

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

**ESTUDO DA DESSORÇÃO SELETIVA DO CORANTE  
REATIVO EM CARVÃO ATIVADO**

**DAYANE SAMARA DE CARVALHO**

**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

**ESTUDO DA DESSORÇÃO SELETIVA DO CORANTE  
REATIVO EM CARVÃO ATIVADO**

Dayane Samara de Carvalho

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

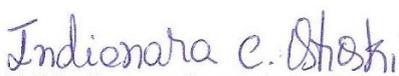
Março de 2013

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 Dayane Samara de Carvalho perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 08 de março de 2013.

COMISSÃO JULGADORA

  
Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo  
Orientador Presidente

  
Profª Drª Indianara Conceição Ostroski  
Membro

  
Profª Drª Maria Angélica Simões Dornellas de Barros  
Membro

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

C331e	<p>Carvalho, Dayane Samara de Estudo da dessorção seletiva do corante reativo em carvão ativado / Dayane Samara de Carvalho. -- Maringá, 2013. 101 f. : il. color., figs., tabs.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.</p> <p>1. Dessorção - Corante reativo. 2. Carvão ativado. I. Arroyo, Pedro Augusto, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.</p> <p>CDD 21.ed. 660.284235 ECSL-00687</p>
-------	---

*À minha família, meu porto seguro,  
meus exemplos de vida, meu maior orgulho.  
Pai, mãe e Dani amo vocês!*

## AGRADECIMENTOS

*Primeiramente a Deus pelo dom da vida, proteção, força, saúde e todas as bênçãos em minha vida.*

*Ao meu pai Geraldo, minha mãe Zilda e minha irmã Daniele pelo amor incondicional, apoio, carinho, confiança, por sempre me mostrarem que seria possível alcançar meus objetivos e pela compreensão nos momentos de ausência.*

*Ao Professor Pedro Augusto Arroyo pela oportunidade, orientação, dedicação, confiança e amizade demonstrado durante todo este período, essencial para a realização deste trabalho.*

*Aos meus familiares que estiveram sempre torcendo por mim.*

*Às amigas que estiveram sempre ao meu lado, pela amizade sincera, apoio, companheirismo, alegrias e por dividir os momentos difíceis.*

*Aos amigos do Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) e do Laboratório de Catálise Heterogênea (LCHBio) pela amizade, companhia, ajuda e auxílio nesta pesquisa.*

*À Jozi pelo auxílio, sugestões, opiniões e análise de adsorção e dessorção de nitrogênio.*

*Ao Arthur pelo auxílio na interpretação dos dados de adsorção e dessorção de nitrogênio.*

*Aos alunos de iniciação científica Natalia e Tiago pela amizade e por colaborarem significativamente no desenvolvimento da parte experimental.*

*Ao departamento de Engenharia Química da UEM que me ofereceu toda a estrutura necessária para a realização deste trabalho.*

*Aos funcionários do DEQ pelos diversos auxílios e informações, em especial ao Lauro, Luiza e Fernando.*

*À professora Carmen Guedes/LAFLURPE-UEL pela realização de análises nos adsorventes utilizados.*

*À Texpal Indústria Química S/A pela doação do corante Azul Reativo BF - 5G.*

*À Boncechar Carvão do Brasil LTDA, Carbonmar Comércio e Serviço do Carvão Ativado LTDA, Indústrias Químicas Carbomafra LTDA e à Tobasa Bioindustrial de Babaçu S.A. pela doação dos carvões ativados utilizados nos experimentos.*

*À Capes pelo suporte financeiro.*

*“Nas grandes batalhas da vida,  
o primeiro passo para a vitória é o desejo de vencer.”  
(Mahatma Gandhi)*

## **ESTUDO DA DESSORÇÃO SELETIVA DO CORANTE REATIVO EM CARVÃO ATIVADO**

Autora: Dayane Samara de Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo (DEQ/UEM)

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46, Sala 09; CEP 87020-900 – Maringá-PR-Brasil, defendida em 8 de março de 2013.

### **RESUMO**

As indústrias têxteis consomem uma elevada quantidade de água o que gera um elevado volume de efluente. Uma das principais características desses efluentes é a cor intensa, devido a uma significativa porcentagem de corante não fixado ao tecido durante o processo. Assim, é imprescindível a remoção da cor deste efluente e uma das técnicas que tem se destacado, devido a sua eficiência e versatilidade, é a adsorção desses corantes em carvão ativado. Entretanto, para que o processo se torne economicamente viável, é necessário que este adsorvente possa ser regenerado após estar saturado, para ser reutilizado no processo. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de dessorção de corante do carvão ativado e analisar o comportamento do mesmo em ciclos de adsorção/dessorção em batelada. O estudo foi iniciado com a caracterização de quatro carvões ativados, quais seja: babaçu, casca de coco, dendê e osso. As caracterizações realizadas foram ponto de carga zero, adsorção/dessorção de  $N_2$ , FTIR e método de Boehm. A capacidade de adsorção desses carvões foi avaliada, sendo que o carvão ativado de osso foi o que apresentou a maior capacidade de remoção de aproximadamente 113 mg/g. Assim, este carvão foi utilizado nos estudos de dessorção. Estudos cinéticos e de equilíbrio foram realizados para a adsorção do corante em carvão ativado de osso a fim de identificar o possível mecanismo de adsorção, o qual pode influenciar na capacidade de dessorção do corante do carvão ativado. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem e o modelo de Langmuir foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais, indicando que a difusão das moléculas do corante através da camada limite é a etapa limitante e que a adsorção por ocorrer por quimissorção, que pode dificultar a dessorção. Desta forma, a fim de verificar a capacidade de dessorção do corante, os parâmetros avaliados na dessorção do corante

foram o tempo de contato, pH da água e concentração inicial dos regenerantes, sendo os produtos utilizados para realizar a dessorção a água, NaOH, álcool metílico, álcool etílico e álcool isopropílico. O pH inicial da água mostrou ter pouca influência na capacidade de dessorção do corante, sendo que a maior capacidade de dessorção foi de 2,09 mg/g em pH = 12. Ensaio com solução de NaOH mostraram que quanto menor a concentração maior a capacidade de dessorção, sendo que em 0,01 mol/L de NaOH a quantidade dessorvida foi de 3,86 mg/g. Os solventes orgânicos apresentaram eficiência de dessorção melhorada quando diluídos em água. Deste modo, as melhores capacidades de dessorção foram obtidas com álcool isopropílico 50% (v/v), álcool etílico 50% (v/v) e álcool metílico 80% (v/v), com 21,76, 20,41 e 15,56 mg/g, respectivamente. Estudo cinético para a dessorção do corante com o álcool isopropílico e o álcool etílico foram realizados, sendo que o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem, que apresentou o valor da constante de velocidade maior que o da etapa de adsorção, devido a dessorção ser mais rápida. Experimentos para obtenção das isotermas de dessorção foram realizados nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C. As isotermas de dessorção e de adsorção do carvão de osso foram classificadas de acordo com Giles *et al.* (1958) para demonstrar o surgimento de uma histerese, devido às diferentes classificações das isotermas, sendo que este fato está associado à irreversibilidade do processo. Estudo termodinâmico também foi realizado, mostrando que, com o aumento da dessorção, há um aumento de  $\Delta H^{\circ}$  e  $\Delta S^{\circ}$ , indicando que, devido ao aumento quantidade dessorvida, há um aumento de energia e desordem no sistema. Contudo, com o aumento da temperatura, houve uma diminuição de  $\Delta G^{\circ}$ , sugerindo que com o aumento da temperatura há uma maior viabilidade do processo. Por fim, os ciclos de adsorção e dessorção em batelada mostraram que o corante pode se ligar ao adsorvente tanto por interações fortes quanto por interações fracas, na qual a quantidade fortemente adsorvida não é capaz de ser dessorvida enquanto que o corante que interagiu ao adsorvente por interações fracas foi capaz de ser dessorvido. Contudo, a maior porcentagem de dessorção obtida foi de 28% e 30% para o álcool etílico e o álcool isopropílico, respectivamente, na temperatura de 40 °C e, em consequência do fato de que praticamente toda quantidade adsorvida a partir do segundo ciclo poder ser dessorvida, é possível reutilizar o carvão ativado no processo.

## **STUDY OF SELECTIVE DESORPTION OF REACTIVE DYE FROM ACTIVATED CARBON**

Author: Dayane Samara de Carvalho

Supervisor: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo (DEQ/UEM)

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, E-46-09; ZIP 87020-900 – Maringá-PR-Brazil, presented in March, 8<sup>th</sup> 2013.

### **ABSTRACT**

The textile industries consuming a large quantity of water which generates a high volume of effluent. One of the main characteristics of the intense color of effluent is due to a significant percentage of non-fixed dye to the fabric during the process. Thus, it is essential to remove this color of effluent and one of the techniques that have received special attention due to its efficiency and versatility, is the adsorption on activated carbon. However, so that the process becomes economically viable, it is necessary that the adsorbent can be regenerated after becoming saturated, to be reused in the process. Within this context, the aim of this study was to evaluate the ability of dye desorption of activated carbon and analyze the behavior of the cycles of adsorption / desorption in batch. The study started with the characterization of four activated carbons, which is: babassu, coconut, palm and bone char. The characterizations were carried out point of zero charge, adsorption/desorption of N<sub>2</sub>, FTIR and method Boehm. The adsorption capacity of these activated carbons was evaluated, and the bone char was the one with the most capacity of approximately 113 mg/g. Thus, this coal was used in the studies desorption. Kinetic and equilibrium studies were performed for the adsorption of the dye on bone char to identify the possible mechanism of adsorption, which may influence the ability of the dye desorption of the activated carbon. The pseudo-first order and Langmuir model were the best fit to experimental data, indicating that diffusion of dye molecules through the boundary layer is the rate limiting step for adsorption and chemisorption occur, which can hinder desorption. Thus, to verify the ability of the dye desorption, the parameters evaluated in the desorption of the dye were contact time, pH of the water and initial concentration of regenerants, and products used

to perform the desorption water, NaOH, alcohol methyl, ethyl alcohol and isopropyl alcohol. The initial pH of the water was found to have little influence on the ability of desorption of the dye, and the higher desorption capacity was 2.09 mg/g at pH 12. Tests with NaOH showed that the smaller the concentration the greater the ability desorption, and in 0.01 mol/L NaOH desorbed amount was 3.86 mg/g. The organic solvents showed improved desorption efficiency when diluted with water. Thus, the optimum desorption capacities were obtained with 50% (v / v) isopropyl alcohol, 50% (v / v) ethyl alcohol and 80% (v / v) alcohol methyl, with 21.76, 20.41 and 15.56 mg/g, respectively. Kinetic study for desorption of the dye with isopropyl alcohol and ethyl alcohol were performed, and the model that best fit was the pseudo-second order, which presented the value of the rate constant larger than the adsorption step, due desorption is faster. Experiments to obtain the desorption isotherms were performed at temperatures of 20, 30 and 40 °C. The desorption isotherms and adsorption of bone char were classified according to Giles *et al.* (1958) to demonstrate the appearance of a hysteresis due to different classifications of isotherms, and this fact is associated with the irreversibility of the process. Thermodynamic study was also performed, showing that with increasing desorption, there is an increased  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$ , indicating that, due to the increased amount desorbed, there is an increased energy and disorder in the system. However, with increasing temperature, a reduction of  $\Delta G^\circ$ , suggesting that with the increase in temperature there is a greater viability of the process. Finally, the adsorption and desorption cycles in batch showed that the dye can bind to the adsorbent by strong interactions and by weak interaction, wherein the strongly adsorbed amount cannot be desorbed while the dye interacted with the adsorbent by weak interactions was able to be desorbed. However, the most desorption percentage obtained was 28% and 30% ethyl alcohol and isopropyl alcohol, respectively, at the temperature of 40 °C and in consequence of the fact that almost all adsorbed amount from the second cycle be desorbed it's can reuse the charcoal in the process.

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO II – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
<b>II.1. A indústria têxtil</b> .....	4
<b>II.1.1. A tecnologia do tingimento e os corantes têxteis</b> .....	6
<b>II.1.1.1. Agregação de corantes</b> .....	10
<b>II.2. Métodos de tratamento do efluente têxtil para remoção de cor</b> .....	10
<b>II.3. Adsorção</b> .....	12
<b>II.3.1. Carvão ativado</b> .....	14
<b>II.3.2. Caracterização do carvão ativado</b> .....	16
<b>II.3.2.1. Caracterização física</b> .....	16
<b>II.3.2.2. Caracterização Química</b> .....	18
<b>II.3.3. Cinética de Adsorção</b> .....	20
<b>II.3.3.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem</b> .....	21
<b>II.3.3.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem</b> .....	22
<b>II.3.3.3. Modelo cinético de difusão intrapartícula</b> .....	22
<b>II.3.4. Isotermas de adsorção</b> .....	23
<b>II.3.4.1. Isoterma de Langmuir</b> .....	25
<b>II.3.4.2. Isoterma de Freundlich</b> .....	26
<b>II.3.4.3. Isoterma de Tóth</b> .....	26
<b>II.4. Remoção de corantes utilizando adsorventes alternativos</b> .....	27
<b>II.5. Dessorção</b> .....	28
<b>II.5.1. Cinética de dessorção</b> .....	33
<b>II.5.1.1. Modelo cinético de dessorção de pseudo-primeira ordem</b> .....	33
<b>II.5.1.2. Modelo cinético de dessorção de pseudo-segunda ordem</b> .....	34
<b>II.5.2. Estudo termodinâmico da dessorção</b> .....	35
<b>II.6. Conclusões da revisão bibliográfica</b> .....	35
<b>CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	37
<b>III.1. Materiais</b> .....	37
<b>III.1.1. Adsorventes</b> .....	37
<b>III.1.2. Adsorvato</b> .....	37
<b>III.1.3. Agentes regenerantes</b> .....	38
<b>III.2. Métodos</b> .....	39
<b>III.2.1. Caracterização dos adsorventes</b> .....	39
<b>III.2.1.1. Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub></b> .....	39

III.2.1.2. Ponto de carga zero .....	39
III.2.1.3. Método de Boehm.....	40
III.2.1.4. Espectroscopia no infravermelho .....	43
III.2.1.5. Peneiramento .....	43
III.2.2. Caracterização do adsorvato.....	43
III.2.3. Metodologia analítica para os corantes.....	44
III.2.4. Avaliação da agregação do corante .....	44
III.2.5. Adsorção .....	45
III.2.5.1. Cinética de adsorção .....	45
III.2.5.2. Estudo do Equilíbrio .....	45
III.2.6. Dessorção .....	46
III.2.6.1. Preparação do carvão ativado saturado .....	46
III.2.6.2. Cinética de dessorção.....	47
III.2.6.3. Efeito do pH inicial da água .....	48
III.2.6.4. Efeito da concentração inicial de agente regenerante.....	48
III.2.6.5. Estudo de equilíbrio de dessorção .....	48
III.2.6.6. Ciclos de adsorção/dessorção em batelada .....	49
<b>CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>51</b>
<b>IV.1. Caracterizações dos adsorventes.....</b>	<b>51</b>
IV.1.1. Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> .....	51
IV.1.2. Ponto de carga zero .....	55
IV.1.3. Método de Boehm.....	56
IV.1.4. Espectroscopia no infravermelho .....	57
<b>IV.2. Adsorção.....</b>	<b>59</b>
IV.2.1. Tempo de equilíbrio .....	59
IV.2.2. Isotermas de adsorção.....	61
IV.2.3. Estudo cinético e de equilíbrio .....	62
IV.2.3.1. Cinética de Adsorção para o carvão ativado de osso.....	63
IV.2.3.2. Estudo do equilíbrio para o carvão ativado de osso.....	65
<b>IV.3. Dessorção.....</b>	<b>67</b>
IV.3.1. Tempo de equilíbrio de dessorção.....	68
IV.3.2. Efeito do pH inicial da água .....	69
IV.3.3. Efeito da concentração inicial do regenerante.....	70
IV.3.4. Estudo cinético de dessorção .....	73
IV.3.5. Isotermas de dessorção .....	75
IV.3.6. Estudo da termodinâmica de dessorção .....	76
IV.3.7. Ciclos de adsorção e dessorção em batelada .....	78

<b>CAPÍTULO V – CONCLUSÕES .....</b>	<b>82</b>
<b>CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS .....</b>	<b>84</b>
<b>APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVATO .....</b>	<b>97</b>
<b>APÊNDICE B – CURVAS ANALÍTICAS DAS SOLUÇÕES DE CORANTE.....</b>	<b>98</b>
<b>APÊNDICE C – AVALIAÇÃO DA AGREGAÇÃO DO CORANTE.....</b>	<b>101</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura II.1</b> – Fluxograma básico da indústria têxtil .....	5
<b>Figura II.2</b> – Mercado mundial de corantes para fibras celulósicas .....	10
<b>Figura II.3</b> – Classificação das isotermas de adsorção física .....	17
<b>Figura II. 4</b> – Esquemática dos quatro passos da adsorção: (1) transporte no seio da solução; (2) transporte por difusão através da camada limite; (3) transporte pelos poros; e (4) adsorção.....	20
<b>Figura II.5</b> – Tipos de isotermas em fase líquida .....	23
<b>Figura II.6</b> – Classificação das isotermas de adsorção em fase líquida .....	24
<b>Figura III.1</b> – Estrutura química do corante Azul Reativo BF-5G .....	38
<b>Figura IV.1</b> – Isotermas de (■) adsorção e (□) dessorção de N <sub>2</sub> dos carvões ativados de (a) babaçu; (b) casca de coco; (c) dendê; e (d) osso .....	52
<b>Figura IV.2</b> – Distribuição de poros dos carvões ativados.....	53
<b>Figura IV.3</b> – Ponto de carga zero dos carvões ativados de (a) babaçu; (b) casca de coco; (c) dendê; e (d) osso. ....	55
<b>Figura IV.4</b> – Espectroscopia no infravermelho dos carvões ativados .....	58
<b>Figura IV.5</b> – Curvas cinéticas para adsorção do corante Azul Reativo BF-5G em carvões ativados de (▲) babaçu; (◆) casca de coco; (■) dendê; e (●) osso, na temperatura de 30 °C.....	60
<b>Figura IV.6</b> – Isotermas de adsorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvões ativados de (▲) babaçu; (◆) casca de coco; (■) dendê; e (●) osso, na temperatura de 30 °C. ....	61
<b>Figura IV.7</b> – Ajustes dos modelos cinéticos para a adsorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de osso, para a temperatura de 30 °C.....	63
<b>Figura IV.8</b> – Ajuste de modelos de isoterma à adsorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de osso .....	65
<b>Figura IV.9</b> – Espectroscopia no infravermelho do carvão ativado (a) virgem e (b) saturado com corante .....	67
<b>Figura IV.10</b> – Cinética de dessorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de osso, na temperatura de 30°C, sendo: (■) água deionizada; (●) NaOH (0,1 mol/L); (Δ) álcool metílico 50 % (v/v); (○) álcool etílico 50 % (v/v); e (□) álcool isopropílico 50 % (v/v) .....	68

<b>Figura IV.11</b> – Efeito do pH inicial da água na quantidade dessorvida de corante em carvão ativado de osso, na temperatura de 30 °C. ....	70
<b>Figura IV.12</b> – Capacidade de dessorção do corante Azul Reativo BF-5G em função da concentração inicial da solução de NaOH.....	71
<b>Figura IV.13</b> – Efeito da concentração inicial dos solventes orgânicos na capacidade de dessorção de corante: (■) álcool metílico; (●) álcool etílico; (▲) álcool isopropílico. .	72
<b>Figura IV.14</b> – Ajuste de modelos cinéticos para a dessorção de corante para o agente regenerante (a) álcool etílico e (b) álcool isopropílico. ....	74
<b>Figura IV.15</b> – Isoterma de dessorção para (a) álcool etílico e (b) álcool isopropílico, sendo: (□) 20 °C; (●) 30 °C; e (■) 40 °C. ....	75
<b>Figura IV.16</b> – Ciclos de (▨) adsorção e (□) dessorção do corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de osso para o (a) álcool etílico e (b) álcool isopropílico.....	78
<b>Figura IV.17</b> – Espectroscopia no infravermelho do carvão ativado de osso .....	80
<b>Figura A.1</b> – Estrutura tridimensional da molécula do corante Azul Reativo BF-5G...	97
<b>Figura B.1</b> – Curvas padrão do corante dissolvido em: (a) água; (b) NaOH; (c) álcool metílico; (d) álcool etílico; e (e) álcool isopropílico. ....	99

