 2*	*pH = 3*	*pH = 4*	*pH=5*	*pH = 6*	*pH = 7*	*pH = 8*
Langmuir	$q_{máx}$ = 119,5 mg/g	$q_{máx}$ = 116,07 mg/g	$q_{máx}$ = 105,34 mg/g	$q_{máx}$ = 113,46 mg/g	$q_{máx}$ = 116,04 mg/g	$q_{máx}$ = 113,35 mg/g	$q_{máx}$ = 162,62 mg/g
	b= 17,06 mg/L	b= 2,935 mg/L	b = 1,59 mg/L	b= 0,355 mg/L	b= 0,199 mg/L	b= 0,153 mg/L	b = 0,09 mg/L
	R^2 = 0,77	R^2 = 0,83	R^2 = 0,82	R^2 = 0,90	R^2 = 0,76	R^2 = 0,74	R^2 = 0,96
Freundlich	K = 91,24 mg/g	K = 80,27 mg/g	K = 70,46 mg/g	K = 62,71 mg/g	K = 59,03 mg/g	K = 43,26 mg/g	K = 11,95 mg/g
	n = 8,03	n = 0,07	n = 0,08	n = 0,111	n = 0,127	n = 0,192	n = 0,409
	R^2 = 0,91	R^2 = 0,84	R^2 = 0,88	R^2 = 0,93	R^2 = 0,94	R^2 = 0,94	R^2 = 0,92
Tóth	$q_{máx}$ = 174,2 mg/g	$q_{máx}$ = 127,55 mg/g	$q_{máx}$ = 127,63 mg/g	$q_{máx}$ = 142,59 mg/g	$q_{máx}$ = 115,90 mg/g	$q_{máx}$ = 43,13 mg/g	$q_{máx}$ = 137,34 mg/g
	b = 9,37 mg/L	b = 4,74 mg/L	b = 5,63 mg/L	b = 2,55 mg/L	b = 5,44 mg/L	b = 2,55 mg/L	b = 0,01 mg/L
	n = 0,169	n = 0,429	n = 0,259	n = 0,315	n = 0,05	n = 0,135	n = 1,45
	R^2 = 0,93	R^2 = 0,89	R^2 = 0,91	R^2 =0,95	R^2 = 0,94	R^2 = 0,93	R^2 = 0,96
Radke e Praunsnitz	$q_{máx}$ = 77,73 mg/g	$q_{máx}$ = 87,64 mg/g	$q_{máx}$ = 72,33 mg/g	$q_{máx}$ = 79,78 mg/g	$q_{máx}$ = 32,33mg/g	$q_{máx}$ = 27,02 mg/g	$q_{máx}$ = 11,46 mg/g
	b =58,75 mg/L	b = 6,69 mg/L;	b = 5,67 mg/L	b = 0,879 mg/L	b = 11,39 mg/L	b = 12,64 mg/L	b = 1,17 mg/L
	n =0,939	n = 0,954	n = 0,943	n = 0,930	n = 0,872	n = 0,810	n = 0,594
	R^2 = 0,94	R^2 = 0,89	R^2 = 0,90	R^2 =0,96	R^2 =0,94	R^2 = 0,94	R^2 = 0,92
Redlich-Peterson	$q_{máx}$ = 99,62 mg/g	$q_{máx}$ = 96,14 mg/g	$q_{máx}$ = 80,19 mg/g	$q_{máx}$ = 80,12 mg/g	$q_{máx}$ = 59,83 mg/g	$q_{máx}$ = 46,21 mg/g	$q_{máx}$ = 76,03 mg/g
	b = 52,43 mg/L	b = 6,59 mg/L	b = 5,76 mg/L	b = 1,00 mg/L	b = 13,04 mg/L	b = 3,93 mg/L	b = 0,01 mg/L
	n = 0,940	n = 0,955	n = 0,944	n = 0,932	n = 0,874	n = 0,820	n = 1,25
	R^2 = 0,94	R^2 = 0,89	R^2 = 0,90	R^2 =0,96	R^2 = 0,94	R^2 = 0,94	R^2 = 0,96
Sips	$q_{máx}$ = 144,31 mg/g	$q_{máx}$ = 124,14 mg/g	$q_{máx}$ = 121,47 mg/g	$q_{máx}$ = 126,07 mg/g	$q_{máx}$ = 140,04 mg/g	$q_{máx}$ = 33,21 mg/g	$q_{máx}$ = 156,77 mg/g
	b = 2,02 mg/L	b = 1,78 mg/L	b = 1,16 mg/L	b = 0,567 mg/L	b = 0,441 mg/L	b = 0,131 mg/L	b = 0,08 mg/L
	n = 0,330	n = 0,546	n = 0,360	n =0,522	n = 0,134	n = 0,197	n = 1,04
	R^2 = 0,92	R^2 = 0,89	R^2 =0,90	R^2=0,94	R^2 = 0,94	R^2 = 0,94	R^2 = 0,96

Tabela 9 – Parâmetros obtidos pelas isotermas nos pH's 2 até 8 e T=30^{0}C para o Corante Azul Turquesa QG.

MODELO	*pH = 2*	*pH = 3*	*pH = 4*	*pH=5*	*pH = 6*	*pH = 7*	*pH = 8*
Langmuir	$q_{máx}$ = 144,74 mg/g	$q_{máx}$ = 94,05 mg/g	$q_{máx}$ = 102,70 mg/g	$q_{máx}$ = 124,17 mg/g	$q_{máx}$ = 130,38 mg/g	$q_{máx}$ = 127,46 mg/g	$q_{máx}$ = 110,02 mg/g
	b= 0,142 mg/L	b= 0,01 mg/L	b = 0,198 mg/L	b= 0,145 mg/L	b= 0,02 mg/L	b= 0,03 mg/L	b = 0,05 mg/L
	R^2 = 0,92	R^2 = 0,91	R^2 = 0,83	R^2 = 0,95	R^2 = 0,50	R^2 = 0,86	R^2 = 0,86
Freundlich	K = 43,14 mg/g	K = 37,98 mg/g	K = 33,57 mg/g	K = 39,14 mg/g	K = 35,59 mg/g	K = 28,71 mg/g	K = 26,36 mg/g
	n = 0,26	n = 0,758	n = 0,216	n = 0,224	n = 0,20	n = 0,249	n = 0,253
	R^2 = 0,94	R^2 = 0,93	R^2 = 0,95	R^2 = 0,94	R^2 = 0,74	R^2 = 0,86	R^2 = 0,98
Tóth	$q_{máx}$ = 235,28 mg/g	$q_{máx}$ = 157,15 mg/g	$q_{máx}$ = 227,5 mg/g	$q_{máx}$ = 157,56 mg/g	$q_{máx}$ = 116,94 mg/g	$q_{máx}$ = 162,95 mg/g	$q_{máx}$ = 143,32 mg/g
	b = 0,779 mg/L	b = 0,163 mg/L	b = 2,78 mg/L	b = 0,631 mg/L	b = 0,113 mg/L	b = 0,305 mg/L	b = 1,86 mg/L
	n = 0,390	n = 2,93	n = 0,07	n = 0,494	n = 0,925	n = 0,517	n = 0,102
	R^2 = 0,96	R^2 = 0,97	R^2 = 0,95	R^2 =0,97	R^2 = 0,80	R^2 = 0,88	R^2 = 0,98
Radke e Praunsnitz	$q_{máx}$ = 75,97 mg/g	$q_{máx}$ = 20,34 mg/g	$q_{máx}$ = 32,94 mg/g	$q_{máx}$ = 78,37 mg/g	$q_{máx}$ = 98,29 mg/g	$q_{máx}$ = 82,88 mg/g	$q_{máx}$ = 27,20 mg/g
	b = 0,409 mg/L	b = 2,32 mg/L;	b = 1,99 mg/L	b = 0,315 mg/L	b = 0,114 mg/L	b = 0,08 mg/L	b = 1,15 mg/L
	n = 0,824	n = 0,244	n = 0,804	n = 0,881	n = 0,955	n = ,876	n = 0,758
	R^2 = 0,96	R^2 = 0,93	R^2 = 0,95	R^2 =0,97	R^2 =0,80	R^2 = 0,88	R^2 = 0,98
Redlich-Peterson	$q_{máx}$ = 71,46 mg/g	$q_{máx}$ = 48,08 mg/g	$q_{máx}$ = 37,99 mg/g	$q_{máx}$ = 73,40 mg/g	$q_{máx}$ = 93,96 mg/g	$q_{máx}$ = 67,78 mg/g	$q_{máx}$ = 28,56 mg/g
	b = 0,527 mg/L	b = 2,82 mg/L	b = 3,07 mg/L	b = 0,377 mg/L	b = 0,122 mg/L	b = 0,119 mg/L	b = 2,40 mg/L
	n = 0,840	n = 0,272	n = 0,805	n = 0,893	n = 0,963	n = 0,891	n = 0,759
	R^2 = 0,96	R^2 = 0,93	R^2 = 0,95	R^2 =0,97	R^2 = 0,80	R^2 = 0,88	R^2 = 0,98
Sips	$q_{máx}$ = 231,93 mg/g	$q_{máx}$ = 171,80 mg/g	$q_{máx}$ = 160,23 mg/g	$q_{máx}$ = 130,64 mg/g	$q_{máx}$ = 100,83 mg/g	$q_{máx}$ = 144,15 mg/g	$q_{máx}$ = 544,7 mg/g
	b = 0,161 mg/L	b = 0,06 mg/L	b = 0,210 mg/L	b = 0,162 mg/L	b = 0,01 mg/L	b = 0,06 mg/L	b = 0,04 mg/L
	n = 0,499	n = 1,85	n = 0,417	n =0,857	n = 0,89	n = 0,760	n = 0,04
	R^2 = 0,96	R^2 = 0,98	R^2 =0,94	R^2=0,96	R^2 = 0,94	R^2 = 0,87	R^2 = 0,98

