

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS DE DIFERENTES  
NATUREZAS PARA ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL**

**CAROLINE APOLONI CIONEK**

**Dissertação de Mestrado  
submetida à Universidade  
Estadual de Maringá como parte  
integrante do requisito para  
obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química, área de  
Desenvolvimento de Processos.**

**Maringá, março de 2013**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

## **AVALIAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS DE DIFERENTES NATUREZAS PARA ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL**

Caroline Apoloni Cionek

Engenheira Têxtil, UEM, 2010.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.

Dissertação de Mestrado submetida à  
Universidade Estadual de Maringá como  
parte integrante do requisito para  
obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química, área de  
Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR - Brasil

Março de 2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Caroline Apoloni Cionek perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 15 de março de 2013.

COMISSÃO JULGADORA

  
Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo  
Orientador / Presidente

  
Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba  
Membro

  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Angélica Simões Dornellas de Barros  
Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

C576a Cionek, Caroline Apoloni  
Avaliação de carvões ativados de diferentes naturezas para adsorção de corante têxtil/ Caroline Apoloni Cionek. -- Maringá, 2013.  
96 f.: figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.

Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.

1. Adsorção. 2. Carvão ativado. 3. Corante reativo. I. Arroyo, Pedro Augusto, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. III. Departamento de Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed.660.2842

*Dedico este trabalho primeiramente a Deus.*

*Aos meus pais, Rozi e Boni, por todo o amor, incentivos e apoio em todos os sentidos durante toda a minha vida.*

*Aos meus irmãos, Vinicius e Neto companheiros de toda jornada.*

*Ao meu namorado Kleber pelo amor concedido a mim em todos os momentos.*

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Pedro pela amizade, confiança, conhecimento, orientação, dedicação e empenho;

À professora Maria Angélica pela ajuda, opiniões e sugestões que muito contribuíram para a elaboração deste trabalho;

À aluna de Iniciação Científica Natália Gaburo, que colaborou significativamente na obtenção dos dados experimentais;

À professora Carmen Guedes/LAFLURPE-UEL e seu orientado Jonathan Baumí pela realização de análises nos adsorventes utilizados;

Aos membros do Laboratório de Adsorção e Troca Iônica, pelas opiniões e ajudas durante todo o trabalho;

À Tobasa Bioindustrial de Babaçu S.A., Bonechar Carvão do Brasil Ltda, Carbomar e Carbomafra Indústrias Químicas S.A. pela doação dos adsorventes utilizados nos experimentos;

À Texpal Indústria Química S.A. pela doação do corante utilizado nos experimentos;

Aos amigos Samira, Fabricio, Kemely, Artur, Elias e Dayane pela ajuda, companheirismo e amizade;

Ao Departamento de Engenharia Química e seus funcionários;

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

*“Para cada problema sempre há uma oportunidade interessante.”*

*Benjamin Franklin*

## **AVALIAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS DE DIFERENTES NATUREZAS PARA ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL**

AUTORA: CAROLINE APOLONI CIONEK

ORIENTADOR: PROF. DR. PEDRO AUGUSTO ARROYO

Dissertação de mestrado; Programa de Pós-graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL.E46-09; CEP: 87020-900-Maringá-PR, Brasil, defendida em 15 de Março de 2013.

### **RESUMO**

As indústrias têxteis utilizam grande quantidade de água nos processos de beneficiamento, por essa razão, para que essa água possa ser despejada nos rios é necessário que seja tratada, para que não prejudique o ambiente. Existem diversos tipos de tratamentos de efluentes, porém, o processo de adsorção vem mostrando resultados significativos. Para que se realize um projeto de tratamento de efluentes têxteis por processo de adsorção é necessário saber algumas informações a respeito da capacidade de remoção e cinética de adsorção. Deste modo, o objetivo da presente dissertação foi estudar a utilização de carvões de diferentes naturezas, obtidos a partir de subprodutos tais como osso, casca de coco, coco de babaçu e coco de dendê, para a remoção seletiva do corante têxtil reativo Azul BF-5G, por processo de adsorção em batelada, verificando as características dos adsorventes, a temperatura do processo e a adição de Cloreto de Sódio na solução de corante. Os adsorventes foram caracterizados para determinação do ponto de carga zero, das propriedades texturais por adsorção e dessorção de  $N_2$ , espectroscopia no infravermelho e método de Boehm. Para o ponto de carga zero dos carvões de Babaçu, Casca de Coco, Dendê e Osso foram encontrados os valores de 7,4; 9,2; 7,6 e 7,5, respectivamente. A adsorção de  $N_2$  mostrou que os carvões de Babaçu, Casca de Coco e Dendê são predominantemente microporosos, com contribuição de mesoporos, enquanto o de Osso apresentou características de mesoporos. O método de Boehm mostra que o carvão de casca de coco foi o que apresentou a maior basicidade e menor acidez, enquanto que os demais carvões apresentaram uma pequena diferença entre grupos básico e ácido. A espectroscopia no infravermelho mostrou que os carvões

ativados de Babaçu, Casca de Coco e Dendê apresentaram bandas semelhantes, correspondendo à presença de grupos hidroxila, aldeído e cetona. O carvão de osso apresentou comportamento diferente, apresentando várias bandas, atribuídas principalmente à estrutura hidroxiapatita. Para os ensaios de adsorção o tempo de equilíbrio do processo foi de aproximadamente 18 horas para todos os carvões. Os modelos de pseudo primeira ordem, pseudossegunda ordem e de difusão intrapartícula foram ajustados aos dados experimentais para descrever a cinética de adsorção, sendo que o modelo de pseudossegunda ordem foi o modelo que melhor se ajustou os dados. As isotermas de adsorção foram ajustadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Tóth, Redlich Peterson e Radkee e Praunsnitz. Os melhores ajustes foram obtidos com os modelos de Sips e Freundlich. O carvão de Osso apresentou a maior quantidade de corante adsorvida ( $142,3 \text{ mg.g}^{-1}$ ), seguido do carvão de Babaçu ( $76,21 \text{ mg.g}^{-1}$ ), Casca de Coco ( $75,35 \text{ mg.g}^{-1}$ ) e Dendê ( $68,74 \text{ mg.g}^{-1}$ ). A avaliação da adição de sal no processo de adsorção mostrou que a presença de NaCl levou a um aumento na capacidade de adsorção do corante de  $142,2 \text{ mg.g}^{-1}$  para  $262,4 \text{ mg.g}^{-1}$ , para o carvão ativado de osso, a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Desta forma, os cátions  $\text{Na}^+$  do sal podem se ligar ao adsorvato negativo, reduzindo a repulsão iônica, ou neutralizar as cargas negativas do carvão, diminuindo a repulsão da superfície ao adsorvato e aumentando, portanto, a quantidade de moléculas adsorvidas. As propriedades termodinâmicas  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  foram avaliadas e mostraram que a adsorção do corante Reativo Azul BF-5G. Os carvões de Babaçu e Casca de Coco apresentam um  $\Delta G^\circ$  negativo, característica de processo espontâneo. Apresentam também características de processo endotérmico para todos os carvões, comprovados pelos valores de  $\Delta S^\circ$  que aumentam com o aumento da temperatura, mostrando que a esta favorece o processo de adsorção.

## **EVALUATION OF DIFFERENT NATURE ACTIVATE CARBONS FOR ADSORPTION OF TEXTILE DYE**

AUTHOR: CAROLINE APOLONI CIONEK

SUPERVISOR: PROF. DR. PEDRO AUGUSTO ARROYO

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL. E46-09; CEP: 87020-900- Maringá-PR, Brasil, defended in march, 15th 2013.

### **ABSTRACT**

Textile industries use large quantities of water in beneficiation processes, therefore, that this water can be poured into rivers it must be treated, not to harm the environment. There are various types of effluent treatment, however, the adsorption process has shown significant results. In order to perform a project of treating textile effluents by adsorption is necessary to know some information about the removal capacity and adsorption kinetics. Thus, the aim of this thesis was to study the use of coals of different natures, made from byproducts such as bone, coconut shell, coconut and babassu coconut palm to the selective removal of textile dye Reactive Blue BF-5G, by batch adsorption process, checking the characteristics of the adsorbent, the process temperature and the addition of sodium chloride in the dye solution. The adsorbents were characterized to determine the zero point of charge, the textural properties of adsorption and desorption of N<sub>2</sub>, infrared spectroscopy and Boehm method. To the point of zero charge of carbons Babassu, Coconut Shell, Palm and Bone found values of 7.4, 9.2, 7.6 and 7.5, respectively. The N<sub>2</sub> adsorption showed that the coals Babassu, Coconut Shell and Palm are predominantly microporous, with contribution of mesopores, while Bone showed characteristics of mesopores. The method of Boehm shows that charcoal from coconut shell was presented the highest basicity and lower acidity, while the remaining coals showed little difference between basic and acid groups. Infrared spectroscopy showed that activated carbons Babassu, Coconut and Palm Bark showed similar bands, corresponding to the presence of hydroxyl groups, aldehyde and ketone. The bone char coal showed different behavior, with several bands, mostly attributed to the structure of hydroxyapatite. For the tests the adsorption

equilibrium time the process was approximately 18 hours for all coals. The pseudo first-order models, pseudo second order and intraparticle diffusion were fitted to experimental data to describe the adsorption kinetics, and the model pseudo second order was the model that best fit the data. The adsorption isotherms were adjusted for Langmuir, Freundlich, Sips, Toth, and Redlich Peterson and Radkee Praunsnitz. The best fits were obtained with the Sips and Freundlich models. Coal Bone showed the highest amount of dye adsorbed ( $142.3 \text{ mg g}^{-1}$ ), followed by coal Babassu ( $76.21 \text{ mg g}^{-1}$ ), Peel Coco ( $75.35 \text{ mg g}^{-1}$ ) and Palm ( $68.74 \text{ mg g}^{-1}$ ). The evaluation of the addition of salt in the adsorption showed that the presence of NaCl to an increase in dye adsorption capacity of  $142.2$  to  $262.4 \text{ mg.g}^{-1}$  for activated carbon bone, at  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Thus, the cations  $\text{Na}^+$  salt adsorbate can bind to negative ionic repulsion reducing or neutralizing the negative charges of the coal, decreasing the repulsion surface and the adsorbate, thereby increasing the amount of adsorbed molecules. The thermodynamic properties  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  were evaluated and showed that adsorption of the dye Reactive Blue BF-5G. The coals Babassu and Coconut Shell have a negative  $\Delta G^\circ$ , characteristic of spontaneous process. They also have features to endothermic process all coals, as evidenced by the values of  $\Delta S^\circ$  increasing with increasing temperature, showing that this favors the adsorption process.

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I</b> .....	1
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO II</b> .....	4
<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
II.1 Beneficiamento têxtil.....	4
II.2 Corantes têxteis .....	5
II.2.1 Corante reativo azul BF-5G.....	7
II.3 Métodos de descoloração de efluentes têxteis .....	8
II.4 Agregação dos corantes.....	9
II.5 Adsorção .....	9
II.5.1 Carvão ativado.....	11
II.5.2 Adsorventes alternativos .....	13
II.5.3 Parâmetros que influenciam no processo de adsorção.....	13
II.5.3.1 Efeito do pH.....	13
II.5.3.2 Efeito da concentração inicial.....	14
II.5.3.3 Efeito da quantidade de adsorvente .....	15
II.5.3.4 Efeito da temperatura.....	15
II.5.3.4.1 Termodinâmica de adsorção .....	16
II.5.3.5 Efeito do sal .....	17
<b>II.6 Caracterização dos adsorventes</b> .....	18
II.6.1 Caracterização física.....	19
II.6.2 Caracterização química.....	19
II.7 Isotermas de adsorção.....	21
II.8. Modelos de isotermas de adsorção em fase líquida.....	25
II.8.1 Langmuir .....	25
II.8.2 Freundlich.....	26

II.8.3 Tóth.....	26
II.8.4 Radke e Praunsnitz .....	27
II.8.5 Redlich-Peterson.....	27
II.8.6 Sips .....	27
II.9. Modelos baseados na teoria da termodinâmica clássica.....	28
<b>II.10 Cinética de adsorção</b> .....	29
II.10.1 Modelo cinético de pseudo primeira ordem .....	31
II.10.2 Modelo cinético de pseudo segunda ordem.....	32
II.10.3 Modelo cinético de difusão intrapartícula .....	32
II.11 Conclusões da revisão bibliográfica .....	33
<b>CAPÍTULO III</b> .....	35
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	35
III.1 Materiais utilizados .....	35
III.1.1 Adsorventes .....	35
III.1.2 Adsorvato .....	35
III.2 Métodos utilizados .....	36
III.2.1 Caracterização dos adsorventes.....	36
III.2.1.1 Adsorção e dessorção de nitrogênio .....	36
III.2.1.2 Espectroscopia no infravermelho – FTIR .....	37
III.2.1.3 Determinação do Ponto de Carga Zero ( $pH_{PCZ}$ ).....	37
III.2.1.4 Método de Boehm .....	37
III.2.1.5. Peneiramento .....	41
III.2.2 Caracterização do adsorvato.....	41
III.2.2.1 Avaliação da agregação do corante.....	42
III.2.3 Ensaios em sistema fechado e batelada.....	43
III.2.3.1 Cinética de adsorção.....	43
III.2.3.2 Isotermas de adsorção .....	44

III.2.3.3 Estudo do efeito de sal na solução de corante .....	44
III.3 Estudo termodinâmico.....	45
<b>CAPÍTULO IV.....</b>	<b>46</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>46</b>
IV.1 Caracterização dos adsorventes .....	46
IV.1.1 Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> .....	46
.....	49
IV.1.2 Espectroscopia no infravermelho .....	49
IV.1.3 Determinação do Ponto de Carga Zero e método de Boehm.....	51
<b>IV.2 Cinética de Adsorção.....</b>	<b>54</b>
<b>IV.3 Cinética de adsorção .....</b>	<b>56</b>
<b>IV.4 Isotermas de adsorção.....</b>	<b>59</b>
<b>IV.5 Efeito da temperatura no processo de adsorção.....</b>	<b>71</b>
<b>IV.6 Efeito do sal na isoterma de adsorção .....</b>	<b>74</b>
<b>IV.7 Termodinâmica de adsorção.....</b>	<b>75</b>
<b>CAPÍTULO V.....</b>	<b>78</b>
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>78</b>
<b>CAPÍTULO VI.....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>81</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>95</b>
<b>AVALIAÇÃO DA AGREGAÇÃO DO CORANTE.....</b>	<b>95</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura II. 1</b> - Estrutura química do Corante Azul Reativo BF-5G .....	7
<b>Figura II. 2</b> -Esquema mostrando os principais grupos funcionais que podem ser encontrados na superfície dos CAs. ....	12
<b>Figura II. 3</b> - Classificação das isothermas de adsorção. ....	22
<b>Figura II. 4</b> - Classificação das isothermas (C, L, H, S) em que C representa a concentração de soluto em solução e q representa a quantidade adsorvida por quantidade de adsorvente. ....	24
<b>Figura II. 5</b> - Os quatro passos da adsorção. ....	30
<b>Figura III. 1</b> - Estrutura tridimensional da molécula de corante. ....	42
<b>Figura IV. 1</b> - Isotherma de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio sendo (a) Babaçú, (b) Dendê, (c) Casca de Coco e (d) Osso. ....	47
<b>Figura IV. 2</b> - Distribuição do tamanho de poros. ....	49
<b>Figura IV. 3</b> - Espectroscopia de absorção no infravermelho dos adsorventes: (a) babaçu; (b) casca de coco; (c) dendê; e (d) osso. ....	50
<b>Figura IV. 4</b> - Ponto de Carga Zero dos adsorventes. ....	52
<b>Figura IV. 5</b> - Curvas cinéticas para adsorção do corante Azul Reativo BF-5G em carvões ativados. ....	54
<b>Figura IV. 6</b> – Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, para a remoção de corante. ....	57
<b>Figura IV. 7</b> - Isothermas de Adsorção do corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de Babaçu nas temperaturas de 40 °C, 30 °C e 20 °C. ....	60
<b>Figura IV. 8</b> - Isothermas de Adsorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de Casca de Coco, nas temperaturas de 40 °C, 30 °C e 20 °C. ....	63
<b>Figura IV. 9</b> - Isothermas de Adsorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de Dendê, nas temperaturas de 40 °C, 30 °C e 20 °C. ....	66
<b>Figura IV. 10</b> - Isothermas de Adsorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de Osso, nas temperaturas de de 40 °C, 30 °C e 20 °C. ....	69
<b>Figura IV. 11</b> - Isothermas de Adsorção comparando a quantidade adsorvida de corante para as três temperaturas. ....	72
<b>Figura IV. 12</b> - Efeito da adição de NaCl no comportamento das isotherma de adsorção de Corante Azul Reativo BF-5G em carvão de Osso, a 40 °C. ....	74

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela II. 1</b> – Diferenças entre adsorção física e química.....	10
<b>Tabela II. 2</b> - Faixa de absorção das ligações no infravermelho. ....	20
<b>Tabela III. 1</b> - Características do corante Azul Reativo BF-5G.....	36
<b>Tabela III. 2</b> – Comprimento de Onda para máxima absorbância no UV-Vis obtidos a partir das soluções utilizadas. ....	42
<b>Tabela IV. 1</b> - Caracterização textural dos adsorventes.....	48
<b>Tabela IV. 2</b> - Número de ondas obtidos para os carvões ativados de Babaçu, Casca de Coco, Dendê e Osso.....	51
<b>Tabela IV. 3</b> - Dados obtidos a partir do Método de Boehm e Ponto de Carga Zero. ....	53
<b>Tabela IV. 4</b> - Parâmetros cinéticos para a adsorção do corante reativo Azul BF-5G. ....	58
<b>Tabela IV. 5</b> - Valores dos parâmetros e correlações obtidos com o ajuste dos modelos de isotermas de adsorção em carvão ativado de Babaçu.....	61
<b>Tabela IV. 6</b> - Valores dos parâmetros e correlações obtidos com o ajuste dos modelos de isotermas de adsorção em carvão ativado de Casca de Coco.....	64
<b>Tabela IV. 7</b> - Valores dos parâmetros e correlações obtidos com o ajuste dos modelos de isotermas de adsorção em carvão ativado de Dendê. ....	67
<b>Tabela IV. 8</b> - Valores dos parâmetros e correlações obtidos com o ajuste dos modelos de isotermas de adsorção em carvão ativado de Osso.....	70
<b>Tabela IV. 9</b> - Quantidade máxima de corante adsorvida no equilíbrio em função da temperatura.....	73
<b>Tabela IV. 10</b> - Propriedades termodinâmicas de adsorção de corantes utilizando carvões ativados como adsorventes.....	76

## NOMENCLATURA

$C$	Constante relacionada com a espessura da camada de difusão.
$C_{eq}$	Concentração de equilíbrio em solução.
$C_{ta}$	Concentração de corante na fase líquida no final do tempo $t$ .
$C_0$	Concentração de corante na fase líquida inicial.
$F_{rp}$	Constante de Radkee-Prausnitz.
$h_0$	Taxa de adsorção inicial.
$K$	Constante da isoterma de Lagmuir, Tóth, Radkee-Prausnitz, Sips e Redlich Peterson.
$K_i$	Constante da difusão intrapartícula.
$K_d$	Constante de equilíbrio termodinâmico.
$K_1$	Constante do modelo cinético de pseudo-primeira ordem.
$K_2$	Constante do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.
$M$	Massa do adsorvente.
$meq_{gb}$	Concentração de grupos básicos.
$meq_{gbi}$	Quantidade de grupos obtidos pelo experimento com bicarbonato.
$meq_{gc}$	Quantidade de grupos carboxílicos.
$meq_{gca}$	Quantidade de grupos obtidos pelo experimento com carbonato.
$meq_{gf}$	Quantidade de grupos fenólicos.
$meq_{gl}$	Quantidade de grupos lactônicos.

$meq_{gn}$	Quantidade de grupos obtidos pelo experimento com NaOH.
$n$	Constante de Freundlich, Tóth, Radkee-Prausnitz, Sips e Redlich Peterson.
$N_b$	Concentração da solução de NaOH.
$q_{sa}$	Quantidade de corante removida pelo adsorvente no equilíbrio.
$q_{sq}$	Quantidade adsorvida no equilíbrio.
$q_{máx}$	Quantidade máxima adsorvida.
$q_t$	Quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um tempo $t$ .
$q_{ta}$	Quantidade adsorvida no tempo $t$ .
R	Constante dos gases.
T	Temperatura.
$t$	Tempo.
V	Volume da solução.
$V_{al}$	Volume da alíquota do filtrado.
$V_{am}$	Volume da solução padrão de NaOH.
$V_b$	Volume da solução padrão de NaOH.
$V_t$	Volume da solução de HCl.
$\Delta G^\circ$	Energia Livre de Gibbs.
$\Delta H^\circ$	Entalpia.
$\Delta S^\circ$	Entropia.

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

A indústria têxtil tem um papel importante na economia mundial. Esse segmento industrial desempenha diversas funções até que o produto final chegue ao consumidor. Para que um artigo têxtil apresente características de enobrecimento é necessário que este seja beneficiado. Dentro do processo de beneficiamento de tecidos, são vários os processos que são utilizados água, tais como Lavagem ou Pré-tratamento, Alvejamento, Tingimento, Estamparia e algum tipo de acabamento especial. Porém, a principal fonte de poluição de águas residuais têxteis vem dos processos de tingimento (KHENIFI *et al.*, 2007).

Segundo Órfão *et al.* (2006), o tingimento é uma das principais operações no processamento de fibras têxteis, porém, esse processo gera grandes quantidades de água e restos de corantes, que são produzidos por tingimento têxtil e pelas indústrias de fabricação de corante. Estudos estatísticos constataam que existem mais de 10000 tipos de corantes em circulação comercial (ALTINIS *et al.*, 2010, SENTURK *et al.*, 2010). Neste contexto, cerca de  $7 \times 10^5$  toneladas de corantes são fabricados no mundo a cada ano, sendo que em média 10 a 15% destes são despejados em corpos de água, como efluentes que contaminam o ambiente afetando seriamente os organismos aquáticos (THANGAMANI *et al.*; 2011, MOUSSAVI e KHOSRAVI, 2011) e prejudicando, também, a saúde humana, porque a maioria dos corantes são tóxicos (SUN *et al.*, 2007).

O tingimento de águas residuais, descarregadas sem tratamento em rios, é inaceitável do ponto de vista ambiental. Por essa razão, torna-se imperativo a eliminação dos corantes presentes nos efluentes antes de seu descarte nos corpos receptores (HAMEED *et al.*, 2007).

A remoção de cor a partir de efluentes líquidos contendo corante é um dos principais problemas da indústria têxtil, uma vez que são utilizadas grandes quantidades de água, as quais devem ser total ou parcialmente reutilizadas após os tratamentos necessários. Portanto, os critérios de remoção de cor são cada vez mais exigentes. Atualmente, são utilizados diversos métodos de remoção de corantes e de outros compostos químicos existentes no efluente, chamados em seu conjunto, de processos físico-químicos ou biológicos. Segundo Brás *et al.* (2002), dentre os processos físico-químicos, encontram-se a oxidação química (empregando como agente oxidante o cloro, a água oxigenada ou o ozônio), a coagulação, a floculação, a precipitação, as ultra, micro e nanofiltração por membranas, além de troca iônica e adsorção (em carvão ativado, rejeitos industriais e biosorventes).

Dentre estes, é possível destacar os processos de adsorção, que utilizam carvões ativados, pois estão sendo bastante empregados devido à versatilidade, eficiência e baixos custos de operação. Atualmente, são realizados estudos acerca de diversos materiais adsorventes que podem promover uma remoção considerável desses corantes. Entretanto, novos materiais adsorventes vêm sendo testados, que agregam, além da elevada afinidade, baixo custo.

Muitos materiais precursores de carvões ativados são obtidos de rejeitos industriais. No Brasil, é comum encontrar carvões ativados oriundos de casca de coco da Bahia e, também de coco de babaçu. Além disso, há uma busca crescente por materiais não-convencionais, que sejam também resíduos de indústrias e que possuam propriedades adsorptivas (DENIZ e KARAMAN, 2011, EL ASHTOUKHY, 2009, ROBINSON *et al.*, 2002, VARGAS *et al.*, 2011).

Portanto, o objetivo desta dissertação foi estudar a utilização de carvões de diferentes naturezas, obtidos a partir de subprodutos tais como osso, casca de coco, coco de babaçu e coco de dendê, para a remoção seletiva do Corante Reativo Azul BF-5G, usado na indústria têxtil, por processo fechado de adsorção em batelada. Como objetivos específicos têm-se:

- caracterizar os diferentes adsorventes;

- estudar a cinética de adsorção para cada adsorvente e ajustar modelos cinéticos para descrever o processo de adsorção;
- construir isotermas de adsorção para o corante reativo, analisando a influência da temperatura e da adição de NaCl no processo;
- determinar as propriedades termodinâmicas entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) padrões e discutir o mecanismo de adsorção.

# CAPÍTULO II

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1 Beneficiamento têxtil

As indústrias do segmento têxtil têm a finalidade de receber e preparar as fibras, transformando-as em fios, que posteriormente sofrerão tratamentos especiais e tingimento. Nesse sentido, a indústria têxtil pode ser dividida em três etapas de produção: formação de fios, formação de tecidos e processos molhados (ABRAHÃO e SILVA, 2002).