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela II.1</b> – Principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação à fibra têxtil .....	7
<b>Tabela II.2</b> – Comparação entre adsorção física e química.....	14
<b>Tabela II.3</b> – Faixa de absorção das ligações no infravermelho .....	18
<b>Tabela II.4</b> – Estudos de dessorção de corantes de carvão ativado .....	31
<b>Tabela III.1</b> – Características do corante Azul Reativo BF-5G .....	38
<b>Tabela IV.1</b> – Caracterização textural dos adsorventes.....	53
<b>Tabela IV.2</b> – Ponto de carga zero .....	56
<b>Tabela IV.3</b> – Grupos básicos, carboxílicos, lactônicos e fenólicos dos adsorventes ...	57
<b>Tabela IV.4</b> – Parâmetros da cinética de adsorção do corante em carvão ativado de osso, na temperatura de 30 °C .....	64
<b>Tabela IV.5</b> – Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção para o carvão ativado de osso, na temperatura de 30 °C .....	66
<b>Tabela IV.6</b> – Parâmetros dos ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de dessorção .....	74
<b>Tabela IV.7</b> – Propriedades termodinâmicas do processo de dessorção .....	77
<b>Tabela B.1</b> – Comprimento de onda das soluções de corante .....	98
<b>Tabela B.2</b> – Valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste linear das curvas analíticas experimentais.....	100
<b>Tabela C.1</b> – Efeito da concentração na absorbância .....	101

## NOMENCLATURA

<i>Abs</i>	Absorbância
<i>C</i>	Constante do modelo de difusão intrapartícula
<i>C<sub>ea</sub></i>	Concentração de corante na fase líquida no equilíbrio de adsorção (mg/L)
<i>C<sub>ed</sub></i>	Concentração de corante desorvido na solução de regenerante (mg/L)
<i>C<sub>id</sub></i>	Concentração de corante desorvido na solução de regenerante em qualquer instante <i>t</i> (mg/L)
<i>C<sub>0</sub></i>	Concentração de corante na fase líquida inicial (mg/L)
<i>C<sub>1a</sub></i>	Concentração de corante na fase líquida em qualquer instante <i>t</i> (mg/L)
<i>D</i>	Diâmetro de poros (Å)
<i>K<sub>d</sub></i>	Constante de equilíbrio
<i>k<sub>F</sub></i>	Constante da isoterma de Freundlich (L/g)
<i>k<sub>ia</sub></i>	Constante de velocidade do modelo de difusão intrapartícula (mg/g.h <sup>1/2</sup> )
<i>k<sub>L</sub></i>	Constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir (L/mg)
<i>k<sub>t</sub></i>	Constante de equilíbrio da isoterma de Tóth (L/mg)
<i>k<sub>1a</sub></i>	Constante de velocidade do modelo cinético pseudo-primeira-ordem para adsorção (h <sup>-1</sup> )
<i>k<sub>1d</sub></i>	Constante de velocidade do modelo cinético pseudo-primeira-ordem para desorção (h <sup>-1</sup> )
<i>k<sub>2a</sub></i>	Constante de velocidade do modelo cinético pseudo-segunda-ordem para adsorção (g/mg.h)
<i>k<sub>2d</sub></i>	Constante de velocidade do modelo cinético pseudo-segunda-ordem para desorção (g/mg.h)
<i>M</i>	Massa de adsorvente (g)
<i>meq<sub>gb</sub></i>	Quantidade de grupos básicos calculado pelo método de Boehm (meq/g)
<i>meq<sub>gbi</sub></i>	Quantidade de grupos obtidos pelo experimento com bicarbonato no método de Boehm (meq)
<i>meq<sub>gc</sub></i>	Quantidade de grupos carboxílicos calculado pelo método de Boehm (meq)
<i>meq<sub>gca</sub></i>	Quantidade de grupos obtidos pelo experimento com carbonato no método de Boehm (meq)
<i>meq<sub>gf</sub></i>	Quantidade de grupos fenólicos calculado pelo método de Boehm (meq)
<i>meq<sub>gl</sub></i>	Quantidade de grupos lactônicos calculado pelo método de Boehm (meq)

$meq_{gn}$	Quantidade de grupos obtidos pelo experimento com NaOH no método de Boehm (meq)
$M_s$	Massa de adsorvente saturado (g)
$N_b$	Concentração da solução usada na titulação do método de Boehm (eq/L)
$n_F$	Constante da isoterma de Freundlich
$n_t$	Constante da isoterma de Freundlich
$P_d$	Porcentagem de dessorção (%)
$pH_{PCZ}$	Ponto de carga zero
$q_{ad}$	Quantidade adsorvida de corante após etapa de dessorção (mg/g)
$q_{ea}$	Quantidade adsorvida de corante no equilíbrio (mg/g)
$q_{ed}$	Quantidade dessorvida de corante no equilíbrio (mg/g)
$q_{max}$	Constante que representa a quantidade máxima de adsorção obtida pela isoterma de Langmuir e Tóth (mg/g)
$q_{ta}$	Quantidade adsorvida de corante em qualquer instante $t$ (mg/g)
$q_{td}$	Quantidade dessorvida de corante em qualquer instante $t$ (mg/g)
$q_{tds}$	Quantidade de corante que permaneceu adsorvida após a dessorção em qualquer instante $t$ (mg/g)
$q_{0d}$	Quantidade dessorvida de corante em $t = 0$ (mg/g)
$R$	Constante dos gases (kJ/mol.K)
$R^2$	Coefficiente de correlação
$t$	Tempo
$T$	Temperatura (K)
$V$	Volume de solução (L)
$V_{al}$	Volume da alíquota do filtrado utilizado no método de Boehm (mL)
$V_{am}$	Volume da solução padrão gasto nas titulações da amostra (mL)
$V_b$	Volume da solução padrão gasto nas titulações do branco (mL)
$V_t$	Volume de solução usada no experimento do método de Boehm (mL)
$V_r$	Volume de regenerante (L)
$\Delta G^o$	Varição da energia livre de Gibbs (kJ/mol.K)
$\Delta H^o$	Varição da entalpia (kJ/mol.K)
$\Delta S^o$	Varição de entropia (J/mol.K)

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial está diretamente relacionado com a poluição, em que muitas indústrias, tais como as de tintas, têxtil, papel e plástico usam corantes para tingir seus produtos e, também, consomem um volume substancial de água. Como resultado, é gerada uma quantidade considerável de água residual colorida, sendo que esta cor é o primeiro contaminante a ser identificado na água e mesmo a presença de pequenas quantidades de corante é altamente visível e indesejável (CRINI, 2006). Dentre essas indústrias, a têxtil merece atenção redobrada devido à elevada quantidade de água utilizada nos processos e, conseqüentemente, geração de grandes volumes de efluentes líquidos. Os efluentes provenientes das indústrias têxteis apresentam composição extremamente heterogênea e uma grande quantidade de material tóxico e recalcitrante, o que torna seu tratamento mais difícil. Além disso, esses efluentes apresentam forte coloração, grande quantidade de sólidos suspensos, temperatura elevada, alta DQO (Demanda Química de Oxigênio), considerável quantidade de metais pesados (ex. Cr, Ni ou Cu), compostos orgânicos clorados e surfactantes (CISNEROS *et al.*, 2002).

Dentro dessa heterogeneidade de compostos vale ressaltar os corantes, que são estáveis sob os efeitos ambientais, como pH, luz e ataque microbiano. Por isso, o uso extensivo de corantes não só causa um grave problema de saúde pública, mas também sérios problemas ambientais, por causa de sua persistência na natureza e característica não biodegradável (LI *et al.*, 2011). Contudo, dentre os corantes utilizados destacam-se os reativos, assim chamados devido à sua capacidade de formar ligações covalentes com a fibra durante o processo de tingimento, apresentando boas características de fixação na fibra e estabilidade química (KUNZ *et al.*, 2002).

Com isso vem aumentando a preocupação com o meio ambiente, sendo incentivada a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias cada vez mais eficientes e de baixo custo, no que se refere ao controle e prevenção da poluição ambiental.

Os métodos utilizados para remoção de corante de efluentes têxteis englobam três categorias: métodos químicos, físicos e biológicos. Dentre estes, a adsorção tem se mostrado um método eficiente e de baixo custo. Os processos de adsorção são normalmente desenvolvidos em sistemas em batelada ou contínuos, em leito fixo, devido à facilidade de implantação e controle. Estes sistemas podem ser utilizados como tratamento terciário, no polimento do efluente, apenas para a retirada de coloração final (SCHIMMEL, 2008).

Atualmente, o carvão ativado é o adsorvente mais usado para o tratamento de águas residuais contendo corante. No entanto, carvões ativados disponíveis comercialmente ainda são materiais caros para muitos países, devido ao uso de matérias-primas relativamente caras na sua obtenção. Tal fato leva a um crescente interesse na pesquisa sobre a produção de carvões ativados a partir de precursores alternativos e baratos. Nos últimos anos, vários estudos têm mostrado que alguns subprodutos agrícolas tem potencial para serem usados como precursores na preparação de carvões ativados para a remoção de corantes, a partir de águas residuais, os quais incluem resíduos de azeitona, papel, pneus, casca de arroz, sabugo de milho, casca de coco etc (LI *et al.*, 2011).

As partículas de adsorvente têm uma capacidade finita para adsorver as moléculas e, portanto, o contato prolongado com uma matéria-prima acabará por levar à criação de um equilíbrio termodinâmico entre as fases sólida e fluida. Nesta condição de equilíbrio as taxas de adsorção e dessorção são iguais e a carga líquida sobre o sólido não pode aumentar ainda mais. Torna-se necessário, então, regenerar o adsorvente ou eliminá-lo. Para aquelas aplicações em que é economicamente favorável regenerar o adsorvente, é necessário conceber processos em que o método de regeneração possa ser incorporado (THOMAS e CRITTENDEN 1998).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de dessorção de corante do carvão ativado e analisar o comportamento do mesmo em ciclos de adsorção/dessorção em batelada. Assim, foi escolhido o corante Azul Reativo BF-5G e quatro diferentes carvões ativados, sendo que o adsorvente com melhor capacidade de adsorção foi escolhido para realizar os testes de dessorção.

Para atingir objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- a) caracterização dos adsorventes com intuito de determinar as principais características dos adsorventes.
- b) determinação do tempo de equilíbrio de adsorção e construção das isotermas de adsorção, a fim de avaliar a capacidade de adsorção dos diferentes carvões.
- c) determinação do tempo de equilíbrio, obtenção das isotermas e avaliação das propriedades termodinâmicas do processo de dessorção seletiva do corante com a finalidade de estimar a capacidade de dessorção e os parâmetros termodinâmicos.
- d) avaliação do efeito pH da água e da concentração inicial do agente regenerante com o intuito de avaliar o comportamento da dessorção do corante em diferentes condições.
- e) realização de ciclos de adsorção/dessorção em batelada, a fim de avaliar o potencial de reutilização do adsorvente.

# CAPÍTULO II

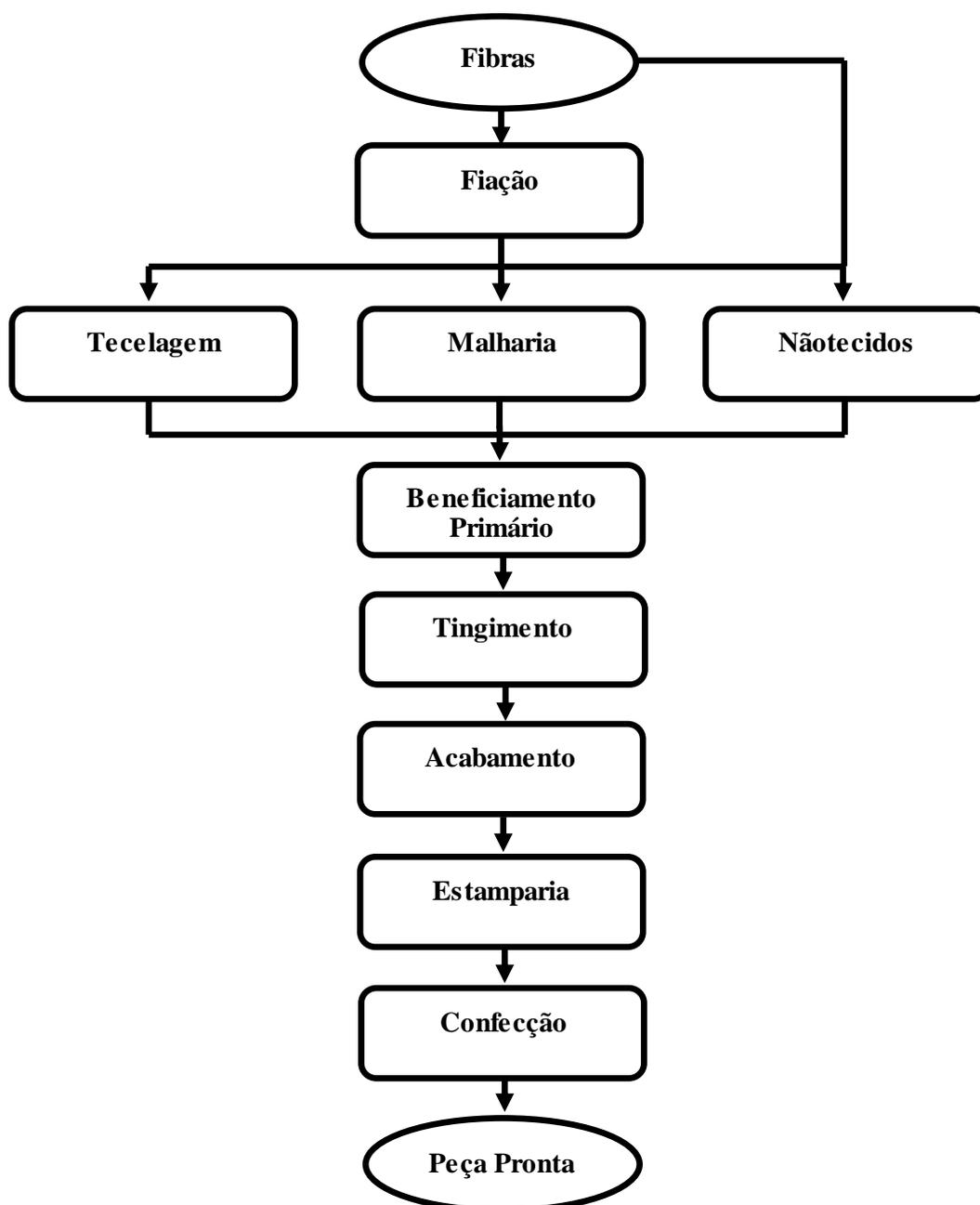
## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1. A indústria têxtil

A indústria têxtil é uma das indústrias mais complicadas, pois é um setor fragmentado e heterogêneo dominada por pequenas e médias empresas, sendo difícil caracterizá-la devido à grande variedade de substratos, processos, máquinas utilizadas e etapas finais realizadas. Os diferentes tipos de fibras ou fios, métodos de produção de tecidos e processos de beneficiamento (preparação, tingimento, acabamento químico/mecânico), se inter-relacionam a produção para produzir um tecido acabado (HASANBEIGI e PRICE, 2012).

Dentro do processo produtivo têxtil é possível utilizar diferentes tipos de fibras, as quais podem ser de origem natural (algodão, lã, seda, linho etc.), artificial (viscose, acetato etc.) ou sintética (poliéster, poliamida etc.). Esta variedade aliada aos diferentes processos produtivos da indústria têxtil tem como consequência a geração de uma vasta gama de produtos finais. Na Figura II.1 é apresentado um fluxograma básico da indústria têxtil, mostrando os diferentes tipos de fluxos que podem ocorrer na mesma.

Dentre as operações que podem ser realizadas, as etapas de beneficiamento primário, tingimento e acabamento são aquelas que se destacam no que se refere à quantidade de água utilizada, sendo estas as maiores responsáveis pela grande quantidade de efluente líquido gerado pela indústria têxtil.



**Figura II.1** - Fluxograma básico da indústria têxtil

**Fonte:** Adaptado pelo autor

Para exemplificar a grande quantidade de água que pode ser utilizada, na produção de tecido de algodão, o consumo de água pode variar de 100 a 300 L/kg de tecido. Este fato, associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes etc.), faz com que a indústria têxtil seja uma das

maiores geradoras de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração. Devido a isto o setor têxtil é responsável por 15% do consumo industrial de água no Brasil (CRESPI, 1994; KUNZ *et al.*, 2002). Contudo, estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes. Isto é alarmante, se considerarmos que este fato representa um lançamento de cerca de 1,20 tonelada por dia desta classe de compostos para o meio ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes (10-20%), durante a etapa de tingimento (GUARATINI e ZANONI, 2000).

### II.1.1. A tecnologia do tingimento e os corantes têxteis

A tecnologia do tingimento é responsável por proporcionar cor aos substratos, ou seja, é uma modificação físico-química do tecido de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor (SALEM, 2010). Esta tecnologia consiste em dezenas de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, as características estruturais, a classificação e disponibilidade do corante para aplicação, as propriedades de fixação, as considerações econômicas, dentre outras (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Os produtos responsáveis por conferir cor ao substrato são os corantes, os quais possuem em suas moléculas dois componentes principais: os cromóforos, responsáveis pela produção da cor, e os auxocromos, que pode não só completar o cromóforo, mas também tornar a molécula solúvel em água e dar maior afinidade para as fibras (GUPTA e SUHAS, 2009).

Todavia, corantes são espécies químicas complexas e frequentemente não é possível associá-los a uma fórmula química, pois alguns são, de fato, misturas de vários compostos e outros não apresentam estrutura química definida. Por esta razão a nomenclatura química usual é raramente utilizada para os corantes, que são identificados pelos nomes comerciais. Para identificar os corantes comercializados com diferentes nomes é utilizado o Colour Index (CI), uma publicação da *American Association of Textile Chemists and Colorists*, e da *British Society of Dyers and Colorists*, contendo uma relação de nomes e números que designam os diferentes corantes. Atualmente estão registrados mais de oito mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil (OLIVEIRA, 2007).

No entanto, os corantes podem ser classificados pela sua aplicação a determinado tipo de fibra ou com base em sua solubilidade: corantes solúveis, que incluem os corantes ácidos, diretos, básicos e reativos; e corantes insolúveis, incluindo azóicos, sulfurosos, à tina e dispersos (GUPTA e SUHAS, 2009). Outra forma de classificar os corantes é: corantes aniônicos (corantes ácidos, diretos e reativos); catiônicos (corantes básicos); e não iônicos (corantes dispersos). Em geral, cada tipo de fibra exige o uso de um determinado tipo de corante, desta forma, os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação à fibra têxtil são mostrados na Tabela II.1.

**Tabela II.1** - Principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação à fibra têxtil

Corantes	Celulose	Lã	Seda	Acetato de Celulose	Triacetato de Celulose	Poliamida	Poliéster	Acrílica
Direto	X	(X)	X	...	...	(X)	...	...
Reativo	X	(X)	X	...	...	(X)	...	...
Sulfuroso	X	...	...	...	...	...	...	...
Azóico	X	...	...	...	...	...	...	...
À tina	X	...	...	...	...	...	...	...
Catiônicos	...	...	...	...	...	...	...	X
Ácidos	...	X	X	...	...	X	...	...
Complexos Metálicos	...	X	X	...	...	X	...	...
Dispersos	...	...	...	X	X	(X)	X	...