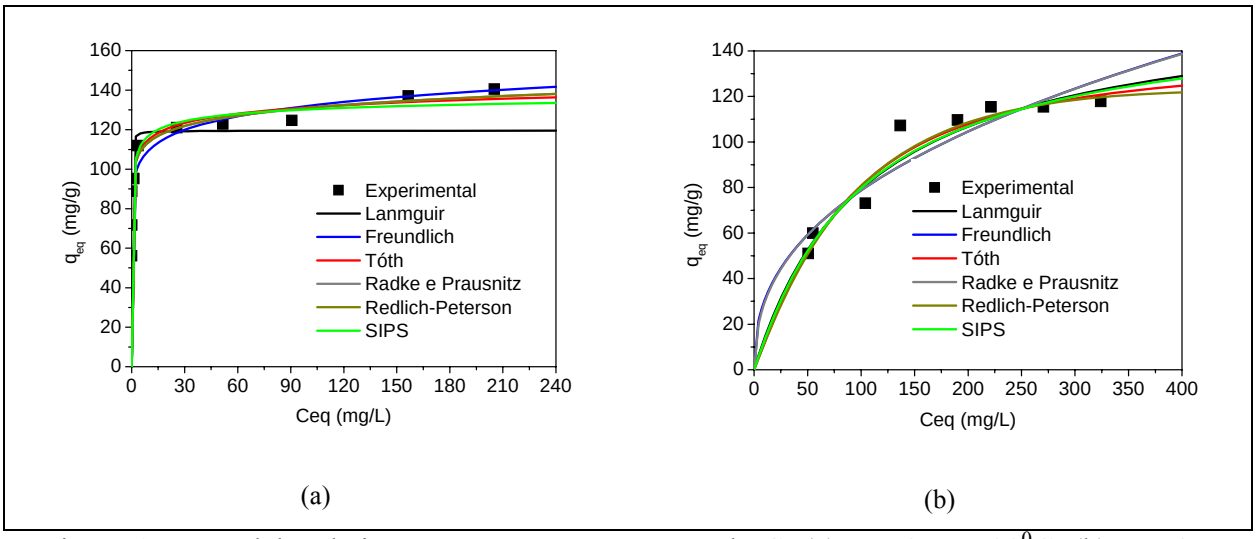


Figura 17 – Modelos de isotermas para o corante azul 5G: (a) pH=2 e T=30^{0}C; (b) pH=8 e T=30^{0}C

As Figuras 17 e 18 mostram os dados experimentais e teóricos calculados pelos diferentes modelos de isotermas para ambos os corantes. Essas isotermas apresentadas indicam uma alta afinidade entre a superfície do adsorvente e as moléculas do corante. O adsorvente remove efetivamente os dois corantes a baixas concentrações iniciais. A concentrações mais altas as isotermas alcançam um máximo na capacidade de adsorção. Esse tipo de isoterma é normalmente associada com adsorção em solução iônica (por exemplo, cátions de metal e íons de corantes) com uma competição fraca entre as moléculas do solvente. As moléculas do corante são favoravelmente adsorvidas no carvão e aparecem com baixa competição com moléculas de água, com isso processo de adsorção continua até que a concentração na superfície alcance um valor máximo. (AL-DEGS, et al., 2008)

Quando comparamos as isotermas obtidas para os dois corantes, porém em diferentes pHs podemos observar que para o corante azul 5G em pH 2 o sistema apresenta uma alta quantidade absorvida em baixas concentrações. Para o pH 8 o mesmo não acontece, pois só é possível ter uma alta quantidade absorvida em concentrações mais altas. Esse mesmo fenômeno pode ser observado também para o corante azul turquesa QG.

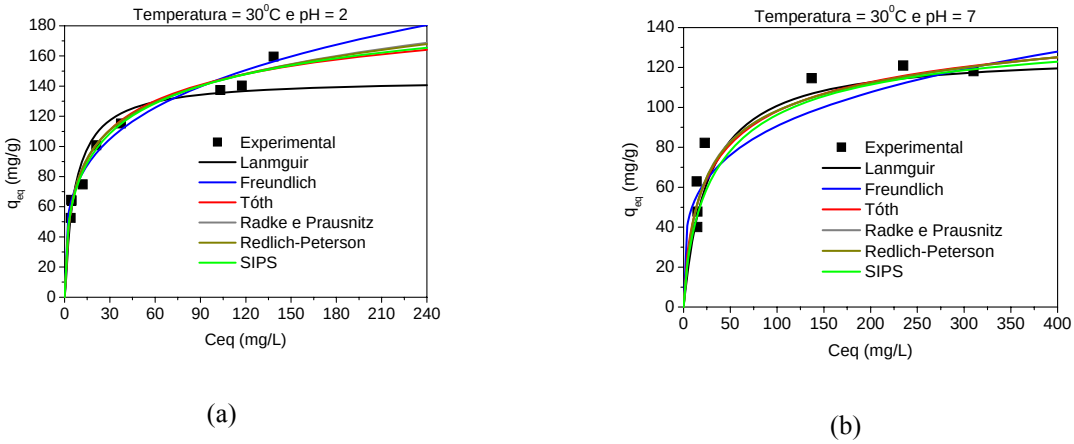


Figura 18 – Comparação entre os dados experimentais e os modelos de isotermas para o corante azul turquesa QG: (a) pH=2 e T=30^{0}C; (b) pH=7 e T=30^{0}C .

4.6 Estudo do Equilíbrio - Efeito da temperatura na adsorção

O efeito da temperatura na adsorção dos corantes azul 5G e azul turquesa QG foi avaliado em três diferentes condições: 30, 45 e 60^{0}C, com concentrações de 150 à 1000 mg/L e pH fixado em 2.

A Tabela 10 mostra que a quantidade máxima removida pelo carvão ocorreu na temperatura de 30^{0}C para ambos os corantes. Os resultados obtidos foram de 140,48 mg/g para o corante azul 5G e 148,54 mg/g para o azul turquesa QG, mostrando que os dois corantes tem um comportamento muito semelhante quanto a temperatura.

Tabela 10 – Quantidade máxima adsorvida em cada temperatura para os corantes azul 5G e azul turquesa QG.

Temperatura (^{0}C)	*Corante Azul 5G* *Qeq (mg/g)*	*Corante Azul Turquesa QG* *Qeq (mg/g)*
30	140,48	148,54
45	130,13	126,45
60	122,19	113,14

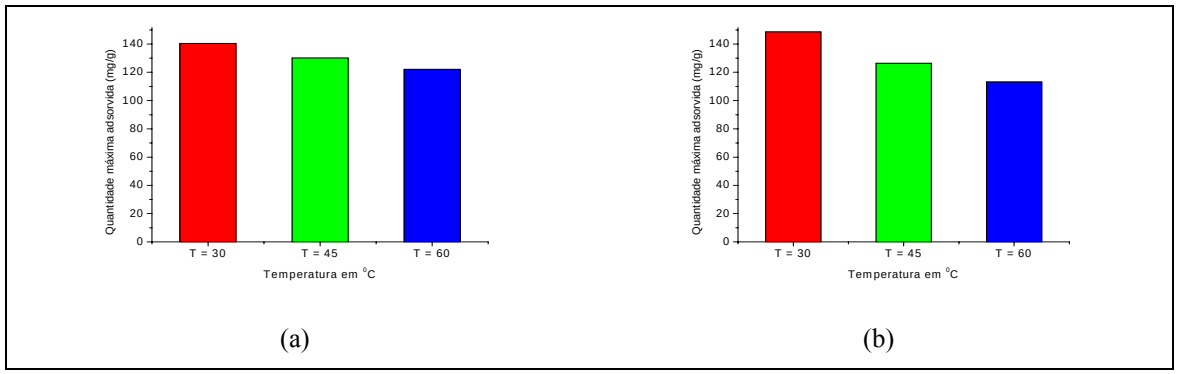


Figura 19 – Quantidade máxima removida nas diferentes temperaturas avaliadas: (a) corante azul 5G e (b) corante azul turquesa QG.