Após o fio ter se tornado tecido, o artigo passa pelo beneficiamento e acabamento, que tem por finalidade conferir cor ao artigo dando-lhe também estabilidade dimensional. Esta etapa, conforme Araújo e Castro (1984), é dividida em tratamento prévio ou preparação, tingimento, estamparia e acabamento. Cabe destacar que estas etapas geram uma quantidade grande de efluente.

O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. Além da padronização e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, como elevado grau de fixação em relação à luz, à lavagem e à 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 dos agentes desencadeadores do desbotamento e, ainda, apresentar-se viável economicamente (GUARATINI e ZANONI, 2000).

## II.2 Corantes têxteis

Nas moléculas de corante existem dois componentes importantes: cromóforos, que são responsáveis pela produção da cor, e auxocromos, que aumentam a afinidade do corante com as fibras (GUPTA *et al.*, 2009). Ambos são necessários para que o corante desempenhe um papel satisfatório no tingimento de um artigo.

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo etc.) ou de acordo com o método pelo qual é fixado à fibra têxtil. A classificação dos principais tipos de corantes segundo a sua fixação na fibra (GUARATINI E ZANONI, 2000), é:

- corantes reativos - são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e, também, com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém, os principais contêm o grupamento azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila (clorotriazina) e sulfatoetilsulfonila (vinilsulfona) como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente pela substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose (ELVERS *et al.*, 1993). Os corantes reativos se ligam às fibras celulósicas e protéicas. Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera por ligações de maior intensidade;
- corantes diretos - este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose etc.) por meio de

interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída, principalmente, por corantes contendo mais de um grupo azo (díazo, triazo etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos;

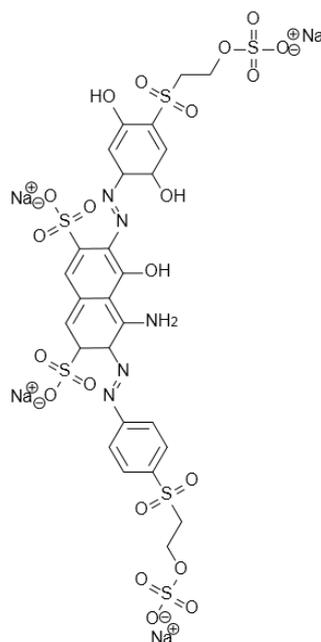
- corantes ácidos - o termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água e têm importância fundamental no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato etc.) se liga à fibra por meio de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona triarilmetano, azina, xanteno, quetonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação;

- corantes de enxofre - é uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos (-Sn-), os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio, são aplicados após pré-redução em banho de ditonito de sódio, que lhes confere a forma solúvel, sendo reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Estes compostos têm sido utilizados, principalmente, na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores preta, verde oliva, azul marinho, marrom, em que apresenta boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos;

- corantes básicos (catiônicos) - são corantes de baixa solubilidade em água, em que ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos na fibra. São fortemente ligados e não migram facilmente. Produzem cores brilhantes e boa resistência, exceto em fibras naturais, e apresentam uma ampla cartela de cores.

## II.2.1 Corante reativo azul BF-5G

O corante reativo é uma dos principais corantes utilizados nas empresas de beneficiamento (principalmente lavanderias), devido ao fato de ser muito utilizado para fibras celulósicas. No Brasil, o corante reativo Azul 5G é fabricado pela Texpal Química e sua estrutura molecular é apresentada na Figura II.1. Possui solubilidade acima de  $100 \text{ g.L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH entre 6,0 e 8,0 (TEXPAL, 2005), possui massa molar de  $815 \text{ gmol}^{-1}$  e apresenta caráter aniônico, uma vez que pertence à classe dos corantes reativos monoclorotriazina do tipo azo (KOPRIVANAC *et al.*, 2005). Observa-se que o corante Reativo Azul 5G é um azo corante devido à presença de grupamentos  $\text{-N=N-}$  ligados a anéis aromáticos. Um grande número de pesquisas realizadas para tratamento de efluentes têxteis (IP *et al.*, 2009; OSMA *et al.*, 2007; ORFÃO *et al.*, 2006) foca na utilização de corantes reativos por três razões principais: representam aproximadamente 20 a 30% de todos os corantes utilizados; aproximadamente 30% do corante utilizado é transformado em resíduo (devido à baixa fixação em fibras celulósicas); e à baixa eficiência de remoção destes corantes pelos tratamentos biológicos convencionais (ALMEIDA *et al.*, 2004).



**Figura II. 1** - Estrutura química do Corante Azul Reativo BF-5G.

**Fonte:** TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA S/A

### II.3 Métodos de descoloração de efluentes têxteis

Devido à alta toxicidade dos efluentes têxteis é necessário que se realize um tratamento destes para que possam retornar aos rios, fazendo com que não prejudique o ambiente. Deste modo, têm-se utilizado vários métodos de remoção de corantes e de outros compostos químicos existentes no efluente (ALMEIDA *et al.*, 2004; BRÁS *et al.*, 2002; KUNZ e ZAMORA, 2001)

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 (VANDEVIVERE *et al.*, 1998), dentre os quais destaca-se o oxidativo, filtração por membranas (nanofiltração, osmose reversa), troca iônica e adsorção.

Os tratamentos biológicos envolvem alto custo operacional e digestão aeróbica. Para a degradação, por exemplo, os processos fotocatalíticos têm mostrado considerável sucesso na remoção de corantes orgânicos a partir de águas residuais, porém, esses processos podem gerar compostos intermediários que tornam o efluente mais tóxico. O processo de coagulação juntamente com separação por flotação ou sedimentação torna-se bastante eficiente, porém, produz grande quantidade de lodo, levando a altos custos de eliminação (KUNZ, 2001).

Dependendo do trocador iônico, o processo de troca iônica não tem perda de adsorvente na regeneração, entretanto, não pode acomodar ampla gama de corantes e apresenta um alto custo. O processo de separação por membranas também é eficaz na remoção de corantes. No entanto, devido ao alto investimento, que é necessário para esse tipo de tratamento, e os problemas de *fouling* da membrana, sua aplicação é restrita. Assim, até mesmo os métodos biológicos convencionais não são eficazes para o tratamento dos corantes nas águas residuárias (SHARMA, 2011).

Por outro lado, a técnica de adsorção utilizando carvão ativado apresenta uma grande eficiência em relação aos demais processos citados. Para Qadeer (2007), o processo de adsorção é um dos que apresenta melhor custo benefício, uma vez que tem como característica uma grande eficiência no processo. Da mesma forma, Rozzi *et al.* (1999), afirma que a adsorção utilizando carvão ativado é o melhor método para a remoção de cor de efluentes têxteis.

## II.4 Agregação dos corantes

As moléculas de corante têm uma tendência a se autoassociar (agregar) em soluções aquosas (COATES, 1969). Os corantes podem iniciar a formação de dímeros mesmo em concentrações muito baixas. O processo de aglomeração só se completa depois de outras agregações, quando não existe mais possibilidade de ligações entre as moléculas (WALKER e WEATHERLEY, 2001). A agregação dos corantes reativos se dá, principalmente, pela inversão das ligações ponte de hidrogênio intramoleculares existentes no corante, quando ainda está na forma de monômero, e por ligações intermoleculares existentes, quando está na forma de dímero (DAKIKY e NEMCOVA, 1999). Experimentalmente, a agregação é detectada fazendo-se varreduras na região do ultravioleta visível (UV-Vis), na qual os comprimentos de onda que mais absorvem luz se deslocam em função do aumento da concentração.

## II.5 Adsorção

De acordo com Ciola (1981), quando duas fases imiscíveis são postas em contato, sempre ocorre que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. A esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra damos o nome de adsorção, podendo esta ser uma adsorção química, ou adsorção física.

Alguns aspectos são facilmente identificáveis para diferenciar uma adsorção química e uma adsorção física, como os apresentados na Tabela II.1.

A adsorção química (quimissorção) é de natureza semelhante à de uma reação química, e envolve a transferência de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, sendo na maioria dos casos irreversível. Já a adsorção física (fisissorção) é um fenômeno facilmente reversível resultante de forças intermoleculares entre as moléculas do sólido e da substância adsorvida (SATTERFIELD, 1980; TREYBAL, 1980).

**Tabela II. 1** – Diferenças entre adsorção física e química

	<b>ADSORÇÃO FÍSICA</b>	<b>ADSORÇÃO QUÍMICA</b>
Tipo de Forças	Forças comparáveis às ligações químicas	Forças de Van der Waals
$\Delta H_{ads}$ (Calor de adsorção)	$\sim 40 - 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\sim 40 - 1000 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Cinética de ativação	Não ativada. Não há transferência de elétrons, embora possa haver polarização do adsorvato	Pode ser ativada, lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente
Número de Camadas	Multicamadas	Monocamada
Reatividade química	Pequenas mudanças	Pode causar mudanças na reatividade no adsorvato

**Fonte:** Mc Cash (2001), Ruthven (1984).

No primeiro caso, forma-se uma única camada molecular adsorvida (monocamada) e a força de adsorção diminui à medida que a extensão de superfície ocupada aumenta. No segundo caso, pode se formar camadas moleculares sobrepostas (multicamadas) e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

### II.5.1 Carvão ativado

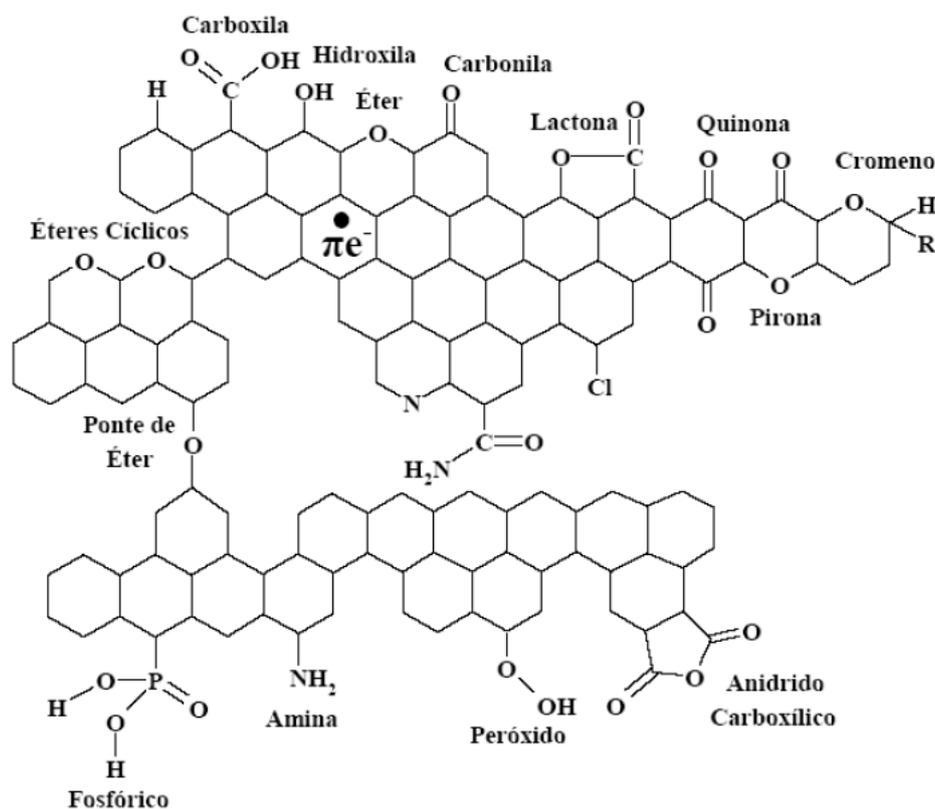
O carvão ativado é um material complexo e heterogêneo com características únicas de adsorção. As características principais são a sua estrutura porosa, a área específica elevada e as propriedades superficiais (ARAFAT *et al.*, 1999), que são essenciais para que se possa ter uma melhor compreensão do processo de adsorção.

Para Al-Degs *et al.* (2007), uma das formas mais importantes para tratar efluentes e águas residuais é a adsorção utilizando carvão ativado. No entanto, tal processo tem algumas restrições, tais como seu custo, a necessidade de regeneração e a perda de eficiência de adsorção após a regeneração (SRIVASTAVA *et al.*, 2007).

Antes da utilização do carvão ativado é necessário que se faça a ativação, que pode ser por dois processos, a ativação química e a ativação física. A ativação química é conhecida como um método de passo único, na presença de agentes químicos. A ativação física envolve a carbonização de um material carbonáceo, seguida de ativação do carvão resultante na presença de agentes ativantes como CO<sub>2</sub> ou vapor. A ativação química geralmente utiliza temperaturas menores do que a ativação física, portanto, pode melhorar o desenvolvimento de poros na estrutura do carvão, devido aos efeitos dos produtos químicos. Os rendimentos dos carvões de ativação química são maiores do que os resultantes de ativação física (MORENO-PIRAJA e GIRALDO, 2011).

As propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície, sendo que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004).

A Figura II.2 mostra os principais grupos funcionais que podem aparecer na superfície dos carvões ativados.



**Figura II. 2-**Esquema mostrando os principais grupos funcionais que podem ser encontrados na superfície dos CAs.

**Fonte:** Mesquita *et al.* (2006).

Os grupos mostrados na Figura II.2 são formados nas fronteiras das camadas de grafeno do CA. Os átomos de carbono das fronteiras podem se ligar a diferentes proporções de heteroátomos, sendo os mais comuns o oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre (PURI, 1988 e LEON e RADOVIC, 1992). A presença desses átomos na estrutura dos carvões ativados torna a superfície desse material mais heterogênea, o que altera a deslocalização eletrônica, em função da diferença de eletronegatividade relativa entre o carbono e os heteroátomos, diretamente ligados a esse átomo. A introdução de heteroátomos na superfície do carvão ativado é interessante, pois possibilita modificar as interações da matriz carbônica com outros compostos (BRENNAN *et al.*, 2001). Dessa forma, a presença de heteroátomos diminui o caráter hidrofóbico do carvão ativado, referente à sua estrutura gráfica.

## II.5.2 Adsorventes alternativos

O carvão ativado é o adsorvente mais citado, porém, seu uso é restrito devido ao custo elevado. Com a finalidade de diminuir os custos processo de tratamento, são feitas tentativas de encontrar adsorventes alternativos, que tenham um baixo custo. Recentemente, numerosas abordagens têm sido estudadas para fabricação de adsorventes, incluindo materiais naturais, biossorventes e, também, de resíduos industriais e agrícolas.

Os resíduos que vem sendo utilizados na adsorção atualmente são a esponja vegetal (EL ASHTOUKHY, 2009), o pinheiro agulha (DENIZ e KARAMAN, 2011), o coco de babaçu (VIEIRA *et al.*, 2009), as serragens (HAMEED e EL-KHAIARY, 2008), o bagaço de cana (ORLANDO *et al.*, 2003), a casca de amendoim (GONG *et al.*, 2005), o bagaço de maçã (ROBINSON *et al.*, 2002), os resíduos de coco (Coco Nucifera) (HAMEED *et al.*, 2008), as conchas (stocks Pistacia khinjuk) (AYDIN e BAYSAL, 2006), as vagens de flamboyant (VARGAS *et al.*, 2011), entre outros.

Outros resíduos que vêm sendo muito utilizados atualmente são os derivados do coco, como os abordados neste estudo. Isso se deve, principalmente, ao fato de ser cultivado em mais de 80 países do mundo. Seus produtos são aplicados nas indústrias alimentícias, e, como resultado, muitos resíduos são gerados e usados para estudos de remoção de corantes no processo de adsorção, como por exemplo, a casca de coco (HAMEED *et al.*, 2008; JAIN e SHRIVASTAVA, 2008), o pó de coco (MACEDO *et al.*, 2006) e a serragem de coqueiro (KADIRVELU *et al.*, 2000).

## II.5.3 Parâmetros que influenciam no processo de adsorção

### II.5.3.1 Efeito do pH

O pH representa a acidez ou a basicidade de uma dada solução aquosa. Geralmente, a solução com um pH baixo levará à remoção de uma quantidade pequena de corantes catiônicos, enquanto que a remoção de corantes aniônicos é maior. Em um pH elevado o percentual de remoção irá aumentar para o corante catiônico e diminuir para o corante aniônico. Isso ocorre devido à carga positiva da interface aumenta, estando positivamente carregada, levando a um aumentando a adsorção de corante aniônico e a diminuição para o corante catiônico.

Para que se possa verificar a tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativa em relação ao pH, é necessário verificar o valor do pH para carga nula, o chamado ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ). Para valores de pH inferiores ao ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ), a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida e para valores de pH superiores ao ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (AL-DEGS, 2000; APPEL *et al.*, 2003).

Estudos revelam que a adsorção de corantes reativos é maior em pH ácido (OSMA *et al.*, 2007; AKSU e ISOGLU, 2006). Porém, para que se chegue a tal conclusão é necessário que se analise juntamente com o pH da solução, o ponto de carga zero do adsorvente e, também as características químicas do adsorvato e do adsorvente (MAHMOODI *et al.*, 2011).

### II.5.3.2 Efeito da concentração inicial

A quantidade de corante adsorvida é altamente dependente da concentração inicial da solução, estando também diretamente ligada aos sítios disponíveis na superfície do adsorvente (EREN e ACAR, 2006). Assim a uma concentração baixa de corante haverá sítios de adsorção desocupados diferentemente de soluções a altas concentrações (BULUT e AYDIN, 2006).

De fato, Garg *et al.* (2004) estudaram adsorção de corante básico Azul de Metileno com uma dose de adsorvente de (0,4 g/100 ml), a uma temperatura de ( $26 \pm 1$  °C) e pH (7,0), e encontraram que a quantidade adsorvida aumentou de 12,49 mg/g para 51,4 mg/g. A concentração de azul de metileno foi então aumentada de 50 mg/L a 250 mg/L, e a quantidade adsorvida de corante diminuiu de 99,9% a 82,2%.

Gong *et al.* (2005), estudaram a remoção de corante aniônico, utilizando casca de amendoim como adsorventes, o observaram que aumentando a concentração da solução de 10 a 100 mg/L, houve um decréscimo de 98,7 para 72,83% na quantidade adsorvida, assim como no estudo de Mane *et al.* (2007), utilizando casca de arroz como adsorvente na remoção de corante catiônico, no qual aumentaram a concentração de 50 para 200 mg/L verificando uma diminuição na quantidade adsorvida de 98,8 para 71,4%.

### II.5.3.3 Efeito da quantidade de adsorvente

O percentual de remoção da cor normalmente aumenta com o aumento da quantidade de adsorvente, pois assim, há mais sítios de adsorção disponíveis (ALFOMAJA, 2008). Sonawane e Shrivastava (2009) estudaram o efeito da remoção de corante “*Malachite green*” utilizando espiga de milho como adsorvente e concluíram que a uma concentração de corante de 20 mg/L, um pH de 8 e um tempo de contato de 25 min, o aumento da percentagem de remoção de corante de 90,0% para 98,5% quando a dose adsorvente aumentou de 0,5 a 12 g/L.

Assim como Lakshimi *et al.* (2009), em um estudo de adsorção de corante aniônico “índigo carmim” utilizando casca de arroz como adsorvente, em uma concentração da solução de 50 mg/L, usando uma quantidade de 2-20 g/L, obteve uma remoção de 36-96% do corante, mostrando que quanto maior a quantidade de adsorvente, maior a quantidade removida.

### II.5.3.4 Efeito da temperatura

Normalmente, a temperatura tem dois efeitos no processo de adsorção. O aumento da temperatura diminui a viscosidade da solução, o que aumenta as taxas de difusão das moléculas do adsorvato, pela camada limite externa e dentro dos poros da partícula do adsorvente. Além disso, a mudança de temperatura muda a capacidade de equilíbrio do adsorvente para um adsorvato em particular (WANG e ZHU, 2006).

A temperatura, também, é um indicador da natureza da adsorção, indicando se é um processo exotérmico ou endotérmico. Se a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura, a adsorção é um processo endotérmico. Isso pode ocorrer devido à mobilidade das moléculas de corante e, também, devido a um aumento no número de sítios ativos com o aumento da temperatura (SENTHILKUMAAR *et al.* 2006)

O aumento da quantidade adsorvida em razão da temperatura depende, principalmente, do movimento das moléculas de cada classe de corante. Se ocorrer a diminuição da temperatura e a quantidade adsorvida aumentar o processo é exotérmico (NANDI *et al.*, 2009).

Önal (2006) estudaram a adsorção de azul de metileno, em carvão ativado de resíduos de apricot. Os autores verificaram que a quantidade adsorvida aumentou com a temperatura. Esse resultado está de acordo com Hameed e Ahmad (2009), que também concluíram que o processo é endotérmico, quando estudaram a adsorção do mesmo corante utilizando casca de alho como adsorvente.

O efeito da temperatura está diretamente relacionado com os parâmetros termodinâmicos, por essa razão, por meio dos valores dos parâmetros obtidos em função da diferença de temperatura, é possível analisar o comportamento do processo de adsorção.

#### II.5 3.4.1 Termodinâmica de adsorção

A temperatura é um dos fatores mais importantes em sistemas de adsorção, uma vez que a velocidade de muitos processos é afetada por mudanças na temperatura. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento na energia cinética e na mobilidade das moléculas do corante e, ainda, provocar aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (ROBINSON, 2002).

O aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas de adsorvato até a superfície externa e nos poros internos do adsorvente, devido ao decréscimo na viscosidade da solução e, também, pela modificação das relações de equilíbrio (AL-QODAH, 2000). Assim, a influência da temperatura no processo de adsorção pode ser analisada por meio das propriedades termodinâmicas entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ )

Os valores da constante de equilíbrio para cada temperatura são dispostos em um gráfico de  $\ln(K_d) \times 1/T$ , e, desta forma, pode-se determinar os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ , pela inclinação e interseção da reta com o eixo das ordenadas conforme a equação 15:

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1)$$

sendo que  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta H^\circ$  são a entropia e a entalpia, respectivamente, R é a constante dos gases (kJ/mol.K) e T é a temperatura (K).

A energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) pode ser determinada por:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2)$$

Segundo Mahmoud et al. (2012), os valores positivos de  $\Delta H^\circ$  indicam que o processo é endotérmico enquanto que os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  indicam que o processo é espontâneo. O valor positivo de  $\Delta S^\circ$  sugere um aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução, originada de algumas mudanças estruturais em ambos adsorvente e adsorvato.

#### II.5.3.5 Efeito do sal

Dentre os produtos utilizados no tingimento de um artigo têxtil, além da utilização de corante, responsável por proporcionar cor ao artigo, há a necessidade também da utilização de sais, álcalis, lubrificantes, antiespumantes, sequestrantes além dos agentes de ensaboamento no banho de tingimento. O sal utilizado tem a função de agir como eletrólito, fazendo a ponte entre a fibra e o corante, permitindo a neutralização da fibra, ocorrendo uma maior interação da fibra com o corante. Esse tipo de produto é adicionado apenas nos banhos de tingimento utilizando corantes reativos e diretos, devido as características de cargas superficiais destes (cargas negativas) (SALEM, 2010).

A superfície do carvão contém três grupos principais: os planos carbônicos basais (> 90% da superfície), as regiões contendo grupos oxigenados, localizados principalmente nas bordas dos planos e, em menor quantidade, as impurezas metálicas. As regiões contendo oxigênio têm muita atividade, que podem influenciar as propriedades do material, tais como a hidrofobicidade, as cargas elétricas e o comportamento de adsorção na superfície do carvão, além, é claro, de alterar sua capacidade de adsorção (HASSAN *et al.*, 1999).

Sais dissolvidos em meio aquosos também influenciam a capacidade de adsorção dos carvões ativados. É sugerido que ocorram interações entre o sal e o composto adsorvido e entre o sal e as moléculas do composto ainda em solução, além de alterações na carga superficial do carvão. Espera-se, também, que tal influência dependa da natureza iônica, da hidrofobicidade, do tamanho e da solubilidade do

adsorvato (IP *et al.*, 2009), com base nisso Newcombe *et al.*(1996) e Al-degs *et al.*(2008) tomaram algumas conclusões em relação ao estudo do efeito do sal.

Newcombe *et al.*(1996), descobriram que a capacidade de adsorção é proporcional aos microporos e mesoporos secundários de carvão ativado. Os mecanismos de adsorção, na ausência de interações eletrostáticas fortes são hidrofóbicos e as interações  $\pi$ -  $\pi$ , seriam semelhantes ao carvão que possui grafite na sua superfície.

Al-degs *et al.*(2008) investigaram o efeito da força da troca iônica sobre a adsorção de corantes reativos, e verificaram que a capacidade de adsorção de corantes reativos diminui com o aumento da força iônica da solução, embora a interação eletrostática entre as moléculas de corante quando a força iônica da solução aumentou, assim, aumentando o número de forças intermoleculares para explicar a agregação (ALBERGHINA *et al.*,2000).

Ip *et al.* (2009) verifica também que, na adsorção de corante reativo, utilizando carvão ativado de bambu, ao adicionar sal na solução houve um aumento na quantidade adsorvida de corante, sugerindo que as repulsões eletrostáticas entre a superfície do carvão ativado e as moléculas de corante são mais significativos nos microporos. As moléculas de corante são impedidos de uma difusão adicional para os poros mais estreitos pela repulsão, devido as cargas negativas que podem ser rastreadas quando o sal é adicionado, portanto, as moléculas podem rastrear os poros mais estreitos.