X – Aplicado

(X) – Aplicado com Restrições, quanto à solidez ou afinidade

**Fonte:** SALEM (2010)

As principais características desses corantes são apresentadas a seguir:

- **corantes ácidos:** o nome desses corantes é devido à presença de um ou mais grupos ácidos sulfônicos ou outros grupos ácidos em suas moléculas. No processo de tingimento, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato etc.) se liga à fibra por meio de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos

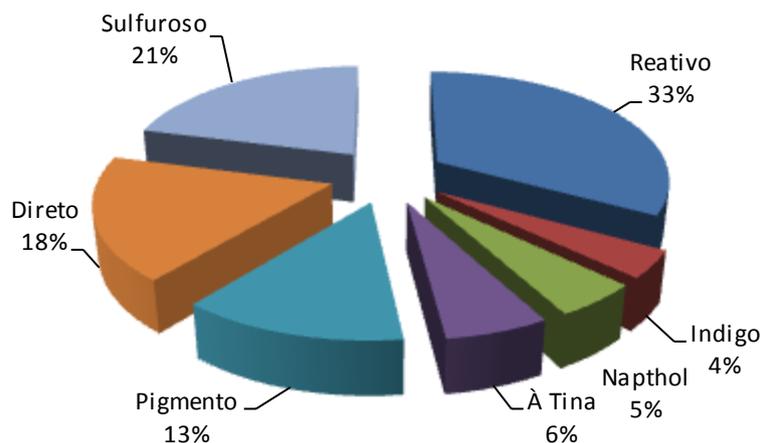
amino e carboxilato das fibras proteicas, na forma não protonada (GUARATINI e ZANONI, 2000; SCHIMMEL, 2008);

- **corantes catiônicos:** esses corantes, solúveis em água, rendem cátions coloridos em solução e é por isso que são chamados como corantes catiônicos. Ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos na fibra, sendo assim fortemente ligados e não migram facilmente (GUARATINI e ZANONI, 2000; GUPTA e SUHAS, 2009; SCHIMMEL, 2008);
- **corantes dispersos:** estes são corantes não iônicos, insolúveis em água, aplicados em fibras hidrofóbicas sob dispersão aquosa. Geralmente, o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante, facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica (GUARATINI e ZANONI, 2000; GUPTA e SUHAS, 2009);
- **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. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e consequente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito (GUARATINI e ZANONI, 2000);
- **corantes azóicos:** são compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água (GUARATINI e ZANONI, 2000);
- **corantes sulfurosos:** são, originariamente, insolúveis em água. Assim, mediante redutores (sulfeto de sódio e, atualmente, redutores ecológicos a base de dextrose), os corantes são solubilizados (forma leuco derivado). A seguir, com o corante já no interior da fibra, o corante é oxidado e volta a sua estrutura inicial, insolúvel em água. Estes compostos têm sido

utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores preta, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos (GUARATINI e ZANONI, 2000; SALEM, 2010);

- **corantes à tina:** são insolúveis em água, porém, por redução em meio alcalino, convertem-se nos chamados leucoderivados, que são hidrossolúveis e têm substantividade às fibras celulósicas. Após o tingimento, é feita uma oxidação, quando o corante volta à sua fórmula original e insolubiliza-se no interior da fibra (SALEM, 2010);
- **corantes complexos metálicos:** contêm metais, em geral cromo, o que provoca melhores índices de solidez. Esses corantes são classificados em corantes complexos metálicos 1:1, que contém um átomo de cromo para uma molécula de corante, e corantes complexos metálicos 1:2, que contêm um de cromo para duas de corante (SALEM, 2010);
- **corantes reativos:** contêm um grupo eletrofilico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e, também, com grupos amino das poliamidas. São os mais populares corantes na manufatura têxtil, devido principalmente às suas características favoráveis à rapidez da reação de tingimento e facilidade de operação. O maior problema com relação a esses corantes está na competição entre a reação de tingimento com o substrato têxtil e a reação do corante com a água (GUARATINI e ZANONI, 2000; SCHIMMEL, 2008).

Porém, atualmente, o algodão é a fibra mais comercializada no mundo e, com isto, a classe dos corantes reativos vem se destacando dentre os corantes de maior utilização, como pode ser observado na Figura II.2.



**Figura II.2** - Mercado mundial de corantes para fibras celulósicas.

Fonte: TWARDOKUS (2004)

#### II.1.1.1. Agregação de corantes

As moléculas de corante têm uma tendência a se autoassociar (agregar) em soluções aquosas (COATES, 1969). Os corantes iniciam a formação de dímeros em concentrações muito baixas. A aglomeração só se completa depois de outras agregações, quando não existe mais possibilidade de ligações entre as moléculas (WALKER e WEATHERLEY, 2001). A 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.2. Métodos de tratamento do efluente têxtil para remoção de cor

Como comentado anteriormente, os efluentes industriais têxteis contêm inúmeras substâncias contaminantes, devido à intensa utilização de produtos químicos, que podem causar danos ao meio ambiente se não forem adequadamente removidas ou tratadas.

Desta maneira, esses efluentes industriais devem ser apropriadamente tratados antes do descarte, pois os poluentes não apenas conferem cor ao efluente, mas afetam

significativamente a atividade de fotossíntese, ou seja, as águas que servem de habitat para os peixes e para o resto da vida aquática, necessária para conservação da vida animal, devem se ajustar a certos padrões relativos à cor. Isto ocorre porque 10% da luz que se choca com a superfície de uma corrente de água deve chegar ao fundo de qualquer zona fotossintética, na qual devem-se manter concentrações adequadas de oxigênio em dissolução (LUND, 1974).

Além deste fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azocorantes, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos, causando severos danos para seres humanos, como disfunção dos rins, sistema reprodutivo, fígado, cérebro e sistema nervoso central. Dessa forma, o não tratamento do efluente antes do descarte pode vir a causar um grande desequilíbrio ambiental (BROWN e DEVITO, 1993; SALLEH *et al.*, 2011).

Diante do aumento da contaminação dos recursos hídricos, os países elaboraram legislações que impõe valores máximos para uma série de parâmetros como biológicos, físicos e químicos e, os efluentes, para que sejam lançados nos corpos d'água devem obedecer esses valores. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução n. 357, de 17 de março de 2005, estabelece os padrões de qualidade de corpos aquáticos, bem como de lançamentos de efluentes. Esta resolução não fixa valores máximos para o parâmetro de cor, entretanto, estabelece que o lançamento não poderá modificar a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não poderá haver alteração.

Os tipos de tratamentos que podem ser utilizados para a remoção de cor do efluente têxtil podem ser classificados em biológicos, químicos e físicos (ROBINSON *et al.*, 2001). No presente momento não há nenhum processo singular capaz de realizar um tratamento adequado, principalmente devido à natureza complexa dos efluentes. Na prática, uma combinação de diferentes métodos é geralmente utilizada para alcançar a qualidade desejada da água de uma maneira mais econômica (CRINI, 2006).

Dentre as alternativas de processos biológicos, o sistema aeróbico de lodos ativados tem um lugar de destaque no tratamento do efluente têxtil. Entretanto, suas aplicações são geralmente restritas. O tratamento biológico requer uma grande extensão de área e é limitado pela sensibilidade das variações diurnas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos e, também, é menos flexível em projetos e operações. Uma vantagem do tratamento biológico, sobre certos métodos de tratamentos físicos e químicos, é que mais de 70% do material orgânico presente, que é medido por testes de

DQO (Demanda Química de Oxigênio), pode ser convertido em biossólido (CRINI, 2006).

No caso dos métodos químicos para a remoção de cor, o processo oxidativo é um dos mais comumente usados para descoloração. O principal agente oxidante é o peróxido de hidrogênio, que precisa ser ativado por algum meio, por exemplo, luz ultravioleta. Há outros métodos oxidativos que utilizam reagente de Fenton ( $H_2O_2$ -Fe (II)), hipoclorito de sódio, ozonização, fotoquímico ou destruição eletroquímica (IMMICH, 2006; SAUER, 2002).

Já os principais tratamentos físicos estão representados por filtração por membrana (nanofiltração, osmose reversa), troca iônica e adsorção. Dentre esses processos, a adsorção tem provado ser uma excelente forma de tratamento para remoção de cor de efluente têxteis, oferecendo significativas vantagens como o baixo custo, disponibilidade, rentabilidade, facilidade de operação e eficiência, em comparação com métodos convencionais, especialmente a partir dos pontos de vista econômico e ambiental. Logo, a adsorção é um dos processos físicos mais efetivos para a remoção de corantes de efluentes têxteis, não ocorrendo formação de intermediários e sendo dependente apenas de fatores físico-químicos, como as propriedades físicas, no caso área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/corante, pH, temperatura e tempo de contato, dentre outros (DEMIRBAS, 2009; MCCABE *et al.*, 2001; ROBINSON *et al.*, 2001)

### II.3. Adsorção

A adsorção é um processo de separação, na qual certos componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente (MCCABE *et al.*, 2001). A operação de adsorção sólido-líquido explora a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas de soluções aquosas (TREYBAL, 1980). O material inicial a ser adsorvido é o adsorvato, e o material sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente.

Desta forma, acontece a transferência seletiva de componentes da fase fluida para a superfície do adsorvente, ocorrendo apenas um fenômeno físico de separação, resultante uma transferência de massa. Quando ocorre o contato entre as duas fases, o adsorvato desloca-se por difusão do seio da fase fluida até a interface sólido-líquido devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Após

atingir a superfície, o adsorvato difunde-se pelos dos poros do adsorvente e, finalmente, é adsorvido nos sítios ativos (McCABE *et al.*, 2001).

No entanto, dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, é possível diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981).

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). 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, podem formar-se camadas moleculares sobrepostas (multicamadas) e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 1989).

Na Tabela II.2 encontram-se esquematizadas as diferenças entre a adsorção física e a adsorção química.

Tabela II.2 – Comparação entre adsorção física e química

<b>Critério</b>	<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
<b>Adsorvente</b>	Todos os sólidos	Alguns sólidos
<b>Adsorvido</b>	Todos os vapores	Alguns gases
<b>Zona de temperatura</b>	Baixa (próximo ao ponto de ebulição)	Geralmente alta
<b>Quantidade adsorvida por unidade de massa</b>	Alta	Baixa
<b>Adsorção a baixa pressão</b>	Baixa	Alta
<b>Adsorção a alta pressão</b>	Alta ( $\rightarrow \infty$ )	Ligeiro aumento
<b>Especificidade</b>	Baixa (toda superfície disponível)	Alta (adsorção só em centros ativos)
<b>Cobertura superficial</b>	Camadas múltiplas	Monocamada
<b>Reversibilidade</b>	Reversível	Frequentemente irreversível
<b>Calor de adsorção</b>	Baixo (0,5-5 Kcal/mol)	Alto (5-100 kcal/mol)
<b>Energia de ativação</b>	Baixa (< 1 Kcal/mol)	Alta

Fonte: FIGUEIREDO E RIBEIRO (1989)

### II.3.1. Carvão ativado

Dentre os diversos adsorventes existentes, o carvão ativado é o mais comum na remoção de cor de efluente têxtil, porém, sua capacidade de remoção depende da classe de corante utilizada, da origem da matéria-prima utilizada para confeccionar o carvão e, também, do tratamento do adsorvente (LI *et al.*, 2011).

A estrutura do carvão ativado consiste em microcristalitos elementares de grafite que estão empilhados em orientação aleatória e, são os espaços entre os microcristalitos, que formam os poros. A superfície do carvão ativado é essencialmente não polar, embora uma ligeira polaridade pode resultar da oxidação da superfície do mesmo. Como resultado, esses adsorventes tendem a ser hidrofóbicos (RUTHVEN, 1984).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, 1982 os poros podem ser classificados em função do diâmetro:

- macroporos: maior que 50 nm;
- mesoporos: entre 2 e 50 nm;

- microporos: menor que e 2 nm.

O carvão ativado, geralmente, é obtido a partir de duas etapas básicas: a carbonização, pela pirólise do precursor, e a ativação propriamente dita. A ativação pode ser realizada usando um método físico ou um método químico.

A ativação física envolve carbonização de um material carbonáceo, seguida por ativação do carvão resultante, na presença de agentes de ativação, tais como o CO<sub>2</sub> e vapor de água. Na ativação química, a matéria-prima é impregnada com um reagente de ativação, tal como ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH etc; e o material impregnado é aquecido numa atmosfera inerte. A ativação química é preferível devido ao maior rendimento, à simplicidade, a uma temperatura mais baixa, a menor tempo necessário para ativar o material e a um bom desenvolvimento da estrutura porosa (AHMED e DHEDAN, 2012). O produto formado por qualquer um dos métodos normalmente tem uma estrutura muito porosa com uma grande área específica, variando de 500 a 2000 m<sup>2</sup>/g. O carvão ativado pode ser encontrado em duas formas principais: carvão ativado em pó e carvão ativado granular (GUPTA e SUHAS, 2009). Desta forma, as condições de carbonização e ativação do precursor para a obtenção do carvão ativado são responsáveis pela determinação da superfície específica e do tamanho dos poros (COONEY, 1999).

Por outro lado, os carvões ativados têm uma grande quantidade de carbono e podem apresentar heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, ligados aos átomos de carbono. Desta forma, é gerada uma grande quantidade de grupos funcionais localizados na superfície do adsorvente, tais como grupos carboxílicos (ácidos carboxílicos, lactonas e anidridos de ácido), grupos fenólicos, grupos carbonílicos, grupos pironas etc; que também são importantes para o processo de adsorção, pois podem contribuir restando o adsorvato mais fortemente por quimissorção ou, até mesmo, por troca iônica. Assim sendo, possivelmente, em um carvão podem ocorrer tanto a fisissorção quanto a quimissorção e/ou troca iônica, nos sítios formados pelos grupos funcionais (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2000).

Entretanto, os carvões ativados comerciais são muito caros e têm limitado a sua aplicação. A busca por alternativas precursoras de carvão ativado, especialmente a partir de resíduos agrícolas, é altamente incentivada. Na literatura podem ser encontrados estudos com casca de coco (TAN, AHMAD e HAMEED, 2008), bagaço de oliva (DEMIRAL *et al.*, 2011), bambu (HAMEED *et al.*, 2007), casca de romã (AMIN, 2009), casca de café (AHMAD e RAHMAN, 2011), osso (IP *et al.*, 2009), entre outros.

### II.3.2. Caracterização do carvão ativado

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 de adsorção (YOUSSEF *et al.*, 2004). Desta forma, a caracterização dos adsorventes torna-se importante, uma vez que a eficiência de adsorção do carvão ativado irá depender de suas características superficiais.

Em geral, tem-se observado que os tamanhos de poros que fornecem a maior capacidade de adsorção estão correlacionados com as dimensões das moléculas do adsorvato: a adsorção de pequenas moléculas se relaciona com o volume microporoso e a adsorção de grandes moléculas (como as moléculas de corantes) se correlacionam mais diretamente com o volume de meso e macroporos (KRUPPA e CANNON, 1996).

#### II.3.2.1. Caracterização física

Existem várias técnicas para caracterizar a estrutura porosa dos adsorventes. As mais utilizadas são a adsorção física de gases e vapores. Geralmente, utiliza-se a adsorção de N<sub>2</sub>.

A partir das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> é possível estimar a área específica do adsorvente, o volume e a distribuição de poros. As isotermas de adsorção física (Figura II.3) são classificadas em seis tipos segundo a IUPAC (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989):

As isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando  $p/p_0 \rightarrow 1$ , dependente do volume de microporos.

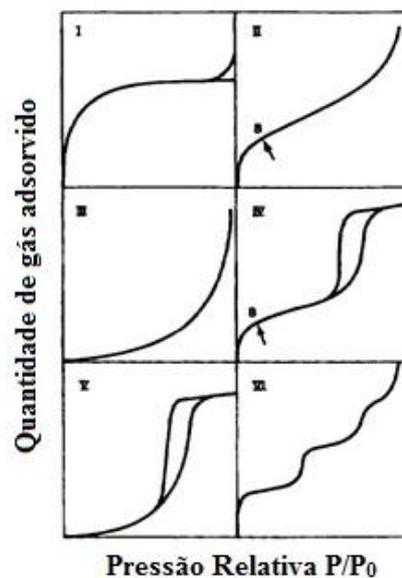
Nas isotermas de tipo II e III, a quantidade adsorvida tende para  $\infty$  quando  $p/p_0 \rightarrow 1$ , correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, e ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos.

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 preenchimento 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, nas quais 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.

Para a determinação das características texturais dos adsorventes, geralmente, as isotermas de adsorção de  $N_2$  podem ser ajustadas por diferentes modelos. Dentre os modelos, o mais utilizado é o de BET. O modelo é baseado na teoria de que cada molécula na primeira camada de adsorção é considerada como um sítio para a adsorção na segunda camada, e assim sucessivamente (RUTHVEN, 1984). No entanto, o método BET não é o mais recomendável para análise de materiais microporosos, pois a adsorção nesse tipo de material tende a proporcionar uma isoterma do tipo I, ou seja, uma isoterma de Langmuir (ROUQUEROL *et al.*, 2007).



**Figura II.3** – Classificação das isotermas de adsorção física

**Fonte:** Figueiredo e Ribeiro (1989)

Outro modelo que pode ser utilizado é o de Dubunin-Radushkevich (DR) que fornece avaliação da área superficial total para materiais microporosos. O modelo DR considera, ainda, os microporos como do tipo fenda, sendo este modelo, utilizado

usualmente para materiais relativamente duros e com alta área superficial. (GREGG e SING, 1982).

### II.3.2.2. Caracterização Química

A caracterização química da superfície dos adsorventes visa, principalmente, à determinação da quantidade de heteroátomos, seus tipos de ligações e a natureza dos grupos de superfície. O oxigênio é o heteroátomo mais comum nos poros do carvão e existe uma série de grupos funcionais superficiais com oxigênio de importância para suas propriedades de adsorção. Um método que pode ser utilizado na caracterização dos adsorventes é o de espectroscopia no infravermelho. O método se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados, nesse caso, de níveis vibracionais) (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

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 correspondente. A partir deste espectro, identificam-se os picos que representam os grupos presentes na superfície do adsorvente, já que cada composto fornece um pico em um determinado comprimento de onda (CHEN e WU, 2004). Um espectro completo, aparentemente, é complexo. Portanto, para a identificação, utilizam-se apenas os picos mais intensos (CIENFUEGOS, 2003).

A Tabela II.3 mostra alguns grupos funcionais e seus respectivos comprimentos de onda.

**Tabela II.3** – Faixa de absorção das ligações no infravermelho

Grupamento	Faixa de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
-OH	3650 - 3200
C – O	1260 - 1000
Alcano	3000 - 2840
Alceno	1667 - 1640
C = O	1870 - 1540

Fonte: SILVERSTEIN (2005)

Este método é amplamente discutido na caracterização de carvão ativado de diferentes naturezas, visto que este é um material muito estudado atualmente.

Vieira *et al.* (2009) obtiveram o espectro no infravermelho para o carvão ativado preparado a partir do mesocarpo do coco de babaçu, o qual apresentou um grande número de grupos funcionais, dentre eles: -OH no intervalo de 3400-3300  $\text{cm}^{-1}$ , -CH<sub>2</sub> e -CH<sub>3</sub> na região de 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ , água a 1640  $\text{cm}^{-1}$  e C-O-C entre 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas de 860, 769 e 710  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas a vibrações de éster e anéis aromáticos monossustituídos, devido à fração de lignina na matéria-prima.

Tan *et al.* (2008a) analisaram por espectroscopia no infravermelho o carvão ativado preparado a partir da casca do coco de dendê, o qual mostrou as seguintes bandas: 3400  $\text{cm}^{-1}$  (grupos -O-H), 1559  $\text{cm}^{-1}$  (grupos C=C em anéis aromáticos) e 1086  $\text{cm}^{-1}$  (vibrações de grupos C-OH). Foi obtido outro espectro após tratamento do adsorvente com HCl, indicando que a química da superfície do carvão ativado sofreu algumas alterações e as bandas indicadas foram: 3572  $\text{cm}^{-1}$  (grupos O-H presentes em ácido carboxílico), 2278  $\text{cm}^{-1}$  (vibrações de grupos com C≡C), 1236  $\text{cm}^{-1}$  (grupos C-O-C presentes em éter) e 664  $\text{cm}^{-1}$  (grupos C-Cl).

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 -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 NO<sub>3</sub>, 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 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e uma banda a 1038  $\text{cm}^{-1}$  atribuído à vibração molecular do grupo PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

Outra caracterização possível de ser realizada em carvões ativados é o ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>), ou seja, a determinação do pH na qual a superfície do carvão ativado apresenta neutralidade da carga. Esta caracterização é importante, pois permite avaliar como o carvão irá se comportar quando estiver em contato com soluções de diferentes valores de pH. Quando o pH da solução é menor que o pH<sub>PCZ</sub> do carvão ativado a superfície deste ficará carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução for maior que o pH<sub>PCZ</sub> do carvão ativado a superfície deste ficará carregada negativamente.