Pelos resultados apresentados na Tabela 10 pode-se observar que para ambos os corantes que o aumento da temperatura houve uma redução da quantidade adsorvida. Além disso, o aumento da temperatura dificulta a formação do complexo de adsorção acarretando um decréscimo na quantidade adsorvida.

Outro fato que pode explicar o decréscimo da adsorção com o aumento da temperatura é que as moléculas de corante têm uma tendência a se auto-associar (agregar) em soluções aquosas (COATES, 1969). Os corantes iniciam a formação de dímeros em concentrações muito baixas. A aglomeração só se completa depois de outras agregações, quando não existe mais possibilidade de ligações entre as moléculas (WALKER e WEATHERLEY, 2001). A formação de dímeros é afetada pela concentração do corante, temperatura e tipo do solvente utilizado.

LAMBRECHT (2007) avaliou a agregação do corante azul 5G e concluiu que a adsorção do corante enfrentará resistências difusionais adicionais oriundas do efeito de agregação do corante em diversas concentrações, o que demonstra a complexidade do mecanismo de adsorção deste tipo de molécula.

A temperatura na adsorção de corantes em carvão ativado, normalmente tem dois efeitos principais no processo de adsorção. O aumento da temperatura é conhecido por aumentar a taxa de difusão das moléculas do corante através da superfície estendendo-se pelas camadas e nos poros internos do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Além disso, mudanças na temperatura mudam a capacidade de equilíbrio do adsorvente por um adsorvato. Nos processos endotérmicos o aumento da temperatura resultará numa adsorção mais alta, enquanto que nos processos exotérmicos a adsorção aumenta com o decréscimo da temperatura. A temperatura tem um efeito mais notável sob a adsorção dos diferentes corantes, isto provavelmente é devido ao tamanho das moléculas do corante (WANG & SHU, 2006).

Provalvemente na remoção de ambos os corantes o principal mecanismo seja a fissiosorção, isso pode ser também observado pela caracterização do adsorvente, que mostra poucos grupos funcionais presentes na superfície do carvão.

4.6.1 Ajuste dos dados de equilíbrio para o efeito da temperatura

Os dados experimentais para cada temperatura foram ajustados pelos modelos de Langnuir, Freundlich, Tóth, Radke e Praunstiz, Redlich-Peterson e Sips.

As Tabelas 11 e 12 apresentam os resultados dos parâmetros ajustados pelas isotermas e o coeficiente de correlação para cada um dos valores de pH estudados do corante azul 5G e azul turquesa QG, respectivamente.

Tabela 11 – Parâmetros obtidos pelas isotermas nas diferentes temperaturas avaliadas para o Corante ReativoAzul 5G.

MODELO	*T = 30^{0}C*	*T = 45^{0}C*	*T = 60^{0}C*
Langmuir	$q_{máx}$ = 119,5 mg/g	$q_{máx}$ = 117,70 mg/g	$q_{máx}$ = 137,71 mg/g
	b= 17,06 mg/L	b = 0.440 mg/L	b = 1,09 mg/L
	R^2 = 0,77	R^2 = 0,80	R^2 = 0,87
Freundlich	K = 91,24 mg/g	K = 50,95 mg/g	K = 70,24 mg/g
	n = 8,03	n = 0,187	n = 0,151
	R^2 = 0,91	R^2 = 0,87	R^2 = 0,81
Tóth	$q_{máx}$ = 174,2 mg/g	$q_{máx}$ = 148,99 mg/g	$q_{máx}$ = 123,80 mg/g
	b = 9,37 mg/L	b = 1,99 mg/L	b = 1,03 mg/L
	n = 0,169	n = 0,379	n = 2,07
	R^2 = 0,93	R^2 = 0,89	R^2 = 0,93
Radke e Praunsnitz	$q_{máx}$ = 77,73 mg/g	$q_{máx}$ = 66,78 mg/g	$q_{máx}$ = 114,74 mg/g
	b =58,75 mg/L	b = 2,19 mg/L;	b = 1,98 mg/L
	n =0,939	n = 0,89	n = 0,964
	R^2 = 0,94	R^2 = 0,90	R^2 = 0,91
Redlich-Peterson	$q_{máx}$ = 99,62 mg/g	$q_{máx}$ = 75,07 mg/g	$q_{máx}$ = 122,93 mg/g
	b = 52,43 mg/L	b = 2,23 mg/L	b = 2,72 mg/L
	n = 0,940	n = 0,897	n = 1,85
	R^2 = 0,94	R^2 = 0,90	R^2 = 0,92
Sips	$q_{máx}$ = 144,31 mg/g	$q_{máx}$ = 177,94 mg/g	$q_{máx}$ = 140,49 mg/g
	b = 2,02 mg/L	b = 0,240 mg/L	b = 1,40 mg/L
	n = 0,330	n = 0,780	n = 1,02
	R^2 = 0,92	R^2 = 0,90	R^2 = 0,91

Tabela 12 – Parâmetros obtidos pelas isotermas nas diferentes temperaturas avaliadas para o Corante Azul Turquesa QG.

MODELO	*T = 30^{0}C*	*T = 45^{0}C*	*T = 60^{0}C*
Langmuir	$q_{máx}$ = 144,74 mg/g	$q_{máx}$ = 103,76 mg/g	$q_{máx}$ = 97,12 mg/g
	b= 0,142 mg/L	b= 0,247 mg/L	b = 0,06 mg/L
	R^2 = 0,92	R^2 = 0,65	R^2 = 0,70
Freundlich	K = 43,14 mg/g	K = 32,96 mg/g	K = 21,40 mg/g
	n = 0,26	n = 0,272	n = 0,308
	R^2 = 0,94	R^2 = 0,94	R^2 = 0,87
Tóth	$q_{máx}$ = 235,28 mg/g	$q_{máx}$ = 138,77 mg/g	$q_{máx}$ = 262,12 mg/g
	b = 0,779 mg/L	b = 2,25 mg/L	b = 1,54 mg/L
	n = 0,390	n = 0,06	n = 0,100
	R^2 = 0,96	R^2 = 0,94	R^2 = 0,87
Radke e Praunsnitz	$q_{máx}$ = 75,97 mg/g	$q_{máx}$ = 54,39 mg/g	$q_{máx}$ = 47,60 mg/g
	b = 0,409 mg/L	b = 7,54 mg/L;	b = 19,00 mg/L
	n = 0,824	n = 0,728	n = 0,598
	R^2 = 0,96	R^2 = 0,94	R^2 = 0,87
Redlich-Peterson	$q_{máx}$ = 71,46 mg/g	$q_{máx}$ = 33,11 mg/g	$q_{máx}$ = 113,57 mg/g
	b = 0,527 mg/L	b = 4,81 mg/L	b = 0,04 mg/L
	n = 0,840	n = 0,729	n = 0,999
	R^2 = 0,96	R^2 = 0,94	R^2 = 0,87
Sips	$q_{máx}$ = 231,93 mg/g	$q_{máx}$ = 85,79 mg/g	$q_{máx}$ = 70,15 mg/g
	b = 0,161 mg/L	b = 0,03 mg/L	b = 26,80 mg/L
	n = 0,499	n = 0,274	n = 0,332
	R^2 = 0,96	R^2 = 0,94	R^2 =0,87

As Figuras 20 e 21 mostram os modelos de isotermas para as diferentes temperaturas avaliadas. O ajuste dos modelos para os dados de equilíbrio nas três diferentes temperaturas, 30, 45 e 60^{0}C se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais.

Para o corante azul 5G os modelos que melhor representaram os dados de equilíbrio foram Tóth, Redlich-Peterson e Sips, os quais apresentaram um coeficiente de correlação entre 0,94 e 0,90, para as três diferentes temperaturas avaliadas, 30, 45 e 60^{0}C.

Os modelos que melhor representaram os dados de equilíbrio para o corante azul turquesa QG foram o de Tóth, Redlich-Peterson e de Sips, os quais apresentaram um

coeficiente de correlação de 0,96, 0,94 e 0,87, para as três diferentes temperaturas avaliadas, 30, 45 e 60^{0}C, respectivamente.