## II.6 Caracterização dos adsorventes

A capacidade de adsorção de um adsorvente é determinada, principalmente, pela sua textura (área específica 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 suas propriedades físico-químicas (CHEN e WU, 2004).

### II.6.1 Caracterização física

Para que se possa caracterizar uma estrutura porosa são utilizadas várias técnicas, porém, a mais utilizada é a adsorção física de gases e vapores, sendo que o  $N_2$  é o mais utilizado, mas ainda é possível utilizar  $CO_2$  (FIGUEIREDO e RIBEIRO 1987).

No método de adsorção física de  $N_2$  as quantidades de gás adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio, baseando-se na teoria que prevê a adsorção em multicamadas, a qual é considerada equivalente à condensação do adsorvato líquido sobre a superfície (GREGG e SING, 1982).

Na determinação da área específica, o modelo de isoterma de Brunauer, Emmett, Teller (BET) é o mais utilizado (GREGG e SING, 1982). Esse método não é o mais indicado para materiais microporosos, tais como a maioria dos carvões ativados, pois o modelo não prevê a condensação capilar. Porém, este método é muito conhecido, e comumente utilizado para realizar como comparação entre adsorventes diferentes (FIGUEIREDO e RIBEIRO 1987). Para melhor caracterizar materiais microporosos recomenda-se a determinação do volume de poros (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998), ou o ajuste dos modelos de isotermas propostos para materiais microporosos.

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

### II.6.2 Caracterização química

A caracterização química da superfície dos adsorventes tem por objetivo determinar a quantidade de heteroátomos, seus tipos de ligação e a natureza dos grupos de superfície. Existe uma série de grupos oxigenados superficiais importantes para as características de adsorção de um adsorvente (CIENFUEGOS, 2003). Na maioria dos carvões ativados preparada por processos térmicos, o produto resultante, geralmente, tem baixa quantidade de grupos oxigenados superficiais (a maior parte originada pela quimissorção do oxigênio do ar). Para aumentar a quantidade (concentração) de tais grupos superficiais no carvão, são oxidados com ar ou com soluções de ácido nítrico,

peróxido de hidrogênio, entre outros, sem que estes modifiquem essencialmente a textura dos poros (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

Um método de caracterização de adsorventes é a análise de espectroscopia no infravermelho. O método se baseia no fato de que a frequência de vibração das ligações químicas são específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados, nesse caso, de níveis vibracionais). Essas frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e, eventualmente, do acoplamento vibracional. 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  $\text{cm}^{-1}$ ), pode-se obter o espectro no infravermelho do adsorvente ou adsorvato. Por este gráfico, é possível identificar as bandas que são associadas aos grupos presentes na superfície do adsorvente (CHEN e WU, 2004). A Tabela II.2 apresenta os principais grupos funcionais e suas respectivas faixas de absorção no infravermelho.

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

**Tabela II. 2-** Faixa de absorção das ligações no infravermelho.

<b>Grupamento</b>	<b>Faixa de absorção (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
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

**Fonte:** Cientfuegos (2003).

Ao realizar a espectroscopia no infravermelho do carvão ativado preparado a partir da casca de coco, Jain e Shrivastava (2008) contataram a presença dos seguintes grupos: -OH em  $3334\text{ cm}^{-1}$ , C-H em  $2922\text{ cm}^{-1}$ , C-N em  $1207\text{ cm}^{-1}$ , C-O em  $1.037\text{ cm}^{-1}$ , aromáticos -C=C- em  $1597\text{ cm}^{-1}$  e -N=N- em  $1620\text{ cm}^{-1}$ .

Brum *et al.* (2010) realizaram a espectroscopia no infravermelho do carvão ativado de osso e encontraram picos em  $1380\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao grupo  $\text{NO}_3$ , bandas a  $3450\text{ cm}^{-1}$  e  $603\text{ cm}^{-1}$ , devido ao grupo -OH, banda de vibração a  $1640\text{ cm}^{-1}$ , devido a grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  e uma banda a  $1038\text{ cm}^{-1}$  atribuído a vibração molecular do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ .

O Método de Boehm (2002) é outro método também utilizado, e tem por objetivo identificar os grupos ácidos e básicos da superfície do carvão. Este método envolve a neutralização do carvão com solução padrão de HCl, enquanto que os grupos ácidos são neutralizados seletivamente por bases de diferentes forças.

## II.7 Isotermas de adsorção

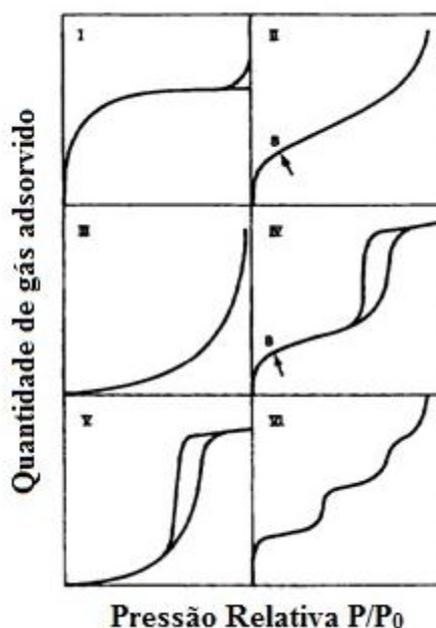
Quando um adsorvente está em contato com um fluido, que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo, quando se refere a tempo de equilíbrio. Neste estado, a relação entre a quantidade de adsorvato adsorvida e a concentração do adsorvato na fase fluida, a uma dada temperatura, é chamada de *Isoterma de Adsorção* (RUTHVEN, 1984).

As isotermas de adsorção indicam:

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

As isotermas de adsorção são classificadas em seis tipos segundo a IUPAC, como mostra a Figura II.3 (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 1987):

- as isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quanto  $p/p_0 \rightarrow 1$ , dependente do volume de microporos;
- nas isotermas de tipo II e III, a quantidade adsorvida tende para  $\infty$  quando  $p/p_0 \rightarrow 1$ , correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, e ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos;
- as isotermas de tipo IV e V correspondem respectivamente às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos, nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende a um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos poros com o adsorvato;
- a isoterma do tipo VI ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção camada a camada, sendo um tipo de isoterma relativamente rara. A altura do degrau corresponde à capacidade monocamada em cada camada adsorvida;
- o fenômeno de histerese nas isotermas de adsorção física está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas, onde verifica-se que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, isto é, não há reversibilidade, como se observa para as isotermas do tipo IV e V.



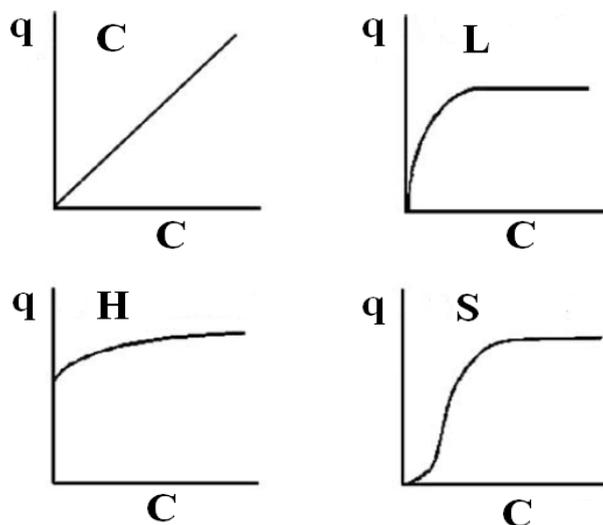
**Figura II. 3-** Classificação das isotermas de adsorção.

**Fonte:** Figueiredo e Ribeiro (1987).

Giles *et al.* (1960) propuseram um sistema de classificação de isotermas para adsorção em fase líquida, de acordo com sua inclinação inicial, e cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva, conforme mostrado na Figura II.4.

As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (*Spherical*), L (*Langmuir*), H (*High affinity*) e C (*Constant partition*), sendo que:

- isotermas do tipo C: Correspondem a uma participação constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são adsorventes porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o adsorvato. As isotermas do tipo C e L são frequentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo;
- isoterma do tipo L: A forma L possui inclinação não linear e côncava em relação à abcissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta;
- isoterma do tipo H: Trata-se de uma forma especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo adsorvato adsorvido.
- isoterma do tipo S: Este tipo de isoterma tem inclinação linear e convexa em relação à abcissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas, chamada de adsorção cooperativa.



**Figura II. 4** - Classificação das isothermas (C, L, H, S) em que C representa a concentração de soluto em solução e q representa a quantidade adsorvida por quantidade de adsorvente.

**Fonte:** Giles *et al.* (1960).

As isothermas de adsorção em batelada são obtidas colocando-se em contato um volume fixo da solução com uma determinada quantidade de adsorvente, variando-se a concentração de adsorvato em cada solução, podendo-se também variar a massa de adsorvente e manter a concentração constante. O sistema assim formado permanece sob agitação até o equilíbrio, para então ser obtida a quantidade adsorvida ( $q_e$ ) e a concentração de adsorvato que permanece em solução ( $C_e$ ). Com estes dados é possível construir a isoterma de adsorção com o gráfico de  $q_e$  versus  $C_e$ . Na maioria dos casos, observam-se isothermas favoráveis de adsorção de corantes em adsorventes, principalmente carvões ativados (AHMAD *et al.*, 2007; TAN *et al.*, 2007).

Tan *et al.* (2007) utilizaram o carvão ativado de casca de coco como adsorvente para a adsorção corante azul de metileno, e obtiveram bons resultados para remoção deste corante, obtendo uma capacidade máxima de adsorção de 434,78 a 30 °C.

Já na utilização de carvão ativado comercial, carvão ativado de osso, turfa e dois de bambu, para a remoção do corante Preto Reativo, Ip *et al.* (2009) observaram que os carvões ativados de bambu apresentaram capacidade maior que os outros carvões em estudo. Já os carvões ativados de bambu apresentaram capacidade de adsorção entre 400 e 600 mg/g, os carvões comercial e de osso mostraram valores próximos de 175 e 156

mg/g, respectivamente, e o de turfa aproximadamente 7 mg/g. A maior capacidade de adsorção dos carvões de bambu foi atribuída ao fato de apresentarem maior área superficial e volume de poros em relação aos demais.

## II.8. Modelos de isotermas de adsorção em fase líquida

Os modelos de isotermas derivados teórica ou empiricamente podem, frequentemente, ser representados por equações simples que relacionam diretamente a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato. Observa-se na literatura que os modelos mais utilizados no estudo da adsorção são as seguintes: Langmuir, Freundlich, Tóth, Redlich-Peterson, Radke Prausnitz, Sips, entre outras (LANGMUIR, 1918; FREUNDLICH, 1906; TÓTH, 1971; REDLICH e PETERSON, 1959; SIPS, 1948; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006).

### II.8.1 Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir, proposto em 1918, está baseado nas seguintes hipóteses (restrições):

- adsorvatos quimicamente adsorvidos em um número fixo de sítios bem definidos;
- cada sítio pode reter uma única espécie adsorvente;
- todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- não há interações entre as espécies adsorvidas.

A equação da isoterma de Langmuir é:

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (3)$$

sendo que  $C_{eq}$  é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K$  é a constante de afinidade de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $q_{m\acute{a}x}$  é a

capacidade máxima de adsorção do material ( $\text{mg g}^{-1}$ ), assumindo uma monocamada do adsorvato sobre o adsorvente.

### II.8.2 Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich, proposto em 1906, é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. Este modelo pode ser expresso por:

$$q_{eq} = K C_{eq}^{1/n} \quad (4)$$

sendo que K é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção [ $\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ ] e n é o expoente de Freundlich (adimensional).

Quando  $1/n < 1$ , a isoterma é favorável à remoção do adsorvato inicialmente em solução e é, muitas vezes, mais adequada para adsorção de líquidos (MCCABE *et al.*, 2001).

### II.8.3 Tóth

O modelo proposto por Tóth, em 1971, modificou a equação de Langmuir 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:

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} C_{eq}}{\left(\frac{1}{K} + C_{eq}^n\right)^{1/n}} \quad (5)$$

sendo que K e n são as constantes do modelo proposto por Tóth.

#### II.8.4 Radke e Prausnitz

Radke e Prausnitz (VIJAYARAGHAN *et al.*, 2006) 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 por:

$$q_{eq} = \frac{K C_{eq}}{1 + K/F_{rp} (C_e)^{1-n}} \quad (6)$$

sendo que K,  $F_{rp}$  e n são as constantes do modelo proposto pro Radke e Prausnitz.

#### II.8.5 Redlich-Peterson

Esta é uma equação empírica para descrever o equilíbrio de adsorção (REDLICH e PETERSON; 1959).

$$q_{eq} = \frac{K C_{eq} q_{m\acute{a}x}}{1 + K (C_{eq})^n} \quad (7)$$

sendo que K e n são constantes de Redlich-Peterson, com as respectivas unidades ( $L g^{-1}$ ) e ( $mg L^{-1}$ ) e  $n \leq 1$ , o expoente de Redlich-Peterson (adimensional).

Esta equação pode ser reduzida a uma isoterma linear, no caso de baixa cobertura na superfície, e à isoterma de Langmuir, quando n for igual a 1.

#### II.8.6 Sips

Este modelo é a combinação de isotermas do tipo Langmuir e Freundlich (SIPS, 1948). O modelo Sips é representado por:

$$q_{eq} = \frac{(K C_{eq})^n q_{m\acute{a}x}}{1 + (K C_{eq})^n} \quad (8)$$

sendo que  $K$  e  $n$  são as constantes de Sips, relacionada com a constante de afinidade. A baixa concentração é efetivamente reduzida para a isoterma de Freundlich, quando uma alta concentração do adsorvato é exatamente a capacidade de adsorção de monocamada, característica de isoterma de Langmuir.

## II.9. Modelos baseados na teoria da termodinâmica clássica

Os modelos baseados na teoria da termodinâmica clássica, são geralmente utilizados para a predição dos dados multicomponentes no processo de adsorção, eles possuem como grande vantagem a possibilidade de prever o equilíbrio multicomponente, por meio apenas de parâmetros de isotermas monocomponentes. Nestes modelos, as duas fases são consideradas: a fase adsorvida e a fase fluida.

A seguir são apresentados três modelos baseados na termodinâmica clássica: IAST, RAST e VSM.

- IAST (“Ideal Adsorbed Solution Theory”) : esse modelo foi proposto por MYERS e PRAUSNITZ (1965) e baseia-se na equação de Gibbs. O IAST tem como maior vantagem a possibilidade de prever o equilíbrio multicomponente em materiais microporosos. O IAST baseia-se na suposição de que a fase adsorvida pode ser tratada como uma solução ideal e que nenhuma interação entre adsorvente e adsorvato é considerada. Desta forma, a temperatura e a pressão de espalhamento são constantes, quando as espécies do soluto são adsorvidas simultaneamente da solução. Pode-se então calcular a quantidade adsorvida do componente  $i$ ,  $q_{eqi}$  por:

$$q_{eq,i} = q_{eq,T} \cdot y_i \quad (9)$$

sendo,  $y_i$  a fração molar do componente  $i$  na fase adsorvida e  $q_{e,i}$  é a quantidade adsorvida do componente  $i$ .

- RAST (“Real Adsorbed Solution Theory”): Este modelo se aplica quando a fase adsorvida exibe divergências significativas do comportamento ideal (GAMBA *et al.* 1990). Desta forma, o equilíbrio de adsorção para soluções concentradas requer a consideração das possíveis interações entre soluto-soluto e formação

real da fase adsorvia, com o coeficiente de atividade, que conduzem a quantidade total adsorvida, de acordo com o modelo de RAST:

•

$$\frac{1}{q_{eqT}} = \sum_{i=1}^n \frac{\exp\left(\frac{\pi}{q_{max,i}} \cdot y_i\right)}{q_{max,i} \left[ \exp\left(\frac{\pi}{q_{max,i}}\right) - 1 \right]} \quad (10)$$

sendo,  $y_i$  a fração molar do componente  $i$  na fase adsorvia,  $q_{qe,i}$  é a quantidade adsorvida do componente  $i$  e  $q_{máx}$  a quantidade máxima adsorvida do componente  $i$ .

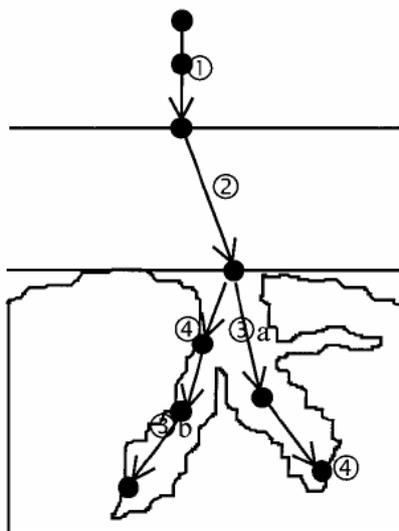
- VSM (“Void Solution Model”): esse modelo foi proposto por SUWANAYUEN e DANNER (1980). O método foi desenvolvido a partir do modelo de solução adsorvida ideal. O modelo VSM assume que a fase fluida e a fase adsorvida são tratadas como soluções vazios. O “vazio” é um solvente imaginário ocupando espaços que posteriormente serão ocupados por adsorvatos (ROMANIELO, 1999). A equação para o equilíbrio de distribuição de um sistema binário do adsorvato  $i$  pode ser dada por:

$$C_i = \gamma_{di} y_i q_{mist} \frac{q_{max,i} \Lambda_{iv}}{q_{max,mist} b_i} \exp(\Lambda_{vi} - 1) \exp \pi \quad (11)$$

sendo  $q_{máx,i}$ ,  $\Lambda_{iv}$ ,  $b_i$  e  $\Lambda_{vi}$  são os parâmetros do sistema monocomponente, sendo que  $\Lambda_{iv}$  e  $\Lambda_{vi}$  são os parâmetros para a interação superficial entre o soluto “ $i$ ” e o vazio “ $v$ ”.

## II.10 Cinética de adsorção

Para que se possa identificar a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente, é necessário a realização de um estudo cinético. Vários são os fatores que podem interferir na cinética de adsorção, como, por exemplo, a natureza do adsorvato, a massa molar deste, a solubilidade etc. (AHMAD *et al.*, 2007). A cinética de adsorção ocorre em quatro etapas sucessivas, representadas na Figura II.6.



**Figura II. 5** - Os quatro passos da adsorção.

**Fonte:** Adaptado de Weber e Smith (1987), Baup (2000).

Conforme esquematizado na Figura II.6, as etapas para o processo de adsorção podem ser descritos como:

1. transporte no seio da solução envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorvato), do seio da solução líquida para a camada-limite, ou filme fixo de líquido, existente ao redor da partícula sólida do adsorvente;
2. transporte do adsorvato por difusão através da camada limite, até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa);
3. transporte do adsorvato pelos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão nos macro e microporos);
4. interação do adsorvato em um sítio disponível na superfície do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação ou combinação destes.

### II.10.1 Modelo cinético de pseudo primeira ordem

A equação de Lagergren é um mecanismo que auxilia na compreensão do mecanismo de adsorção de adsorvatos em fase líquida (BULUT e AYDIN, 2006). Por meio desse modelo cinético é possível descrever o processo de difusão que ocorre entre o adsorvato e a superfície do adsorvente.

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (12)$$

sendo que  $q_t$  é a quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_1$  é a constante de pseudo-primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo de contato (h) (HAMEED *et al.*, 2007).

A integração da equação com as condições iniciais,  $q_t = 0$ , para  $t=0$ , e  $q_t = q_t$ , para  $t=t$ , levam a:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (13)$$

Rearranjando a Equação (11) numa forma não-linear tem-se:

$$q_t = q_{eq} (1 - e^{-K_1 t}) \quad (14)$$

Em muitos casos, a equação de Lagergren não se ajusta bem para toda faixa de tempo de contato, pois é aplicável apenas para estágios iniciais da adsorção (NCIBI *et al.*, 2008). Para a adsorção em um sistema líquido/sólido esse modelo é baseado na capacidade do sólido (OZTURK e KAVAC, 2005).

Há alguns estudos utilizando carvão ativado, cujo modelo cinético de pseudo-primeira ordem apresenta melhor ajuste. Pavan *et al.* (2008) estudaram a remoção do corante azul de metileno utilizando a casca de maracujá como adsorvente, e verificaram que o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados obtidos, assim como Jain *et al.* (2010), em um estudo utilizando carvão ativado comercial para a adsorção do corante Naphthol Yellow.

## II.10.2 Modelo cinético de pseudo segunda ordem

O modelo cinético de Pseudo Segunda Ordem assume que a quimissorção pode ser a etapa de controle da velocidade dos processos de adsorção (SALLEH *et al.*, 2011). Neste modelo, a taxa de adsorção apresenta uma dependência quadrática da quantidade adsorvida.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (15)$$

sendo que  $K_2$  é a constante de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ).

Integrando a equação seguinte, com as condições iniciais  $q_t = 0$ , para  $t=0$ , e  $q_t = q_t$ , para  $t=t$ , o modelo cinético de pseudo-segunda ordem não-linear é:

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (16)$$

A taxa de adsorção inicial ( $h_0$ , expressa em  $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) pode ser obtida quando o valor de  $t$  aproxima-se de zero:

$$h_0 = K_2 q_e^2 \quad (17)$$

Alguns estudos mostram ter-se ajustado melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, como é o caso de Vargas *et al.* (2011) na adsorção do corante Azul de metileno utilizando carvão ativado obtido a partir de vagens de flamboyat, propondo que o processo é quimissorçivo. Bem como Kumar *et al.* (2010), em um estudo utilizando cascas de castanha de cajú como adsorvente, para a adsorção do corante *Congo Red*, supôs que o processo fosse quimissorçivo devido as velocidades de adsorção, propondo que há uma maior competição para os sítios ativos, levando a taxas de adsorção menores.

## II.10.3 Modelo cinético de difusão intrapartícula

A possibilidade da resistência à difusão intrapartícula influenciar o processo de adsorção é avaliada utilizando-se o modelo de difusão intrapartícula, dado por:

$$q_t = K_i \sqrt{t} + C \quad (18)$$

sendo que  $K_i$  é a constante da difusão intra-partícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ ), e  $C$  é a constante relacionada com a espessura da camada de difusão interna ou externa ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (HAMEED *et al.*, 2007), quanto maior for o valor de  $C$ , maior será o efeito da camada limite.

Há estudos que mostraram como o estudo utilizando esfagno de turfa como adsorvente de corantes básicos que apresentam uma multilinearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macro, meso e microporo (ALLEN *et al.* 1989).

## II.11 Conclusões da revisão bibliográfica

A utilização de carvões vem crescendo a todo momento no campo de remoção de cromóforos dos efluentes. Cada tipo de corante possui a sua utilização, baseado na sua estrutura química (GUARATINI e ZANONI, 2000). Já o carvão ativado é um adsorvente que apresenta um alto grau de reatividade de superfície, apresentando-se muito estável química e termicamente (MORENO-PIRAJA e GIRALDO, 2011).

Por essa razão, e pelo fato do corante reativo ser um dos corantes responsáveis pelo tingimento das fibras celulósicas, que são as fibras mais utilizadas mundialmente (SALEM, 2010), existem diversos estudos para a remoção do corante reativo (ARAFAT *et al.*, 1999; IP *et al.*, 2009; ÓRFÃO *et al.*, 2006; OSMA *et al.*, 2007).

Em muitos casos observa-se a importância da quimissorção (SENTHILKUMAR *et al.*, 2006), porém há de se levar em conta a presença de fisissorção em outros casos (WU, 2006), pois muitas vezes o corante é uma molécula sem uma polaridade pronunciada. Em geral, as isotermas de adsorção utilizando carvão ativado mostram-se bastante favoráveis na remoção de corantes, mostrando a descoloração de quantidades significativas (HAMEED e AHMAD, 2009; ROBINSON *et al.*, 2002).

Há de se levar em conta, que vários são os fatores que podem interferir na capacidade de adsorção de um determinado adsorvente, como é o caso do valor do pH, em que geralmente estudo mostram que pH's mais baixos levará uma maior remoção de corantes aniônicos, como é o caso do corante reativo (OSMA *et al.*, 2007; AKSU e ISOGLU, 2006). Quando se refere a concentração concentração inicial e a quantidade

de adsorvente no processo há uma correlação entre esses dois fatores, pois ambas estão ligadas aos sítios disponíveis do adsorvente, quanto mais sítios disponíveis maior será o percentual de remoção (BULUT e AYDIN, 2006; SONAWANE e SHRIVASTAVA, 2009), assim como a influência da temperatura, pois o aumento da quantidade adsorvida quando do aumento a temperatura pode estar ligado ao movimento das moléculas de corante, dependendo assim da classe a que se refere (NANDI *et al.*,2009).

Como o sal é um produto auxiliar em um banho de tingimento muito utilizado para determinados tipos de corantes, como por exemplo, o corante reativo, seu estudo é de total importância. Poucos estudos tratam da utilização do sal em adsorção de corantes reativos (IP *et al.*,2009; YOUSSEF *et al.* 2004), por essa razão, esse estudo surge como inovação deste trabalho.