### II.3.3. Cinética de Adsorção

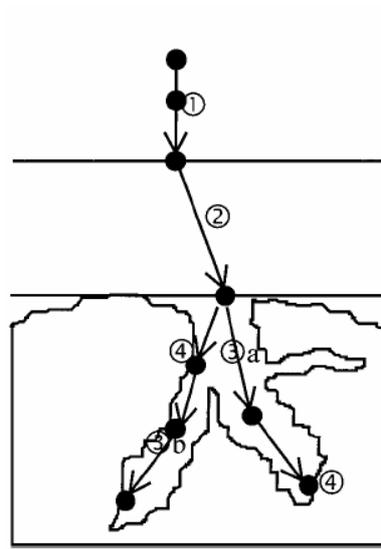
A cinética do processo de adsorção em fase líquida depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes etapas sucessivas, conforme representado na Figura II. 4 (WEBER e SMITH, 1987):

1. *transporte no seio da solução*: envolve o movimento do material a ser adsorvido (adsorvato) através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente;

2. *transporte por difusão através da camada limite*: corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a superfície externa do adsorvente (difusão externa à partícula);

3. *transporte pelos poros*: envolve o transporte do adsorvato pelos poros da partícula de adsorvente, por uma combinação de difusão molecular no líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna à partícula);

4. *adsorção*: interação do adsorvato em um sítio disponível na superfície do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como adsorção física ou adsorção química.



**Figura II. 4** – Esquemática dos quatro passos da adsorção: (1) transporte no seio da solução; (2) transporte por difusão através da camada limite; (3) transporte pelos poros; e (4) adsorção.

**Fonte:** WEBER e SMITH (1987)

Os modelos cinéticos envolvem a relação da dependência da eficiência de adsorção com o tempo. A quantidade de corante adsorvida sobre o carvão ativado aumenta com o tempo e, em algum ponto, ela atinge um valor constante, para além do qual o corante não é mais removido da solução. Neste ponto, a quantidade de corante desorvido a partir do carvão ativado está em um estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de corante a ser adsorvida sobre o mesmo. O tempo requerido para atingir este estado é chamado de tempo de equilíbrio (TAN *et al.*, 2008b).

Existem diferentes modelos que podem se ajustar aos dados do processo de adsorção, em relação ao tempo, a fim de verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo de adsorção. Dentre os modelos existentes, três modelos têm sido amplamente utilizados na literatura para os processos de adsorção: (i) modelo cinético de pseudo-primeira ordem; (ii) o modelo cinético de pseudo-segunda ordem; e (iii) modelo de difusão intrapartícula (CRINI e BADOT, 2008; HO e MCKAY, 1998; LANGERGREN, 1898; WEBER e MORRIS, 1963).

### II.3.3.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

Em 1898, LARGERGREN propôs uma equação da velocidade de adsorção, a qual descreve um modelo de primeira ordem, desenvolvida para a adsorção em sistemas líquido-sólidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido. Este modelo pode ser formulado da seguinte maneira (LANGERGREN, 1898):

$$\frac{dq_{ta}}{dt} = k_{1a}(q_{ea} - q_{ta}) \quad (1)$$

sendo que  $k_{1a}$  é a constante de velocidade e  $q_{ea}$  e  $q_{ta}$  são, respectivamente, as quantidades adsorvidas de corante no equilíbrio e em qualquer instante  $t$ .

Integrando a equação (1), com a condição inicial  $q_{ta} = 0$  em  $t = 0$ , tem-se a seguinte equação não linear:

$$q_{ta} = q_{ea}(1 - e^{-k_{1a}t}) \quad (2)$$

Neste caso,  $k_{1a}$  e  $q_{ea}$  podem ser obtidos pelo gráfico  $q_{ta}$  versus  $t$ , com ajuste não linear.

### II.3.3.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem parte do princípio de que o comportamento de adsorção é controlado por uma reação de segunda ordem, ou seja, uma reação de na qual há uma dependência da velocidade com o quadrado da concentração do reagente. Este modelo assume que a quimissorção pode ser a etapa de controle da velocidade dos processos de adsorção. A equação é expressa da seguinte forma (HO e MCKAY, 1998):

$$\frac{dq_{ta}}{dt} = k_{2a}(q_{ea} - q_{ta})^2 \quad (3)$$

sendo  $q_{ta}$ ,  $q_{ea}$  e  $t$  tem o mesmo significado que na expressão para o modelo pseudo-primeira ordem e  $k_{2a}$  é a constante de velocidade do modelo cinético de segunda ordem.

Integrando a equação (3), com a condição inicial  $q_{ta} = 0$  em  $t = 0$ , tem-se:

$$q_{ta} = \frac{q_{ea}^2 k_{2a} t}{1 + k_{2a} q_{ea} t} \quad (4)$$

Assim como para o modelo de pseudo-primeira-ordem,  $k_{2a}$  e  $q_{ea}$  podem ser obtidos pelo gráfico  $q_{ta}$  versus  $t$ , com ajuste não linear.

### II.3.3.3. Modelo cinético de difusão intrapartícula

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo. Neste caso, o processo de adsorção seria descrito por uma equação simplificada (AHMAD e RAHMAN, 2011):

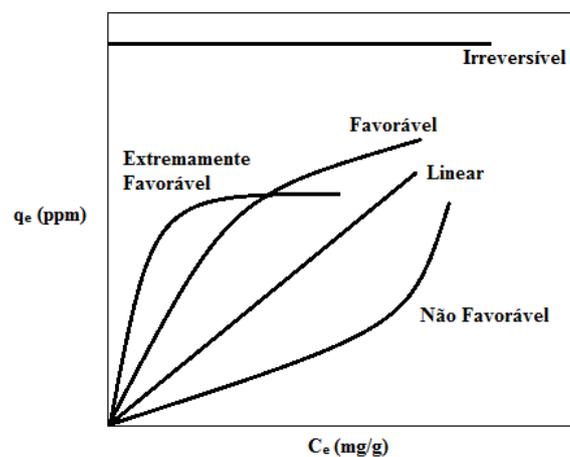
$$q_{ta} = k_{ia} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (5)$$

sendo que  $q_{ta}$  e  $t$  tem o mesmo significado que para o modelo de pseudo-primeira ordem,  $k_{ia}$  é a constante de velocidade do modelo de difusão intrapartícula e  $C$  é a constante do modelo, que representa o efeito da camada limite, assim, quanto maior o valor de  $C$  maior a contribuição da camada limite na adsorção.

### II.3.4. Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração de adsorvato na fase fluida e a concentração de adsorvato no adsorvente a uma temperatura constante. No caso dos líquidos, a concentração do adsorvato em fase líquida é geralmente expressa em unidades de massa, tais como partes por milhão e a concentração de adsorvato no adsorvente é dada pela massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente original (MCCABE *et al.*, 2001). Desta forma, as isotermas indicam a quantidade de adsorvato que o adsorvente pode acumular (GUPTA e SUHAS, 2009).

Além disso, para um bom desempenho de um sistema de adsorção para remoção de corantes é importante descrever os dados de equilíbrio por meio de um modelo matemático e avaliar os fatores que influenciam nessa adsorção. Dentre os principais fatores que influenciam o processo de adsorção pode-se destacar o pH, a temperatura e a concentração da solução, além das características físico-químicas do adsorvente e do adsorvato. Algumas formas mais comuns de isotermas em fase líquida estão apresentadas na Figura II.5.

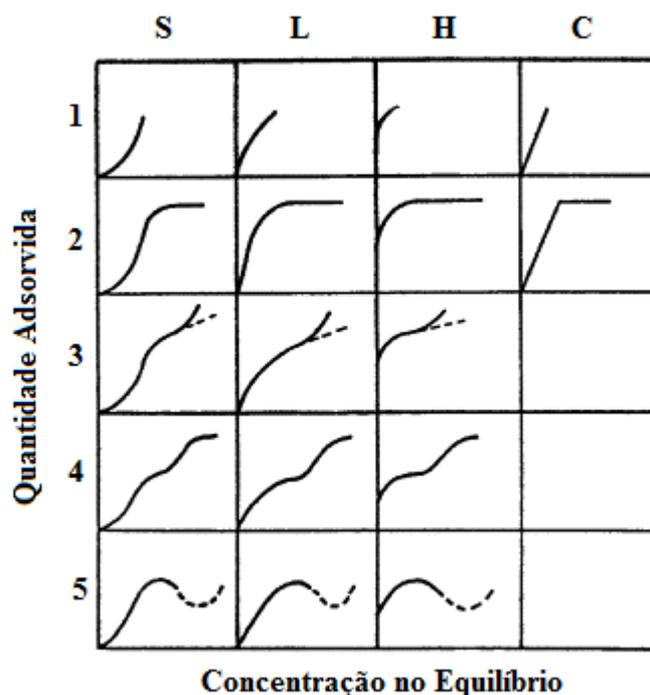


**Figura II.5** - Tipos de isotermas em fase líquida

**Fonte:** MCCABE *et al.* (2001)

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

Outra forma de classificação das isotermas de adsorção em fase líquida que vem sendo utilizada foi proposta por GILES *et al.* (1958). As isotermas de adsorção são divididas em quatro classes principais, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (*Spherical*), L (*Langmuir*), H (*High affinity*) e C (*Constant partition*) e estão apresentadas na Figura II.6.



**Figura II.6** – Classificação das isotermas de adsorção em fase líquida

**Fonte:** GILES *et al.* (1958)

A isoterma do tipo S indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre as moléculas adsorvidas, o que é chamado de adsorção cooperativa.

A isoterma do tipo L possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

A isoterma do tipo H trata-se de um caso especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo adsorvato.

A isoterma do tipo C corresponde a uma partição constante do adsorvato 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.

Muitas equações teóricas ou semi-empíricas foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas, sendo os mais utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich (AMIN, 2009; FOO e HAMEED, 2010; IP *et al.*, 2009; TAN *et al.*, 2008b).

#### II.3.4.1. Isoterma de Langmuir

Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção. Langmuir supôs, implicitamente, que: (a) as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados; (b) cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, molécula adsorvida; (c) a energia da molécula adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras moléculas adsorvidas nos sítios vizinho (CIOLA, 1981). A forma não linear pode ser expressa como:

$$q_{ea} = \frac{q_{max}C_{ea}}{1 + k_L C_{ea}} \quad (6)$$

sendo que  $q_{ea}$  é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente,  $C_{ea}$  é a concentração no fluido,  $k_L$  é a constante de equilíbrio, relacionada à energia livre de adsorção e que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato,  $q_{max}$  é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível (RUTHVEN, 1984).

Os parâmetros  $k_L$  e  $q_{max}$  são determinados a partir de dados experimentais. Quando  $q_{max}C_{ea} \gg 1$ , a isoterma é muito favorável, porém, se  $k_L C_{ea} < 1$ , esta é quase linear (CIOLA, 1981).

O modelo de Langmuir falha quando tipos diferentes de sítios ativos têm diferentes capacidades de adsorção, ou então, quando a adsorção ocorre apenas em sítios específicos. O modelo também falha quando, devido à própria estrutura cristalina do material adsorvente, a energia da superfície das faces é distinta da energia dos cantos, acarretando calores de adsorção e capacidades de adsorção diferentes (CIOLA, 1981).

#### II.3.4.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich 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:

$$q_{ea} = k_F C_{ea}^{\frac{1}{n_F}} \quad (7)$$

sendo que:  $q_{ea}$  é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente,  $C_{ea}$  a concentração no fluido,  $k_F$  e  $1/n_F$  são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (CIOLA, 1981).

Quando  $1/n_F < 1$ , 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.3.4.3. Isoterma de Tóth

A isoterma de Tóth combina as características do modelo de Langmuir e Freundlich e é um modelo útil para descrever sistemas heterogêneos de adsorção (FOO e HAMEED, 2010; KUMAR *et al.*, 2010). O modelo pode ser escrito como:

$$q_{ea} = \frac{q_{max} C_{ea}}{\left(\frac{1}{k_t} + C_{ea}^{n_t}\right)^{\frac{1}{n_t}}} \quad (8)$$

sendo que  $q_t$  é a quantidade máxima adsorvida por unidade de massa de adsorvente,  $k_t$  e  $n_t$  são constantes da isoterma de Tóth relacionada com a energia de adsorção (OZKAYA, 2006).

#### II.4. Remoção de corantes utilizando adsorventes alternativos

Na literatura são encontrados vários trabalhos que estudam a adsorção de corantes em carvões ativados. A maioria deles busca preparar novos adsorventes a partir de resíduos agrícolas a fim de verificar a possibilidade de estes precursores poderem ser utilizados na remoção de diferentes corantes.

Pavan *et al.* (2008) utilizaram as cascas do maracujá como adsorvente para remoção do corante azul de metileno. O estudo foi realizado em batelada e se chegou à faixa de pH ótimo para adsorção como sendo de 7 a 10, o tempo de contato em agitação foi de 50 horas na temperatura de 25 °C. Os autores obtiveram uma elevada porcentagem de remoção, cerca de 90%, com um razão sólido-líquido de 10 g/L.

Kumar *et al.* (2010) estudaram a remoção do corante *Congo Red* utilizando como adsorvente a casca da castanha de caju. O estudo foi realizado em batelada e maior capacidade de adsorção foi encontrada ser no pH 2 e o tempo de equilíbrio foi de 60 min. Foi encontrado uma eficiência de adsorção de aproximadamente 82%, na temperatura de 30 °C, com uma razão sólido-líquido de 20 g/L.

Tan *et al.* (2008b) avaliaram a adsorção corante azul de metileno utilizando como adsorvente o carvão ativado de casca de coco. Os resultados obtidos mostraram que este carvão é promissor para a remoção do corante em questão, sendo encontrada uma capacidade máxima de adsorção de 434,78 mg/g a 30 °C.

Amin (2009) estudou a remoção do corante *Direct Blue-106* utilizando carvão ativado preparado a partir de casca de romã e encontrou que a capacidade de adsorção é melhorada em valores de pH baixos, sendo que este resíduo mostrou ser eficaz para a preparação de carvão ativado visando à remoção deste corante.

Ip *et al.* (2009) estudaram a adsorção do corante *Reactive Black* em cinco diferentes carvões ativados, sendo eles: um comercial, um de osso, um de turfa e dois de bambu. Foi observado que os carvões ativados de bambu apresentaram capacidade de adsorção muito maior do que os demais. Enquanto 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.

Vieira *et al.* (2009) utilizaram o mesocarpo do coco de babaçu para remoção dos corantes *Blue Remazol R160*, *Rubi S2G*, *Red Remazol 5R*, *Violet Remazol 5R* e *Indanthrene Olive Green*. Foi avaliado o efeito do pH na eficiência de adsorção de cada um dos corantes. Em pH = 1 ocorreu a maior capacidade de adsorção. Este precursor mostrou ser um bom material para ser utilizado na preparação de adsorventes que visam à remoção destes corantes.

Outros trabalhos (MITTAL *et al.* (2006); MAHMOUD *et al.* (2012); GONG *et al.* (2005); GOBI *et al.* (2011); AHMAD e RAHMAN (2011) e JAIN e SHRIVASTAVA (2008)) avaliaram o efeito do pH inicial na capacidade de adsorção. Em todos foi encontrado que quando o corante é aniônico, valores de pH mais ácidos aumentam a capacidade de adsorção, enquanto que, para corantes catiônicos, valores de pH básicos aumentam a capacidade de adsorção. De acordo com Mall *et al.* (2006), mudanças no pH afetam o processo de adsorção por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente.

Diante disso, nota-se que os carvões ativados preparados a partir de resíduos indicam boas capacidades de adsorção de corantes, mostrando ser uma ótima alternativa para fabricar este tipo de adsorvente para aplicação na remoção de cor de efluentes têxteis. Esses carvões ativados podem ser utilizados como tratamento terciário, no polimento do efluente têxtil, e como a eficiência de adsorção dos corantes aniônicos é aumentada com valores de pH ácido e de corantes catiônicos com valores de pH básico, após a remoção de cor, seria necessário realizar a neutralização da água antes que a mesma fosse devolvida ao ambiente, caso o processo de adsorção fosse realizado em pH ácido ou básico, atendendo à legislação ambiental vigente.

## II.5. Dessorção

No processo de adsorção de corantes, o carvão ativado é geralmente utilizado até que seja saturado e perca sua capacidade de reter mais moléculas de corante. Uma vez que isso aconteça é necessário substituí-lo ou regenerá-lo para recuperar a capacidade de adsorção deste carvão.

Em certas aplicações, pode ser econômico descartar o adsorvente após o uso, caso em que pode ser necessário descrevê-lo como uma perda. A eliminação seria favorecida quando o adsorvente é de baixo custo e muito difícil de regenerar (talvez porque adsorvatos sejam retidos por forças químicas muito fortes) e os produtos adsorvidos não sejam de valor muito elevado. Na maioria das aplicações a processos, a eliminação do adsorvente não é uma opção econômica e, portanto, a regeneração é realizada tanto fora ou no local de adsorção de forma suficiente que o adsorvente possa ser reutilizado (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

Assim, a regeneração dos adsorventes saturados torna-se uma das etapas de avaliação econômica de um processo de adsorção, com a consequente recuperação dos adsorvatos utilizando-se regenerantes (OFOMAJA e HO, 2007).

Pesquisadores têm investigado os métodos de regeneração de carvão ativado, tais como regeneração térmica (SABIO *et al.*, 2004), regeneração por oxidação úmida (SHENDE e MAHAJANI, 2002), regeneração química (JAIN *et al.*, 2010; LENG e PINTO, 1996; LU *et al.*, 2011), regeneração eletroquímica (BROWN *et al.*, 2004; WENG e HSU, 2008), regeneração por ultrassom (LIM e OKADA, 2005) e regeneração por irradiação de micro-ondas (YUEN e HAMEED, B.H., 2009).

O processo de regeneração mais utilizado industrialmente é a regeneração térmica. Porém, este processo acarreta um alto consumo de energia, alto custo de processo, resulta em uma perda de material de 5 a 10% e a regeneração é realizada fora do local de adsorção (BROWN *et al.*, 2004).

Assim sendo, a regeneração química torna-se uma alternativa à regeneração térmica, pois apresenta um número significativo de vantagens: (1) pode ser realizada *in situ*, assim, o descarregamento, transporte e acondicionamento do adsorvente são eliminados; (2) a perda de carvão resultante da regeneração térmica é eliminada; (3) a recuperação do adsorvato é possível; (4) com adequados tratamentos posteriores os regenerantes químicos podem ser reutilizados (COONEY *et al.*, 1983).

Os agentes regenerantes que podem ser utilizados na regeneração química podem ser caracterizados em dois grupos: solventes orgânicos e produtos químicos inorgânicos. Os solventes orgânicos com diferentes polaridades podem competir com corantes para os sítios de adsorção no carvão ativado (LU *et al.*, 2011).

Entre os regenerantes inorgânicos, o hidróxido de sódio é o mais eficaz na regeneração do carvão ativado granular e a água é um regenerante fraco para o carvão

ativado devido à baixa solubilidade de compostos orgânicos neste solvente (PAHL *et al.*, 1973 *apud* LENG e PINTO, 1996).

Um fator importante no processo de dessorção é o modo como o adsorvato se liga ao adsorvente. Em comparação com a fisissorção, a quimissorção torna a regeneração mais difícil e reduz a vida do carvão ativado (LENG e PINTO, 1996). Assim sendo, a reversibilidade da adsorção depende do fato de que há uma ligação forte, tais como ligação iônica ou covalente, ou ligações fracas, tais como as forças de Van der Waals ou uma interação dipolo-dipolo formada entre a superfície adsorvente e as moléculas de corante (IP *et al.*, 2009).

IP *et al.* (2009) estudaram a dessorção do carvão ativado saturado com corante reativo preto utilizando água a diferentes valores de pH. Os carvões utilizados foram o carvão ativado comercial, de turfa, de osso e dois de bambu. Os resultados mostraram que há uma pequena dessorção do carvão ativado comercial, de osso e de turfa, mas para os carvões de bambu a dessorção foi de 14 e 31%, respectivamente. Segundo os autores, os carvões de bambu apresentaram maiores capacidades de dessorção devido à maior existência de interações fracas entre o corante e o adsorvente. Já a diferença da capacidade de dessorção entre os dois carvões de bambu é explicada pelo fato de um dos dois carvões de bambu apresentar uma maior capacidade de adsorção, o que acarretaria em uma maior quantidade dessorvida.

GUPTA *et al.* (2005) realizaram um estudo de regeneração de carvão ativado (subproduto de soja) saturado com o corante *Quinoline Yellow*, utilizando NaOH. A porcentagem total de recuperação do corante foi de 99,41%.

JAIN *et al.* (2010) realizaram a dessorção em coluna de carvão ativado de subproduto de mostarda e de carvão ativado comercial. Foi utilizado o corante *Naphthol Yellow S* para saturar os carvões e a dessorção foi realizada utilizando diferentes concentrações de solução de NaOH. Foi observado que para o carvão ativado comercial e o carvão de subproduto de mostarda a quantidade máxima de corante dessorvida foi de aproximadamente 99 e 90%, respectivamente, com 1,0 mol/L de NaOH.