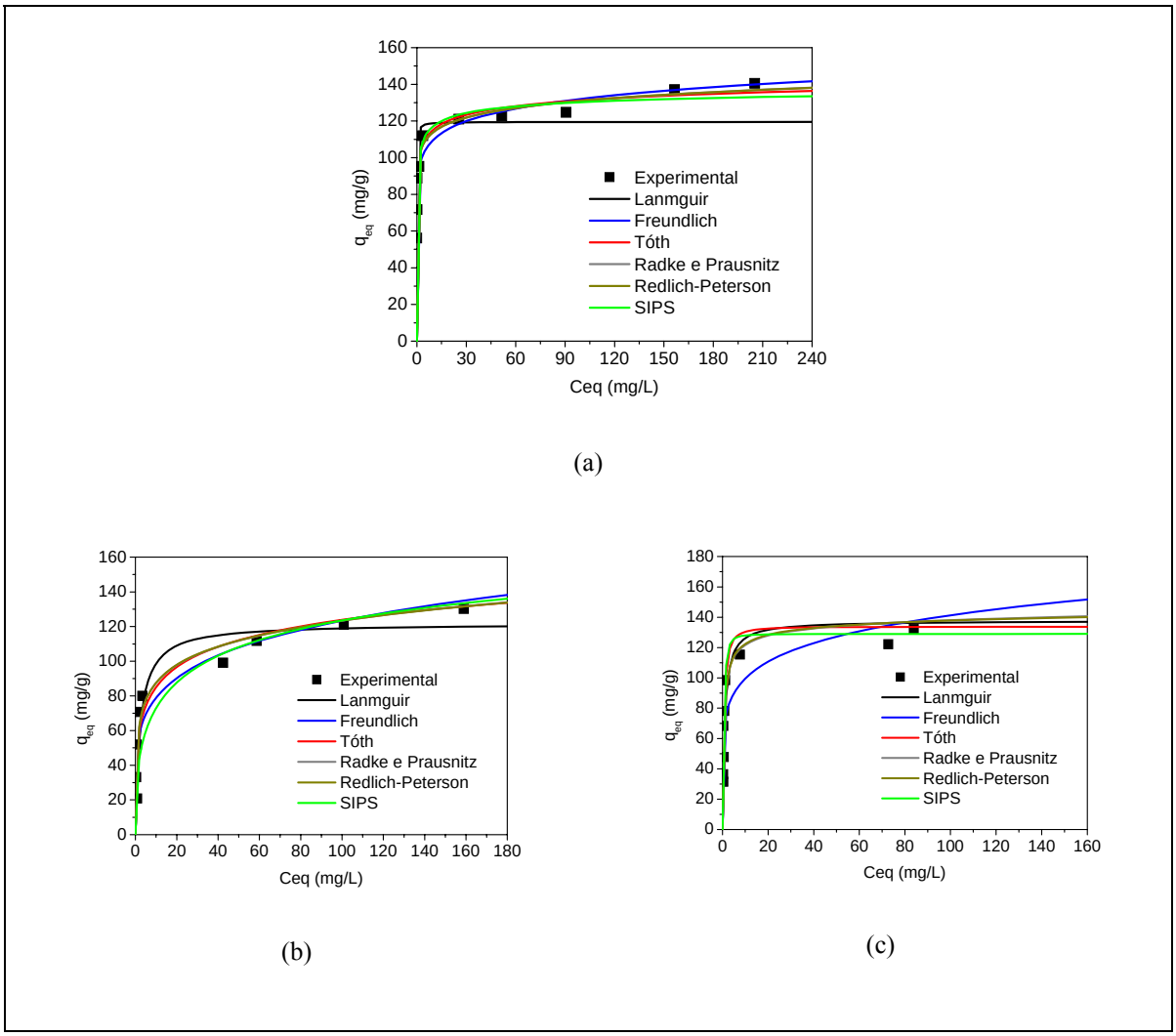


Figura 20 – Modelos de isotermas para o corante azul 5G em pH 2 nas diferentes temperaturas: (a) 30^{0}C; (b) 45^{0}C e (c) 60^{0}C.

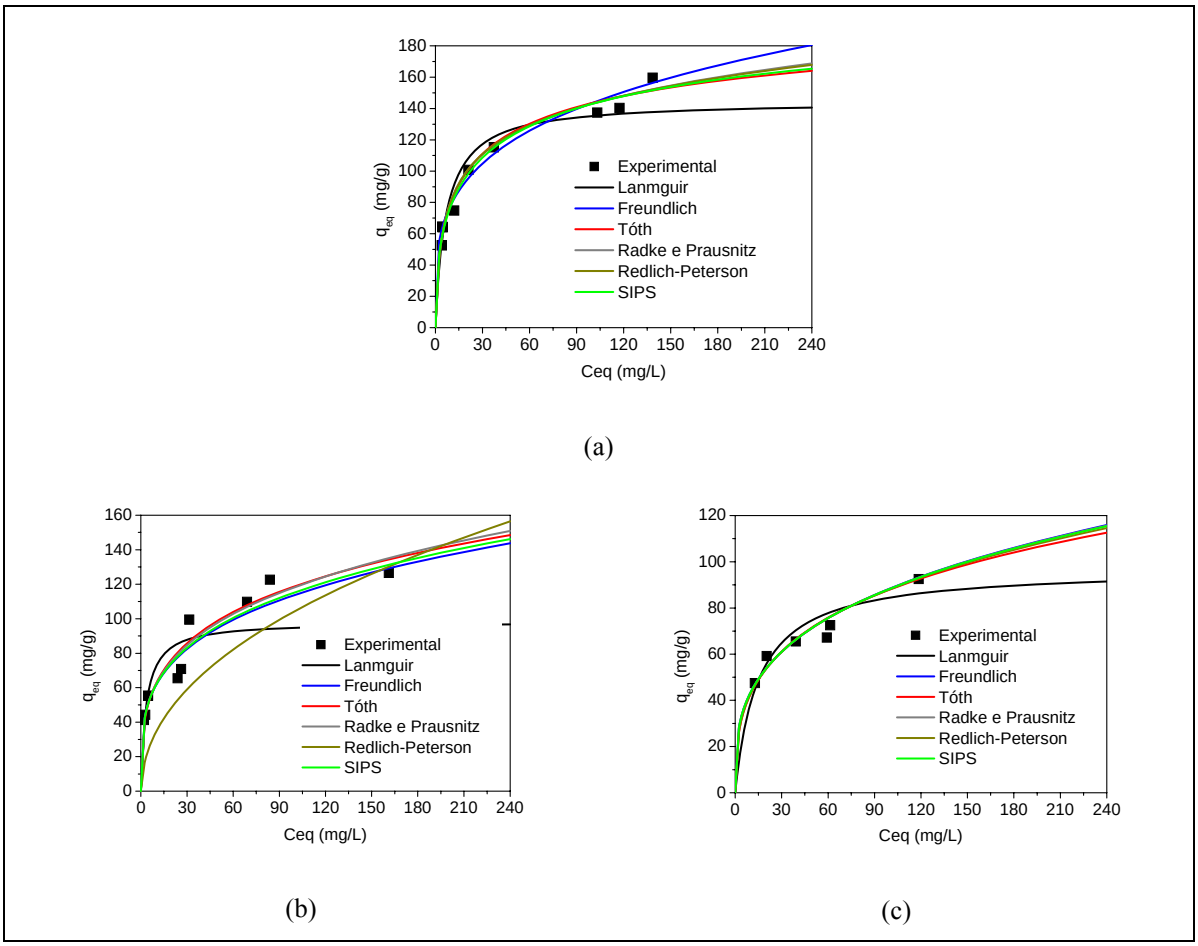


Figura 21 – Modelos de isotermas para o corante azul turquesa QG em pH 2 nas diferentes temperaturas: (a) 30^0C, (b) 45^0C e (c) 60^0C.

As isotermas de adsorção apresentadas para a influência da temperatura na adsorção mostram que os modelos de Langmuir e Freundlich não foram satisfatórios para os casos estudados. Os modelos que melhor descreveram os dados de equilíbrio para ambos os corantes foram Tóth, Redlich-Peterson e Sips, pois tiveram um R^2 mais próximo de 1, enquanto que os outros modelos tiveram um R^2 bem mais baixo.

4.7 Cálculo do Coeficiente de Difusão Efetivo

Foram realizados testes cinéticos da adsorção do corante azul 5G e corante azul turquesa QG nas temperaturas de 30, 45 e 60ºC. Os resultados experimentais obtidos foram utilizados para determinação do coeficiente de difusão efetivo através da minimização da função objetivo (equação 05). Os valores obtidos do coeficiente de difusão efetivo são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Coeficiente de difusão efetivo em relação à temperatura para o corante azul turquesa QG.

Temperatura (°C)	***Coeficiente de difusão (cm^2/min) Corante Azul 5G***	***Coeficiente de difusão (cm^2/min) Corante Azul Turquesa QG***
30	$5{,}38 \times 10^{-7}$	$2{,}54 \times 10^{-7}$
45	$1{,}42 \times 10^{-7}$	$9{,}38 \times 10^{-8}$
60	$2{,}74 \times 10^{-7}$	$1{,}48 \times 10^{-6}$

Pela Tabela 13 pode-se observar que o comportamento da difusividade efetiva foi semelhante para os dois corantes estudados, não apresentou um comportameno definido, na temperatura de 30^0C o coeficiente de difusão foi maior do que nas temperaturas de 45^0C e 60^0C. Entretanto, o coeficiente de difusão na temperatura na temperatura de 60^0C foi maior. O coeficiente de difusão apresenta um comportamento de aumentar com a temperatura, que não foi verificado nestes dois casos investigados. Uma das possibilidades para explicar este comportamento anômalo pode estar relacionado ao efeito da temperatura na aglomeração do corante, que pode estar sofrendo modificações.