# CAPÍTULO III

## MATERIAIS E MÉTODOS

### III.1 Materiais utilizados

#### III.1.1 Adsorventes

Os adsorventes utilizados em toda a pesquisa foram: Carvões Ativado de Osso (Bonechar Carvão do Brasil Ltda), de Coco de Babaçu (Tobasa Bioindustrial de Babaçu S.A.), de Coco de Dendê (Carvão Ativado Carbonmar) e de Casca de Coco (Indústrias Químicas Carbomafra S.A).

#### III.1.2 Adsorvato

Para a realização dos estudos utilizou-se efluente sintético preparado com o corante reativo azul BF-5G que é produzido pela Texpal Indústria Química S/A e foi gentilmente cedido pela mesma.

O corante foi utilizado sem tratamento prévio e as soluções foram preparadas com água deionizada. A Tabela III.1 apresenta as principais características do corante e a estrutura química do mesmo.

**Tabela III. 1** - Características do corante Azul Reativo BF-5G.

<b>Nome Comercial</b>	<b>Azul Reativo BF - 5G</b>
Colour Index	Reactive Blue 203
Fórmula Química	$C_{26}H_{25}N_5Na_4O_{21}S_6$
Massa Molar	1051,86 g/mol

**Fonte:** Texpal Indústria Química S/A.

## III.2 Métodos utilizados

### III.2.1 Caracterização dos adsorventes

Para a caracterização das áreas específicas, tamanho de poros e natureza química dos adsorventes foram utilizadas as técnicas de adsorção de  $N_2$  a 77 K, espectroscopia no infravermelho, ponto de carga zero (PCZ), método de Boehm e peneiramento, para determinar o tamanho médio das partículas de adsorvente.

#### III.2.1.1 Adsorção e dessorção de nitrogênio

As caracterizações texturais dos adsorventes foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM), no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI), utilizando o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020. Primeiramente, foram pesadas as amostras de carvão e, então, submetida a uma corrente de  $N_2$ , sendo a amostra pré-tratada por 1 h a 300 °C. Depois do pré-tratamento, foram realizadas medições de adsorção/dessorção de  $N_2$  na temperatura do nitrogênio líquido a 77 K.

A partir da isoterma de  $N_2$  foi possível calcular as propriedades texturais, sendo que foram determinados a área superficial específica, calculada segundo os métodos de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e Dubinin-Radushkevich (DR), distribuição de volume de poros ( $V_{\text{poros}}$ ) e o diâmetro médio dos poros, calculados pelo método Barrett-

Joyner-Halenda (BJH), e volume de microporos, pelo método *t-plot*. O volume total de poros de poroso foi definido como o volume de N<sub>2</sub> líquido correspondente a quantidade adsorvida a pressão relativa  $p/p_0 = 0,99$ .

### III.2.1.2 Espectroscopia no infravermelho – FTIR

A espectroscopia no infravermelho visa a determinação das frequências de vibrações dos grupos funcionais presentes no carvão. Este experimento foi realizado no LAFLURPE- 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 100 °C. Posteriormente, foram trituradas e misturadas com KBr, numa proporção de 5% de adsorvente. O espectro de leitura variou na faixa de 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

### III.2.1.3 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH<sub>PCZ</sub>)

O ponto de carga zero 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 20 mg do adsorvente em 20 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. Após 24 h de equilíbrio, a 25 °C, o pH é medido com auxílio de um phmetro de bancada. A partir de um gráfico de pH final versus pH inicial, o pH<sub>PCZ</sub> corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

### III.2.1.4 Método de Boehm

As concentrações relativas dos diferentes grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões utilizados neste trabalho foram determinadas por titulação, utilizando-se o

Método de Boehm (BOEHM, 2002). Os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio (GUILARDUCI *et al.*, 2006) para evitar a contaminação pelo CO<sub>2</sub> do ar, o que poderia comprometer os resultados. As etapas para a realização da análise consistiram no preparo das soluções, padronização das mesmas e no experimento de adsorção em batelada, descritas a seguir:

#### A) Preparo das soluções

As soluções utilizadas nesta análise foram preparadas e padronizadas de acordo com MORITA e ASSUMPÇÃO (2001), sendo estas:

- solução de HCl 0,1 eq/L - foram diluídos 8,5 mL de ácido clorídrico concentrado em água deionizada, completando-se o volume a 1 litro;
- solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,1 eq/L (solução padrão) - inicialmente, o carbonato de sódio anidro foi recristalizado em água quente. Esta mistura foi seca a 170 °C em estufa até massa constante e levada ao dessecador para resfriamento. Então, exatamente 5,3 g do material seco foram dissolvidos em água deionizada e o volume foi completado para 1 litro;
- solução de NaOH 0,1 eq/L - foram dissolvidos 4,0 g de hidróxido de sódio em água deionizada, completando-se o volume a 1 litro.
- solução de NaHCO<sub>3</sub> 0,1 eq/L (0,84%) – o bicarbonato de sódio foi seco em dessecador, durante 4 horas. Em seguida, foram dissolvidos 8,4 g do sal em água deionizada, completando o volume para 1 litro.

#### B) Padronização das Soluções

- padronização do HCl 0,1 eq/L - 25 mL de solução padrão de carbonato de sódio 0,1 eq/L foram aquecidos rapidamente para eliminar o gás carbônico. Adicionou-se solução de alaranjado de metila como indicador. Em seguida, titulou-se a solução de carbonato, gotejando-se o ácido clorídrico até ficar levemente vermelha, de acordo com a reação:



- padronização do NaHCO<sub>3</sub> 0,1 eq/L - 25 mL da solução de bicarbonato de sódio 0,1 eq/L foram adicionados a um erlenmeyer. Acrescentou-se o indicador alaranjado de metila. Na titulação com HCl 0,1 eq/L padronizado anteriormente, ferveu-se a solução próximo ao ponto final

para eliminar o gás carbônico. Resfriou-se e seguiu-se com a titulação, de acordo com a reação:



- padronização da solução de NaOH - foram adicionados 25 mL da solução de NaOH 0,1 eq/L em erlenmeyer, com 2 gotas de indicador fenolftaleína. Em seguida, titulou-se com a solução padrão de HCl 0,1 eq/L padronizada anteriormente, segundo a reação:



### C) Experimento de adsorção (Método de Boehm)

- determinação dos grupos básicos - 1,0 g de carvão foi adicionado a um tubo de ensaio. Acrescentaram-se 20 mL de solução padrão de HCl 0,1 eq/L. O tubo foi fechado e lacrado com rolha de silicone. Dentro deste, a atmosfera inerte foi obtida com o auxílio de um sistema que consiste em uma mangueira ligada ao cilindro de N<sub>2</sub> com uma agulha adaptada na ponta. Depois de injetado o N<sub>2</sub> no interior do tubo, este foi agitado em banho termostatizado a 25 °C, durante 48 horas. Após este período, filtrou-se a solução e separou-se uma alíquota de 10 mL do filtrado. Esta alíquota foi titulada com solução padrão de NaOH 0,1 eq/L, utilizando-se com indicador fenolftaleína. Fez-se uma prova em branco, em duplicata, tomando-se 10 mL de solução padrão de HCl sem adição do carvão. O experimento com o carvão também foi realizado em duplicata. A concentração de grupos básicos presentes no carvão foi calculada por:

$$meq_{gb} = \frac{V_t N_b (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (22)$$

sendo que  $V_b$  e  $V_{am}$  são os volumes da solução padrão de NaOH gasto nas titulações do branco e da amostra, respectivamente (mL);  $V_t$  é o volume da solução de HCl usada no experimento (mL);  $V_{al}$  é o volume da alíquota do filtrado (mL) e  $N_b$  é a concentração da solução de NaOH (eq/L);

- determinação dos grupos ácidos: 1,0 g de carvão foi adicionado a um tubo de ensaio. Acrescentaram-se 20 mL de solução padrão de NaOH 0,1 eq/L. O tubo foi fechado e lacrado com rolha e injetou-se N<sub>2</sub> em seu interior, como descrito anteriormente. Este foi mantido em banho termostaticado, sob agitação, a 25 °C, durante 48 horas. Após este período, a solução foi filtrada e separou-se uma alíquota de 10 mL do filtrado, que foi titulado com HCl 0,1 eq/L, utilizando-se fenolftaleína como indicador. Este experimento foi realizado, também, com as soluções padrão de bicarbonato e de carbonato, sempre em duplicata. As alíquotas de filtrado foram fervidas antes da titulação no experimento com o carbonato e próximo ao ponto final no experimento com o bicarbonato, resfriadas a temperatura ambiente e tituladas com a solução padrão de NaOH 0,1 eq/L, utilizando-se alaranjado de metila como indicador. Para todos estes experimentos, realizou-se uma prova em branco, em duplicata, tomando-se 10 mL de solução padrão sem adição do carvão. As concentrações dos grupos para cada experimento (NaOH, carbonato e bicarbonato) foram calculadas como mostrado anteriormente no cálculo dos grupos básicos (Equação 19). Os grupos ácidos da superfície foram divididos em grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, sendo:

$$meq_{gc} = meq_{gbi} \quad (23)$$

$$meq_{gl} = meq_{gca} - meq_{gc} \quad (24)$$

$$meq_{gf} = meq_{gn} - meq_{gca} \quad (25)$$

sendo que  $meq_{gc}$  é a quantidade de grupos carboxílicos (meq),  $meq_{gbi}$  é a quantidade de grupos obtidos pelo experimento com bicarbonato (meq),  $meq_{gl}$  é a quantidade de grupos lactônicos (meq),  $meq_{gca}$  é a quantidade de grupos obtidos pelo experimento com carbonato (meq),  $meq_{gf}$  é a quantidade de grupos fenólicos (meq) e  $meq_{gn}$  é a quantidade de grupos obtidos pelo experimento com NaOH (meq).

### III.2.1.5. Peneiramento

O peneiramento foi realizado com o objetivo de determinar o diâmetro médio das partículas dos adsorventes. Peneiras de 20 e 28 mesh foram utilizadas, a partir das quais foi obtido um diâmetro médio de poros de 0,725 mm.

### III.2.2 Caracterização do adsorvato

A solução de corante utilizada foi preparada a partir do corante comercial Reativo Azul BF-5G, produzido pela Texpal Química. A determinação da concentração dos corantes nas amostras foi realizada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis), utilizando-se um equipamento Shimadzu UV-1203. 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 190 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ . O primeiro passo foi a determinação do comprimento de onda no qual o composto a ser quantificado absorve o máximo de radiação. Isto foi realizado mediante uma varredura ao longo da faixa espectral de interesse. O valor experimental encontrado foi de 620 nm, como o máximo valor de absorção, o qual concorda com o valor reportado na literatura (KOPRIVANAC *et al.*, 2005).

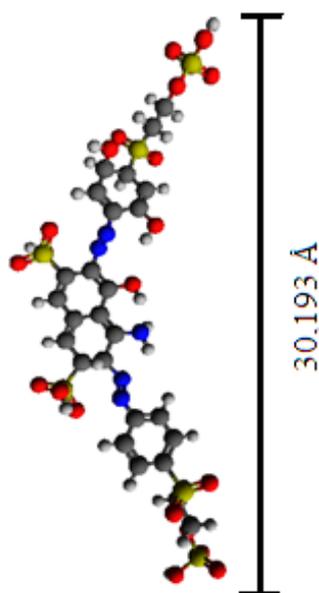
Uma vez determinado o comprimento de onda ideal para a quantificação, a variável absorbância (Abs) foi relacionada com a concentração de corante de forma linear, segundo a lei de Beer, em determinadas faixas de concentração. Desta forma, construiu-se a curva de calibração do aparelho utilizando-se soluções com concentrações conhecidas, variando-as na faixa de 0 a 100 ppm, no comprimento de onda 620 nm. Portanto, a determinação da concentração de corante nas amostras analisadas foi realizado utilizando-se a correlação obtida.

Como os experimentos foram realizados analisando também a influência do NaCl na solução, foi necessário então identificar qual o comprimento de onda para esta solução, como mostra a Tabela III.2.

**Tabela III. 2**– Comprimento de onda para máxima absorbância no UV-Vis obtidos a partir das soluções utilizadas.

Soluções	Comprimento de Onda (nm)
Sem a utilização de NaCl	620
Com a utilização de NaCl	600

Outro método de caracterização do adsorvato utilizado foi a modelagem molecular no corante, que foi construído utilizando o software Avogadro e MOPAC 2012, que por meio da estrutura química do corante Azul Reativo BF-5G, descritos na Tabela III.1, foi possível calcular a geometria da molécula para verificar o tamanho desta, podendo comparar com o tamanho nos poros dos adsorventes. O tamanho da molécula foi de 30,193 Å, como mostra a Figura III.1.



**Figura III. 1**- Estrutura tridimensional da molécula de corante.

#### III.2.2.1 Avaliação da agregação do corante

Para a avaliação da hipótese da ocorrência de agregação do corante estudado foram preparadas soluções de corante com concentrações variando na faixa de 1 a 100 mg/L, na temperatura ambiente. Fez-se a varredura de cada uma destas soluções para

verificar se ocorre a modificação do comprimento de onda, no qual ocorre o máximo valor de absorção, o que indica a formação de aglomerados. Para as análises foi utilizado um espectrofotômetro UV-1601PC da Shimadzu.

Os resultados obtidos são apresentados no Apêndice A.

### III.2.3 Ensaio em sistema fechado e batelada

#### III.2.3.1 Cinética de adsorção

A partir da cinética de adsorção é possível determinar o tempo necessário para que o processo entre em equilíbrio e ajustar modelos aos dados obtidos que auxiliam a avaliar o possível mecanismo de adsorção. Desta forma, com o intuito de obter as curvas cinéticas, os ensaios foram realizados com concentração inicial das soluções de 60 mg/L e a agitação de 80 rpm. Os erlenmeyers contendo 20 mL de solução de corante e 0,2 g de adsorvente foram colocados em um banho termostatizado (Banho Dubnoff – Nova Ética), por um período total de 24 h. Cada frasco foi retirado do banho em intervalos de tempo pré-determinados e a amostra foi filtrada em papel de filtro quantitativo (faixa azul). A concentração de cada amostra foi determinada por meio da leitura da absorbância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 620 nm<sup>-1</sup>. Assim, determinou-se o tempo necessário para se atingir o equilíbrio entre a solução de corante e o carvão ativado em questão. Os testes foram realizados em duplicata.

A quantidade adsorvida no tempo  $t$ ,  $q_{ta}$  (mg/g), foi calculada por:

$$q_{ta} = \frac{(C_0 - C_{ta})V}{M} \quad (26)$$

sendo que  $C_0$  e  $C_{ta}$  (mg/L) são a concentração de corante na fase líquida inicial e no tempo  $t$ , respectivamente,  $V$  é o volume da solução (L) e  $M$  é a massa de adsorvente (g).

Para representar a cinética de remoção dos corantes no carvão ativado e ajustar os dados experimentais foram utilizados os modelos Pseudo-primeira ordem, Equação (9), Pseudo-segunda ordem, Equação (10) e Difusão intrapartícula, Equação (11). Os parâmetros dos modelos foram calculados pelo software MICROCAL ORIGIN 8.

### III.2.3.2 Isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas foram realizados experimentos em triplicata, nos quais 0,2 g de adsorvente foram colocados em erlenmeyers contendo 20 mL de soluções de corante em concentrações que variaram entre 160 a 5000 mg/L. Os erlenmeyers foram colocados em banho termostatizado na velocidade de agitação de 80 rpm, a 20 °C, 30 °C e 40 °C, até que o equilíbrio fosse atingido. Ao final do ensaio, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo (faixa azul) e determinaram-se as concentrações de equilíbrio. A quantidade de corante removida pelo adsorvente no equilíbrio,  $q_{eq}$  (mg/g), foi calculada utilizando-se a relação:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (27)$$

sendo que  $C_0$  é a concentração inicial de corante na fase líquida (mg/L),  $C_e$  a concentração de corante na fase líquida no equilíbrio (mg/L),  $V$  o volume da solução (L) e  $M$  a massa de carvão (g).

Para o ajuste dos dados experimentais de equilíbrio obtidos para avaliar a influência da temperatura foram utilizadas as isotermas de Langmuir, Freundlich, Tóth, Radke-Prausnitz, Redlich e Peterson e Sips, descritos pelas Equações (3), (4), (5), (6), (7) e (8), respectivamente. Os parâmetros dos modelos foram calculados pelo software MICROCAL ORIGIN 8.

### III.2.3.3 Estudo do efeito de sal na solução de corante

Para analisar a influência da adição de sal (NaCl) na capacidade de adsorção de corante, foi realizado o experimento na temperatura de 40 °C. Para estes ensaios foi utilizado o adsorvente que apresentou a melhor capacidade de adsorção. Preparou-se uma solução com cloreto de Sódio a 1 mol/L, e a partir desta solução preparou-se outras soluções utilizando o corante, estas variando a concentração das soluções de 160 a 5000 mg/L. Esse experimento teve duração de 48 horas, sob agitação de 80 rpm em banho Dubnoff (Nova Ética), contendo as mesmas condições de quantidade de solução e

quantidade de adsorventes utilizados na construção das isotermas de adsorção de corante.

### III.3 Estudo termodinâmico

Os valores das propriedades termodinâmicas  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta G^\circ$  foram calculados a partir das isotermas de adsorção de corante  $q_e$  em função de  $C_e$ , assim, a partir dos dados de  $q_e$  e  $C_e$  foi calculado o valor de  $K_0$ , sendo esse parâmetro a constante de equilíbrio termodinâmico. Para isto, foi utilizado o método proposto por RAJI e ANIRUDHAN (1998), que consiste em construir um gráfico de  $\ln (q_e/C_e)$  versus  $q_e$ , extrapolando para  $q_e=0$ . Com o valor de  $K_0$  foi calculado a variação da energia livre de Gibbs por meio da Equação (1) e a entropia e entalpia pela Equação (2).

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV.1 Caracterização dos adsorventes

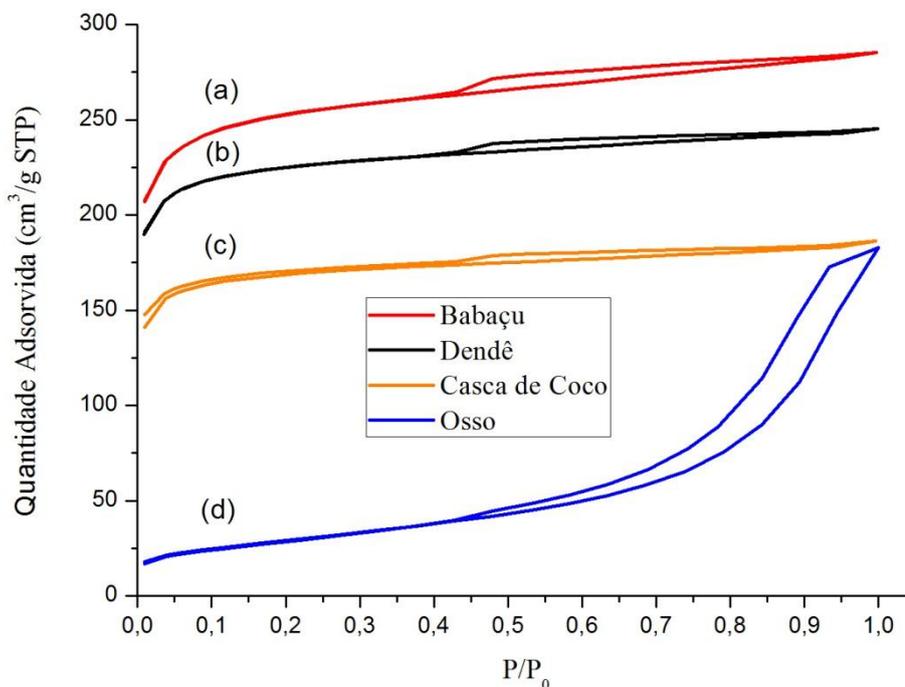
#### IV.1.1 Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> proporcionam a caracterização física dos adsorventes. Os parâmetros obtidos foram a área específica, o volume de poros totais, o volume de microporos, o diâmetro médio de poros, distribuição de poros e a área de microporos. Assim, a Figura IV.1 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, para as diferentes amostras de carvões ativados estudadas.

A partir das isotermas mostradas na Figura IV.1, é possível verificar que para as amostras de carvão ativado de Babaçu, de Casca de Coco e de Dendê, as isotermas são do tipo I, com ciclo de histerese do tipo H4, que é característica de materiais microporosos, com uma distribuição de poros estreita do tipo fenda (GUAN-SAJONZ et al., 1997; GREGG e SING, 1982).

Para a amostra de carvão de osso, por outro lado, a isoterma é do tipo IV, que é característica de materiais mesoporosos, com ciclo de histerese do tipo H3 (GREGG e

SING, 1982; GUAN-SAJONZ *et al.*, 1997), que indica a predominância de poros na forma de placas paralelas.



**Figura IV. 1-** Isoterma de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio sendo (a) Babaçu, (b) Dendê, (c) Casca de Coco e (d) Osso.

A Tabela IV.1 apresenta as propriedades texturais dos adsorventes. Pode-se verificar que pelo método BET, o valor da área específica só foi determinado para a amostra de carvão de osso, uma vez que é a única cujo ajuste proporcionou uma constante C positiva. A constante negativa significa que o modelo não se adequou aos dados experimentais, sendo os valores obtidos incertos.

Pelos valores de área específica, observa-se que as amostras de Babaçu, Casca de Coco e Dendê, possuem características de microporosos, diferente do carvão de osso, que apresenta característica de material mesoporoso, o que está de acordo com as isotermas apresentadas na Figura IV.II.

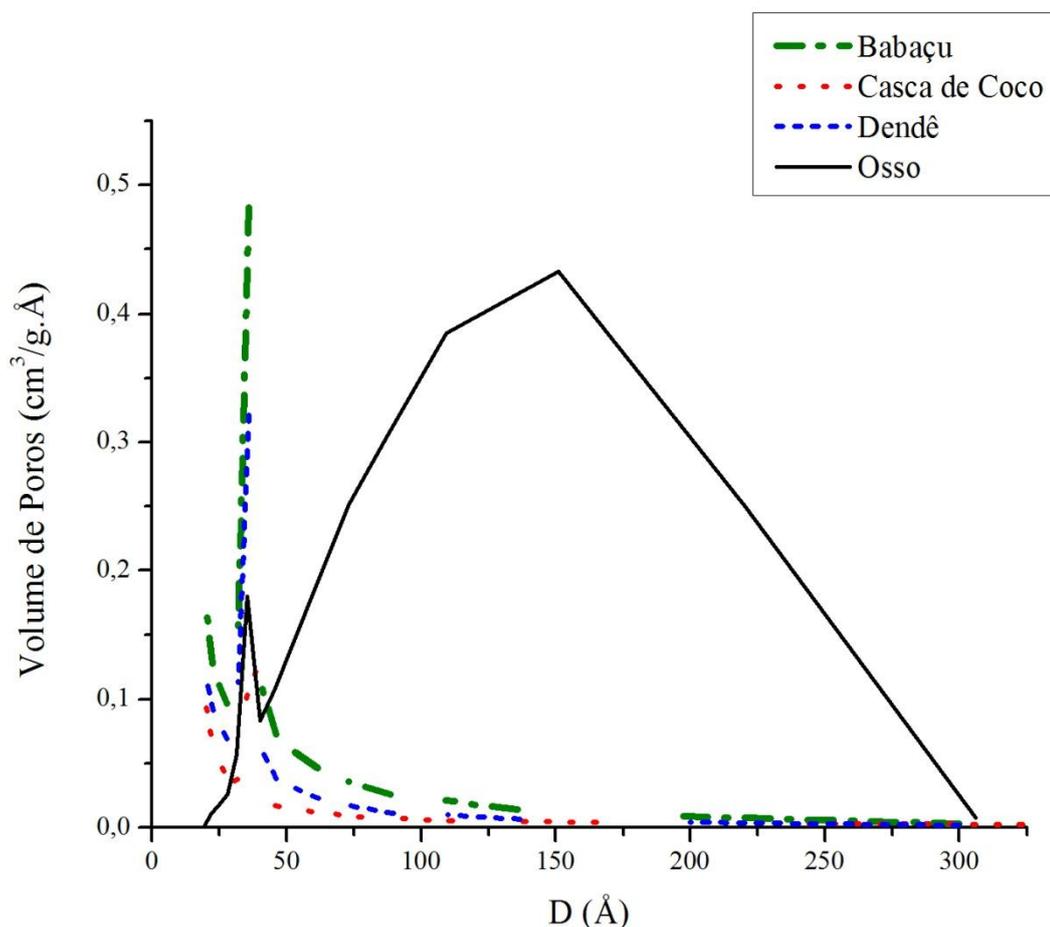
Dentre os quatro carvões estudados o que apresentou maior área específica foi o carvão ativado de babaçu, com uma área de 1096 m<sup>2</sup>/g, seguido pelo carvão de casca de coco com 985,6 m<sup>2</sup>/g, dendê com 751,2 m<sup>2</sup>/g e, por último, o carvão de osso com

103,1 m<sup>2</sup>/g. Comparando o carvão de osso com os demais carvões nota-se que o primeiro apresenta uma área específica relativamente menor que os demais. Este fato está diretamente associado ao diâmetro médio de poros deste carvão, pois quanto maior o diâmetro de poros menor a área específica, o que está de acordo com a distribuição do tamanho de poros e a forma da isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> (Figura IV.1). Por outro lado, comparando os carvões de babaçu, casca de coco e dendê, acredita-se que a maior área específica do carvão de babaçu está associada ao seu maior volume de microporos, como indica a isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> mostrada na Figuras IV.1.