A Tabela II.4 mostra alguns dados de estudos encontrados na literatura referente à dessorção de corante de carvão ativado.

Tabela II.4 – Estudos de dessorção de corantes de carvão ativado

Autor	Processo	Corante	Adsorvente	Regenerante	Porcentagem de dessorção
IP <i>et al.</i> (2009)	Batelada	<i>Reactive Black</i>	Bambu 6	Água	31,46%, pH 7
			Bambu 2		13,97%, pH 8
			Comercial		0,02%, pH 7
			Osso		8,24%, pH 9
			Turfa		6,32%, pH 8
LU <i>et al.</i> (2011)	Batelada	<i>Peach Red</i>	Casca de Coco	60% acetona (v/v)	60%
		<i>Mustard Yellow</i>		40% álcool isopropílico (v/v)	90%
MAHMOODI <i>et al.</i> (2011)	Batelada	<i>Acid Black 26</i>	Pinha	Água, pH 12	93,16%
		<i>Acid Green 25</i>			97%
		<i>Acid Blue 7</i>			98%
ROBINSON <i>et al.</i> (2002)	Batelada	<i>Remazol Red</i>	Bagaço de maçã	50% álcool metílico (v/v) Álcool metílico, Clorofórmio e água (1:1:1)	46,5%
		<i>Cibacron Red</i>	Caroço de milho		93%
		Efluente sintético	Casca de cevada		81,7%
GUPTA <i>et al.</i> (2011)	Coluna	<i>Acid Blue 113</i>	Borracha de pneu	NaOH	99,53%

---

GUPTA <i>et al.</i> (2009)	Coluna	<i>Carmosine A</i>	Subproduto de soja	NaOH	82%
GUPTA <i>et al.</i> (2005)	Coluna	<i>Quinoline Yellow</i>	Subproduto da soja	NaOH	99,41%
JAIN <i>et al.</i> (2010)	Coluna	<i>Naphthol Yellow S</i>	Comercial Subproduto da mostarda	NaOH	99% 90%
MITTAL <i>et al.</i> 2010	Coluna	<i>Chrysoidine Y</i>	Subproduto de soja	NaOH	99,03%
MITTAL <i>et al.</i> , 2009	Coluna	<i>Congo Red</i>	Subproduto da soja	NaOH	90%
MITTA <i>et al.</i> (2006)	Coluna	<i>Indigo Carmine</i>	Subproduto de soja	NaOH	91,82 %

---

A partir da Tabela II.4 é possível notar que as quantidades desorvidas obtidas podem variar de acordo com o adsorvente e o corante utilizado, devido às diferentes propriedades dos mesmos que interferem no mecanismo de adsorção. As eficiências de desorção obtidas com o agente regenerante NaOH foram elevadas sendo, na maioria dos casos, maior do que 90%.

Os resultados obtidos com alguns solventes orgânicos também foram, na maior parte, eficientes. Os agentes que apresentaram melhores porcentagens de desorção foram o isopropanol e a mistura de metanol, clorofórmio e água.

Já a eficiência de desorção obtida com a água varia bastante, sendo que enquanto Ip *et al.* (2009) encontraram valores de desorção relativamente baixos, Mahmoodi *et al.* (2011) obtiveram boas eficiências. Esta diferença da porcentagem de desorção pode estar relacionada com dois fatores: o pH inicial da água ou pela existências de uma forte interação entre adsorvente e adsorvato.

Por fim, cabe lembrar que o resultado de uma boa eficiência de desorção não depende apenas do tipo de agente regenerante utilizado, mas também do mecanismo de adsorção do adsorvato. Assim, processos que ocorrem por fisissorção geralmente tendem a ser reversíveis apresentando uma maior porcentagem de desorção.

### **II.5.1. Cinética de desorção**

Até o presente momento são encontrados pouquíssimos trabalhos na literatura que realizem o estudo da cinética de desorção. Tseng *et al.* (2009), estudaram cinética de desorção de íons de cobre em polímero magnético e encontraram que o modelo cinético de desorção de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Sarici-ozdemir (2012) obteve que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais do estudo cinético de desorção do corante azul de metileno em carvão ativado.

A seguir serão apresentados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

#### **II.4.1.1. Modelo cinético de desorção de pseudo-primeira ordem**

O modelo mais simples para analisar a cinética de desorção é o de pseudo-primeira ordem, que pode ser formulado como segue (TSENG *et al.*, 2009):

$$\frac{dq_{tds}}{dt} = -k_{1d}(q_{tds} - q_{ed}) \quad (9)$$

sendo que  $k_{1d}$  é a constante de velocidade, e  $q_{ed}$  e  $q_{tds}$  são, respectivamente, as concentrações de fase sólida do corante adsorvidos no adsorvente no equilíbrio adsorvente e em qualquer instante  $t$ .

Integrando a equação (9), com a condição inicial  $q_{tds} = q_{0d}$  em  $t = 0$ , tem-se a seguinte equação não linear:

$$q_{tds} = (q_{0d} - q_{ed})e^{-k_{1d}t} + q_{ed} \quad (10)$$

Neste caso,  $k_{1d}$  e  $q_{ed}$  podem ser obtidos pelo gráfico  $q_{td}$  versus  $t$ , com ajuste não linear.

#### II.4.1.2. Modelo cinético de dessorção de pseudo-segunda ordem

A equação de pseudo-segunda ordem é expressa como (TSENG *et al.*, 2009):

$$\frac{dq_{tds}}{dt} = -k_{2d}(q_{tds} - q_{ed})^2 \quad (11)$$

sendo que  $q_{td}$ ,  $q_{ed}$  e  $t$  tem o mesmo significado que na expressão para o modelo de pseudo-primeira ordem e  $k_{2d}$  é a constante de velocidade do modelo cinético de segunda ordem.

Integrando a equação (11), com a condição inicial  $q_{tds} = q_{0d}$  em  $t = 0$ , tem-se:

$$q_{tds} = q_{ed} + \frac{q_{0d} - q_{ed}}{1 + (q_{0d} - q_{ed})k_{2d}t} \quad (12)$$

Assim como para o modelo de pseudo-primeira-ordem,  $k_{2d}$  e  $q_{ed}$  podem ser obtidos pelo gráfico  $q_{td}$  versus  $t$ , com ajuste não linear.

## II.5.2. Estudo termodinâmico da dessorção

As propriedades termodinâmicas entalpia, entropia e energia livre de Gibbs são determinados para avaliar a viabilidade termodinâmica e a natureza do processo de dessorção.

A partir da inclinação do gráfico de  $q_{ed}$  versus  $C_{ed}$  para cada temperatura de dessorção, foi possível determinar a constante de equilíbrio,  $K_d$ , para cada temperatura (AMIN, 2009).

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 13:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (13)$$

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:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (14)$$

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 (MAHMOUD *et al.*, 2012).

## II.6. Conclusões da revisão bibliográfica

Devido à grande quantidade de corante não fixado no substrato durante o processo de tingimento, o efluente gerado pela indústria têxtil, contém uma elevada quantidade de corante que pode provocar sérios problemas ambientais, caso este não seja tratado adequadamente. Desta forma, vem aumentando o número de pesquisas que buscam o desenvolvimento de novas tecnologias que sejam eficientes e de baixo custo.

O processo de adsorção em carvão ativado tem provado ser um método bastante eficaz, no qual a regeneração do adsorvente se torna uma etapa que permite reduzir os custos, a partir da dessorção do corante que está no carvão ativado, para que o mesmo recupere sua capacidade de adsorção, e possa ser introduzido novamente no processo.

Para determinar a possibilidade de reutilização do carvão ativado, é necessário estudo o efeito de diferentes agentes regenerantes na etapa de dessorção, a fim de verificar qual apresenta maior capacidade de dessorver o adsorvato do carvão ativado. Dentre os possíveis agentes regenerantes, os que vêm sendo utilizados, e apresentando bons resultados, são o NaOH e solventes orgânicos, como o álcool isopropílico, sendo que a capacidade de dessorção desses agentes depende da concentração inicial dos mesmos. Existem, também, estudos que utilizam a água como agente regenerante, porém, a capacidade de dessorção da mesma depende muito do pH inicial. Fatores que influenciam na capacidade de dessorção, tais como tempo de contato, pH inicial da água, concentração inicial do agente regenerante e temperatura também devem ser avaliados a fim de verificar condições ótimas de regeneração.

Outros estudos que podem fornecer informações importantes sobre o processo de dessorção como cinética, isotermas e termodinâmica são dificilmente encontrados na literatura, apesar de fornecerem informações importantes sobre, por exemplo, a reversibilidade do processo.

# CAPÍTULO III

## MATERIAIS E MÉTODOS

### III.1. Materiais

#### III.1.1. Adsorventes

Os adsorventes utilizados nos experimentos foram os seguintes:

- carvão ativado de osso animal, cedido pela empresa Bonechar Carvão do Brasil LTDA;
- carvão ativado de casca de coco de dendê, cedido pela empresa Carbonmar Comércio e Serviço de Carvão Ativado LTDA;
- carvão ativado de casca de coco de babaçu, cedido pela empresa Tobasa Bioindustrial Babaçu S.A;
- carvão ativado de casca de coco, cedido pela empresa Indústrias Químicas Carbomafra S.A.

#### III.1.2. Adsorvato

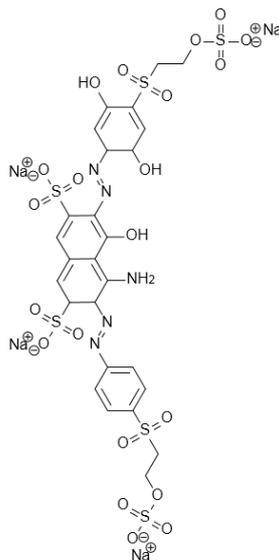
Nos experimentos realizados utilizou-se solução preparada com o corante Azul Reativo BF-5G, gentilmente cedido pela Texpal Indústria Química S/A. As soluções de corante foram preparadas com água deionizada.

A Tabela III.1 apresenta as principais características do corante e a Figura III.1 a estrutura química do mesmo.

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

Nome Comercial	Azul Reativo BF - 5G
Colour Index	Reactive Blue 203
Fórmula Química	$C_{28}H_{25}N_5Na_4O_{21}S_6$
Massa Molar	1051,86 g/mol

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

**Figura III.1** – Estrutura química do corante Azul Reativo BF-5G

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

### III.1.3. Agentes regenerantes

Nos experimentos de dessorção foram utilizados os seguintes produtos como regenerante:

- água deionizada;
- NaOH;
- álcool metílico;
- álcool etílico;
- álcool isopropílico.

## III.2. Métodos

### III.2.1. Caracterização dos adsorventes

Para a caracterização da área específica, tamanho de poros e natureza química dos adsorventes foram utilizadas as técnicas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K, ponto de carga zero, método de Boehm e espectroscopia no infravermelho. A determinação do tamanho das partículas do material adsorvente foi realizada por peneiramento.

#### III.2.1.1. Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>

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<sub>2</sub>, sendo a amostra pré-tratada por 1 h a 300 °C. Depois do pré-tratamento, foram realizadas medições de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> na temperatura do nitrogênio líquido a 77 K.

A partir da isoterma de N<sub>2</sub> foi possível calcular as propriedades texturais, sendo que foram determinados a área específica, calculada segundo os métodos de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e Dubinin-Radushkevich (DR), distribuição de volume de 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 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. Ponto de carga zero

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). O procedimento consiste em se fazer uma mistura de 20 mg do adsorvente em 20 mL de solução aquosa de NaCl, 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  $pH_{PCZ}$  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.2.1.3. 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  $CO_2$  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  $Na_2CO_3$  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  $NaHCO_3$  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  $\text{NaHCO}_3$  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  $\text{HCl}$  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  $\text{NaOH}$  - foram adicionados 25 mL da solução de  $\text{NaOH}$  0,1 eq/L em erlenmeyer, com 2 gotas de indicador fenolftaleína. Em seguida, titulou-se com a solução padrão de  $\text{HCl}$  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  $\text{HCl}$  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  $\text{N}_2$  com uma agulha adaptada na ponta. Depois de injetado o  $\text{N}_2$  no interior do tubo, este foi agitado em banho termostaticado 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  $\text{NaOH}$  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  $\text{HCl}$  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:

$$meq_{gb} = \frac{V_t N_b (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (18)$$

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  $N_2$  em seu interior, como descrito anteriormente. Este foi mantido em banho termostático, 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 (18)). Os grupos ácidos da superfície foram divididos em grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, sendo:

$$meq_{gc} = meq_{gbi} \quad (19)$$

$$meq_{gl} = meq_{gca} - meq_{gc} \quad (20)$$

$$meq_{gf} = meq_{gn} - meq_{gca} \quad (21)$$

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.2.1.4. Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho visa à determinação das frequências de vibrações dos grupos funcionais presentes no carvão, que permite a análise das características superficiais dos carvões ativados utilizados. Este experimento foi realizado no LAFLUPRE – Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica, na Universidade Estadual de Londrina. As amostras de adsorventes foram secas em estufa por um período de 12 h, a 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  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 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

Com o intuito de analisar a estrutura tridimensional do corante em estudo, recorreu-se a cálculos computacionais por meio dos softwares Avogadro e MOPAC. A

partir da estrutura tridimensional é possível determinar o tamanho longitudinal da molécula.

O resultado obtido é apresentado no Apêndice A.

### **III.2.3. Metodologia analítica para os corantes**

A determinação da concentração dos corantes nas amostras foi realizada por espectroscopia no ultravioleta visível, utilizando-se um espectrofotômetro modelo UV-1203 da Shimadzu. O fundamento da técnica espectrofotométrica é a absorção de radiação eletromagnética na região ultravioleta 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 é a determinação do comprimento de onda no qual o composto a ser quantificado absorve o máximo de radiação. Isto é realizado mediante uma varredura ao longo da faixa espectral de interesse. A varredura foi realizada no espectrofotômetro UV-1601PC da Shimadzu, com as soluções de corante preparadas com água, NaOH e álcool metílico, álcool etílico e álcool isopropílico.

Uma vez determinado o comprimento de onda ideal para a quantificação, a variável absorvância (Abs) é 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 10 a 100 mg/L, no comprimento de onda no qual a absorção foi maior para as soluções de corante.

Os resultados obtidos são mostrados no Apêndice B.

### **III.2.4. 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 C.

### III.2.5. Adsorção

#### III.2.5.1. 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 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:

$$q_{ta} = \frac{(C_0 - C_{ta})V}{M} \quad (22)$$

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, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, conforme apresentado pelas equações (1) a (5), utilizando o software OriginPro 8.0.

#### III.2.5.2. Estudo do Equilíbrio

O estudo de equilíbrio envolve a análise das isotermas de adsorção, pois a partir destas é possível determinar o carvão que apresenta maior eficiência de adsorção e ajustar modelos que possam explicar a forma de interação entre adsorvato e adsorvente. Desta maneira, para a obtenção das isotermas foram realizados experimentos em

duplicata, nos quais 0,2 g de adsorvente foram colocados em erlenmeyers contendo 20 mL de soluções de corante em concentrações que variaram entre 60 a 5000 mg/L. Os erlenmeyers foram colocados em banho termostatizado na velocidade de agitação de 80 rpm, a 30 °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,  $q_{ea}$  (mg/g), foi calculada utilizando-se a relação:

$$q_{ea} = \frac{(C_0 - C_{ea}) \times V}{M} \quad (23)$$

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).

Os valores experimentais obtidos foram ajustados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Tóth, conforme descrito pelas equações (6) a (8), utilizando o software OriginPro 8.0.

### III.2.6. Dessorção

Nos estudos de dessorção foi utilizado o carvão ativado que apresentou melhor eficiência de adsorção. Assim, foram avaliados o efeito do tempo de contato, do pH da água e da concentração inicial dos agentes regenerantes e realizados os estudos cinético, de equilíbrio, e termodinâmico, bem como dos ciclos de adsorção-dessorção. Os experimentos foram realizados em duplicata.

#### III.2.6.1. Preparação do carvão ativado saturado

Antes de iniciar os ensaios de dessorção foi realizada a saturação do carvão ativado, na qual 1,5 g de adsorvente foram adicionados em erlenmeyers contendo 150 mL de solução de corante com concentração de 4000 mg/L. Os erlenmeyers foram colocados em um banho termostatizado com agitação de 80 rpm até que o equilíbrio fosse atingido a temperatura de 30 °C. Em seguida, a solução foi filtrada em papel filtro

quantitativo e o carvão ativado retido no filtro foi seco em estufa a temperatura de 40 °C, até massa constante. A concentração da solução foi determinada por meio da leitura da absorbância, em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 620 nm<sup>-1</sup> e, em seguida, a quantidade de corante adsorvido foi determinada utilizando a equação (23).

### III.2.6.2. Cinética de dessorção

Para os ensaios foram utilizados como agentes regenerantes a água deionizada, o hidróxido de sódio (0,1 mol/L), o álcool metílico 50% (v/v), o álcool etílico 50% (v/v) e o álcool isopropílico 50% (v/v).

O ensaio cinético de dessorção foi realizado adicionando-se 0,2 g de carvão ativado saturado com 20 mL da solução de agente regenerante em questão, em erlenmeyers de 50 mL. Estes foram mantidos sob agitação (80 rpm), em um banho termostatizado, a temperatura de 30 °C, por 12 horas. 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 pré-determinado. A quantidade dessorvida,  $q_{td}$  (mg/g), em cada instante  $t$  foi determinada por:

$$q_{td} = \frac{C_{td} V_r}{M_s} \quad (24)$$

sendo que  $C_{td}$  é a concentração de corante dessorvido na fase fluida em qualquer instante  $t$  (mg/L),  $V_r$  é o volume de solução regenerante (L) e  $M_s$  é a massa de carvão saturado utilizado (g).

Para ajustes dos modelos cinéticos de dessorção foi necessário determinar a concentração de corante na fase sólida no instante  $t$ ,  $q_{tds}$  (mg/g), a partir de:

$$q_{tds} = q_{ea} - q_{td} \quad (25)$$

sendo que  $q_{ea}$  é a quantidade de corante adsorvido no carvão (mg/g) e  $q_{td}$  a quantidade de corante dessorvido do carvão (mg/g).

Os dados obtidos foram ajustados de acordo com os modelos de cinética de dessorção, descritos pelas equações (9) a (12), utilizando o software OriginPro 8.0.

### III.2.6.3. Efeito do pH inicial da água

Com o objetivo de analisar o efeito do pH da água na capacidade de dessorção, o pH inicial da água foi ajustado de 2 a 12. Assim, 20 mL de solução com diferentes pHs iniciais foram adicionadas em erlenmeyers de 50 mL juntamente com 0,2 g de carvão ativado saturado. Estes foram mantidos sob agitação (80 rpm), em banho termostaticado, a 30 °C, até que o equilíbrio fosse atingido. A quantidade de corante dessorvida,  $q_{ed}$  (mg/g), foi determinada de acordo com:

$$q_{ed} = \frac{C_{ed}V_r}{M_s} \quad (26)$$

sendo que  $C_{ed}$  é a concentração de corante dessorvido na fase fluida (mg/L),  $V_r$  é o volume da solução regenerante (L) e  $M_s$  é a massa de carvão saturado utilizado (g).

### III.2.6.4. Efeito da concentração inicial de agente regenerante

A fim de verificar qual a melhor concentração de cada agente regenerante, 20 mL de solução com diferentes concentrações foram adicionadas em diferentes erlenmeyers (50 mL), juntamente com 0,2 g de carvão ativado saturado. Estes foram mantidos sob agitação (80 rpm), em banho termostaticado, em uma temperatura de 30 °C, até que o equilíbrio fosse atingido. A quantidade dessorvida foi calculada pela equação (26).

### III.2.6.5. Estudo de equilíbrio de dessorção

O estudo de equilíbrio foi realizado para os dois agentes regenerantes que apresentaram maior eficiência de dessorção. Para a construção das isotermas de

dessorção, 20 mL de solução regenerante foram adicionados em erlenmeyers contendo massas de adsorvente que variaram entre 10 a 2000 mg. Os erlenmeyers foram colocados em banho termostatizado na velocidade de agitação de 80 rpm até que o equilíbrio fosse atingido. As isotermas de dessorção foram determinadas nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C. Ao final do ensaio, as amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo (faixa azul) e determinaram-se, então, as concentrações de equilíbrio. A quantidade de corante no equilíbrio,  $q_{ed}$  (mg/g), foi calculada utilizando-se a equação (26).