As Figuras 22 e 23 apresentam os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo da difusão efetiva para o corante azul 5G e azul turquesa QG, respectivamente.

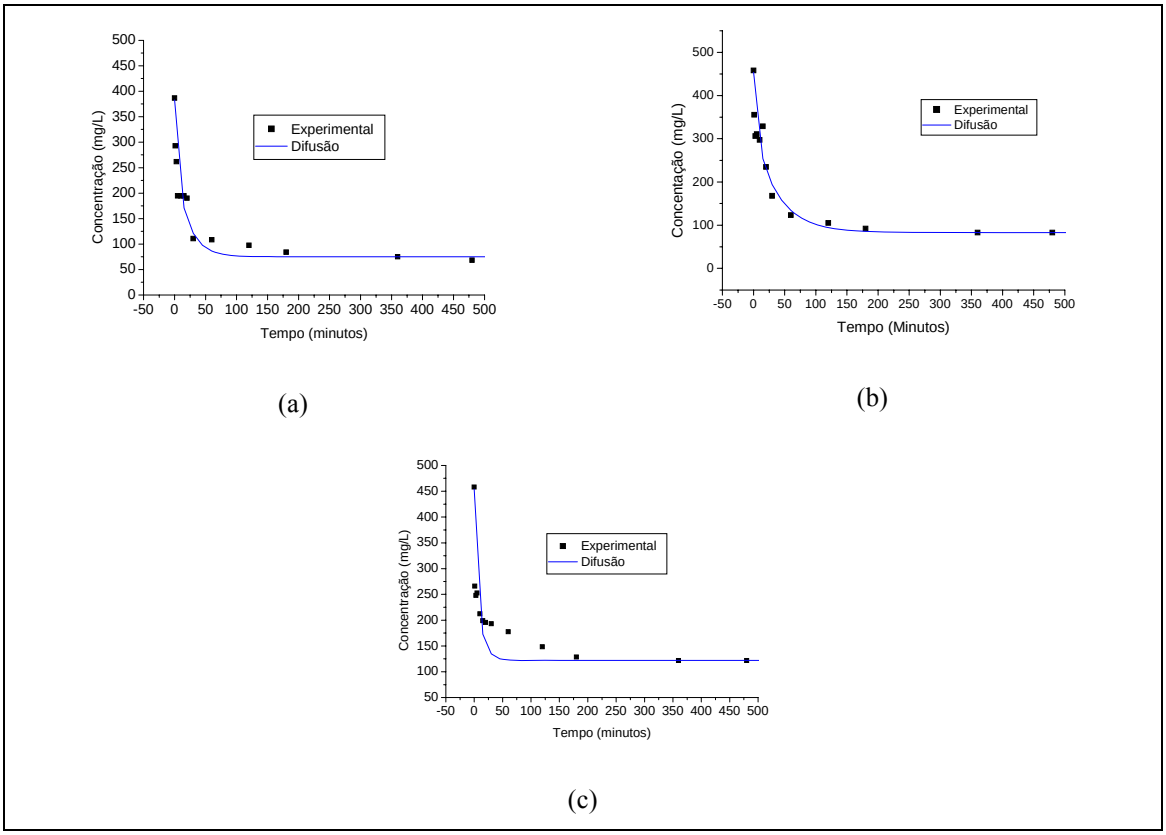


Figura 22 – Comparação entre os dados experimentais e o modelo da difusão para o corante azul 5G nas Temperaturas: (a) 30°C; (b) 45^0C e (c) 60^0C.

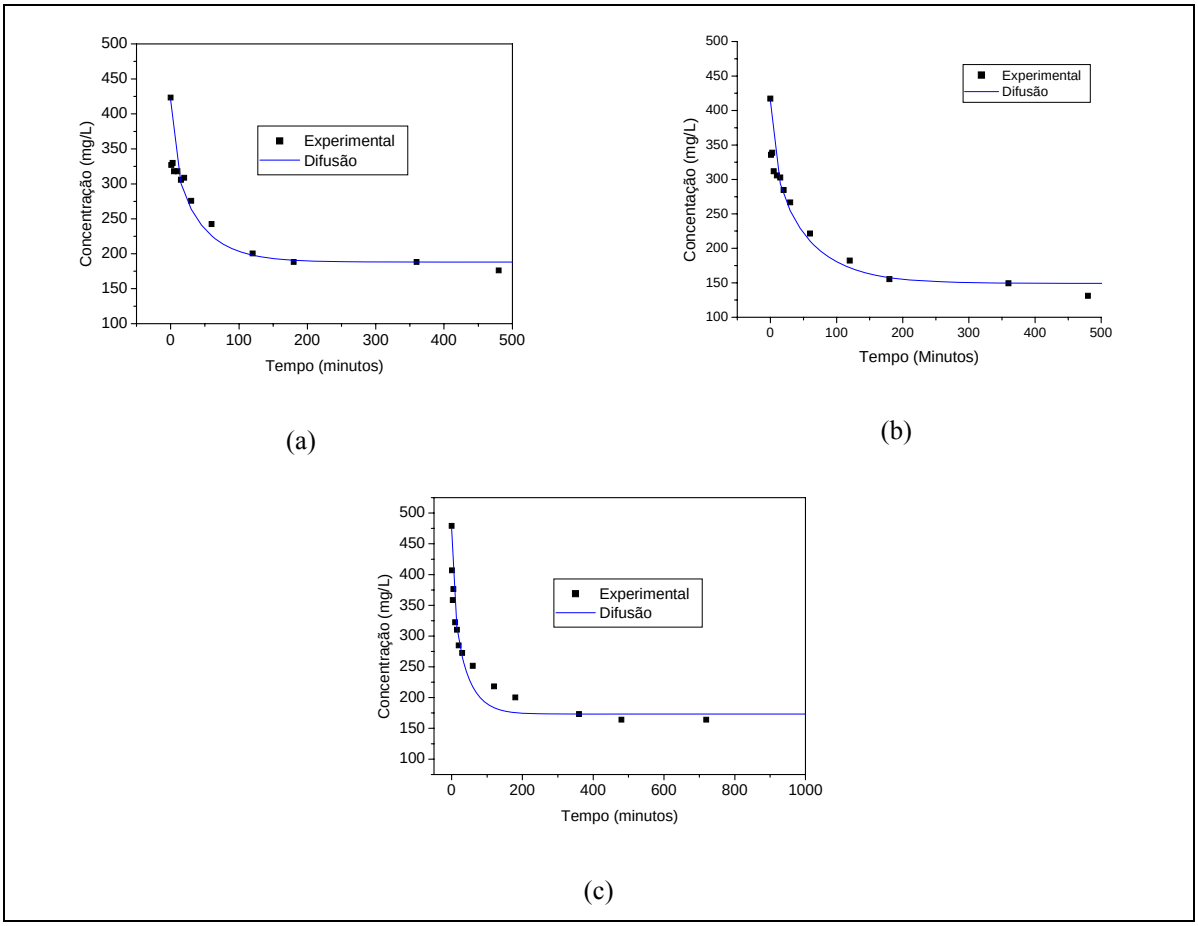


Figura 23 – Comparação entre os dados experimentais e o modelo da difusão para o corante azul turquesa QG nas Temperaturas: (a) 30°C; (b) 45^0C e (c) 60^0C.

O modelo da difusão efetiva apresentado nas Figuras 22 e 23 se ajustaram satisfatóriamente aos dados experimentais, pois os dois corantes tiveram um comporatmento semelhante. A temperatura mais alta aumentará significativamente a mobilidade dos íons maiores do corante dando acesso desde a superfície do carvão até os poros do adsorvente (WANG & SHU, 2006).

No trabalho de SOARES (1998), foi realizado um estudo da difusividade para os corantes reativos da classe monoclotriazina das cores vermelho e amarelo em carvão mineral ativado. Os dados experimentais da cinética de adsorção ajustaram-se bem aos modelos de difusão homogênea e difusão no filme e nos poros da partícula de carvão, com elevados números de Biot, portanto, menores valores de Def, indicando que a principal resistência é a difusão interna. O valor médio para Def do corante amarelo é 9,4 x 10^{-8} cm^2/min, que comparado com o resultado obtido no ajuste do modelo de difusão homogênea (4,73 x 10^{-8} cm^2/min) é da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos neste

trabalho. Para o corante vermelho, o valor médio obtido no ajuste do modelo de difusão no filme e no poro é 2,7 x 10^{-8} cm^2/min, sendo próximo do valor médio obtido no ajuste do modelo de difusão homogênea (3,32 x 10^{-8} cm^2/min). Este fato sugere que a resistência à difusão no filme ao redor das partículas é baixa e que a resistência à difusão nos poros da partícula controla a velocidade de adsorção.