**Tabela IV. 1** - Caracterização textural dos adsorventes.

Parâmetro	Carvão Ativado			
	Babaçu	Casca de Coco	Dendê	Osso
Área específica (BET) (m <sup>2</sup> /g)	-	-	-	103,1
Área específica (Dubinin-Radushkevich) (m <sup>2</sup> /g)	1096	985,6	751,2	-
Diâmetro médio de poros (BJH) (Å)	30,79	29,91	31,66	97,76
Volume total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,441	0,379	0,288	0,284
Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)	0,309	0,294	0,219	0,003

A Figura IV.2 apresenta a distribuição de tamanho de poros para cada uma das amostras de carvão ativado. Verifica-se que a distribuição é estreita e em torno de 20 - 50 Å para as amostras de carvão de Babaçu e Dendê, enquanto que o carvão de Casca de Coco apresenta uma concentração de poros um pouco maior na região < 20 Å. Para a amostra classificada como mesoporosa, a distribuição é bimodal, apresentando maior concentração de poros entre 20 e 320 Å.



**Figura IV. 2** - Distribuição do tamanho de poros.

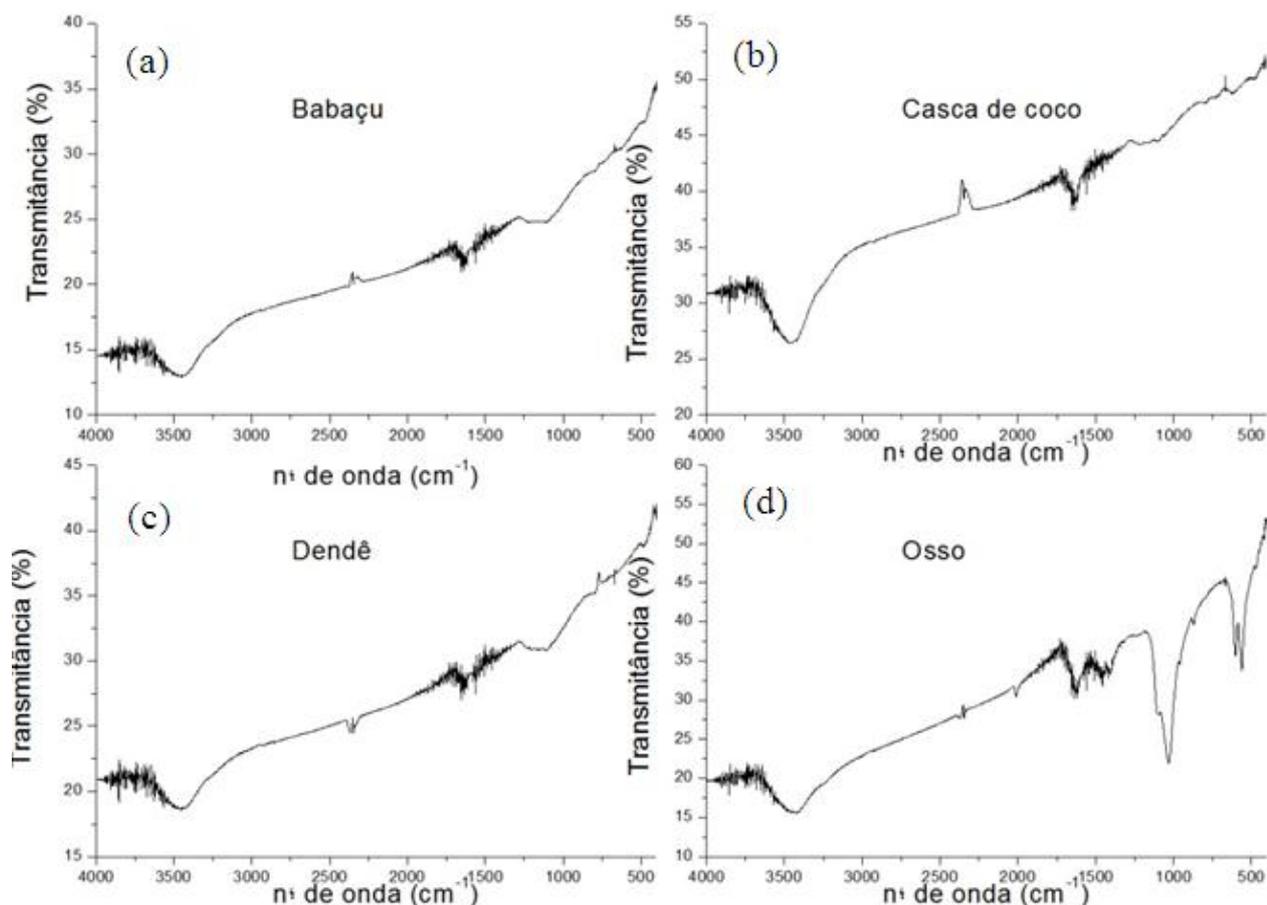
#### IV.1.2 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho estão representados na Figura IV.3. e os números de onda na tabela IV.2.

A análise do espectro no infravermelho dos carvões de Babaçu, Casca de coco e Dendê apresentam picos muito semelhantes, como mostra a Figura IV.3. Assim, as bandas para esses carvões indicam que há presença de grupos hidroxilas –OH e também, hidroxilas sob a forma de grupos carboxílicos, entre 3200 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Essa banda não se apresenta definida porque, provavelmente, a amostra contém água adsorvida. Outras bandas importantes são aquelas atribuídas aos grupos Aldeídos C-O e Cetona C=O, entre 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  e 1500-1700  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Analisando o espectro no infravermelho do carvão de osso, nota-se que há mais bandas que nos demais carvões. O carvão ativado de osso apresenta picos diferentes dos

demaís carvões pelo fato de possuir uma composição distinta. O carvão ativado de osso é um adsorvente misto, no qual o carbono é distribuído ao longo de uma estrutura porosa de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) (CHEUNG et al., 2002). Desta forma, o adsorvente possui cerca de 10% de carbono e 90% de fosfato de cálcio. Estruturalmente, o fosfato de cálcio no carvão ativado de osso é na forma de hidroxiapatita (CHOY e MCKAY; 2005).



**Figura IV. 3** - Espectroscopia de absorção no infravermelho dos adsorventes: (a) babaçu; (b) casca de coco; (c) dendê; e (d) osso.

O espectro no infravermelho do carvão ativado de osso apresentado na Figura IV.3 mostra bandas em  $3414\text{ cm}^{-1}$  e  $665\text{ cm}^{-1}$ , devido a vibração do grupo  $-\text{OH}$ , uma banda em  $2361\text{ cm}^{-1}$ , devido ao  $\text{C}\equiv\text{C}$ , uma banda em  $1616\text{ cm}^{-1}$ , referente ao grupo  $\text{C}=\text{O}$ , bandas em  $1446$  e  $873\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à vibração molecular do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ , e bandas em  $1046$ ,  $608$  e  $550$ , atribuídas ao grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ , característicos da estrutura (SILVERSTEIN et al., 2005; SOCRATES, 2001; PAVIA et al., 2001). A tabela IV.2

mostra os grupos funcionais verificados nos carvões de babaçu, casca de coco, dendê e osso.

**Tabela IV. 2** - Número de ondas obtidos para os carvões ativados de Babaçu, Casca de Coco, Dendê e Osso.

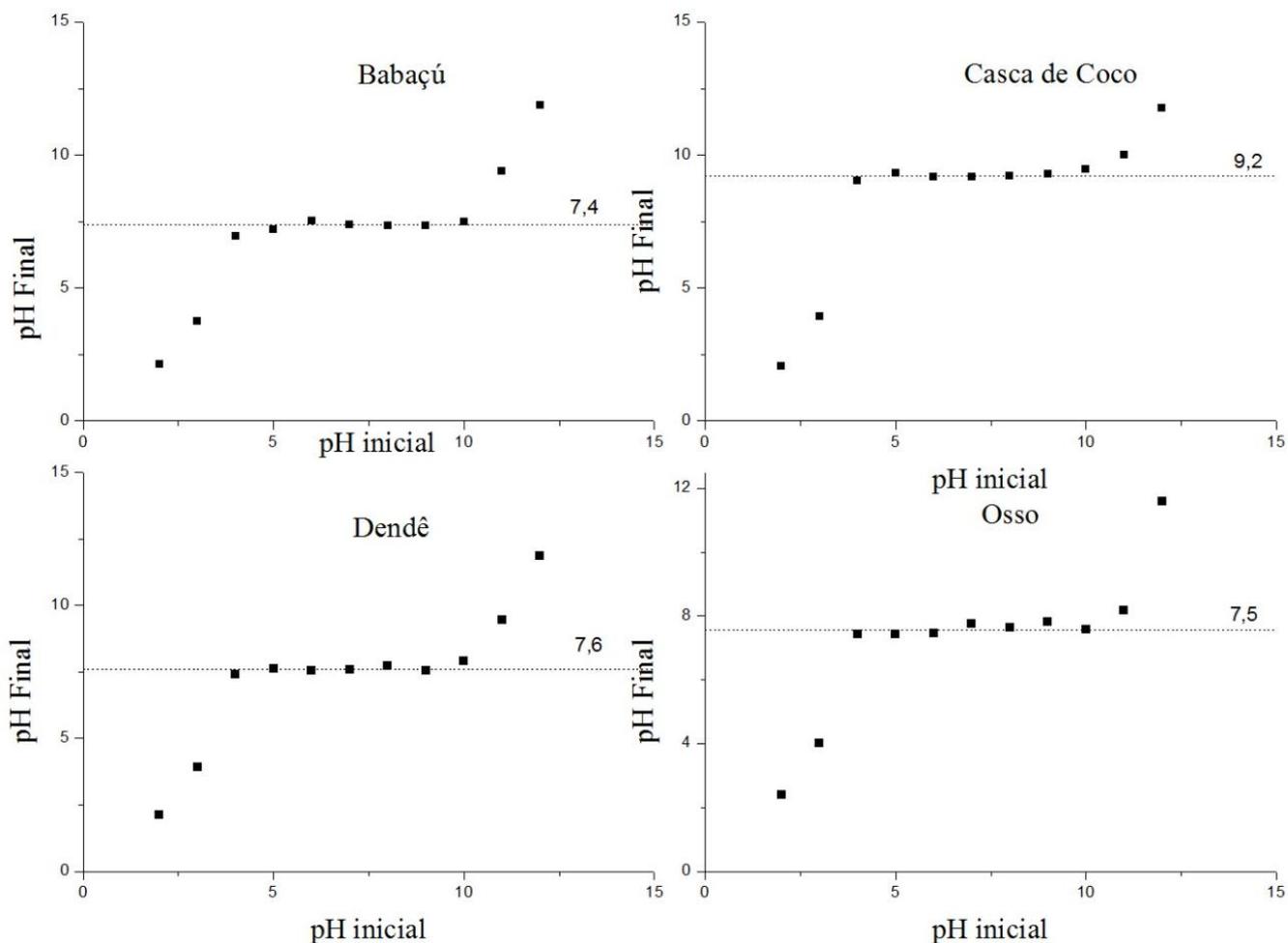
Grupos Funcionais	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	Babaçu, Casca de Coco e Dendê	Osso
-OH	3200 e 3500	3414-665
$\text{C}\equiv\text{C}$	-	2361
$\text{C}=\text{O}$	1500-1700	1616
$\text{CO}_3^{2-}$	-	1446 e 873
$\text{PO}_4^{3-}$	-	1046,608
$\text{C}-\text{O}$	1000-1200	1446 e 873

Jain e Shrivastava (2008) realizaram análise por espectroscopia no infravermelho do carvão ativado preparado a partir da casca de coco. O espectro indicou a presença dos seguintes grupos: -OH em  $3334 \text{ cm}^{-1}$ , C-H em  $2922 \text{ cm}^{-1}$ , C-N em  $1207 \text{ cm}^{-1}$ , C-O em  $1.037 \text{ cm}^{-1}$ , aromáticos  $-\text{C}=\text{C}-$  em  $1597 \text{ cm}^{-1}$  e  $-\text{N}=\text{N}-$  em  $1620 \text{ cm}^{-1}$ .

Brum *et al.* (2010) realizaram a espectroscopia no infravermelho do carvão ativado de osso e encontraram picos em  $1380 \text{ cm}^{-1}$  atribuído ao grupo  $\text{NO}_3$ , bandas a  $3450 \text{ cm}^{-1}$  e  $603 \text{ cm}^{-1}$ , devido ao grupo -OH, banda de vibração a  $1640 \text{ cm}^{-1}$ , devido a grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  e uma banda a  $1038 \text{ cm}^{-1}$  atribuído à vibração molecular do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ .

#### IV.1.3 Determinação do Ponto de Carga Zero e método de Boehm

A Figura IV.4 apresenta as curvas que relacionam o pH inicial e o pH final do meio, das quais foram determinados os valores do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ). Os valores obtidos são mostrados na Tabela IV.2.



**Figura IV. 4-** Ponto de Carga Zero dos adsorventes.

Pelos dados apresentados na Tabela IV.2 é possível observar que os carvões de babaçú, dendê e osso apresentaram um  $pH_{pcz}$  semelhante. O efeito combinado de todos os grupos funcionais determina que o ponto de carga zero é ligeiramente alcalino para estes carvões, como mostrado na Figura IV.4. Já o carvão de casca de coco apresentou um pH mais alcalino que nos demais carvões, evidenciando que a superfície de todos os carvões é alcalina.

O corante Azul Reativo BF-5G é aniônico e, portanto, este será mais adsorvido se o pH da solução for menor que o  $pH_{PCZ}$  do adsorvente. Nos experimentos de adsorção realizados, o pH da solução de corante não foi ajustado, porém, o mesmo se manteve em torno de 6, isto é, menor do que o  $pH_{PCZ}$  dos adsorventes estudados. Desta maneira, a condição do pH inicial da solução de corante é apropriada para realizar o processo de adsorção, não sendo necessário acidificar a solução corante.

**Tabela IV. 3** - Dados obtidos a partir do Método de Boehm e Ponto de Carga Zero.

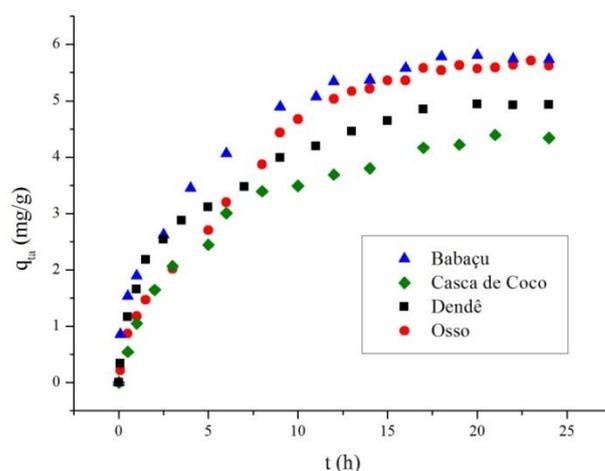
Carvão Ativado	Concentrações (meq/g)					Ponto de Carga Zero
	Ácidos Carboxílicos	Lactonas	Fenólicos	Total de Sítios Ácidos	Total de Sítios Básicos	
Babaçu	0,030	0	0,090	0,12	0,15	7,4
Casca de Coco	0,015	0	0,020	0,035	0,19	9,2
Dendê	0,050	0	0,080	0,13	0,16	7,6
Osso	0,030	0	0,090	0,12	0,14	7,5

Al-Ghouti *et al.*(2003), estudaram a remoção de corante reativo utilizando diatomita como adsorvente, e verificaram que o ponto de carga zero do adsorvente foi em torno de 5,4 , constatando que conforme o pH da solução se mantinha abaixo do ponto de carga zero a quantidade adsorvida aumentava. Constatou-se que isso ocorria a medida que a densidade de carga superficial diminui com o aumento do pH da solução, a repulsão eletrostática entre a superfície carregada positivamente e a superfície da diatomita é reduzido, resultando num aumento da quantidade adsorvida de 26,8% para 30,7%, assim como ocorreu no estudo de Al-Degs (2008) utilizando corantes reativos e carvão ativado como adsorvente.

Como se pode perceber, na análise do Método de Boehm, em todos os casos, não foram identificados grupos lactônicos. O carvão de casca de coco foi o que apresentou a maior basicidade e menor acidez, enquanto que os demais carvões apresentaram uma pequena diferença entre grupos básico e ácido. Com isso, percebe-se que estes valores estão de acordo com os valores encontrados para o  $pH_{PCZ}$  (Tabela IV.2).

## IV.2 Cinética de Adsorção

Esse estudo foi realizado para determinar o tempo de contato necessário para se alcançar o equilíbrio de adsorção entre o carvão ativado e a solução de corante. Os dados obtidos estão expressos na Figura IV.5, que relaciona a quantidade adsorvida do corante com o tempo. Percebe-se que a quantidade de corante adsorvida sobre o carvão ativado aumenta com o tempo e, em algum ponto no tempo, atinge um patamar, em que permanece constante. A quantidade de corante adsorvida no momento do equilíbrio reflete a capacidade máxima de adsorção do adsorvente em concentrações distintas (CRINI e BADOT, 2008).



**Figura IV. 5** - Curvas cinéticas para adsorção do corante Azul Reativo BF-5G em carvões ativados.

Entretanto, nota-se pela inclinação das cinéticas de adsorção, quando  $q_{ta} \rightarrow 0$ , que as velocidades iniciais de adsorção são próximas e mais rápidas quando comparada com o final do processo. No início da adsorção, as moléculas podem ser rapidamente adsorvidas em sítios disponíveis. Com o tempo, pode haver um aumento da resistência difusional das moléculas devido à repulsão eletrostática entre as moléculas adsorvidas e as moléculas na solução, ou ainda, porque os poros restantes apresentam menor diâmetro, dificultando a acessibilidade dessas moléculas. Desta forma, adsorventes com maior quantidade de mesoporos ou maior basicidade, como é o caso dos carvões de

babaçu e osso, retém maior quantidade de corante em menor tempo em relação aos carvões de casca de coco e dendê.

Ao analisar a Tabela IV.2 nota-se que os carvões de babaçu e osso apresentam menor número de grupos básicos (0,15 meq/g e 0,14 meq/g, respectivamente) e maior número de grupos ácidos (0,09 meq/g para cada um dos carvões), em relação aos outros carvões. Devido a isto, acredita-se que estes carvões apresentam uma maior quantidade de íons  $H^+$  em sua superfície, o que favorece a adsorção do corante aniônico. O carvão de casca de coco é o adsorvente que apresenta o maior número de grupos básicos (0,19 meq/g) e menor número de grupos ácidos (0,02 meq/g), o que pode resultar que este carvão apresente maior quantidade de íons  $OH^-$  em sua superfície e, conseqüentemente, ocasionando maior repulsão eletrostática entre o adsorvente e o corante, diminuindo a capacidade de adsorção. Já o carvão ativado de dendê, apresenta 0,16 meq/g de grupos básicos e 0,08 meq/g de grupos ácidos. Estes valores estão entre os valores obtidos para os carvões de babaçu, osso e casca de coco, o que explicaria o fato da capacidade de adsorção deste adsorvente ser maior que o de casca de coco e menor que os carvões de babaçu e osso.

Pode-se observar que o tempo necessário para que a solução de corante e o adsorvente entrem em equilíbrio é relativamente longo, sendo encontrado para cada um dos adsorventes em questão um tempo de equilíbrio de aproximadamente 18h. Por outro lado, é notável que os carvões apresentaram uma grande capacidade de retenção do corante nas condições estudadas, como mostra a Figura IV.5. Além disso, é possível observar que os carvões de babaçu e osso apresentam a mesma capacidade de final ( $q_{ta} = 5,735$  mg/g), sendo esta maior que o carvão de dendê ( $q_{ta} = 5,342$  mg/g) e, também, que o carvão de casca de coco ( $q_{ta} = 4,932$  mg/g), nas condições empregadas no experimento. No entanto, cabe ressaltar que a capacidade máxima de adsorção é determinada a partir das isotermas de adsorção.

Estudos encontrados na literatura também mostram que um tempo relativamente longo é necessário para atingir o equilíbrio de adsorção entre corantes e carvões ativados. Assim, Ahamad e Rahman (2011) realizaram adsorção do corante *Remazol Brilliant Orange 3R* em carvão ativado de casca de café. Os estudos foram realizados com concentração inicial de 100 mg/L, sendo encontrado tempo de equilíbrio de 22h e capacidade de adsorção de aproximadamente 43 mg/g.

Baccar *et al.*(2010) estudaram a remoção do corante *Lanaset Grey G* em carvão ativado preparado a partir de resíduos da azeitona. A concentração inicial

utilizada foi de 150 mg/L, onde foi obtido tempo de equilíbrio de 50h. O valor de  $q_{ta}$  foi de aproximadamente 14 mg/g.

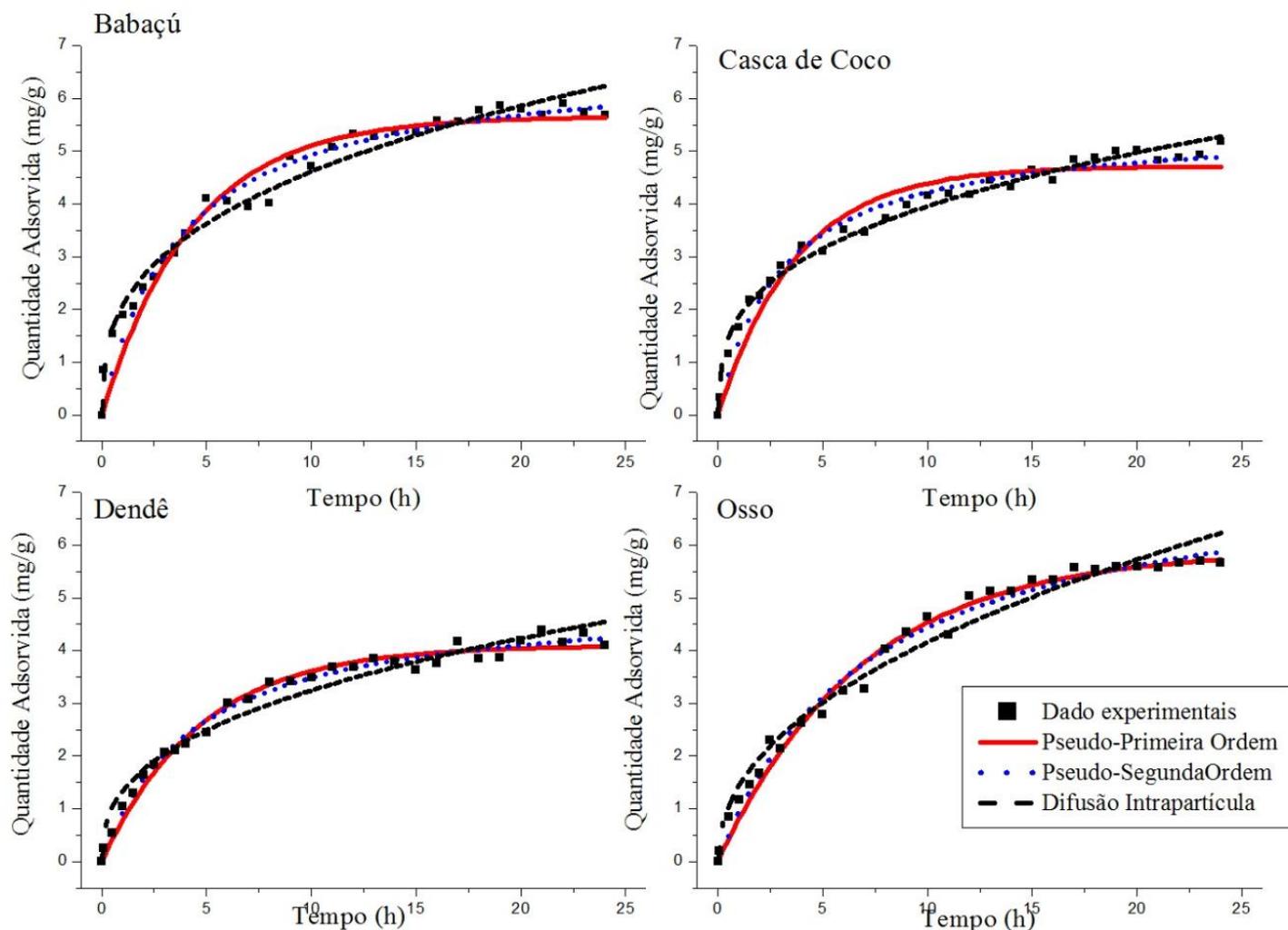
Pavan *et al.* (2008) obtiveram tempo de equilíbrio de aproximadamente 50h na adsorção do corante azul de metileno em carvão ativado obtido a partir da casca do maracujá. No experimento, foi utilizada a concentração inicial de 30 mg/L. Foi encontrado que, no equilíbrio,  $q_{ta}$  foi de aproximadamente 14 mg/g.