A quantidade de corante que ficou adsorvida no carvão foi determinada por:

$$q_{ad} = q_{ea} - q_{ed} \quad (27)$$

sendo que  $q_{ea}$  é a quantidade adsorvida no carvão virgem (mg/g) e  $q_{ed}$  é a quantidade desorvida de corante do carvão (mg/g).

### III.2.6.6. Ciclos de adsorção/dessorção em batelada

Este ensaio foi realizado com o propósito de avaliar o comportamento do carvão ativado em vários ciclos de adsorção e dessorção. Desta maneira, a etapa de adsorção foi realizada de acordo com o item III.2.5.1. No caso da dessorção, os ensaios foram realizados de acordo com a melhor condição obtida nas isotermas de dessorção.

Para o álcool etílico, adicionou-se 0,2 g de carvão ativado saturado e 20 mL de solução de álcool etílico 50% (v/v), em erlenmeyers. Estes foram colocados em um banho termostatizado com agitação de 80 rpm até que o equilíbrio fosse atingido, a temperatura de 40 °C. Em seguida, a solução foi filtrada em papel de filtro quantitativo e o carvão ativado retido no filtro foi seco em estufa, a temperatura de 40 °C, até massa constante. Após, este carvão foi utilizado para realizar o próximo ciclo de adsorção/dessorção. Para a dessorção com o álcool isopropílico (50% v/v) foi utilizado 0,5 g de carvão ativado. Foram realizados cinco ciclos de adsorção/dessorção para cada um dos agentes regenerantes. A quantidade adsorvida foi calculada pela equação (23) e a quantidade desorvida pela equação (26). A porcentagem de dessorção foi calculada por:

$$P_d = \frac{q_{ed}}{q_{ea}} \times 100 \quad (28)$$

sendo que  $q_{ed}$  é a quantidade desorvida de corante no equilíbrio e  $q_{ea}$  é a quantidade de corante adsorvido (mg/g).

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV.1. Caracterizações dos adsorventes

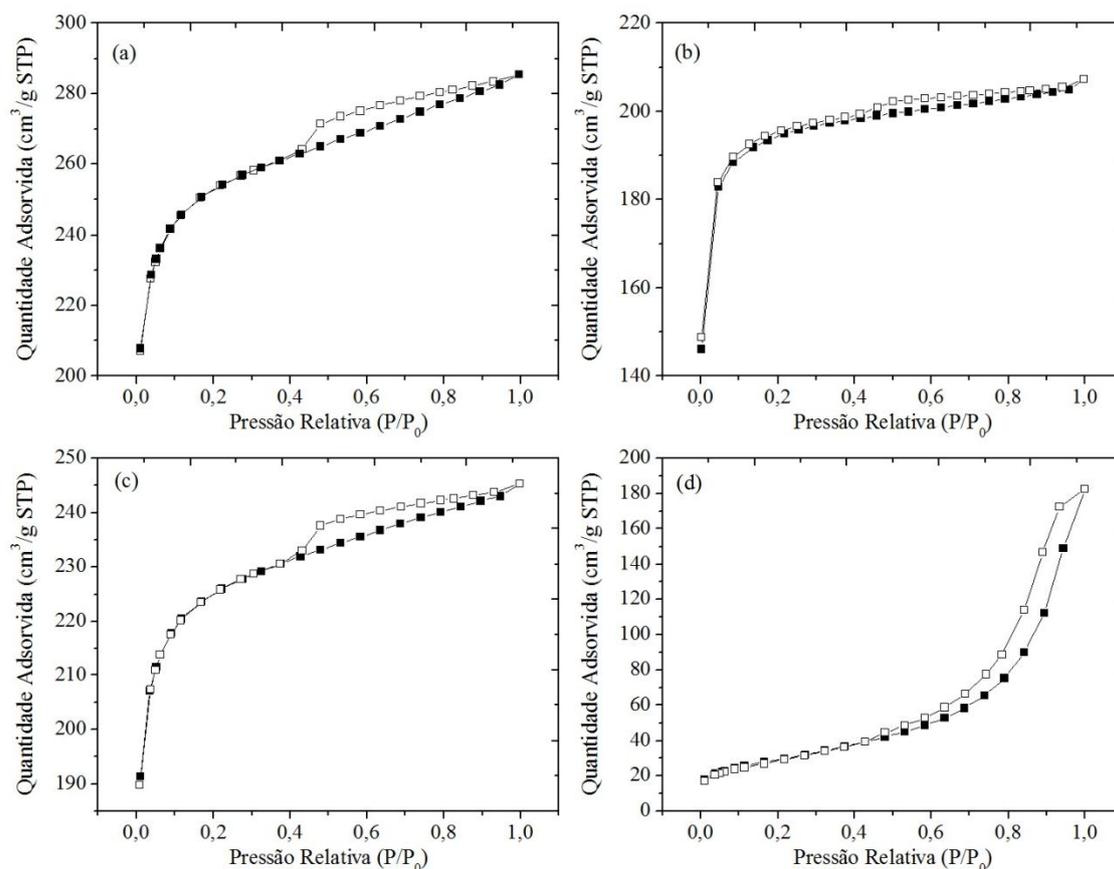
#### IV.1.1. Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> sobre sólidos podem fornecer informações importantes sobre sua área específica e porosidade. Assim, a Figura IV.1 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para as diferentes amostras de carvão ativado estudadas.

As quatro curvas demonstram que não há limites para adsorção em altas pressões relativas, pois com o aumento de  $P/P_0$  há um aumento contínuo na quantidade adsorvida, não alcançando um patamar de adsorção. Outra característica observada é que todas as curvas apresentaram caminhos diferentes para a adsorção e dessorção, fato que caracteriza a histerese e que indica a presença de mesoporos.

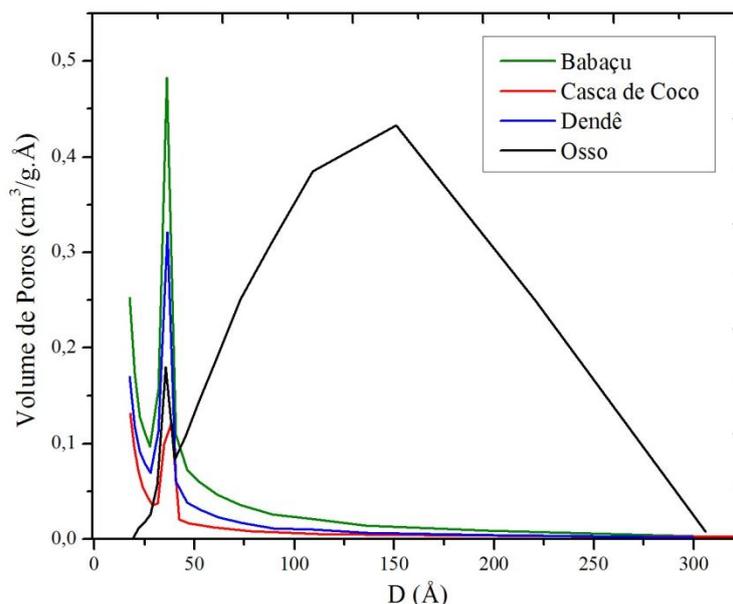
É notável que as curvas dos carvões de babaçu, casca de coco e dendê (a, b e c na Figura IV.1) apresentam tendências similares, porém, com capacidades de adsorção diferentes, sendo que dentre estes três carvões, o que apresentou maior adsorção de nitrogênio foi o carvão ativado de babaçu.

As isotermas de adsorção e dessorção dos carvões de babaçu, casca de coco e dendê apresentadas podem ser classificadas como isotermas do tipo I, com histerese do tipo H4, que são características de poros estreitos em fenda. Já a isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> do carvão ativado de osso pode ser classificada como a do tipo IV. A histerese é do tipo H3 que indica a predominância de poros na forma de placas paralelas.



**Figura IV.1** - Isothermas de (■) adsorção e (□) dessorção de N<sub>2</sub> dos carvões ativados de (a) babaçu; (b) casca de coco; (c) dendê; e (d) osso

Outra característica importante é a distribuição do tamanho do poro, já que esta pode ser relacionada com a área total do sólido e com a acessibilidade da molécula do corante no interior do adsorvente. A Figura IV. 2 apresenta a distribuição de tamanho de poros dos carvões ativados em questão. No caso dos carvões de babaçu e dendê a maior concentração de poros se encontra entre 20 e 50 Å, enquanto que o carvão de casca de coco apresenta uma concentração um pouco maior de poros na região menor que 20 Å. Por outro lado, a maior concentração de poros para o carvão de osso está entre 50 e 300 Å. O fato dos carvões de babaçu, dendê e osso apresentarem maior quantidade de mesoporos em relação ao carvão de casca de coco, pode facilitar o acesso das moléculas de corante nos poros destes carvões.



**Figura IV. 2** – Distribuição de poros dos carvões ativados

Os valores obtidos de área específica, volume total de poros, volume de microporos e diâmetro médio de poros são apresentados na Tabela IV.1. Como comentado no item III.2.1., um dos modelos utilizados para determinar a área superficial é o modelo de BET. No entanto, o modelo BET aplicado aos carvões de babaçu, casca de coco e dendê apresentou um valor negativo para a constante  $C$ , indicando que este modelo não se adequa aos valores experimentais obtidos. Assim, recorreu-se ao modelo de Dubinin-Radushkevich para determinar a área específica destes três carvões.

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

Parâmetro	Babaçu	Casca de Coco	Dendê	Osso
Área específica (BET) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	-	-	-	103,1
Área específica (Dubinin-Radushkevich) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1096	985,6	751,2	-
Diâmetro médio de poros (BJH) (Å)	30,79	29,91	31,66	97,76
Volume total de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,4414	0,3796	0,2883	0,2836
Volume de microporos ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,3099	0,2942	0,2199	0,0026

Dentre os quatro carvões estudados o que apresentou maior área específica foi o carvão ativado de babaçu, com uma área de  $1096 \text{ m}^2/\text{g}$ , 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 (Figura IV. 2) 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 Figura IV.1.

Leiyva-Ramos *et al.* (2010) caracterizaram o carvão ativado de osso e obtiveram área específica, pelo método BET, de 104 m<sup>2</sup>/g. O volume total de poros e diâmetro médio de poros, obtido pelo método BJH, foi de 0,30 cm<sup>3</sup>/g e 111 Å, respectivamente. Ip *et al.* (2010) também realizaram a caracterização do carvão ativado de osso e obtiveram área específica, pelo método BET, de 107 m<sup>2</sup>/g. O diâmetro médio de poros obtido foi de 94,3 Å. Desta forma, percebe-se que os valores encontrados para o carvão de osso estão de acordo com os valores encontrados na literatura.

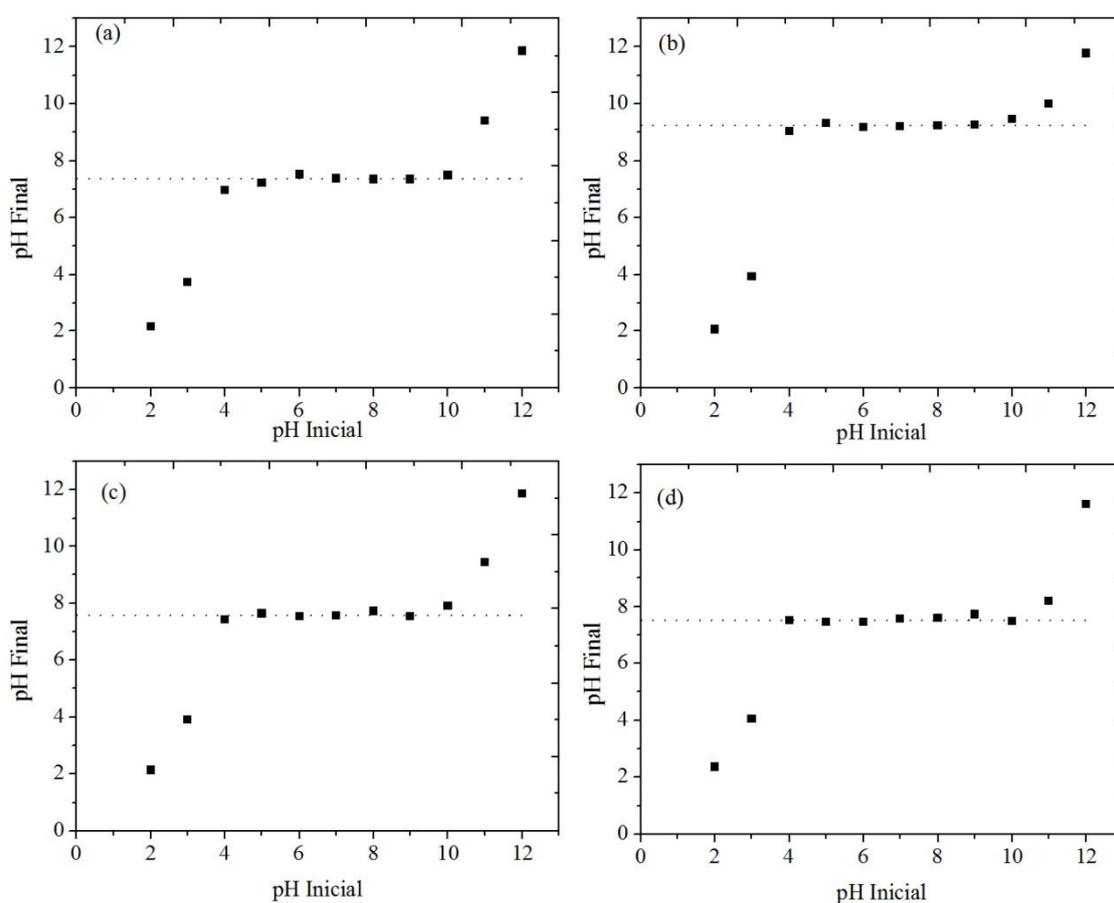
Foo e Hameed (2012) estudaram a caracterização do carvão ativado preparado a partir de casca de dendê e encontraram área específica, pelo método BET, de 895,16 m<sup>2</sup>/g e volume de poros totais de 0,491 cm<sup>3</sup>/g. Pode-se notar que o carvão de dendê em estudo apresentou valores de área específica e de volume de poros totais menor do que os valores encontrados por Foo e Hameed (2012). Como o carvão de dendê apresentou um menor volume de poros isto pode acarretar em uma menor área específica.

Din *et al.* (2009) caracterizaram o carvão ativado de casca de coco e encontraram, pelo método BET, área específica de 1026 m<sup>2</sup>/g. Foi obtido diâmetro médio de poros e volume total de poros de 22,49 Å e 0,576 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. Nota-se que o carvão de casca de coco estudado por Din *et al.* (2009) apresentou menor diâmetro médio de poros e maior volume de poros em relação ao carvão de casca de coco em estudo. Como consequência, tem-se que o presente carvão ativado de dendê apresentou menor área específica.

Contudo, não foram encontrados na literatura estudos referentes à caracterização do carvão ativado de babaçu.

#### IV.1.2. Ponto de carga zero

A determinação do ponto de carga zero de um material representa o valor do pH no qual o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas, resultando em um sólido com carga eletricamente neutra. Deste modo, este é um importante parâmetro a ser considerado no estudo da adsorção, devido ao fato dele fornecer informações úteis sobre o comportamento de cargas na superfície do adsorvente em função do pH do meio. A adsorção de corantes aniônicos é favorecida quando o pH da solução é menor que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , devido à superfície do carvão ativado tornar-se carregada positivamente (SALLEH, *et al.*, 2011). Assim, para valores de pH mais baixos do que o valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , o processo de adsorção é favorecido e pode ser explicado pela atração eletrostática entre a carga positiva gerada na superfície do carvão ativado e o grupo aniônico do corante. A Figura IV. 3 relacionam o pH inicial e o pH final do meio, dos quais foram determinados os valores do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ .



**Figura IV. 3** – Ponto de carga zero dos carvões ativados de (a) babaçu; (b) casca de coco; (c) dendê; e (d) osso.

A Tabela IV.2 mostra os valores dos pontos de carga zero para os diferentes carvões ativados.

**Tabela IV.2** – Ponto de carga zero

<b>Carvão ativado</b>	<b>pH<sub>PCZ</sub></b>
Babaçu	7,4
Casca de coco	9,2
Dendê	7,6
Oso	7,5

O corante Azul Reativo BF-5G é aniônico e, portanto, este será mais adsorvido se o pH da solução for menor que o pH<sub>PCZ</sub> do adsorvente. Nos experimentos de adsorção realizados, o pH da solução de corante foi apenas medido e o mesmo se manteve em torno de 6, isto é, menor do que o pH<sub>PCZ</sub> 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.

De fato, Al-Degs *et al.* (2008) observaram que a capacidade de adsorção dos corantes *Reactive Blue 2*, *Reactive Red 4* e *Reactive Yellow 2* em carvão ativado aumentou com a utilização de pH da solução abaixo do pH<sub>PCZ</sub>.

### **IV.1.3. Método de Boehm**

O método de Boehm é utilizado para a caracterização química do adsorvente, em que é possível determinar as concentrações relativas de grupos ácidos e básicos dos adsorventes. A Tabela IV.3 apresenta os valores obtidos para os grupos carboxílicos, lactônicos, fenólicos e básicos para cada um dos adsorventes.

Como se pode perceber, 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<sub>PCZ</sub> (Tabela IV.2).

**Tabela IV.3** – Grupos básicos, carboxílicos, lactônicos e fenólicos dos adsorventes

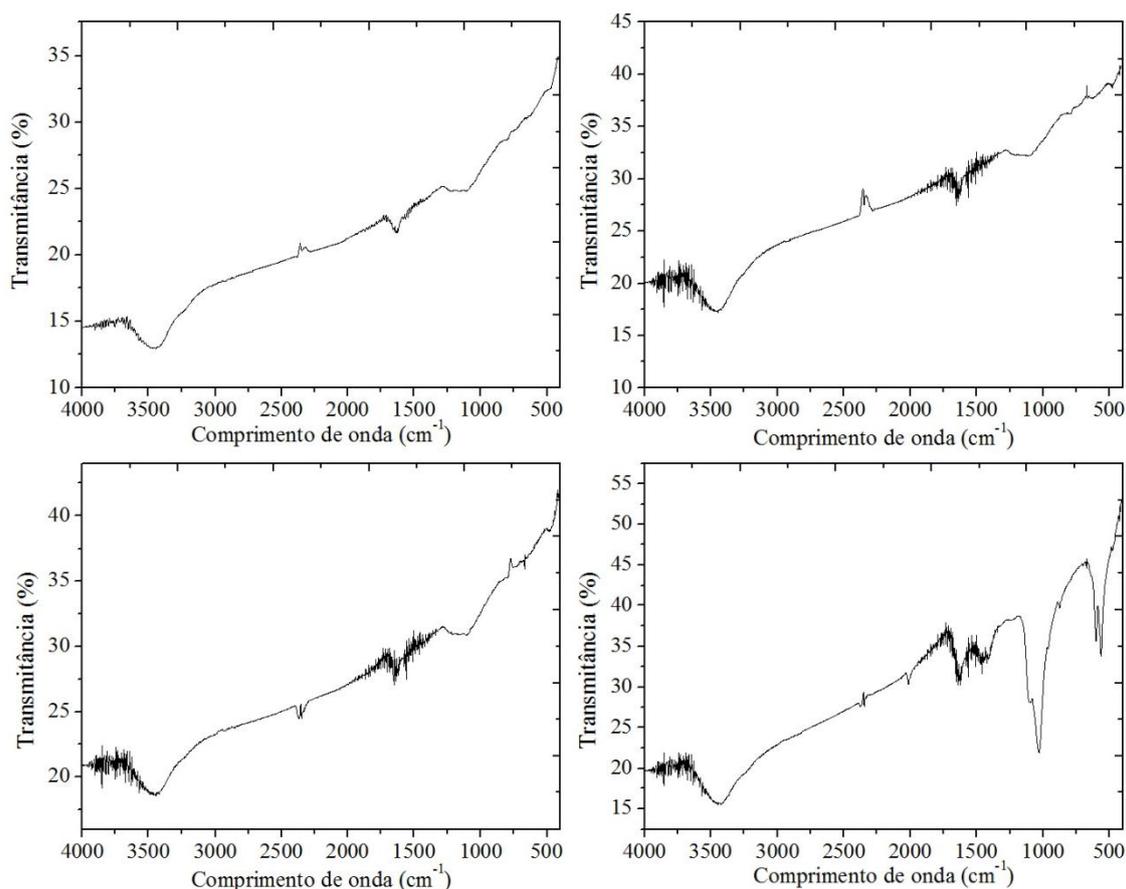
Carvão Ativado	Grupos básicos (meq/g)	Grupos carboxílicos (meq/g)	Grupos lactônicos (meq/g)	Grupos fenólicos (meq/g)	Grupos ácidos totais (meq/g)	Total (meq/g)
<b>Babaçu</b>	0,15	0,03	0	0,09	0,12	0,39
<b>Casca de Coco</b>	0,19	0,015	0	0,02	0,035	0,26
<b>Dendê</b>	0,16	0,05	0	0,08	0,13	0,42
<b>Oso</b>	0,14	0,03	0	0,09	0,12	0,38

#### IV.1.4. Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho obtidos estão apresentados na Figura IV.4. Pode-se observar que os espectros dos carvões ativados de babaçu, casca de coco e dendê são bastante semelhantes, apresentando poucos picos e na mesma faixa de comprimento de onda, enquanto que o espectro do carvão ativado de osso apresentou uma maior quantidade de picos em posições e intensidade diferentes às outras amostras.