4.8 Propriedades Termodinâmicas

Para a determinação dos parâmetros termodinâmicos, utilizou-se o procedimento descrito na seção 2.4.3. Os dados utilizados para o cálculo das propriedades termodinâmicas foram obtidos das isotermas de adsorção na qual para se obter a razão qe/Ce utilizaram-se dados experimentais, os quais foram extrapolados para a condição em que C_e é igual a zero. O estudo do mecanismo que envolve a avaliação termodinâmica foi feito com três temperaturas distintas, 30, 45 e 60^0C. Foram avaliados três parâmetros, a Energia Livre de Gibbs, Entalpia e Entropia. Os dados são apresentados nas Tabelas 14 e 15 para o corante azul 5G e azul turquesa QG, respectivamente.

Tabela 14 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção do corante Azul 5G.

Temperatura (K)	ΔG^0 *(KJ/mol)*	ΔH^0 *(KJ/mol)*	ΔS^0 *(KJ/mol)*
303	- 22,99		
315	- 24,07	- 5,97	5,63 x 10^{-2}
333	- 24,68		

Tabela 15 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção do corante Azul Turquesa QG.

Temperatura (K)	ΔG^0 *(KJ/mol)*	ΔH^0 *(KJ/mol)*	ΔS^0 *(KJ/mol)*
303	- 8,51		
315	- 8,52	-7,80	2,31 x 10^{-3}
333	- 8,58		

Os parâmetros termodinâmicos apresentados nas Tabelas 14 e 15 mostram que o comportameto de ambos os corantes foi muito semelhante. Os valores negativos de ΔG^0 e positivos de ΔH^0 indicam que a adsorção do corante azul 5G e azul turquesa QG é um processo de adsorção espontâneo e exotérmico. O valor positivo de ΔS^0 sugere a afinidade do adsorvente com os corantes.

Nos processos nos quais ocorre somente adsorção física, observa-se um processo exotérmico, com decréscimo de ΔG^o e ΔS^o (DABROWSKI, 2001). Já os processos quimissortivos são endotérmicos ou exotérmicos (HILL, 1977). Quando o processo de

adsorção é endotérmico, a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio tende a aumentar de acordo com o aumento da temperatura. Isso explica o fato da adsorção diminuir com o aumento da temperatura. O valor positivo de ΔS^o sugere um aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução, originada de algumas mudanças estruturais em ambos, adsorvente e adsorvato. Elevados valores de ΔS^o são típicos de processos endotérmicos (HILL, 1977), confirmando que o processo do estudo em questão é exotérmico com baixos valores de ΔS^0.

O carvão utilizado apresentou uma elevada capacidade de remoção do corante azul reativo azul 5G quando comparado com outros tipos de adsorventes. LAMBRECHT (2007) investigou a remoção deste corante em carvão ativado e em xisto retortado A quantidade máxima de corante removida foi de 11,53 mg/g para o carvão e de 2,62 mg/g para o xisto na temperatura de 40^0C. PETERNELE et al. (2007) investigaram a adsorção do corante azul 5G em três diferentes tipos de adsorventes, e obteve as seguintes quantidades removidas de corante, 1,018, 1,160 e 0,746 mg/g para o bagaço de cana-de-açucar, o sabugo de milho e a serragem de grevílea, respectivamente. Os resultados de remoção do corante azul 5G obtidos pelo carvão ativado neste trabalho foram muito superiores aos adsorventes avaliados por LAMBRECTH (2007) e PETERNELLE et al. (2007).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigadas a remoção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial em sistema batelada, foram analisados os efeitos do pH e da temperatura no estudo do equilíbrio. Também foi realizada a caracterização do adsorvente, o estudo da cinética de remoção do corante, a determinação das propriedades termodinâmicas e realizado a modelagem dos dados de equilíbrio de adsorção dos corantes pelo carvão.

As principais conclusões obtidas a partir dos resultados obtidos deste trabalho foram as seguintes:

Na caracterização do carvão a análise de BET mostrou que o carvão utilizado apresentava uma área superficial de 618,7 m^2/g, 835,7 m^2/g para área de microporos, 0,259 cm^3/g para o volume de microporos e 22,31Å para o diâmetro médio dos poros, os quais mostraram que o carvão é um material predominantemente microporoso.

O ponto de caraga zero (PCZ) para o carvão foi de 8,10, enquanto que as soluções de corante tiveram o pH de aproximadamente 6,0 para o azul 5G e 5,5 para o azul turquesa QG.

No estudo da cinética de adsorção dos corantes verificou-se que no tempo de 48 horas o sistema encontrava-se em equilíbrio. Foram utilizados dois modelos: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda-ordem para descrever a cinética de remomção dos corantes, o modelo de pseudo-segunda-ordem foi o que melhor representou a cinética de remoção do corante em todos os casos investigados.

Na avaliação do efeito do pH na adsorção do corante verificou-se que em meio ácido ocorre um aumento da quantidade removida, dentro das condições de acidez investigadas (pH: 2-8) a quantidade máxima adsorvida foi de 140,48 mg/g para o corante azul 5G e 148,54 mg/g para o corante azul turquesa QG, ambos em pH 2.

Na avaliação do efeito da temperatura nos dados de equilíbrio, dentro das condições experimentais investigadas (30, 45 e 60^0C), verificou-se que a adsorção de ambos os corantes reduziu com o aumento da temperatura, a quantidade máxima removida foi obtida em T=30^0C foi de 140,48 mg/g para o corante azul 5G e 148,54 mg/g para o corante azul turquesa QG, e chegando a uma quantidade removida na T=60^0C de 122,19 mg/g para o corante azul 5G e 113,14 mg/g para o azul turquesa QG.

Os modelos de isoterma de Sips, Tóth e Redlich-Peterson foram os que melhor representaram os dados de equilíbrio para o corante azul 5G e também para o corante azul turquesa QG.

Na determinação do coeficinte de difusão dos corantes foram utilizados os dados experimentais dos experimentos cinéticos. Os valores estimados do coeficiente de difusão não apresentaram um comportamento definido em relação à variável temperatura para ambos os corantes. O coeficiente de difusao diminuiu com o aumento da temperatura de 30^0C (5,38 x 10^{-7} e 2,54 x 10^{-7} cm^2/min) para 45^0C (1,42 x 10^{-7}e 9,38 x 10^{-8} cm^2/min) aumentou novamente quando a temperatura passou de 45^0C para 60^0C (2,74 x 10^{-7} e 1,48 x 10^{-6} cm^2/min) para o corante azul 5G e azul turquesa QG, respectivamente.

Os parâmetros termodinâmicos ΔH^0, ΔG^0 e ΔS^0 foram avaliados e mostraram que a adsorção dos corantes em carvão ativado é um processo exotérmico e espontâneo devido aos valores negativos de entalpia e energia livre de Gibbs, respectivamente. Os valores positivos de entropia confirmam a afinidade do corante com o adsorvente. Os valores estimados do parâmetro q_{max} aumentaram com o decréscimo da temperatura, confirmando que o processo é exotérmico, e confirmando o fenômeno da fissiosorção.

O carvão comerical mostrou-se ser eficiente na remoção de ambos os corantes e com elevado potencial para sua aplicação no tratamento de efluentes de lavenderias que cotenham estes dois tipos de corantes.

Sugestões para futuros trabalhos

- Investigar métodos (peletização, imobilização em suporte e sinterização) para aumentar a granulometria do carvão e viabilizar emprego em colunas de leito fixo;

- Utilizar efluente real e realizar sua caracterização, comparando os resultados com o efluente sintético para uma futura e possível aplicação industrial;

- Analisar o efeito da presença de outros contaminantes do efluente real na remoção do corante;

-Utilizar outros adsorventes , especialmente, provenientes de rejeitos industriais;

-Avaliar a regeneração do adsorvente e,mpregando soluções eluentes para viabilizar o uso do cavão em ciclos de adsorção/dessorção;

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ABIT – **Associação Brasileira da Indústria Têxtil**. Disponível em www.abit.org.br, acessado em 30/08/2008.

AL-DEGS Y.S., EL-BARGHOUTHI 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 77*, p. 16-23, 2008.

AL-QODAH, Z. **"Adsorption of dyes using shale oil ash"**. *Water Research* 17, pp. 4295-4303. 2000.

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

ARSLAN, I., BALCIOGLU, A. I., TUHKANEN, T. **Advanced oxidation of synthetic dyehouse effluent by O_3, H_2O_2/O_3 e H_2O_2/UV processes.** *Environ, Tech.* 20, pp. 921-931. 1999.

ATTIA, A.A. GIRGIS, B.S., FATHY, N.A. **Removal of methylene blue by carbons derived from peach Stones by H_3PO_4 activation: Batch and column studies**. *Dyes and Pigments*, *in press*, pp. 1-8. (2006a)

ATTIA, A.A., RASHWAN, W.E., KHER, S. A., **Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment**. *Dyes and Pigments* 69, pp. 128-136. 2006b.