Schimmel (2008) realizou o estudo da remoção dos corantes Reativo Azul 5G e Azul Turquesa QG em carvão ativado comercial. Foi obtido um tempo de equilíbrio de 48h, em que a concentração inicial da solução foi de 500 mg/L para o corante Reativo Azul 5G e 600 mg/L para o corante Azul Turquesa QG.

Portanto, nota-se que os valores da quantidade adsorvida obtidas nas condições de equilíbrio são maiores do que os valores encontrados no presente estudo. Isto pode residir no fato de que as condições iniciais são diferentes daquelas utilizadas nos experimentos de adsorção do corante Azul Reativo BF-5G nos carvões ativados estudados, principalmente, no que se refere às concentrações iniciais.

### **IV.3 Cinética de adsorção**

Os modelos foram ajustados aos dados cinéticos nos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, como descrito no Capítulo III, seção 2.3.1. A Figura IV.6 apresenta as curvas cinéticas experimentais para cada carvão ativado e os modelos cinéticos ajustados.



**Figura IV. 6** – Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, para a remoção de corante.

A Tabela IV.3 mostra os valores dos parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais.

Pelos resultados apresentados na Tabela IV.4 pode-se observar que o modelo cinético pseudo-primeira ordem não representou apropriadamente o comportamento da cinética de remoção, pois apresentou um valor do coeficiente de regressão baixo. Ao observar o coeficiente de correlação do modelo de difusão intrapartícula para os carvões de babaçú e casca de coco observa-se que apresentaram-se melhores, porém há de se levar em conta os valores negativos de  $q_{eq}$ , verificando que, assim como nos demais carvões, o modelo que melhor representou foi o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

**Tabela IV. 4-** Parâmetros cinéticos para a adsorção do corante reativo Azul BF-5G.

Carvão Ativado	Modelo	Parâmetros		
		K*	q <sub>eq</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
Babaçu	Pseudo 1 <sup>a</sup> Ordem	2,09±0,02	5,7±0,1	0,9542
	Pseudo 2 <sup>a</sup> Ordem	0,040±0,005	6,7±0,2	<b>0,9726</b>
	Intrapartícula	2,09±0,08	-0,16±0,01	0,9768
Casca de Coco	Pseudo 1 <sup>a</sup> Ordem	0,27±0,02	4,7±0,1	0,9465
	Pseudo 2 <sup>a</sup> Ordem	0,061±0,006	5,5±0,1	<b>0,9789</b>
	Intrapartícula	1,86±0,06	-0,17±0,01	0,9836
Dendê	Pseudo 1 <sup>a</sup> Ordem	0,22±0,01	4,10±0,06	0,9831
	Pseudo 2 <sup>a</sup> Ordem	0,046±0,003	5,00±0,09	<b>0,9895</b>
	Intrapartícula	1,34±0,07	-0,12±0,02	0,9646
Osso	Pseudo 1 <sup>a</sup> Ordem	0,146±0,008	5,9±0,1	0,9855
	Pseudo 2 <sup>a</sup> Ordem	0,018±0,002	7,6±0,2	<b>0,9872</b>
	Intrapartícula	1,44±0,09	-0,04±0,02	0,9745

K\* = k<sub>1</sub> pseudo-primeira ordem (h<sup>-1</sup>), k<sub>2</sub> pseudo-segunda ordem (g.mg<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>) e k<sub>i</sub> difusão intrapartícula (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-0,5</sup>)

Segundo Ho e McKay (1999), quando o modelo de pseudo-segunda ordem representa a cinética de adsorção química, esse poder ser o mecanismo predominante no processo. De acordo com Ho *et al.* (1999), a razão desse comportamento pode ser atribuída a menor competição para os sítios de adsorção de superfície de concentração mais baixa. Em concentrações mais elevadas, a competição para os sítios ativos da superfície será elevada, conseqüentemente menores quantidade de adsorção serão obtidas.

Vargas *et al.* (2011) propuseram que, além de ser um processo quimissorptivo, a adsorção envolve forças de valência pelo compartilhamento ou troca de elétrons entre

adsorvente e adsorvato. Observa-se que o corante Azul Reativo BF-5G é um corante que apresenta cargas negativas (aniônico) e os carvões, assim como mostrado nas caracterizações do Método de Boehm, esses carvões também apresenta cargas negativas, pela predominância de sítios básicos na sua superfície, ou seja, apresentam um compartilhamento de elétrons no processo de adsorção.

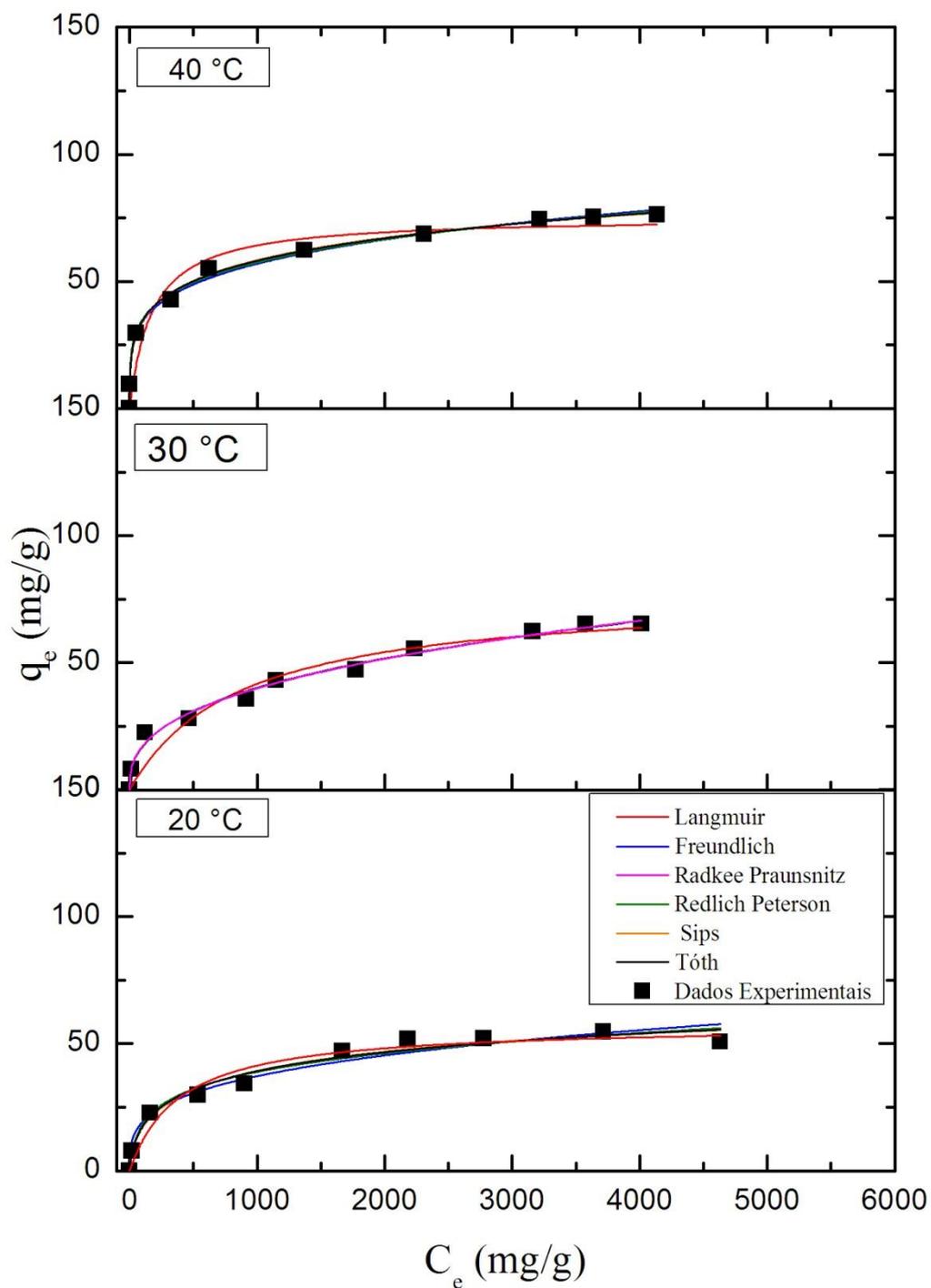
Em relação curvas cinéticas ajustadas na Figura IV.6 mostra que os tempos de equilíbrio de adsorção para os dados adsorventes foi em torno de 18 horas, pois não houve uma variação significativa da quantidade adsorvida com o tempo de adsorção.

A adsorção dos corantes foi mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. Esse comportamento se deve ao fato de que no início há uma grande quantidade de sítios vazios no início do processo de 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, como discutido anteriormente.

#### **IV.4 Isotermas de adsorção**

A Figura IV.7 mostra as isotermas de adsorção de corante Azul Reativo BF-5G, e carvão ativado de Babaçu, para as temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C, e as curvas obtidas pelos ajustes dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Radkee Praunsnitz, Redlich Perterson, Tóth e Sips.

Os valores dos parâmetros dos modelos de isotermas obtidos pelos ajustes aos dados experimentais de equilíbrio são apresentados na Tabela IV.4



**Figura IV. 7** - Isothermas de Adsorção do corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de Babaçu nas temperaturas de 40 °C, 30 °C e 20 °C.

**Tabela IV. 5** - Valores dos parâmetros e correlações obtidos com o ajuste dos modelos de isotermas de adsorção em carvão ativado de Babaçu.

Modelo	Parâmetros	Temperatura (° C)		
		20	30	40
Langmuir	K	0,0025±0,0007	0,012±0,0003	0,006±0,002
	q <sub>máx</sub>	58±3	75±4	77±7
	R <sup>2</sup>	0,9565	0,9415	0,9454
Freundlich	K	5±1	3,1±0,5	12±1
	N	0,29±0,03	0,37±0,02	0,22±0,01
	R <sup>2</sup>	0,9615	0,9904	0,9950
Radke e Praunsnitz	K	0,6±0,5	*	28±18
	F <sub>rp</sub>	10±5	*	13±1
	N	0,21±0,06	*	0,21±0,01
	R <sup>2</sup>	0,9672	*	0,9963
Redlich-Peterson	K	0,06±0,09	*	2±1
	q <sub>máx</sub>	10±5	*	13±1
	N	0,79±0,07	*	0,79±0,01
	R <sup>2</sup>	0,9673	*	0,9963
Sips	K	0,02±0,01	*	0,06±0,01
	q <sub>máx</sub>	79±22	*	176±48
	N	0,6±0,2	*	0,32±0,04
	R <sup>2</sup>	0,9728	*	0,9972
Tóth	K	0,3±0,4	*	2,0±0,5
	q <sub>máx</sub>	103±62	*	765±845
	N	0,3±0,2	*	0,09±0,04
	R <sup>2</sup>	0,9712	*	0,9970

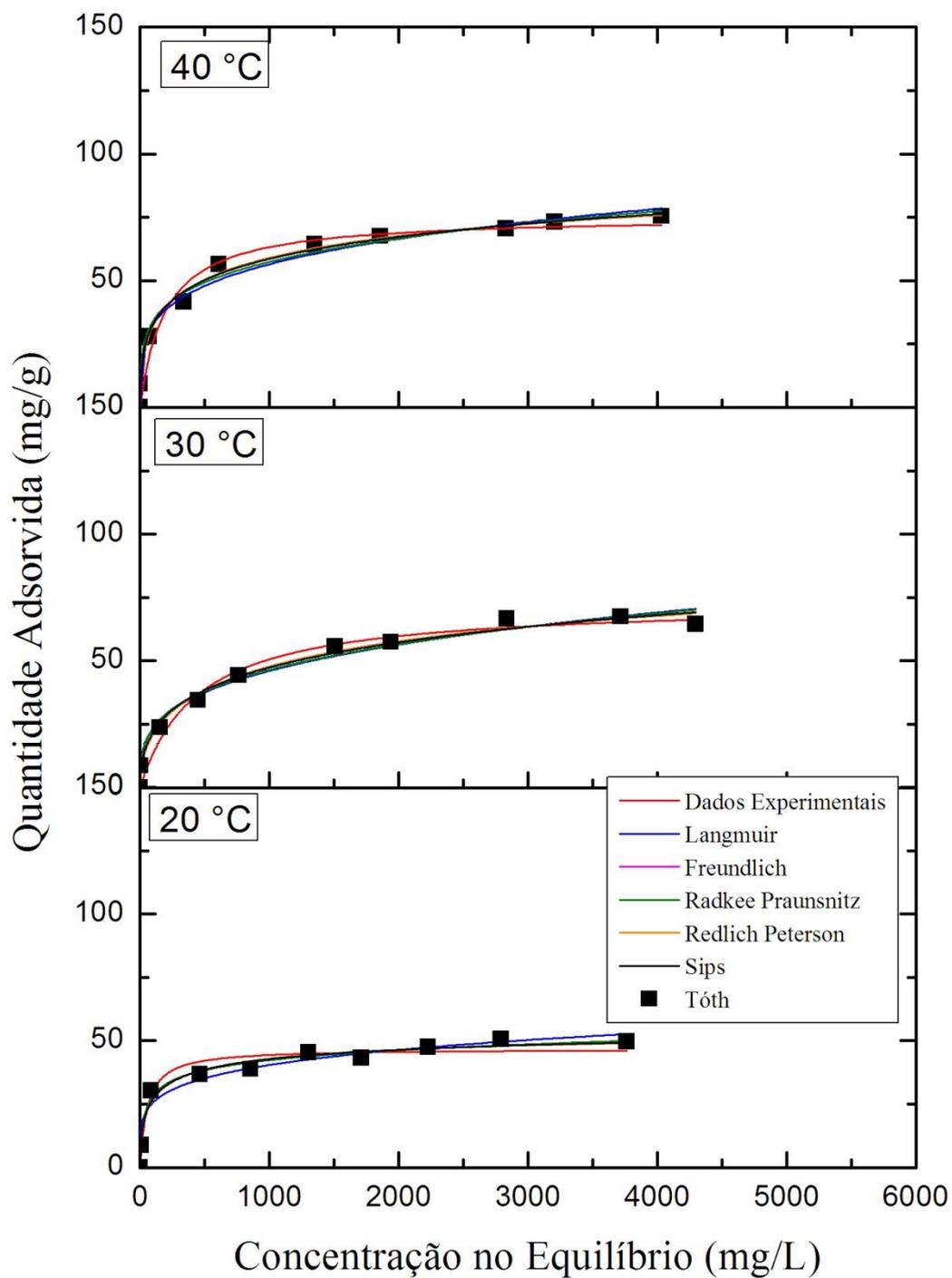
As isotermas apresentadas na Figura IV.7 mostram que a adsorção de corante Reativo Azul BF-5G em carvão ativado de Babaçu são do Tipo H2, para todas as temperaturas. Segundo Giles *et al.* (1960), esse tipo de isoterma é mostra que quanto mais sítios do adsorvente são preenchidos, torna-se cada vez mais difícil para a molécula de corante entrar em um sítio vazio disponível, ou seja, os sítios apresentam-se saturados entrando assim em equilíbrio.

As isotermas de adsorção para o carvão de Babaçu foram melhor ajustadas nos modelos de Freundlich em todas as temperaturas. As isotermas a 20 °C, 30 °C e 40 °C levaram os valores de  $R^2$  de 0,961; 0,9904 e 0,9950, respectivamente.

Sabe-se que a Isoterma de Freundlich é utilizada para sistemas heterogêneos com interação entre as moléculas adsorvidas. De acordo com o parâmetro  $n$ , conforme pode ser observado na Tabela IV.4, que foram menores de que 1 (0,22-0,37), há uma fraca interação entre o adsorvente e o adsorvato, acarretando baixas quantidades adsorvidas, indicando também ser um processo quimissorptivo (VARGAS *et al.*,2011).

A Figura IV.8 mostra as isotermas de adsorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de Casca de Coco, para as temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C, e as curvas obtidas pelos ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Radkee e Praunsnitz, Redlich Peterson, Tóth e Sips.

Os valores dos parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos de isotermas aos dados experimentais de equilíbrio são apresentados na Tabela IV.5.



**Figura IV. 8** - Isotermas de Adsorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de Casca de Coco, nas temperaturas de 40 °C, 30 °C e 20 °C.

**Tabela IV. 6** - Valores dos parâmetros e correlações obtidos com o ajuste dos modelos de isotermas de adsorção em carvão ativado de Casca de Coco.

Modelo	Parâmetros	Temperatura (° C)		
		20	30	40
Langmuir	K	0,018±0,006	0,0023±0,0004	0,0014±0,0004
	q <sub>máx</sub>	47±2	73±3	107±6
	R <sup>2</sup>	0,9582	0,9756	0,9294
Freundlich	K	10±2	6±1	11±2
	n	0,20±0,03	0,29±0,02	0,24±0,02
	R <sup>2</sup>	0,9556	0,9823	0,9844
Radke e Praunsnitz	K	1,8±0,7	5±9	29±75
	F <sub>rp</sub>	20±4	7±2	9±1
	n	0,11±0,03	0,28±0,03	0,27±0,01
	R <sup>2</sup>	0,9839	0,9808	0,9899
Redlich-Peterson	K	0,09±0,05	1±1	3±8
	q <sub>máx</sub>	20±5	7±2	9±1
	n	0,89±0,03	0,72±0,04	0,73±0,02
	R <sup>2</sup>	0,9839	0,9808	0,9899
Sips	K	0,08±0,03	0,022±0,007	0,01±0,02
	q <sub>máx</sub>	57±8	115±35	1222±3884
	n	0,5±0,1	0,5±0,1	0,29±0,06
	R <sup>2</sup>	0,9734	0,9871	0,9898
Tóth	K	0,4±0,4	0,7±0,6	*
	q <sub>máx</sub>	61±12	279±351	*
	n	0,4±0,2	0,2±0,1	*
	R <sup>2</sup>	0,9764	0,9846	*

A Figura IV.8 mostra que adsorção de corante Reativo Azul BF-5G em carvão ativado de Casca de Coco apresenta isotermas do tipo H2 para todas as temperaturas, mostrando que, assim como nas isotermas anteriores, há uma rápida ocupação dos sítios disponíveis e posteriormente esses saturam-se, entrando em equilíbrio (GILES et al. 1960). As isotermas de adsorção para o carvão de Casca de Coco foram melhor ajustados pelos modelos de Sips, para 20 °C e 30 °C, e Freundlich para 40 °C.

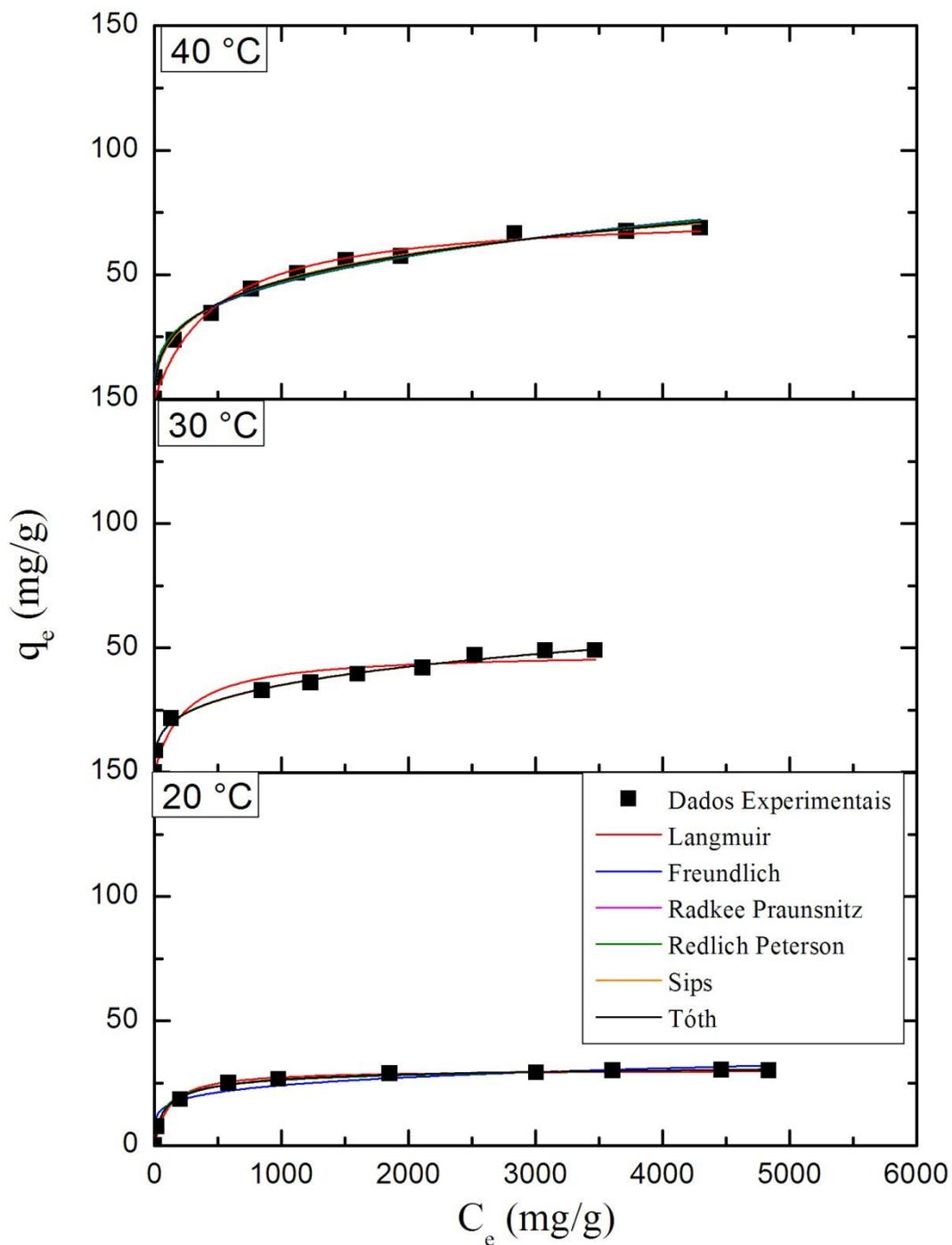
O valor de  $R^2$  para a isoterma de Sips a 20 °C foi de 0,9734 e a 30 °C foi de 0,9871, como mostrado na Tabela IV.5. A isoterma de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Assim, este modelo pode indicar o mecanismo de adsorção em que há interações fortes e fracas do adsorvato com a superfície do adsorvente. O valor de  $n$  mostra se a isoterma tende a se comportar melhor aos modelos de Langmuir e Freundlich. Se  $n$  for mais próximo a 1, significa que o modelo se comporta mais a Langmuir. Por outro lado, se o valor for mais próximo de 0, significa uma maior aproximação de Freundlich (VARGAS *et al.*, 2011).

Já para a isoterma a 40 °C, o melhor ajuste foi o de Freundlich, com um  $R^2$  de 0,9844. Como dito anteriormente, o valor de  $n$  foi de 0,24, ou seja, menor que 1, o que indica características de diminuição da interação, entre a superfície e o adsorvato, indicando um processo quimissorptivo.

Como se pôde observar, em temperaturas mais baixas o carvão de casca de coco apresentou características de monocamada, com interação mais forte entre a superfície e o adsorvato, e conforme a temperatura aumentou, as características superficiais mudaram, proporcionando uma adsorção multicamada, com menor interação, entre a superfície e o adsorvato.

A Figura IV.9 mostra as isotermas de adsorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativo de Dendê, para as temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40°C, e as curvas obtidas pelos ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Radkee e Praunsnitz, Redlich Peterson, Tóth e Sips.

Os valores dos parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos de isotermas aos dados experimentais de equilíbrio são apresentados na Tabela IV.6.



**Figura IV. 9** - Isotermas de Adsorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de Dendê, nas temperaturas de 40 °C, 30 °C e 20 °C.

**Tabela IV. 7** - Valores dos parâmetros e correlações obtidos com o ajuste dos modelos de isotermas de adsorção em carvão ativado de Dendê.

Modelo	Parâmetros	Temperatura (° C)		
		20	30	40
Langmuir	<b>K</b>	0,009±0,001	0,004±0,002	0,020±0,04
	<b>q<sub>máx</sub></b>	30±0,6	48±3	75±3
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,9878	0,9327	0,9766
Freundlich	<b>K</b>	7±1	5,1±0,5	5,8±0,8
	<b>N</b>	0,18±0,03	0,28±0,01	0,30±0,02
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,9510	0,9954	0,9899
Radke e Praunsnitz	<b>K</b>	0,5±	14±37	6±9
	<b>F<sub>rp</sub></b>	17±2	5,3±0,9	6±1
	<b>N</b>	0,07±0,02	0,27±0,02	0,29±0,02
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,9952	0,9948	0,9893
Redlich-Peterson	<b>K</b>	0,029±0,008	3±7	0±2
	<b>q<sub>máx</sub></b>	17±2	5,3±0,9	6±1
	<b>N</b>	0,93±0,02	0,73±0,02	0,71±0,02
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,9952	0,9948	0,9893
Sips	<b>K</b>	0,035±0,006	0,02±0,02	0,021±0,004
	<b>q<sub>máx</sub></b>	32,8±0,6	183±168	138±38
	<b>N</b>	0,70±0,04	0,34±0,07	0,47±0,07
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,9984	0,9933	0,9934
Tóth	<b>K</b>	0,12±0,04	0,5±0,5	0,8±0,5
	<b>q<sub>máx</sub></b>	33,6±0,9	110±74	520±730
	<b>N</b>	0,58±0,05	0,3±0,1	0,15±0,09
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,9978	0,9841	0,9917

As isotermas apresentadas na Figura IV.9 mostram que adsorção de corante Reativo Azul BF-5G em carvão ativado de Dendê é descrita por isoterma do tipo H2 para todas as temperaturas mostrando rápida adsorção inicial, e posteriormente equilíbrio da isoterma devido a saturação dos sítios (GILES *et al.* 1960). As isotermas de adsorção para o carvão de Dendê foram melhor ajustadas pelos modelos de Sips, para 20 °C e 40 °C e pelo modelo de Freundlich para 30 °C.