Desta maneira, a análise dos espectros no infravermelho (FTIR) dos carvões ativados de babaçu, casca de coco e dendê sugere a presença de poucos grupos superficiais, sendo os principais picos na região de  $3650-3200\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700-1500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ , que indicam a presença de grupos  $-\text{OH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}-\text{O}$ , respectivamente. O carvão ativado de dendê apresentou, ainda, uma banda em  $2352\text{ cm}^{-1}$  que é característico do grupo  $\text{C}\equiv\text{C}$  (SILVERSTEIN *et al.*, 2005; SOCRATES, 2001; PAVIA *et al.*, 2001).

O carvão ativado de osso apresenta picos diferentes dos demais 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, ou seja, hidroxiapatita (CHOY e MCKAY, 2005).



**Figura IV.4** – Espectroscopia no infravermelho dos carvões ativados

O espectro no infravermelho do carvão ativado de osso apresentado na Figura IV.4 (d) mostra picos a  $3414\text{ cm}^{-1}$  e  $665\text{ cm}^{-1}$  devido a vibração do grupo  $\text{-OH}$ , um pico em  $2358\text{ cm}^{-1}$  devido ao  $\text{C}\equiv\text{C}$ , um pico em  $1616\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo  $\text{C}=\text{O}$ , picos a  $1446$  e  $873\text{ cm}^{-1}$  atribuído à vibração molecular do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  e picos em  $1046$ ,  $608$  e  $550$  referentes ao grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ , característicos da estrutura (SILVERSTEIN *et al.*, 2005; SOCRATES, 2001; PAVIA *et al.*, 2001).

Em todos os espectros no infravermelho dos carvões ativados foi observada a presença de picos em regiões que caracterizam a presença de grupos  $\text{-OH}$  e  $\text{C}=\text{O}$  na estrutura do adsorvente. Se analisarmos os resultados obtidos pelo método de Boehm (Tabela IV.3) com os resultados da espectroscopia no infravermelho, nota-se que os grupos identificados pelo método de Boehm também apresentam os grupos  $\text{-OH}$  e  $\text{C}=\text{O}$ . Desta forma, acredita-se que os picos encontrados nos espectros podem ser devido à presença de grupos carboxílicos, fenólicos e básicos na estrutura dos carvões estudados.

Estes grupos superficiais presentes nos carvões ativados podem adquirir cargas positivas ou negativas em função do pH da solução de corante, aumentando ou

diminuindo a quantidade adsorvida de corante, devido à repulsão ou atração entre o corante e os grupos superficiais do carvão ativado.

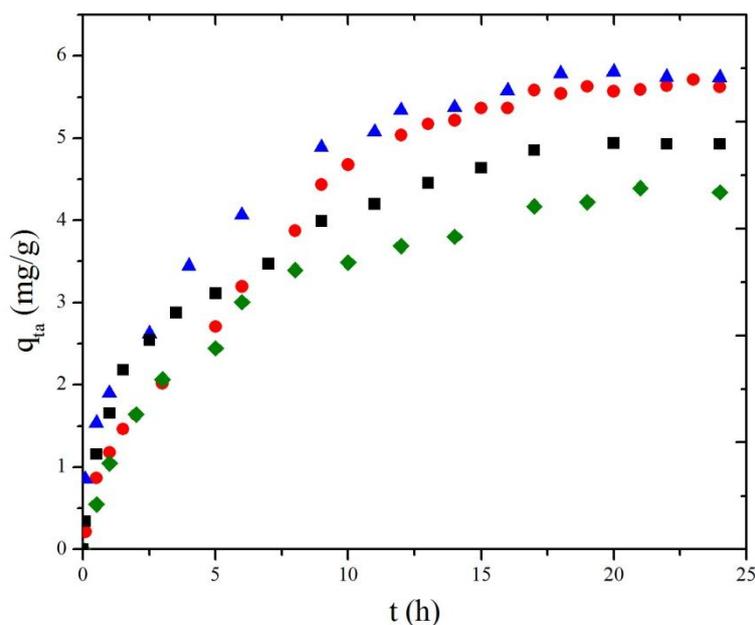
## IV.2. Adsorção

Os estudos de adsorção foram realizados a fim de identificar o carvão ativado com maior capacidade de adsorção, para, então, iniciar o estudo de dessorção seletiva de corante. As etapas que envolveram essa parte do trabalho foram a obtenção do tempo de equilíbrio e a construção das isotermas de adsorção.

### IV.2.1. Tempo de equilíbrio

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 determinado tempo, atinge um patamar, em que permanece constante. Nesta condição, a quantidade de corante dessorvida do carvão ativado está em um estado de equilíbrio com a quantidade de corante a ser adsorvida. A quantidade de corante adsorvida no momento do equilíbrio reflete a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (CRINI e BADOT, 2008).

É possível observar pela inclinação das cinéticas de adsorção (Figura IV.5), quando  $q_{ta} \rightarrow 0$ , que as velocidades iniciais de adsorção são próximas e mais rápidas quando comparada com o final do processo. A adsorção rápida na fase inicial pode ser devido ao fato de haver um grande número de sítios superficiais disponíveis para a adsorção. Com o tempo, os sítios superficiais restantes são difíceis de ser ocupados por causa da repulsão entre as moléculas de corante das fases sólida e líquida ou, então, devido os poros restantes possuírem diâmetro menor, ocorrendo uma maior resistência difusional, sendo necessário um longo tempo para atingir o equilíbrio. (AHMAD, M. A. e RAHMAN, 2011). Desta forma, adsorventes com maior quantidade de mesoporos ou menor 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.



**Figura IV.5** – Curvas cinéticas para adsorção do corante Azul Reativo BF-5G em carvões ativados de (▲) babaçu; (◆) casca de coco; (■) dendê; e (●) osso, na temperatura de 30 °C.

Ao analisar a Tabela IV.3 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 (0,12 meq/g para cada um dos carvões), em relação aos outros carvões. Em consequência disto, os 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 (0,035 meq/g), o que resulta em uma maior quantidade de íons  $OH^-$  em sua superfície, o que ocasiona maior repulsão eletrostática entre o adsorvente e o corante, diminuindo, portanto, a capacidade de adsorção. Já o carvão ativado de dendê, apresenta 0,16 meq/g de grupos básicos. Este valor está 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.

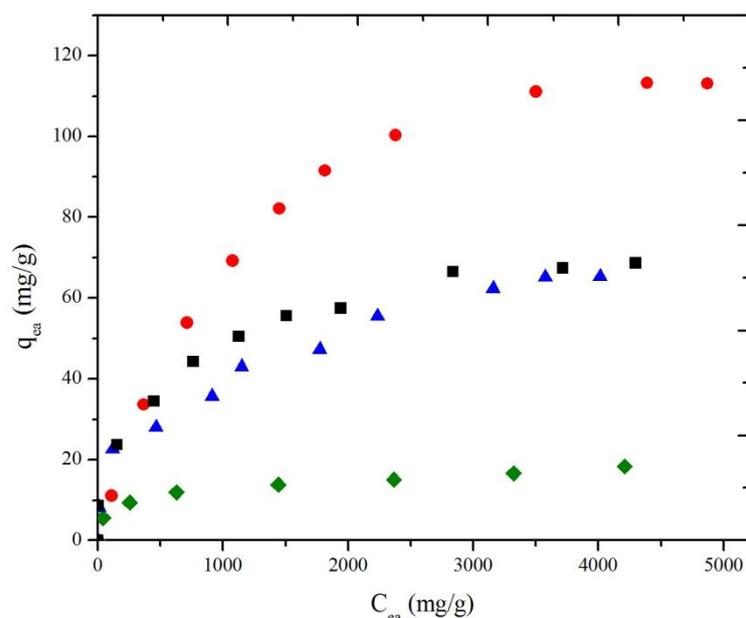
Por outro lado, comparando as máximas quantidades adsorvidas no equilíbrio (Figura IV.5) com a Figura IV. 2, tem-se que as capacidades de adsorção seguem a mesma sequência da contribuição de mesoporos dos carvões ativados em estudo,

indicando que a mesoporosidade dos adsorventes é um fator importante para a adsorção do corante.

Pode-se observar também 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 apresentam uma grande capacidade de retenção do corante nas condições estudadas. Além disso, é possível observar que os carvões de babaçu e osso apresentam a mesma capacidade de adsorção 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.

#### IV.2.2. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção, ou seja, curvas que descrevem o equilíbrio entre a quantidade de corante adsorvida no adsorvente (mg/g) e a quantidade de corante na solução (mg/L), a uma temperatura constante, são mostradas na Figura IV.6.



**Figura IV.6** – Isotermas de adsorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvões ativados de (▲) babaçu; (◆) casca de coco; (■) dendê; e (●) osso, na temperatura de 30 °C.

Como pode-se observar na Figura IV.6 o carvão ativado de osso foi o que apresentou uma maior capacidade de adsorção ( $q_{max} = 113,11$  mg/g), quando comparado com os demais adsorventes. A sua maior capacidade de adsorção pode estar relacionada ao tamanho de diâmetro médio de poros, pois este carvão apresentou-se predominantemente mesoporoso (Tabela IV.1 e Figura IV. 2), o que pode facilitar a difusão das moléculas de corante nos sítios de adsorção. Segundo Ip *et al.* (2009), o volume de mesoporos é importante para adsorver moléculas grandes, devido à menor resistência à difusão que estes sistemas oferecem.

Os carvões de babaçu e dendê apresentaram capacidades de adsorção semelhantes no equilíbrio, enquanto que o carvão de casca de coco foi o que apresentou a menor capacidade de adsorção. Ao se comparar os dados apresentados na Figura IV.6 com o diâmetro médio dos poros listados na Tabela IV.1 pode-se observar que a ordem de capacidade de adsorção desses três carvões (dendê > babaçu > casca de coco) segue a mesma sequência do tamanho de poros de cada um desses carvões. Logo, acredita-se que a capacidade de adsorção de corante nos carvões está associada ao tamanho de poros, pois quanto maior o poro maior a acessibilidade das moléculas.

Entretanto, de acordo com a Tabela IV.3, o carvão de casca de coco é o que apresenta maior número de grupos básicos (0,19 meq/g) em relação aos demais. Desta forma, o maior número de grupos OH<sup>-</sup> pode aumentar a repulsão eletrostática entre este adsorvente e o corante aniônico, o que explicaria a menor capacidade de adsorção deste carvão quando comparado aos demais adsorventes.

Devido às diferentes características dos carvões ativados em estudo, pode ser que a adsorção do corante Azul Reativo BF-5G nos carvões ativados ocorra por interações fortes entre as moléculas de corante e os grupos superficiais dos carvões ativados (como ligações iônicas e covalentes), e/ou por interações fracas (como por interações de van der Waals e eletrostática) devido à superfície poder adquirir cargas positivas quando o pH da solução de corante é menor que o pH do ponto de carga zero.

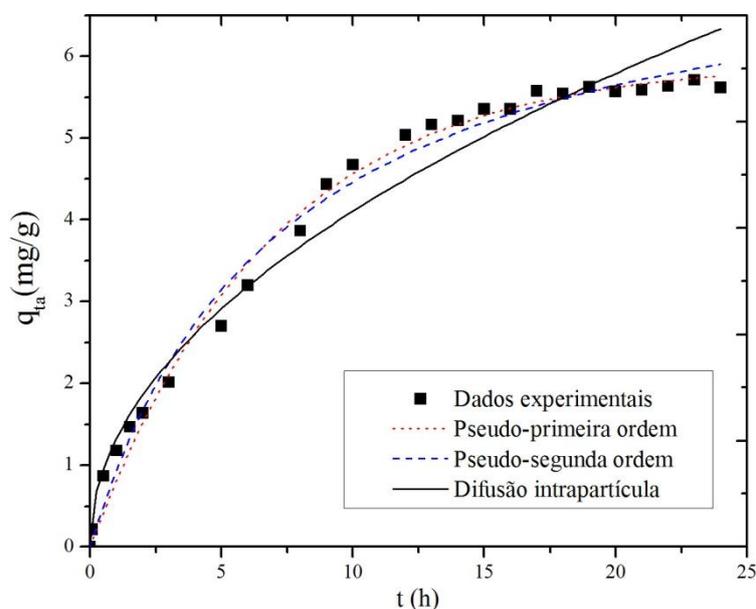
### IV.2.3. Estudo cinético e de equilíbrio

Como pode-se notar na Figura IV.6, o carvão ativado de osso foi o adsorvente que apresentou maior capacidade de adsorção e, assim sendo, este carvão foi utilizado para realizar os estudos de dessorção. Desta forma, a fim de indicar a forma como o

corante Azul Reativo BF-5G interage com o carvão ativado de osso, a seguir, é apresentado o estudo cinético e de equilíbrio para este adsorvente.

#### IV.2.3.1. Cinética de Adsorção para o carvão ativado de osso

Para avaliar a cinética do processo de adsorção, os modelos de pseudo-primeira ordem (equação (2)), de pseudo-segunda ordem (equação (4)) e de difusão intrapartícula (equação (5)) foram ajustados aos dados experimentais e é apresentado na Figura IV.7.



**Figura IV.7** – Ajustes dos modelos cinéticos para a adsorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de osso, para a temperatura de 30 °C.

Os valores das constantes cinéticas e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) obtidos pelo ajustes dos modelos aos dados experimentais, estão listados na Tabela IV.4.

Pode-se observar na Tabela IV.4 que os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem apresentam valores de  $R^2$  elevados. Por outro lado, o modelo de difusão intrapartícula foi o que apresentou menor coeficiente de correlação e valor de erro maior que o valor do parâmetro  $C$ , que mostra uma inconsistência física deste modelo, indicando que esta não é a etapa limitante do processo de adsorção do corante Azul Reativo BF-5G no carvão ativado de osso. De fato, como observado anteriormente, este carvão se apresenta mesoporoso, o que leva a uma menor resistência difusional à molécula do corante.

**Tabela IV.4** – Parâmetros da cinética de adsorção do corante em carvão ativado de osso, na temperatura de 30 °C

Parâmetro	Pseudo-primeira	Pseudo-segunda	Difusão
	ordem	ordem	intrapartícula
	Equação (2)	Equação (4)	Equação (5)
$q_{eq}$ (mg/g)	5,934 ± 0,1029	7,679 ± 0,2387	-
$k_{1a}$ (h <sup>-1</sup> )	0,1462 ± 0,0080	-	-
$k_{2a}$ (g/mg.h)	-	0,0180 ± 0,0021	-
$k_{ia}$ (mg/g.h <sup>1/2</sup> )	-	-	1,286 ± 0,0475
$C$	-	-	0,0378 ± 0,1588
$R^2$	0,9906	0,9888	0,9683

Comparando os valores dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem tem-se que o valor de  $q_{eq}$  obtido utilizando o modelo cinético de pseudo-primeira ordem está mais próximo do valor experimental do que o valor obtido com a utilização do modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Figura IV.7). Portanto, o modelo de pseudo-primeira ordem é mais adequado do que a equação de pseudo-segunda-primeira ordem para descrever a cinética de adsorção do corante em carvão ativado de osso.

Segundo Crini e Badot (2008), quando a adsorção é precedida por difusão através de uma camada limite a cinética na maior parte dos casos segue a equação de velocidade de pseudo-primeira ordem de Lagergren.

Jain *et al.* (2010) realizaram estudo cinético da adsorção do corante *Naphthol Yellow S* em um carvão ativado comercial e em carvão ativado produzido a partir de resíduos da mostarda. Foi obtido que o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de pseudo-primeira ordem, sendo que o valor de  $k_{1a}$  obtido foi de  $135,4 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  e  $18,88 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  para o carvão ativado comercial e o carvão ativado produzido a partir de resíduos da mostarda, respectivamente.

Baccar *et al.* (2010) estudaram a remoção do corante *Lanaset Grey G* em carvão ativado preparado a partir de resíduo da azeitona e obtiveram que o modelo cinético pseudo-primeira ordem apresentou melhor ajuste apresentando valor de  $k_{1a}$  de  $0,114 \text{ h}^{-1}$ .

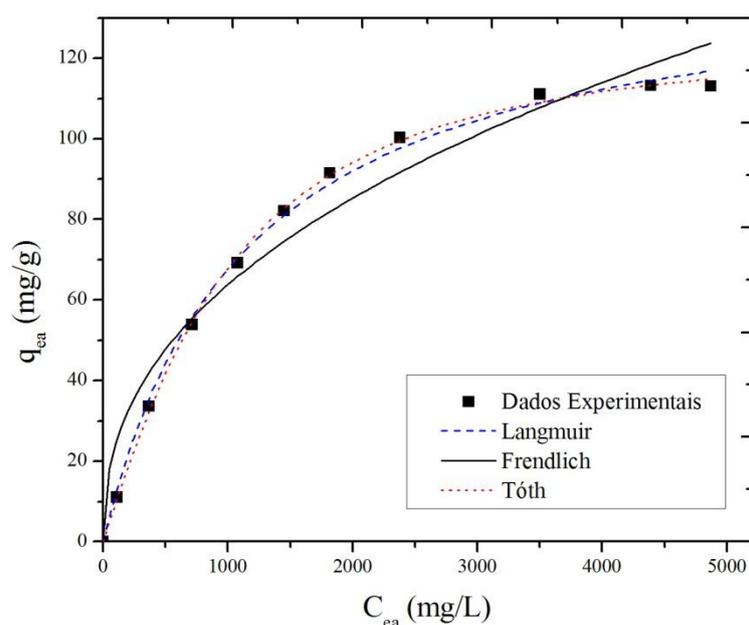
Pavan *et al.* (2008) encontraram que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem melhor se ajustou aos dados experimentais da adsorção do corante azul de metileno em

carvão ativado obtido a partir da casca do maracujá, sendo que o valor de  $k_{1a}$  obtido foi de  $0,05455 \text{ h}^{-1}$ .

De acordo com esses estudos tem-se que as constantes de velocidade obtidas para a adsorção do corante *Naphthol Yellow S* em carvão ativado comercial (JAIN *et al.*, 2010) e a adsorção do corante *Lanaset Grey G* em carvão ativado preparado a partir de resíduo da azeitona (BACCAR *et al.*, 2010) são da mesma magnitude da constante de velocidade encontrada para a adsorção do corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de osso, enquanto que a demais velocidades específicas apresentaram valores de magnitude inferiores. No entanto, cabe lembrar que os resultados obtidos dependem, de maneira geral, das condições iniciais do estudo, como concentração, velocidade de agitação, temperatura, massa de adsorvente etc.

#### IV.2.3.2. Estudo do equilíbrio para o carvão ativado de osso

A análise dos dados das isotermas pelo ajuste de diferentes modelos é muito importante para descrever o mecanismo de adsorção e, desta forma, como o adsorvato interage com adsorvente (IP *et al.*, 2009). A Figura IV.8 mostra a isoterma de adsorção do corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de osso e as curvas obtidas pelo ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Tóth.



**Figura IV.8** – Ajuste de modelos de isoterma à adsorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de osso

A Tabela IV.5 mostra os valores dos parâmetros ajustados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Tóth e os respectivos erros associados, além do coeficiente de correlação, para a adsorção de corante em carvão ativado de osso.

Analisando os valores dos parâmetros apresentados na Tabela IV.5 nota-se que o valor de  $n_F$  foi de 2,389 e, conseqüentemente,  $1/n_F < 1$  indicando que a adsorção do corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de osso é favorável. Além disso, o modelo que apresentou melhor coeficiente de correlação foi o modelo de Tóth, porém, o erro associado ao valor de  $k$  é da mesma magnitude que o parâmetro. Assim, este modelo não se ajusta adequadamente aos valores experimentais. Diante disto, o modelo que apresentou o melhor ajuste para os dados experimentais foi o modelo de Langmuir.