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

BARROS, M. A. S. D. **Avaliação do mecanismo de troca iônica de cromo em sistemas zeolíticos**. Tese de Doutorado, UEM, Maringá, 2003.

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

BATZIAS, F. A., SIDIRAS, D. K. **"Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems"** *Bioresource Technology* 98, pp. 1208-1207. 2007.

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

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

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

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

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

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

CLAUDINO, A. **"Preparação de carvão ativado de turfa e sua utilização na remoção de poluentes"**. Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis, 2003.

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

COSTA, A. E. da **"Adsorção e purificação de corantes naturais em sílica amorfa".** Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis-SC, 2005.

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

DAKIKY, M. e NEMCOVA, I. **"Aggregation of *o,o'*-dihydroxyazo dyes-1. Concentration, temperature, and solvente effect"**. *Dyes and Pigments*, 40, pp. 141-150. 1999.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport process and unit operations.** PTR Prentice Hall, 4rd ed, USA, 2003.

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

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

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

GUPTA, V. K., JAIN, R., VARSHNEY, S., SAINI, V.K. "**Removal of Reactofix Navy Blue 2 GFN from aqueous solutions using adsorption techniques"**. *Journal of Colloid and Interface Science* 307, pp. 326-332.2007.

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

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.

HEINEN, A. W., PETERS, J. A., BEKKUM, H. VAN. "**Competitive adsorption of water and toluene on modified activated carbon supports**". *Applied catalisys A: General* 194-195, pp. 193-202. 2000.

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

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

KAVITHA, D. e NAMASIVAYAM, C. "**Experimental and kinectic studies on methylene blue adsorption by coir pith".** *Bioresource Technology* 98, 1, pp. 14-21. 2006.

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

KOPRIVANAC, N., KUSIC, H., VUJEVI, D. e*t al.* **"Influence of iron on degradation of organic dyes in corona"** *Journal of Hazardous Materials* 117, pp. 113-119, 2005.

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

KUMAR, B. G. P., MIRANDA, L. R., VELAN, M. "**Adsorption of Bismark Brown dye on activated carbons prepared from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) using different activation methods**". *Journal of Hazardous Materials* B126, pp. 63-70. 2005.

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

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

LEE, S. **Oil Shale Technology**. CRC Press, 1994.

LEYVA-RAMOS, R., FUENTES-RUBIO, L., GUERRERO-CORONADO, R. M. *et al*. **"Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto actived carbon"**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 62, pp. 64-67. 1995.

LYUBCHIK, S. I., LYUBCHIK, A. I., GALUSHKO, O. L. *et al.* **"Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes".** Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 242, pp. 151-158. 2004.

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

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

MELLO, C., **Remoção de cor de efluente de tinturaria em leito poroso,** Tese de Mestrado da Faculdade de Engeharia Química**,** Campinas, São Paulo, 2007.

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

MITTAL, A., MITTAL, J., KURUP, L. **Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, Tartrazine from aqueous solutions using waste materials – Bottom Ash and De-Oiled Soya, as adsorbents** *Journal of Hazardous Materials* B136. pp. 567-578. 2006a.

MITTAL, A., MITTAL, J., KURUP, L. **Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption**, *Journal of Hazardous Materials* B137, pp. 591-602. 2006b.

MORAES, S. G., **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis**, Tese de Doutorado do Instituto de Química, Unicamp, Campinas SP, p.141, 1999.

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

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

NEVSKAIA, D. M., SANTIANES, A., MUÑOZ, V. *et al.* **“Interacion of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: and adsorption and kinetic study”.** *Carbon* 37, pp. 1065-1074. 1999.

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

ÖZACAR, M., ŞENGIL, İ.A., **“Adsorption of metal compelx dyes from aqueous solutions by pine sawdust**”. *Bioresource Technology* 96, pp. 791-795. 2005.

PEARCE, C. I., LLOYD, J. R., GUTHRIE, J. T. **“The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells:a review”**. *Dyes Pigments* 58, pp. 179 –196. 2003.

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

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

PERSSON, P., KEMPE, H., ZACCHI, G. **“Estimation of adsorption parameters in a detailed affinity chromatography model based on shallow bed experiments”**. *Process Biochemistry* 40, pp. 1649–1659. 2005.

PETERNELE W. S., COSTA A. C. S, SALLO F. S., **Remoção do corante reativo azul 5G por adsorção em diferentes materiais lignocelulósicos,** Biomassa & Energia, v. 3, n.1, p. 49-56, 2006

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

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

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

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

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

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

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

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

SANTHY, K. e SELVAPATHY, P. **"Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon"** *Bioresource Technology* 97, pp. 1329-1336. 2006.

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

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

SILVA, E. A. **"Estudo da remoção dos íons cromo (III) e cobre(II) em colunas de leito fixo utilizando a alga marinha Sargassum sp. Como biossorvente"**. Tese de doutorado, FEQ/Unicamp, Campinas-SP. 2001.

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

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

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

TEXPAL "Ficha de informação de segurança de produtos químicos – FISPQ" Revisão A. 2008.

VIEIRA, C., CUSTÓDIO, L., SILVA, G. L. *et al.* **"Avaliação do processo de adsorção na remoção de cor em efluentes de lavanderias industriais de jeans por argila esmectita brasileira".** VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. FEQ-UNICAMP. 2005.

WALKER, G. M. e WEATHERLEY, L. R. **"Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation"**. *Chemical Engineering Journal* 83. pp. 201-206. 2001.

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

WU, CHUNG-H. **"**Adsorption **of reactive** dye **onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics"** *Journal of Hazardous Materials*, Article in Press, Corrected Proof. 2006.

YOUSSEF, A. M., El-NABARAWY Th. SAMRA, S. E. **"Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions".** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 235, p. 153. 2004.

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

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

ZANONI, M. V. B. e CARNEIRO, P. A. **"O descarte de corantes"**. *Ciência Hoje* 9, 174, pp. 61-64.2001.

ZOLLINGER, H. ***"Color Chemistry:*** **syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments".** 2ª Ed, pp.167 e 423, VCH Publishers, Inc., New York, 1991.

ANEXOS

CORANTE REATIVO AZUL 5G

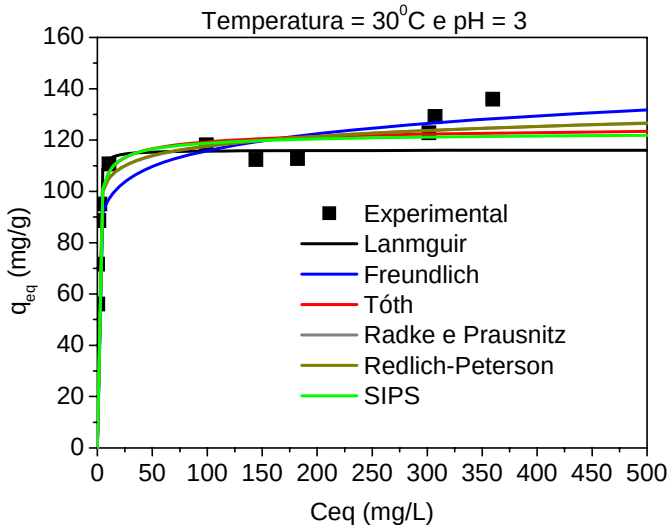


Figura 24 – Modelos de isotermas para pH=3 e T=30^{0}C.

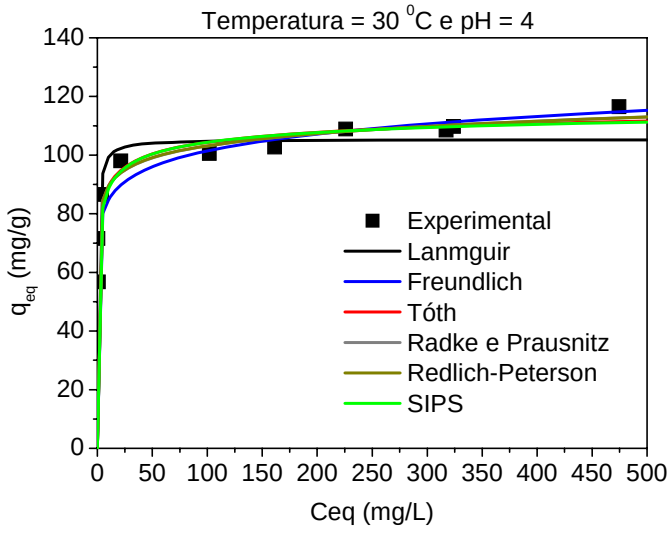


Figura 25 – Modelos de isotermas para pH=4 e T=30^{0}C.