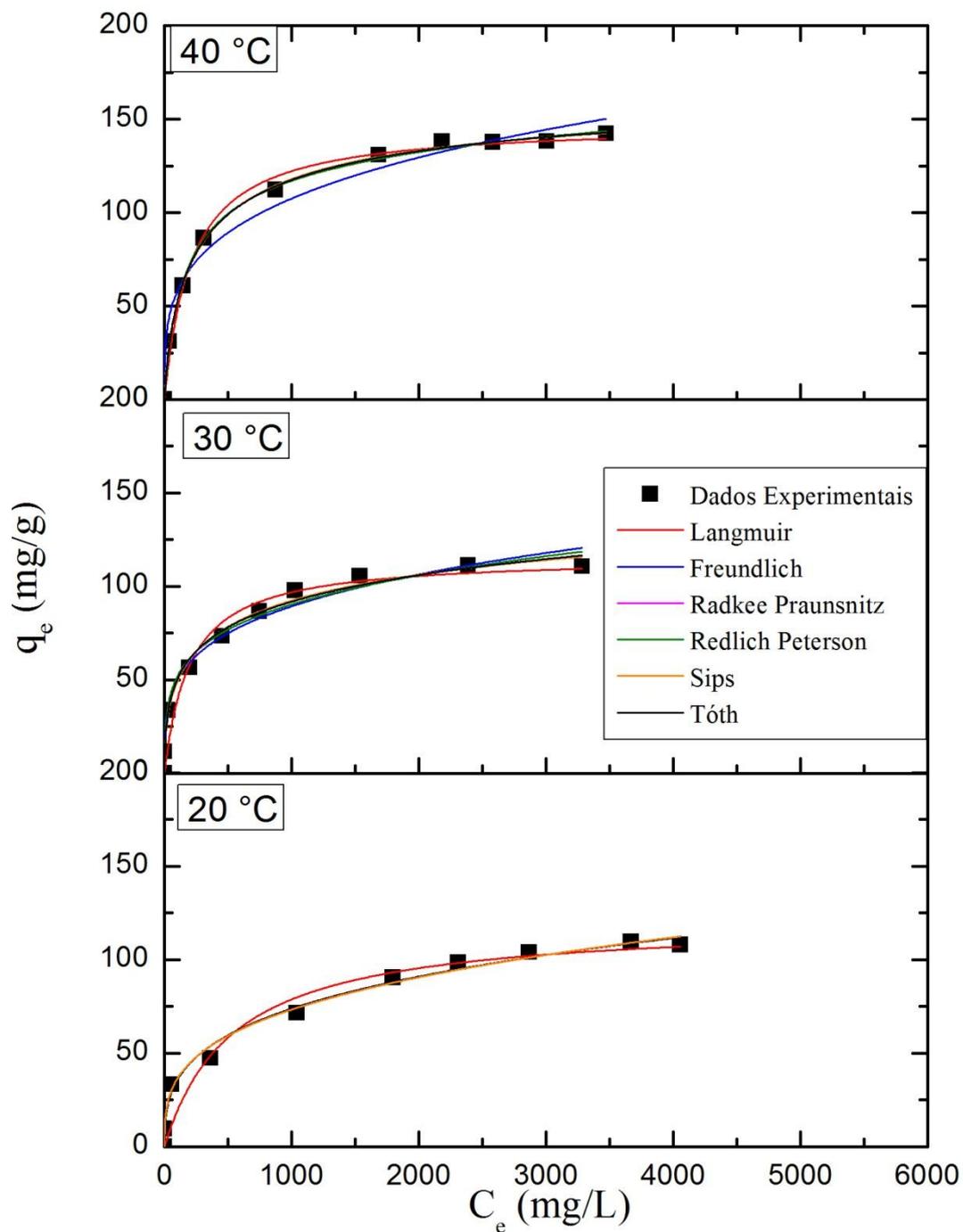
O valor de  $R^2$  para a isoterma de Sips a 20 °C foi de 0,9984 e de 0,9934 a 40 °C, como mostrado na Tabela IV.6. Como  $n=0,7$  para 20 °C, o modelo tende mais a Langmuir, indicando uma superfície mais homogênea contendo sítios com igual energia, e a adsorção em monocamada. Na isoterma a 40 °C, o  $n=0,47$ , mostra assim a tendência mais a Freundlich. Os valores de  $n$  indicam que o processo é quimissorptivo.

Para a isoterma a 30 °C, o modelo que melhor se ajustou foi de Freundlich, com um  $R^2$  de 0,9954, com um  $n=0,28$ , apresentando características de processo com baixa interação do adsorvato com a superfície, indicando também um processo quimissorptivo.

Com se pode observar, para temperaturas mais baixas o carvão apresentou características de forte interação, representada por uma monocamada, e conforme a temperatura aumentou, as características de adsorção mudaram, indicando uma diminuição da interação do adsorvente com o adsorvato, assim como o carvão de Casca de Coco.

A figura IV.10 mostra as isotermas de adsorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de Osso, para as temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C, e as curvas obtidas pelos ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Radkee e Praunsnitz, Redlich Peterson, Tóth e Sips.

Os valores dos parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos de isotermas aos dados experimentais de equilíbrio são apresentados na Tabela IV.7.



**Figura IV. 10** - Isothermas de Adsorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de Osso, nas temperaturas de de 40 °C, 30 °C e 20 °C.

**Tabela IV. 8** - Valores dos parâmetros e correlações obtidos com o ajuste dos modelos de isotermas de adsorção em carvão ativado de Osso.

Modelo	Parâmetros	Temperatura (° C)		
		20	30	40
Langmuir	K	0,0019±0,0006	0,005±0,001	0,0047±0,0004
	q <sub>máx</sub>	116±7	121±9	148±3
	R <sup>2</sup>	0,9527	0,9583	0,9936
Freundlich	K	9±1	16±2	16,8±3
	n	0,31±0,02	0,25±0,02	0,27±0,03
	R <sup>2</sup>	0,9904	0,9814	0,9751
Radke e Praunsnitz	K	*	10±10	1,0±0,1
	F <sub>rp</sub>	*	19±4	66±12
	n	*	0,22±0,03	0,10±0,02
	R <sup>2</sup>	*	0,9839	0,9976
Redlich-Peterson	K	*	0,5±0,6	0,016±0,005
	q <sub>máx</sub>	*	19±4	66±13
	n	*	0,78±0,03	0,90±0,02
	R <sup>2</sup>	*	0,9839	0,9976
Sips	K	*	0,047±0,009	0,015±0,003
	q <sub>máx</sub>	*	181±36	165±5
	n	*	0,50±0,07	0,74±0,05
	R <sup>2</sup>	*	0,9911	0,9986
Tóth	K	*	0,9±0,5	0,06±0,02
	q <sub>máx</sub>	*	371±196	173±9
	n	*	0,20±0,09	0,61±0,07
	R <sup>2</sup>	*	0,9891	0,9984

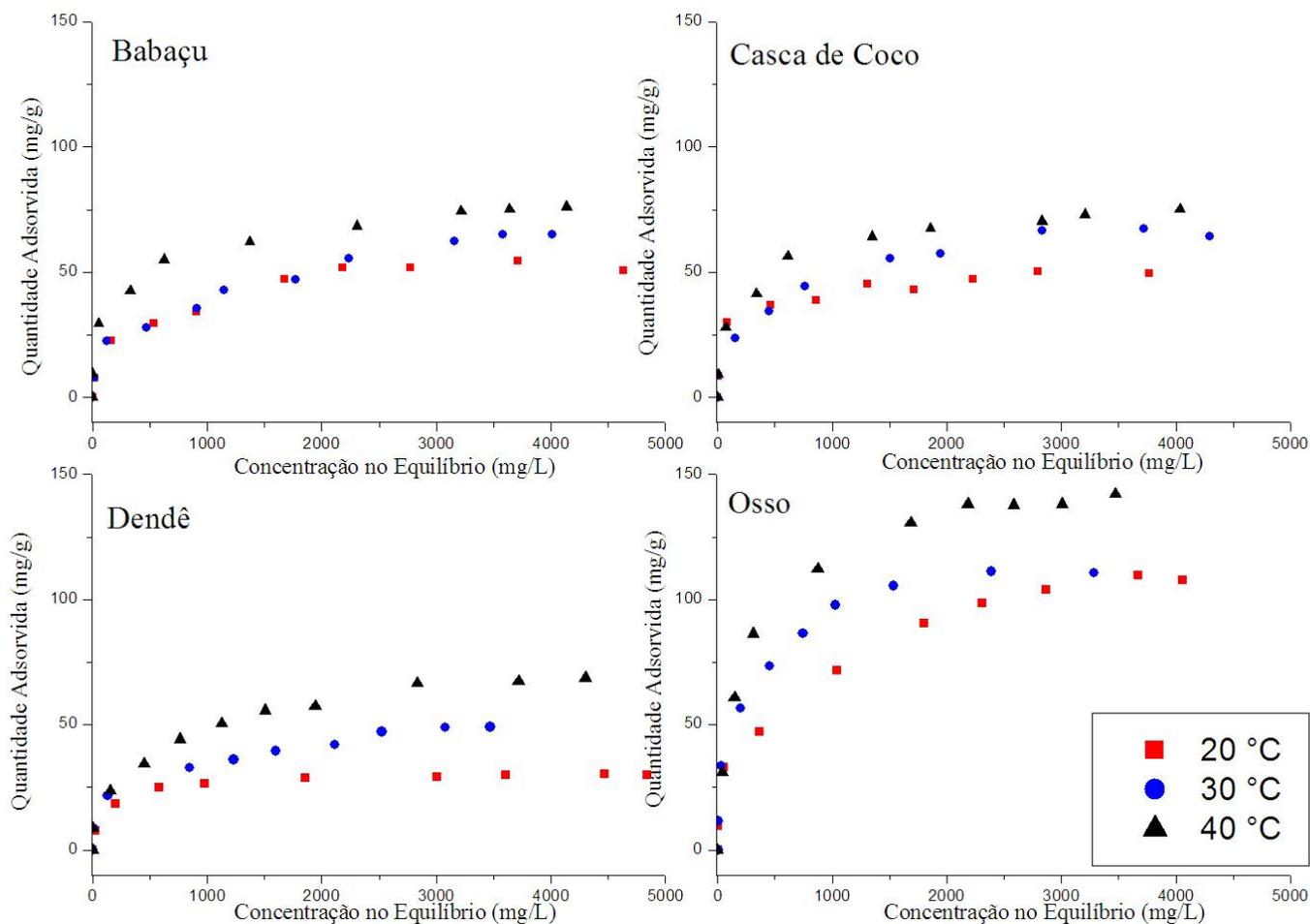
Os resultados apresentados na Figura IV.10 mostram que adsorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado Osso, é descrita por isothermas do tipo H2, para todas as temperaturas assim como todos os adsorventes em questão, uma vez que todos os carvões trabalhados apresentam sítios de adsorção disponíveis, como mostrado na isoterma BET e posteriormente a saturação destes sítios, o sistema entra em equilíbrio (GILES *et al.*, 1960). As isothermas para o carvão de Osso foram ajustados pelos modelos de Freundlich a 20 °C e Sips a 30 °C e 40 °C.

Para a isoterma de Freundlich, o valor de  $n$  foi de 0,31, indicando um processo químico, com um  $R^2$  de 0,9911 e 0,9986, respectivamente. Os valores de  $n$  indicam que o modelo tende mais para Freundlich, por essa razão, a adsorção pode ser descrita por interações mais fracas, e multicamadas justificando, assim, o alto valor adsorvido. Uma das razões para este comportamento pode ser o fato do carvão de osso apresentar mesoporos grandes, na faixa de 20 a 300 Å, o que levaria a uma menor resistência à transferência de massa nos poros adsorventes.

#### **IV.5 Efeito da temperatura no processo de adsorção**

A Figura IV.11 apresenta as isothermas de adsorção em função da temperatura, para os quatros carvões ativados estudados.

A partir das isothermas apresentadas na Figura IV.11 é possível observar que a capacidade de adsorção do corante aumenta com a temperatura, para todas as amostras estudadas. Este comportamento indica que o processo de adsorção de corante Azul Reativo BF-5G é endotérmico e, também, que há uma predominância de interações fortes com a superfície do carvão ativado. De fato, as isothermas do tipo H2, mostradas por todos os carvões, é característica deste tipo de sistema. Isto também está de acordo, de maneira geral, com os modelos de isothermas ajustados que descreve uma mudança na tendência de interação do adsorvato com a superfície do adsorvente com o aumento da temperatura do processo.



**Figura IV. 11-** Isotermas de Adsorção comparando a quantidade adsorvida de corante para as três temperaturas.

A Tabela IV.9 apresenta os valores de quantidade máxima de corante adsorvida no equilíbrio em função da temperatura de adsorção, em que é possível observar claramente o aumento da quantidade adsorvida em função da temperatura do processo.

Segundo Senthilkumaar *et al.* (2006), este fenômeno é resultado do aumento da mobilidade do corante devido o aumento da temperatura. Isso pode ocorrer, também, pelo fato de haver um aumento no número de sítios ativos com o aumento da temperatura, como observado por Önal (2006) e Hameed e Ahmad (2009).

**Tabela IV. 9** - Quantidade máxima de corante adsorvida no equilíbrio em função da temperatura.

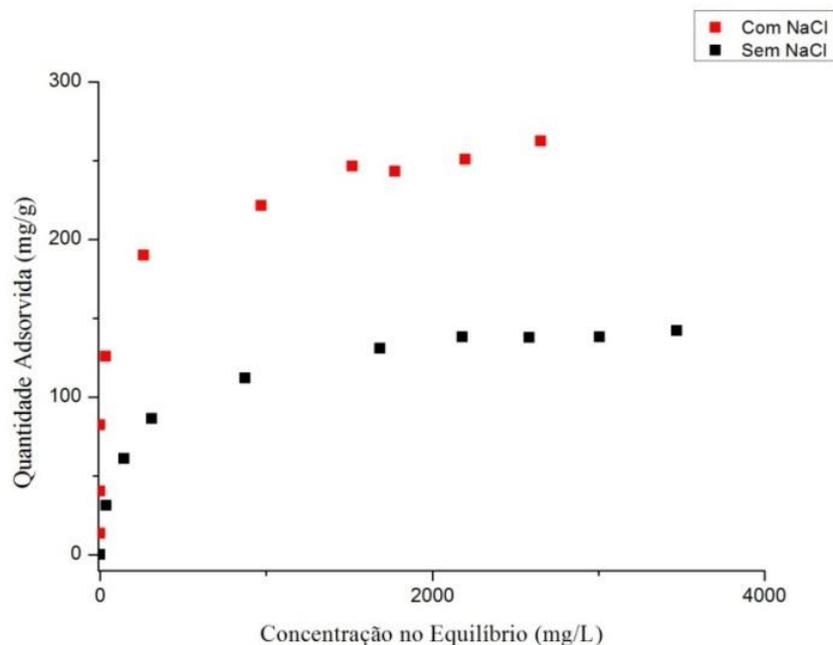
Adsorventes	Quantidade máxima adsorvida (mg/g)		
	Temperatura (°C)		
	20	30	40
<b>Babaçu</b>	54,64	65,28	76,21
<b>Casca de Coco</b>	50,55	67,44	75,35
<b>Dendê</b>	30,31	49,01	68,74
<b>Osso</b>	109,7	111,1	142,3

Os valores apresentados na Tabela IV.9 e Figura IV.11, mostram que o carvão de osso apresenta o melhor desempenho na remoção de corante em relação aos outros adsorventes trabalhados, esse carvão apresentou um  $q_{\text{máx}}$  de 142,3 mg/g a 40 °C, seguido pelos carvões ativados de Babaçu e Casca de Coco (76,21 mg/g e 75,35 mg/g) que apresentaram capacidades semelhantes, e por último o carvão ativado de Dendê, que apresenta a menor capacidade de remoção de corante (68,74 mg/g).

Ao observar os valores das quantidades de corante adsorvida, verifica-se que o carvão de osso apresentou uma quantidade adsorvida bem maior que a quantidade adsorvida dos outros carvões estudados, isso está de acordo com as características físico-químicas encontradas desse carvão, ou seja, como este é mesoporoso, há uma propensão a uma maior quantidade adsorvida, enquanto os outros carvões (babaçu, casca de coco e dendê) apresentaram características microporosas, apresentando uma quantidade adsorvida bem semelhantes entre si e bem menores quando comparados ao carvão de osso. Portanto, o carvão de osso, a uma temperatura de 40 °C foi o adsorvente que apresentou maiores capacidades de adsorção.

#### IV.6 Efeito do sal na isoterma de adsorção

A Figura IV.12, mostra a comparação entre as isotermas de adsorção com e sem a utilização do sal (NaCl) na solução de corante.



**Figura IV. 12** - Efeito da adição de NaCl no comportamento das isotermas de adsorção de Corante Azul Reativo BF-5G em carvão de Osso, a 40 °C.

A presença dos eletrólitos neutros, tais como o cloreto de sódio e sulfato de sódio, tem enorme influência na absorção dos corantes reativos. A função dos eletrólitos é neutralizar o potencial eletronegativo da fibra, aumentando o grau de absorção dos corantes nas fibras. As quantidades de sal variam de acordo com a concentração do corante e a relação de banho. Maior quantidade de corante requer maior quantidade de sal (SALEM, 2010).

A partir das isotermas mostradas na Figura IV.12 pode-se observar que, ao utilizar sal no meio, houve um aumento considerável de quantidade de corante adsorvida (maior que 100 mg/g). A adição de cloreto de sódio faz com que os ânions do corante se aproximem mais intensamente da superfície do adsorvente, possibilitando um menor efeito inibidor da adsorção do corante Reativo Azul BF-5G assim como ocorre na adição de sal para neutralização das fibras. Isso ocorre pois o corante apresenta cargas negativas (aniônicos) e o carvão ativado de osso também apresenta a superfície

com cargas negativas, como foi comprovado pelo Método de Boehm e pelo ponto de carga zero (7,6) (Tabela IV.2). Esta característica deve ser levada em conta, uma vez que a acidez do meio é um fator importante, quando diz respeito às interações entre adsorvente e adsorvato (KIMURA et al., 1999). Assim, os cátions  $\text{Na}^+$  do sal podem se ligar ao adsorvato negativo, reduzindo a repulsão iônica, ou neutralizar as cargas do carvão, diminuindo a repulsão da superfície ao adsorvato e aumentando, assim, a quantidade de moléculas adsorvidas (NEWCOMBE et al., 1996; IP et al., 2009; McKay, 1982).

Vasques et al. (2011) estudaram a adsorção de corante reativo, adicionando NaCl na solução. Os autores verificaram que a capacidade de adsorção no equilíbrio aumentou de  $44,25 \text{ mg.g}^{-1}$  para  $78,74 \text{ mg.g}^{-1}$ , fato semelhante ao estudo em questão, em que houve aumento de  $142,2 \text{ mg.g}^{-1}$  para  $262,4 \text{ mg.g}^{-1}$ , como mostra a Figura IV.12. Porém, há estudos que indicam exatamente o contrário, ou seja, ao se adicionar uma determinada quantidade de cloreto de sódio, a quantidade adsorvida diminuiu, como observado por Netpradit et al. (2003) em um sistema de adsorção por batelada. Cabe salientar que este comportamento pode ter sido devido ao fato de que o carvão utilizado no estudo apresentava características diferentes do carvão aqui utilizado, ou seja, cargas positivas. Assim, ao se adicionar o eletrólito havia uma repulsão das cargas negativas do carvão da superfície do carvão, com as cargas negativas do adsorvato, acarretando a diminuição da quantidade de corante adsorvida.

#### IV.7 Termodinâmica de adsorção

Para que se pudesse determinar os parâmetros termodinâmicos, utilizou-se o procedimento descrito na seção 2.4, do capítulo III. O estudo do mecanismo que envolve a avaliação termodinâmica foi realizado utilizando três temperaturas distintas,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . A partir dos dados obtidos destas temperaturas, foram calculados três parâmetros, a Energia Livre de Gibbs, Entalpia e Entropia. Os dados são apresentados na Tabela IV.32.

Os valores das propriedades termodinâmicas entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) foram calculados a partir das isotermas de adsorção de corante e são apresentadas na Tabela IV.9

**Tabela IV. 10** - Propriedades termodinâmicas de adsorção de corantes utilizando carvões ativados como adsorventes.

Carvão Ativado	Propriedades Termodinâmicas	Temperatura (° C)		
		20	30	40
Babaçú	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	2,48	1,82	-3,09
	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)		83,4	
	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)		274	
Casca de Coco	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	0,76	0,05	-1,84
	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)		38,7	
	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)		128,8	
Dendê	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	3,01	1,62	0,05
	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)		46,1	
	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)		146	
Osso	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	-6,30	-3,54	0,05
	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)		99,3	
	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)		316	

Observa-se que a energia livre de Gibbs para os carvões de Babaçu e Casca de Coco a 40 °C apresenta um  $\Delta G^\circ$  negativo, característica de processo espontâneo, mostrando que a temperatura favorece o processo de adsorção (WAN e ZHU, 2006) mostrando a viabilidade do processo à medida que a temperatura aumenta (BACCAR *et al.*, 2010). No caso do carvão de osso nota-se o contrário, ou seja, com o aumento da temperatura observou-se um aumento da energia livre de Gibbs.

Nota-se que para todos os carvões o aumento da temperatura tende a aumentar a quantidade adsorvida no equilíbrio, característica de um processo endotérmico, comprovado com os valores de  $\Delta H^\circ$ , processos endotérmicos têm como justificativa a

formação do complexo ativado adsorvente/adsorvato (HAMEED et al.,2007), além disso também é considerado um processo favorável em todas as temperaturas, como no caso do estudo de Cardoso *et al.* (2011) cuja remoção em análise em três temperaturas, constatando-se que com o aumento da temperatura quantidade adsorvida de corante remazol preto-B aumentava com o aumento da temperatura, além dos valores de  $\Delta S^\circ$  elevados, confirmando ser processos endotérmicos (HILL ,1977). Mahmoodi *et al.* (2011), em um estudo de remoção de corante Ácido Preto-26 utilizando carvão de pinha, observou que o processo é endotérmico, como no estudo em questão.

O valor positivo de  $\Delta S^\circ$  sugere um aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução, originada de algumas mudanças estruturais em ambos, adsorvente e adsorvato, sugerindo afinidade dos adsorventes com os corantes, tanto que os carvões que apresentaram o maior valor de  $\Delta S^\circ$  (Babaçu e Osso), foram os que adsorveram uma maior quantidade de corante (HILL, 1977).

# CAPÍTULO V

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigada a remoção do corante Reativo Azul BF-5G, em carvão ativado de Babaçu, Casca de Coco, Dendê e Osso em sistema de batelada. Foram analisados os efeitos da temperatura e da adição de Cloreto de Sódio na solução de corante no processo de adsorção. Também foram realizadas as caracterizações dos adsorventes e adsorvatos, ajustes de modelos cinéticos e de isothermas, além da determinação das propriedades termodinâmicas do processo de adsorção.

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho chega-se às seguintes conclusões:

- a. nas caracterizações dos carvões pelo método de adsorção e dessorção de  $N_2$ , observou-se que os carvões de Babaçu, Casca de Coco e Dendê apresentam características com predominância de microporos, com presença de mesoporos, já o carvão de osso apresenta característica de materiais mesoporosos;
- b. por meio da espectroscopia no infravermelho pode-se observar que os carvões de Babaçu, Casca de Coco e Dendê apresentam bandas bem semelhantes, com a presença de grupos hidroxila, aldeídos e cetona, diferente do carvão de osso, que por ser um adsorvente misto apresentam diversas bandas, atribuídos à hidroxiapatita na estrutura;
- c. Pelo Método de Boehm pode-se notar a presença de grupos ácidos e básicos nos carvões, sendo o de Casca de Coco o carvão com maior basicidade, confirmado

- pela análise do ponto de carga zero enquanto os demais apresentaram pequenas diferenças entre os grupos ácidos e básicos muito semelhantes, assim como os valores obtidos do ponto de carga zero para estes carvões;
- d. no estudo da cinética de adsorção verificou-se que aproximadamente em 18 horas o sistema encontrava-se em equilíbrio para todos os carvões. Utilizou-se então três modelos para descrever a cinética de remoção dos corantes, o modelo de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula. Porém o melhor ajuste foi o modelo de pseudo segunda ordem, para todos os carvões trabalhado, indicando assim um processo controlado por quimissorção, que envolvem forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato;
  - e. as isotermas de adsorção se ajustaram melhor aos modelos de Sips e Freundlich caracterizando sistema heterogêneo com interações fracas entre as moléculas, observou-se também, que em todos os casos o valor de  $n$  era menor que zero, indicando processo quimissorção. A quantidade máxima adsorvida dentre todos os carvões foi de 142,26 mg/g para o carvão de osso à 40 °C, ao observar tal resultado observa-se que a maior quantidade de adsorção ocorreu para o carvão de osso, devido as suas características físico-químicas;
  - f. pela adição de Cloreto de Sódio na solução foi possível verificar que na presença desta há um aumento na quantidade adsorvida, de 142,2mg/g para 262,4 mg/g isso ocorre devido à neutralização das cargas negativas da solução de corante aniônico, permitindo com que os ânions do corantese aproximem mais intensamente do adsorvente, esse tipo de estudo é muito importante pois há a presença de sal no tingimento de artigos têxteis utilizando o corante reativo BF-5G;
  - g. os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  foram avaliados e mostraram que o processo é endotérmico, comprovados pelos valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ . Pelos valores de  $\Delta G^\circ$  observou-se que o processo é espontâneo, mostrando que a temperatura favorece o processo de adsorção como mostrado nas isotermas;
  - h. os carvões apresentam eficiência na remoção do corante Azul Reativo BF-5G , com elevado potencial para sua aplicação no tratamento de efluentes de indústrias têxteis que utilizem esse tipo de corante.