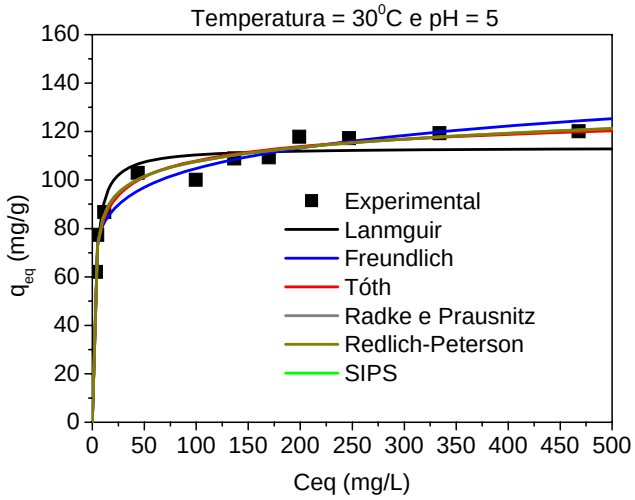


Figura 26 – Modelos de isotermas para pH=5 e T=30^{0}C.

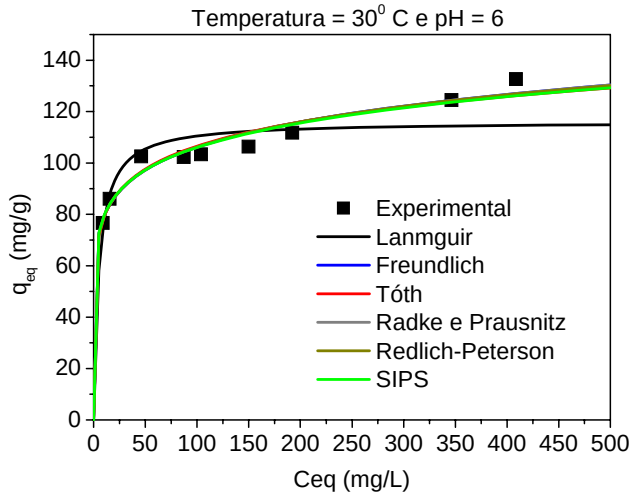


Figura 27 – Modelos de isotermas para pH=6 e T=30^{0}C.

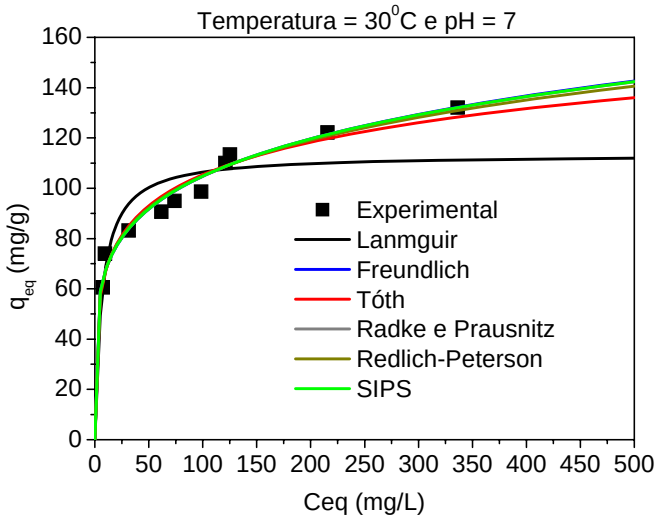


Figura 28 – Modelos de isotermas para pH=7 e T=30^{0}C.

CORANTE REATIVO AZUL TURQUESA QG

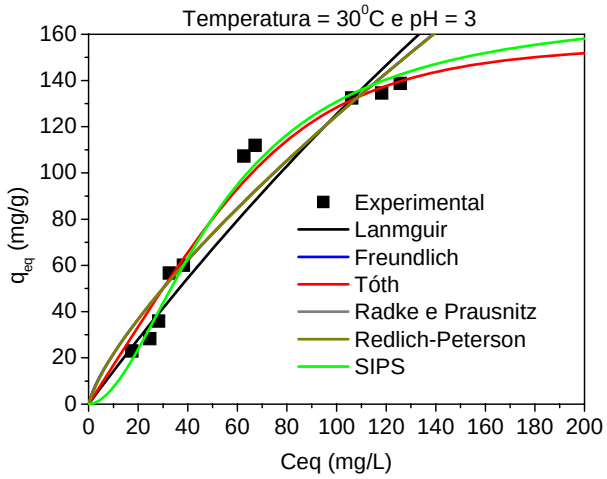


Figura 29 – Modelos de isotermas para pH=3 e T=30^{0}C.

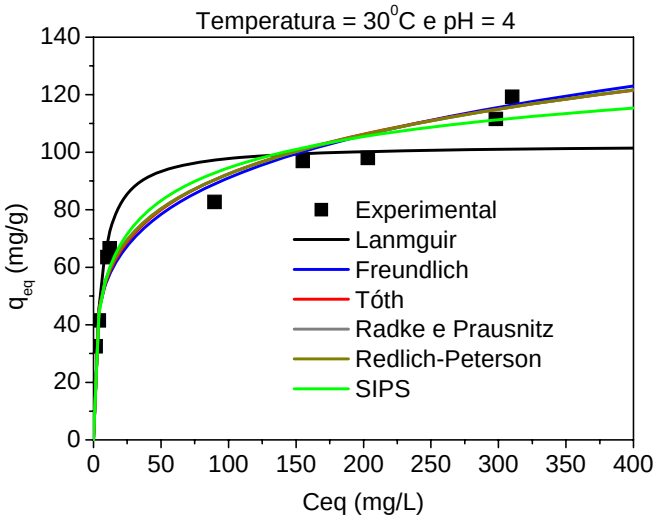


Figura 30 – Comparação entre os dados experimentais e os modelos de isotermas para pH=4 e T=30^{0}C.

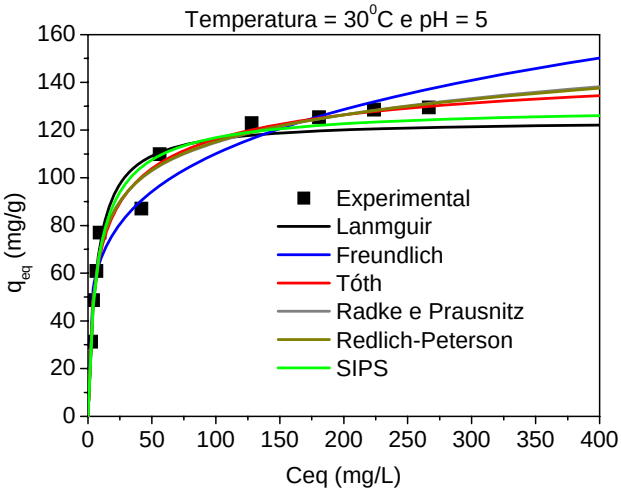


Figura 31 – Modelos de isotermas para pH=5 e T=30^{0}C.

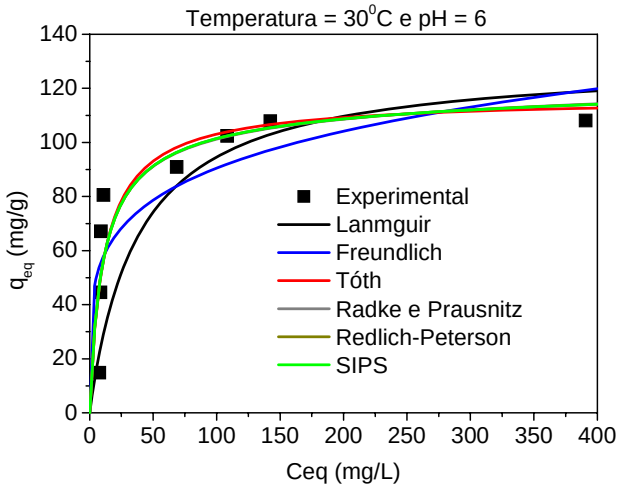


Figura 32 – Modelos de isotermas para pH=6 e T=30^{0}C.

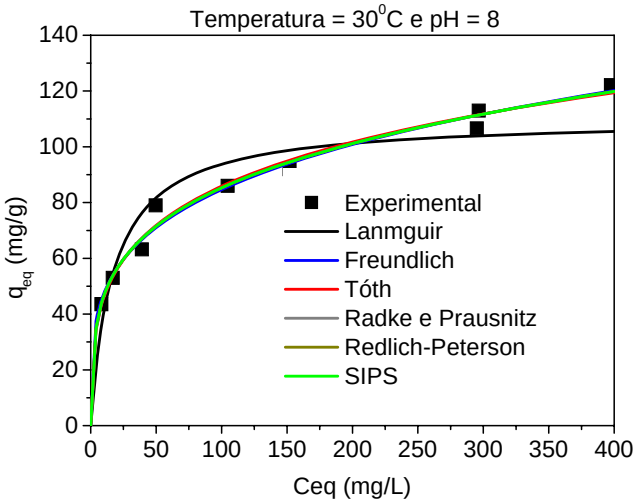


Figura 33 – Modelos de isotermas para pH=8 e T=30^{0}C.