Assim, a partir dos resultados obtidos no presente trabalho e suas respectivas conclusões são propostas algumas sugestões para dar continuidade a este estudo. Neste sentido, sugere-se:

- 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, bem como a influência do sal em outras temperaturas;
- utilizar outros adsorventes, especialmente, provenientes de rejeitos industriais;
- avaliar a regeneração do adsorvente empregando soluções eluentes para viabilizar o uso do cavão em ciclos de adsorção/dessorção.

## CAPÍTULO VI

### REFERÊNCIAS

- ABRAHÃO, A. J.; SILVA, G. A.; “*Influência de alguns contaminantes na toxicidade aguda de efluentes da indústria têxtil*”. Revista Química Têxtil ,V.67, p. 8-34, 2002.
- AHMAD, A.A.; HAMEED, B.H.; AZIZ, N., “*Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling*”. Journal of Hazardous Materials, V.141, p. 70-76, 2007.
- AHMAD, M. A.; RAHMAN, N. K. “*Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon*”. Chemical Engineering Journal, v. 170, n. 1, p. 154-161, 2011.
- AKSU,Z.; ISOGLU, I.A., “*Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution*”, J. Hazard. Mater, V.137, p. 418–430, 2006.
- AL-DEGS,Y.; KHRAISHEH ,M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N.; WALKER, G.M., “*Competitive adsorption of reactive dyes from solution: equilibrium isotherm*

*studies in single and multi solute systems*”, Chem. Eng. J. V.128 , p. 163–167, 2007.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH ,M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N.; WALKER, G.M., “*Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon*”.Dyes and Pigments, V. 77, p. 16-23, 2008.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M. N.; “*Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent*”, Water Research, V. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

ALFOMAJA, A.E.; “*Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: effect of fibre dose*”, Biochem. Eng. J. V.40, p. 8–18, 2008.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H.; “*Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat*”, Environ. Pollut. V.56, p.39-49,1989.

ALMEIDA, E.;ASSALIN, M.;ROSA, M.;DURÁN, N.; “*Tratamento de efluentes por processos oxidativos na presença de ozônio*”; Química Nova. 2004.

AL-QODAH, Z.; “*Adsorption of dyes using shale oil ash*” Pergamon V.34 ,No. 17. pp. 4295-4303, 2000.

ALTINIS, I.K.; GUR ,A.; SEKI, Y.; “*A natural sorbent, Luffa cylindrica for the removal of a model basic dye*”; Journal of Hazardous Materials V.179, p. 658–664, 2010.

APPEL, C.; MA, L. Q.; RHUE, R. D.; KENNELLEY, E. “*Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility*”. Geoderma, V. 113, n. 1/2, p. 77-93, 2003.

ARAFAT A.H.; FRANZ M.; PINTO ,N.G.; “*Effect of Salt on the Mechanism of Adsorption of Aromatics on Activated Carbon*”; Langmuir, V.15, p.5997-6003, 1999.

- ARAÚJO, M.; CASTRO, M.; “*Manual de Engenharia Têxtil*”; Fundação Calouste Gulbenkian, V. 2, 1984.
- AYDIN H.; BAYSAL G.; “*Adsorption of acid dyes in aqueous solutions by shells of bittim*”. *Desalination*, V.196, p. 248-259, 2006.
- BACCAR, R.; BLÁNQUEZB, P.; BOUZIDA, J.; FEKIC ,M.; SARRÀ, M. “*Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes*”. *Chemical Engineering Journal*, v. 165, n. 2, p. 457-464, 2010.
- BAUP, S.; JAFFRE, C.; WOLBERT, D.;, “*Adsorption of Pesticides onto Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch 144 Experiments*”, *Adsorption*, V.6, p. 219-228. 2000
- BOEHM, H.P.; “*Surface oxides on carbon and their analyses: a critical assessment*”, *Carbon*, V.40, p. 145-149, 2002.
- BRÁS, R.; DIAS, J.; REGO, G.; et al., “*Degradação de azo corantes por processo biológicos*”. *Revista Química Têxtil*, V.68, p. 5-10, 2002.
- BRENNAN, J. K.; BANDOSZ, T. J.; THOMSON, K. T.; GUBBINS, K. E.; “*Water in porous carbon – Review. Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*”, v. 187 – 188, p. 539-568, 2001.
- BRUNAUER, S.; et al. “*On a theory of the Van der Waals adsorption of gases*”. *J. Am. Chem. Soc.*, V.62, p. 1723-1732, 1940.
- BRUM, R. F; MARINUCHI, R.; GOMES, J. M.; OSTROSKI, I. C.; ARROYO, P. A.; TAVARES, C. R. G. T.; BARROS, M.A.S.D. “*Equilibrium Studies of Mn ( II ), Pb ( II ) and Cr ( III ) in Bone Char*”. *Chemical Engineering Transactions*, v. 21, p. 721-726, 2010.

- BULUT, Y.; AYDIN, H.; “*A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells*”, *Desalination*, V.194, p. 259–267, 2006.
- CHEN, J. P.; WU, S.; “*Acid/Base treated activated carbons: characterization of functional groups and metal adsorptive properties*”. *Langmuir*, V.20, p. 2233-2242, 2004.
- CHEUNG, C. W.; PORTER, J. F.; MACKAY, G. “*Removal of Cu ( II ) and Zn ( II ) Ions by Sorption onto Bone Char Using Batch Agitation*”. *Langmuir*, v. 18, p. 650-656, 2002.
- CHOY, K. K. H. e MCKAY, “*Gordon. Sorption of cadmium , copper , and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model*”. *Chemosphere*, v. 60, p. 1141-1150, 2005.
- CIENTFUEGOS, F. “*Fundamentos da espectrometria de infravermelho*”. *Química e derivados*, V.413, p. 40-50, 2003.
- CIOLA, R.; “*Fundamentos da catálise*”. Ed. Moderna, 1981.
- COATES, E. “*Aggregation of dyes in aqueous solutions*”. *J. Soc. Dyers and Colourists*, p. 355-367, 1969.
- CRINI, G.; BADOT, P.M. “*Application of chitosan , a natural aminopolysaccharide for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies : A review of recent literature*”. *Progress in polymer science*, v. 33, p. 399-447, 2008.
- DAKIKY, M.; NEMCOVA, I. “*Aggregation of o,o'-dihydroxyazo dyes-I. Concentration, temperature, and solvent effect*”. *Dyes and Pigments*, v. 40, p. 141-150. 1999.

- DENIZ, F.; KARAMAN, S., “*Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves*”. *Chemical Engineering Journal* ,V.170, p. 67–74, 2011.
- EL ASHTOUKHY, E.S.Z.; “*Loofa egyptiaca as a novel adsorbent for removal of direct blue dye from aqueous solution*”. *The Journal of Environmental Management* ,V.90, p. 2755–2761, 2009.
- ELVERS, B.; HAWKINS, S.; RUSSEY, W. SCHULZ, G. “*Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*”. 5<sup>a</sup> ed. Completely Revised Edition. New York: VHC, 1993.
- EREN Z.; ACAR F. N.; “*Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies*”. *Desalination*, V.194, p.1–10, 2006.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, R.F.; “*Catálise Heterogenea*”. Fundação Calouste Gulbernkian, 1987.
- FREUNDLICH, H.M.F.; “*Zeitschrift fur Physikalische Chemie*”, 57A, p.385-470, 1906.
- GAMBA, G., ROTA, R., CARRA, S., MORBIDELLI, M., “*Adsorption Equilibria of Nonideal Multicomponent Systems at Saturation*”, *AIChE Journal*, 36, 1736, 1990.
- GARG, V.K.; AMITA, M.; KUMAR, R.; GUPTA, R.; “*Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste*”, *J. Dyes Pig.* V.63, p. 243–250, 2004.
- GILES, C. H.; MACE WAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D.; *J. Chem. Soc.*,3973, 1960.
- GONG, R.M.; DING, Y.; LI, M.; “*Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution*”. *Dyes and Pigments* V.64, p.187–192, 2005.

- GREGG, S. I. e SING, K. S. W. “*Adsorption, Surface Area And Porosity*”. Academy Press Inc., 2<sup>a</sup> ed; 1982.
- GUAN-SAJONZ, H.; GUIOCHON, G.; DAVIS, E.; GULAKOWSKI, K.; SMITH, D.W.; “*Study of the physico-chemical properties of some packing materials. III. Pore size and surface area distribution*”. J. Chromatogr. A. V.773, p.33-51, 1997.
- GUARATINI, C. C. I. e ZANONI, M. V. B. “*Corantes Têxteis*”, Química Nova, V.23, p. 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, V.29, p. 1226-1232, 2006.
- GUPTA, V.K., SUHAS, “*Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review*”, J. Environ. Manage. V.90, p. 2313–2342, 2009.
- HAMEED, B.H. *et al.* “*Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash*”. Chemical Engineering Journal, V.133, p.195-203, 2007.
- HAMEED, B.H.; MAHMOUD, D.K; AHMAD, A.L.; “*Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: coconut (Cocos nucifera) bunch waste*”, J. Hazard. Mater, V.158; p.65–72, 2008.
- HAMEED, B.H.; AHMAD, A.A.; “*Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass*”, J. Hazard. Mater. V.164, p.870–875, 2009.
- HAMEED, B.H.; EL-KHAIARY, M.I.; “*Malachite green adsorption by rattan sawdust: isotherm, kinetic and mechanism modeling*”. Journal of Hazardous Materials, V.159, p. 574–579, 2008.

- HEINEN, A. W.; PETERS, J. A; BEKKUM, H. VAN. “*Competitive adsorption of water and toluene on modified activated carbon supports*”. Applied catalysis A: General, p. 193-202, 2000.
- HILL, C. G. “*An introduction to chemical Engineering Kinetics and reactors Design*”. John Wiley e Sons, EUA, 1977.
- HO Y.S., MCKAY G., “*Pseudo-second order model for sorption processes*”, Process Biochem. V.34, p.451–465, 1999.
- HO Y.S., MCKAY G., “*Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood*”, Trans IChemE, V.76, Part B,1998.
- IP, A.W.M.; BARFORD, J.P.; MCKAY, G.; “*Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area*”. Journal of colloid and interface Science 337; pp. 32-38; 2009.
- JAIN, R., GUPTA, V.K.; SIKARWAR, S. “*Adsorption and desorption studies on hazardous dye Naphthol Yellow*”. Journaul of Hazardous Materials, V.182, p 749-756, 2010.
- JAIN, R., SHRIVASTAVA, M., “*Adsorptive studies of hazardous dye from an aqueous phase on to coconut-husk*”. Journal of Hazardous Materials, V.158, p. 549–556, 2008.
- KADIRVELU, K., PALANIVAL, M., KALPANA, R., RAJESWARI, S.; “*Activated carbon from an agricultural by-product, for the treatment of dyeing industry wastewater, J. Biores*”. Technol. V.74 , p.263–265, 2000.
- KHAN, A. R.; ATAULLAH , R.; AL-HADDAD, A.; “*Equilibrium Adsorption Studies of Some Aromatic Pollutants from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon at Different Temperatures*”. Journal of Colloid and Interface Science, V.194, p.154–165, 1997.

- KHENIFI, A.;BOUBERKA, Z.;SEKRANE, F.;KAMECHE, M.; “*Adsorption study of an industrial dye by an organic clay*”, Springer Science, 2007.
- KOPRIVANAC, N., KUSIC, H., VUJEVI, D. *et al.* “*Influence of iron on degradation of organic dyes in corona*”*Journal of Hazardous Materials*, V.117, p.113-119, 2005.
- KUNZ, A.;ZAMORA, P.; “*Novas tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis*”. *Química Nova*, 2001.
- LAGERGREN S., “*Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*”, *Handlingar* ,V.24, p. 1–39,1898.
- LAKSHMI, U.R; SRIVASTAVA, V.C; MALL, I.D.; LATAYE, D.H; “*Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for indigo carmine dye*” *Environ, Manage*, 90, p.710-720, 2009.
- LANGMUIR, I., *Jornaul of am Chemical Society*, 40, p.1361-1403, 1918.
- LEON Y ;LEON, C. A.; SOLAR, J. M.; CALEMMA, V.; RADOVIC, L. R.; “*Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon*”, *Carbon*, v. 30, p.797-811, 1992.
- MACEDO, J.D.S.; COSTA, N.B.J.; ALMEIDA, L.E.; VIEIRA, E.F.D.S.; CESTARI A.R.; GIMENEZ, I.D.F.; CARREÑO,N.L.V; BARRETO L.S.; “*Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust*”, *J. Colloid Interface Sci.*, V.298, p. 515–522, 2006.
- MAHMOODI N, M.; HAYATI, B.;ARAMI, M.; LAN, C.; “*Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*”. *Desalination*,V.268, p.117–125, 2012.

- MCCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. Unit “*Operations of Chemical Enginnering*”. McGraw Hill International Ed., 6th ed., 2001
- MCCASH, E. “*Surface Chemistry*”. Oxford University Press, 2001.
- McKAY, G.; “*Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions with Activated Carbon I: Equilibrium and Batch Contact-Time Studies*”. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, V. 32, p. 759-772, 1982.
- MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F., “*Characterization of Copper Adsorption on Oxidized Activated Carbon*” Journal of Brazilian Chemical Society, v. 17, p. 1133, 2006.
- MORENO-CASTILLA, C.; FERRO-GARCIA, M. A.; JOLY, J. P.; BAUSTISTA-TOLEDO, I.; CARRASCO-MARIN, F.; RIVERA-UTRILLA, J., “*Activated carbon surface modifications by nitric-acid, hydrogen-peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments*”, Langmuir, v. 11(11), p. 4386-4392, 1995.
- MORENO-PIRAJÁNA, J.C.; GIRALDO, L. “*Activated carbon obtained by pyrolysis of potato peel for the removal of heavy metal copper (II) from aqueous solutions*”. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, V.90, p.42–47, 2011.
- MOUSSAVI, G.; KHOSRAVI, R.; “*The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste*”. Chemical Engineering Research and Design, V.89, p. 2182–2189, 2011.
- NANDI, B.K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M.K.; “*Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies*”, Appl. Clay Sci. V.42, p.583–590, 2009.
- NEWCOMBE, G.; DONATI, C.; DRIKAS, M.; HAYES, R.; “*Adsorption onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic interactions*”. Water Supply; 14:129e44;1996.

- NCIBI, M.C.; ALTENOR, S.;SEFFEN, M.;BROUER, F.;GASPARD, S.; “*Modelling single compound adsorption onto porous and non-porous sorbents using a deformed Weibull exponential isotherm*” Chemical Engineering Journal, V.145 ,p.196–202, 2008.
- ÖNAL,Y.; “*Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot*”, J. Hazard. Mater, V.137, p.1719–1728, 2006.
- ÓRFÃO, J.J.M.;et al. “*Adsorption of reactive dye on chemically modified activated carbons-Influence of pH*”.Journal of Colloid and Interface Science V.296, p.480-489, 2006.
- ORLANDO, U.S.; OKUDA, T.; NISHIJIMA, W.; “*Chemical properties of anion exchangers prepared from waste natural materials*”.Reactive and Functional Polymers, V.55, p.311–318, 2003.
- OSMA, J.F.; SARAVIA, V.; TOCA-HERRERA, J.L.; COUTO, S.R.; “*Sunflower seed shells: a novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions*”, J. Hazard. Mater., V.147, p.900–905, 2007.
- OZTURK, N.; KAVAK, D.; “*Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies*”. Journal of Hazardous Materials, V. 127, p. 81-88, 2005.
- PAVAN, F. A.; LIMA, E. C.; DIAS, S.L.P.; MAZZOCATO, A. C. “*Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste*”. Journal of hazardous materials, v. 150, p. 703-712, 2008.
- PURI, B. R.; “*Chemistry and Physics of Carbon*”, In: Walker Jr PL, New York: Marcel Dekker, 1988.

- QADEER, R.; “*Adsorption behavior of ruthenium ions on activated charcoal from nitric acid medium*”. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, V.293, p. 217-223, 2007.
- RAJI, C.; ANIRUDHAN, T.S.; “*Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics*”. *Pergamon*, V. 32, p. 3772–3780, 1998.
- REDLICH, O.; PETERSON, D.L.; “*A useful adsorption isotherm*”, *J. Phys. Chem.*, V. 63, p.1024–1026, 1959.
- REGALBUTO, J. R. e ROBLES, J. “*The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*”. *University of Illinois; Chicago*, 2004.
- ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P.; “*Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw*”. *Water Research*, V.36, p. 2824–2830, 2002.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. e MOLINA-SABIO M. “*Textural and chemical characterization of microporous carbons*”. *Advances in Colloid and Interface Science*, V.77, p. 271-294, 1998.
- ROMANIELO, L.L., “*Modelagem Matemática e Termodinâmica da adsorção de Gases Multicomponente*”, *Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas-SP*, 1999.
- ROZZI, A.; MALPEI, F.; BONOMO, L.; *et al.* “*Textile wastewater reuse in northern Italy*”. *Water Science Technology*, V.39, p. 121-128, 1999.
- RUTHVEN, D. M.; “*Principles of Adsorption and Adsorption Processes*”. *New York: John Wiley & Sons*, 1984.
- SALEM, V. *Tingimento Têxtil: fibras, conceitos e tecnologias*. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.

- SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. “*Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review*”. *Desalination*, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011.
- SATTERFIELD, Charles N. “*Heterogeneous Catalysis in Practice*”. United States of America: McGraw - Hill Book Company, 1980.
- SCHIMMEL, D. “*Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial*”. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo - Paraná, 2008.
- SENTHILKUMAAR, S.; KALAAMANI, P.; SUBBURAAM, C.V.; “*Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree*”, *J. Hazard. Mater.*V.136, p. 800–808, 2006.
- SENTURK, H.B.; OZDES, D.; DURAN, C.; “*Biosorption of Rhodamine 6G from aqueous solutions onto almond shell (Prunus dulcis) as a low cost biosorbent*”.*Desalination*, V.252, p. 81–87, 2010.
- SHARMA, P.;KAUR, H.;SHARMA, M.;SAHORE,V.; “*A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste*”. 2011
- SIPS, R., “*Combined form of Langmuir and Freundlich equations*”, *Journal of Chem Phys* ,V.16, p.490-495,1948.
- SONAWANE, G.H.; SHRIVASTAVA, V.S.; “*Kinetics of decolourization of malachite green from aqueous medium by maize cob (Zea maize): an agricultural solid waste*”, *Desalination* ,V.247 ,p.430–441, 2009.
- SRIVASTAVA, V.C.; MALL I.D; MISHRA I.M.; “*Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA)*”, *Chem. Eng. J.*,V.132, p. 267–278, 2007.

- SUN, J.; SUN, S.; WANG, G.; QIAO, L.; “*Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solutions by Fenton oxidation process*”. *Dyes and Pigments*, V.74, p. 647–652, 2007.
- SUWANAYUEN, S., DANNER, R.P., “*A Gas Adsorption Isotherm Equation Based on Vacancy Solution Theory*” *AIChE, Journal*, 26, p.68-76, 1980.
- 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*, V.127, p. 111-119, 2007.
- TEXPAL “*Ficha de informação de segurança de produtos químicos-FISPQ*” Revisão A. 2005.
- THANGAMANI, K.S.; SATHISHKUMAR, M.; SAMEENA, Y.; VENNILAMANI, N.; KADIRVELU, K.; TURGAYA, O.; ERSOZA, G.; ATALAYA, S.; FORSSB, J.;WELANDERB, U.;“*The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation*”. *Separation and Purification Technology*, V.79, p. 26–33, 2011.
- TÓTH J., “*State equations of the solid gas interface layer*”, *Acta Chem. Acad.Hung.* V.69,p.311–317, 1971.
- TREYBAL, R. E. “*Mass-Transfer Operation*”. New York, McGraw-Hill, 1980.
- VANDEVIVERE, P.;BIANCHI ,R.;VERSTRAETE, W.; “*Review: treatment and reuse of waste- water from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies*”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*,V.302; p.72:289,1998.
- VARGAS, A.M.M.;CAZETTA, A.L.; KUNITA, H.M.; SILVA, T.L.; ALMEIDA, V.C.; “*Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models*”,*Chemical Engineering Journal* ,V.168 ,p.722–730, 2011.

- VIJAYARAGHAVAN, K.; PADMESH, T.V.N.; PALANIVELU, K.; VELAN, M.;  
“*Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: application of two-parameter and three parameter isotherm models*”, J. Hazard. Mater. V.133, p. 304– 308,2006.
- VIEIRA, A.P.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S.; CHAVES, J.A.P.; DE MELO, J.C.P.; DA SILVA FILHO, E.C.; AIROLDI, C.; “*Kinetics and thermodynamics of textile dye sorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp*”. Journal of Hazardous Materials, V.166, p.1272–1278, 2009.
- 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, V.235, p. 153, 2004.
- 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, v. 83. p. 201-206. 2001.
- WANG S.; ZHU Z.H. “*Effect of acidic treatment of active carbons on dye adsorption*”. Dyes and Pigments,p.1-9, 2006.
- WEBER, W.J. e SMITH, J.M.,“*Simulation and Design Models for Adsorption Processes*”, Environ Sci Technol, V. 21, n.11, p. 1040-1050, 1987.

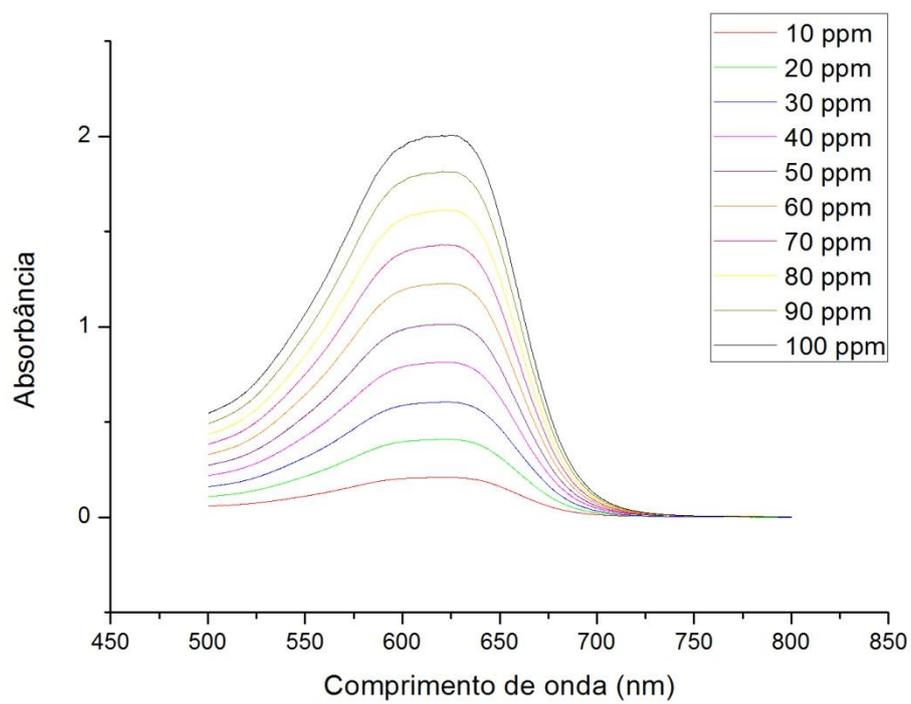
## APÊNDICE A

### AVALIAÇÃO DA AGREGAÇÃO DO CORANTE

O corante Azul Reativo BF-5G não apresentou variações significativas no ponto de absorção máxima de luz para soluções com concentrações diferentes. Para soluções com baixas concentrações (10 mg/L), o pico de leitura ocorreu em 623 nm, enquanto que, para altas concentrações (100 mg/L), o ponto de maior absorção da luz foi de 620 nm. Desta forma, acredita-se que o efeito de agregação não ocorra entre as moléculas deste corante. Na tabela A.1 e figura A.1. são apresentados os resultados obtidos.

**Tabela A. 1-** Efeito da concentração na absorbância

<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Comprimento de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>
10	623
20	623
30	623
40	622
50	623
60	622
70	621
80	620
90	620
100	620



**Figura A. 1** - Efeito da concentração na absorbância