**Tabela IV.5** – Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção para o carvão ativado de osso, na temperatura de 30 °C

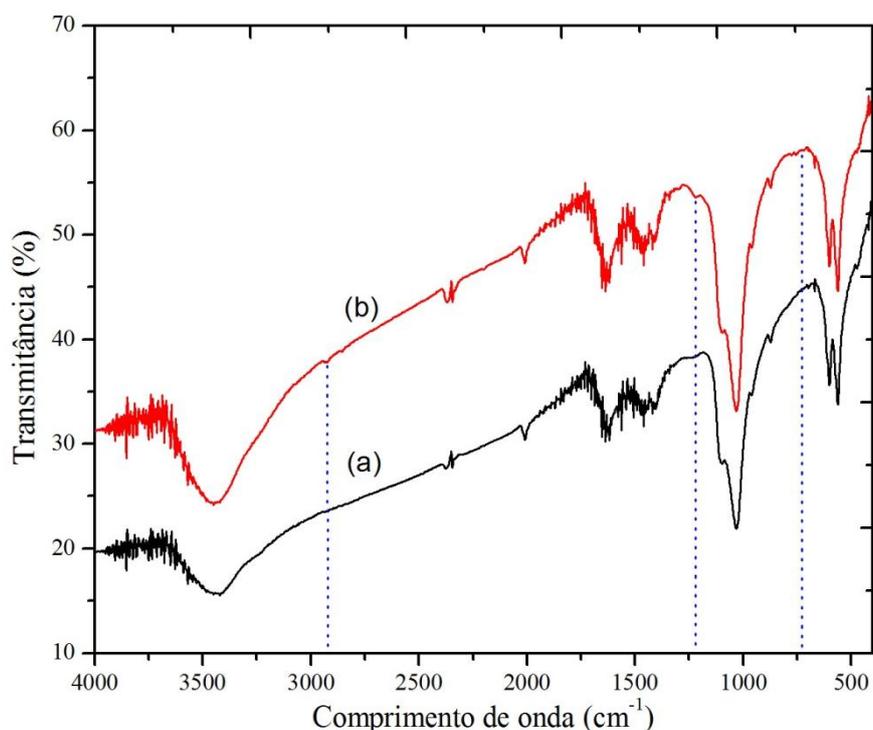
Parâmetros	Langmuir	Freundlich	Tóth
	Equação (6)	Equação (7)	Equação (8)
$q_{\max}$ (mg/g)	$143,9 \pm 3,092$	-	$125,9 \pm 3,021$
$k_L$ (L/mg)	$8,877 \times 10^{-4} \pm 5,593 \times 10^{-5}$	-	-
$k_F$ (L/g)	-	$3,542 \pm 1,292$	-
$n_F$	-	$2,389 \pm 0,2670$	-
$k_t$ (L/mg)	-	-	$2,602 \times 10^{-5} \pm 2,928 \times 10^{-5}$
$n_t$	-	-	$1,472 \pm 0,1487$
$R^2$	0,9969	0,9559	0,9989

O fato de a isoterma de Langmuir se ajustar aos dados experimentais pode estar relacionada à possibilidade de ocorrer uma forte interação entre o adsorvato e o adsorvente, o que pode trazer dificuldades para o processo de dessorção.

Entretanto, a isoterma de adsorção do corante Azul Reativo BF-5G pode ser classificada, de acordo com GILES *et al.* (1958), como sendo isotermas do tipo L (L2). A curvatura inicial mostra que quanto mais sítios do adsorvente são preenchidos torna-se cada vez mais difícil para uma molécula de corante encontrar um sítio vazio disponível, ou seja, para fazer com que a adsorção de uma quantidade adicional de soluto, a concentração da solução deve ser aumentada por quantidades cada vez maiores.

Após a adsorção foi realizada a espectroscopia no infravermelho para o carvão ativado de osso virgem e saturado com corante Azul Reativo BF-5G, conforme mostra a Figura IV.9.

A partir dos espectros apresentados na Figura IV.9 pode-se notar que após a saturação do carvão com o corante o espectro apresentou três bandas diferentes em relação ao carvão virgem, em  $2931\text{ cm}^{-1}$ , em  $1219\text{ cm}^{-1}$  e em  $726\text{ cm}^{-1}$ . A primeira banda se refere aos grupos C-H, que ocorrem entre  $3000 - 2840\text{ cm}^{-1}$ , a segunda é atribuída ao grupo  $\text{SO}_3^-$  e a terceira ao grupo  $-\text{OH}$  (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). Estas bandas podem ser relacionadas à interação forte que pode ter ocorrido entre o corante e a superfície do carvão ativado, visto que estes são grupos funcionais presentes na molécula do corante.



**Figura IV.9** – Espectroscopia no infravermelho do carvão ativado (a) virgem e (b) saturado com corante

### IV.3. Dessorção

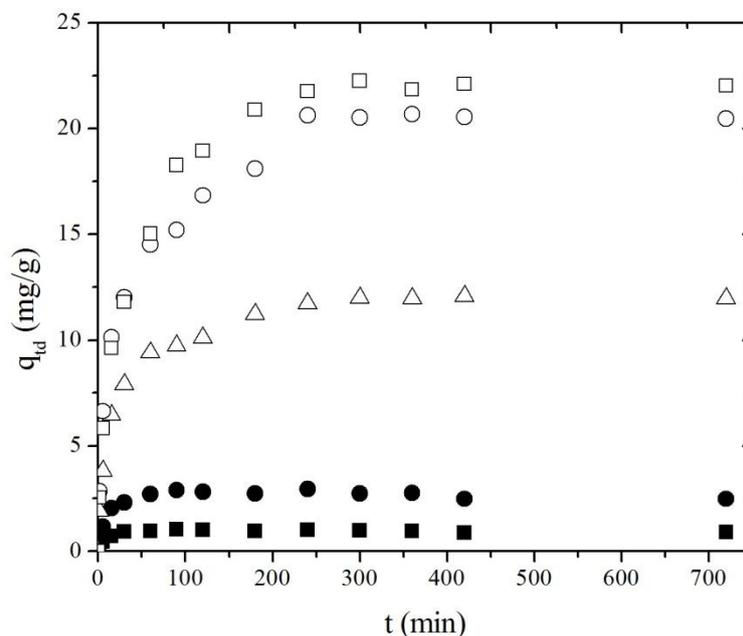
A dessorção é o processo inverso ao de adsorção e pode ocorrer sob condições diferentes do processo de adsorção, como, por exemplo, pelo tempo, pela adição de solvente orgânico ou por mudanças na temperatura. O estudo da dessorção é

extremamente importante para avaliar se o adsorvente pode ser empregado novamente no processo de adsorção, principalmente, se este for de alto custo, tornando o processo viável.

Mediante a realização dos ensaios de dessorção em batelada foi possível obter a quantidade máxima de corante dessorvido e estabelecer o tempo de equilíbrio de dessorção. Para analisar a capacidade de dessorção do corante Azul Reativo BF-5G adsorvido em carvão ativado de osso foram utilizados como agentes regenerantes a água, o hidróxido de sódio, o álcool metílico, o álcool etílico e o álcool isopropílico.

### IV.3.1. Tempo de equilíbrio de dessorção

Esta análise teve por objetivo avaliar o tempo necessário para que o equilíbrio entre o carvão saturado e a solução regenerante seja atingido. A Figura IV.10 mostra a relação entre a quantidade dessorvida e o tempo para cada um dos agentes regenerantes avaliados, na temperatura de 30 °C.



**Figura IV.10** – Cinética de dessorção de corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de osso, na temperatura de 30°C, sendo: (■) água deionizada; (●) NaOH (0,1 mol/L); (△) álcool metílico 50 % (v/v); (○) álcool etílico 50 % (v/v); e (□) álcool isopropílico 50 % (v/v)

Pode-se observar na Figura IV.10 que o tempo de equilíbrio de dessorção para a água e a solução de NaOH foi de aproximadamente 2 horas, enquanto que para os demais agentes regenerantes este foi de aproximadamente 4 horas. Comparando os resultados obtidos para a etapa de adsorção (Figura IV.6) com os de dessorção nota-se que este último é mais rápido que o processo de adsorção.

Este baixo tempo de equilíbrio de dessorção pode ter importância para processos em escala industrial, pois diminui o tempo da etapa de regeneração do adsorvente e ainda, pode acarretar redução de custos operacionais.

A partir dos resultados obtidos verifica-se, também, que os solventes orgânicos álcool etílico e álcool isopropílico levaram a uma maior capacidade de dessorção do corante. O agente de dessorção álcool metílico apresentando comportamento intermediário, enquanto que os agentes de dessorção água e NaOH conduziram a uma capacidade de dessorção muito baixa.

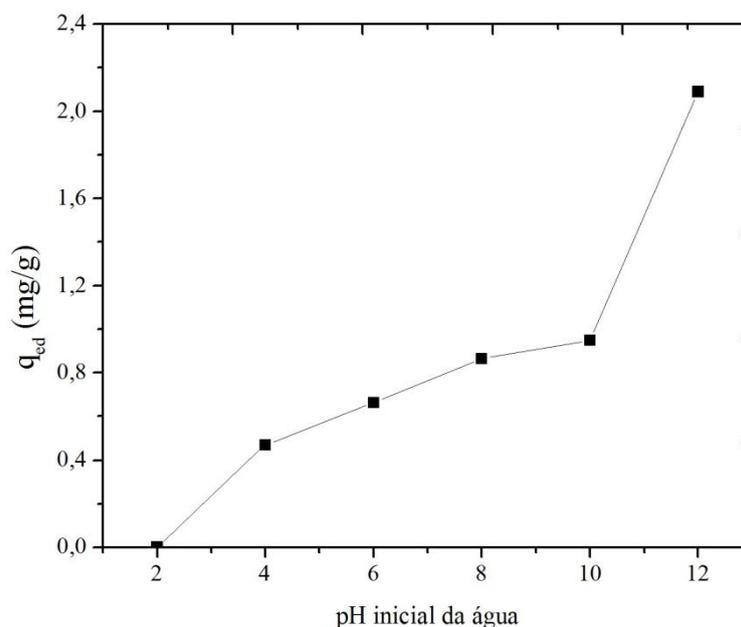
### IV.3.2. Efeito do pH inicial da água

De acordo com Mahmoodi *et al.* (2011), à medida que o pH do sistema aumenta, o número de sítios de carga negativa aumenta, favorecendo a dessorção do corante aniônico devido à repulsão eletrostática. A partir dos resultados mostrados na Figura IV.10, pode-se notar que a água, sem nenhum ajuste do pH inicial, teve uma baixa capacidade de dessorção. Desta forma, o efeito do pH inicial da água foi avaliado com o intuito de verificar se o mesmo pode influenciar no processo de dessorção do corante Azul Reativo BF-5G.

Os valores da quantidade dessorvida em função do pH inicial da água, para o processo de dessorção de corante, a temperatura de 30 °C, são apresentados na Figura IV.11.

A partir da curva apresentada na Figura IV.11 pode-se verificar que a quantidade dessorvida aumenta com o pH inicial da água. Assim, enquanto no pH 2 não houve nenhuma dessorção para o pH 12 foi obtido uma capacidade de dessorção de 2,09 mg/g. Se o pH é ácido, ou seja, muito maior que o  $pH_{PCZ}$ , então, isto favorece a adsorção do corante pelo aumento da força de interação devido ao aparecimento de cargas superficiais positivas no adsorvente, desfavorecendo a dessorção do corante. Por outro lado, quando o pH está acima de 7,5 isto favorece o aparecimento de carga negativa na superfície do carvão aumentando a repulsão do corante e, conseqüentemente, favorecendo

a dessorção. Logo, nota-se que a mudança do pH inicial da água teve pouca influência na quantidade dessorvida de corante, indicando que somente a mudança do meio ácido para o meio básico não é suficiente para romper as interações formadas entre adsorvente e adsorvato.



**Figura IV.11** – Efeito do pH inicial da água na quantidade dessorvida de corante em carvão ativado de osso, na temperatura de 30 °C.

### IV.3.3. Efeito da concentração inicial do regenerante

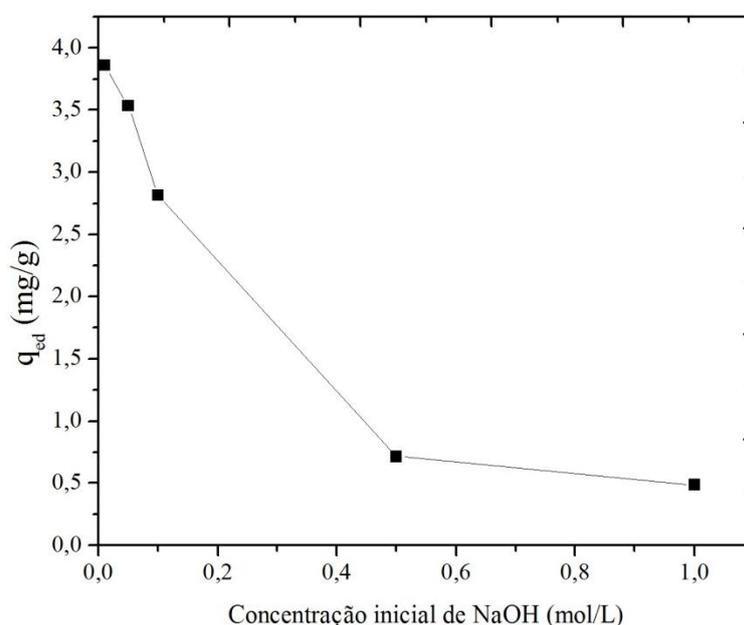
A concentração inicial do regenerante pode influenciar a capacidade de dessorção (LU *et al.*, 2011). Deste modo, foram realizados ensaios com diferentes concentrações iniciais de agentes regenerantes, para verificar o seu efeito na capacidade de dessorção do corante.

A Figura IV.12 apresenta a quantidade dessorvida em função da concentração inicial da solução de NaOH.

Como foi observado na Figura IV.10, a quantidade dessorvida de corante utilizando solução de 0,1 mol/L de NaOH foi pequena. Como o pH da solução de NaOH aumenta com o aumento da concentração é esperado que este leve a uma dessorção eficaz do corante em carvão em maiores concentrações, pois, como o pH ácido favorece a adsorção, é possível que uma base forte facilite a dessorção, devido à superfície do

carvão tornar-se carregada negativamente, aumentando a repulsão eletrostática do corante, conforme discutido anteriormente.

Segundo Mall *et al.* (2006), se um ácido forte, tal como HCl e HNO<sub>3</sub>, ou bases fortes, tais como o NaOH, podem desorver o corante, pode-se dizer que a fixação do corante sobre o adsorvente é por troca iônica. Namasivayam *et al.* (1998) realizaram a adsorção e dessorção dos corantes *Direct Red* e *Acid Brilliant Blue*, ambos os corantes de natureza aniônica. Foi observado que a adsorção aumentou em meio ácido e a dessorção em meio alcalino. Segundo os autores, isso mostra que estes corantes são mantidos pelo adsorvente, muito provavelmente, por troca iônica. Resultados semelhantes foram encontrados por Sivaraj *et al.* (2001).



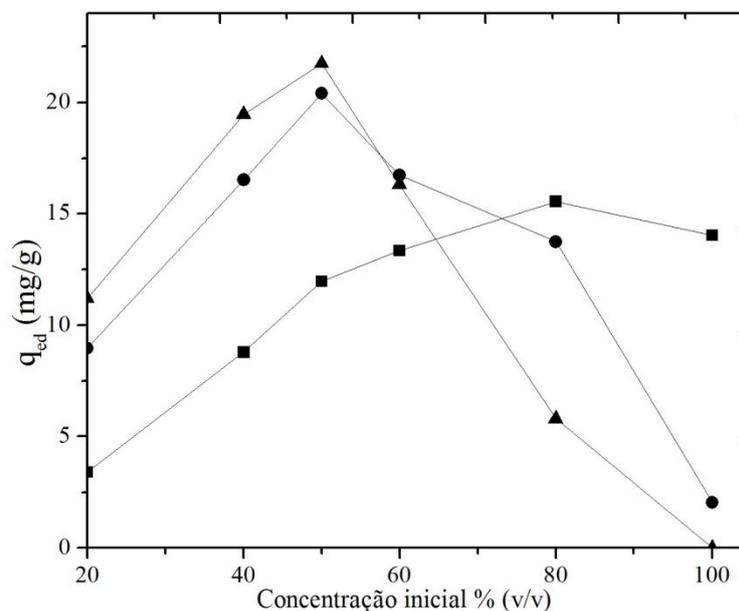
**Figura IV.12** – Capacidade de dessorção do corante Azul Reativo BF-5G em função da concentração inicial da solução de NaOH

No entanto, a dissociação das moléculas presentes em bases e ácidos fortes (como o NaOH e HCl) pode ocorrer em solução aquosa, e os íons Na<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>, podem competir para sítios de adsorção na superfície do carvão carregados positivamente ou negativamente, afetando a natureza da superfície do carvão ativado (MARTIN e NG, 1984). Leng e Pinto (1996) estudaram a regeneração química de carvão ativado saturado com diferentes adsorvatos. Foi observado que para o carvão saturado com fenol, anilina e ácido benzóico o aumento da concentração inicial de NaOH acarretou uma diminuição da eficiência da dessorção. Segundo os autores, esta

dependência da concentração de NaOH pode ser atribuída à maior adsorção de  $\text{OH}^-$  em maiores concentrações de NaOH, o que impede o processo de dessorção.

Como é observado na Figura IV.12, a capacidade de dessorção do corante diminui com o aumento da concentração de NaOH. Em maiores concentrações de NaOH o pH inicial é maior (para solução de 1 mol/L de NaOH o pH obtido foi 14). Este aumento do pH leva à geração de cargas negativas na superfície do carvão, que deveria aumentar a repulsão entre adsorvente e adsorvato. Porém, acontece o efeito contrário, havendo diminuição da capacidade de adsorção. Desta forma, acredita-se que os íons  $\text{Na}^+$  presentes no meio estariam compensando estas cargas negativas e, desta maneira, diminuindo a repulsão eletrostática entre o corante e o carvão ativado, resultando que o corante permaneceria adsorvido à superfície do carvão. Desta forma, o hidróxido de sódio não foi eficaz para dessorver o corante, uma vez que a maior capacidade de dessorção conseguida foi de 3,86 mg/g com concentração inicial de 0,01 mol/L.

A Figura IV.13 apresenta a capacidade de dessorção de corante em função da concentração inicial dos agentes regenerantes orgânicos.



**Figura IV.13** – Efeito da concentração inicial dos solventes orgânicos na capacidade de dessorção de corante: (■) álcool metílico; (●) álcool etílico; (▲) álcool isopropílico.

Os solventes orgânicos apresentaram uma maior capacidade para dessorver o corante do carvão ativado, como mostrado na Figura IV.10. Como pode ser observado na Figura IV.13, as melhores capacidades de dessorção foram conseguidas diluindo-se

os álcoois em água. As concentrações ótimas para cada um dos agentes regenerantes foram de 50% álcool isopropílico, 50% álcool etílico e 80% álcool metílico que apresentaram capacidades de dessorção de 21,76, 20,41 e 15,56 mg/g, respectivamente. Lu *et al.* (2011) estudaram a dessorção de corantes aniônicos em carvão ativado de casca de coco utilizando álcool isopropílico e acetona como agentes regenerantes. Os autores encontraram que as melhores capacidades de dessorção foram obtidas com álcool isopropílico 40% (v/v) para o corante *Mustard Yellow* e com acetona 60% (v/v) para o corante *Peach Red*. Assim, os resultados indicam que solventes podem ter a eficiência de dessorção aumentada pela diluição em água.

Uma característica dos solventes orgânicos que pode afetar a eficiência de dessorção é a hidrofobicidade do mesmo (LU *et al.*, 2011). Os coeficientes de partição do metanol, etanol e isopropanol são 0,15, 0,48 e 2,19, respectivamente. Um agente regenerante com maior coeficiente de partição é mais hidrofóbico. Desta forma, espera-se que ocorra competição destes com molécula de corante para sítios de adsorção. Como o álcool isopropílico e o álcool etílico são mais hidrofóbicos do que o álcool metílico acredita-se que a maior hidrofobicidade destes dois compostos tenha feito com que houvesse uma maior competição entre as moléculas do corante e do regenerante para os sítios do carvão, tornando possível alcançar uma maior capacidade de dessorção. Deste modo, os demais estudos foram realizados apenas com esses dois regenerantes.

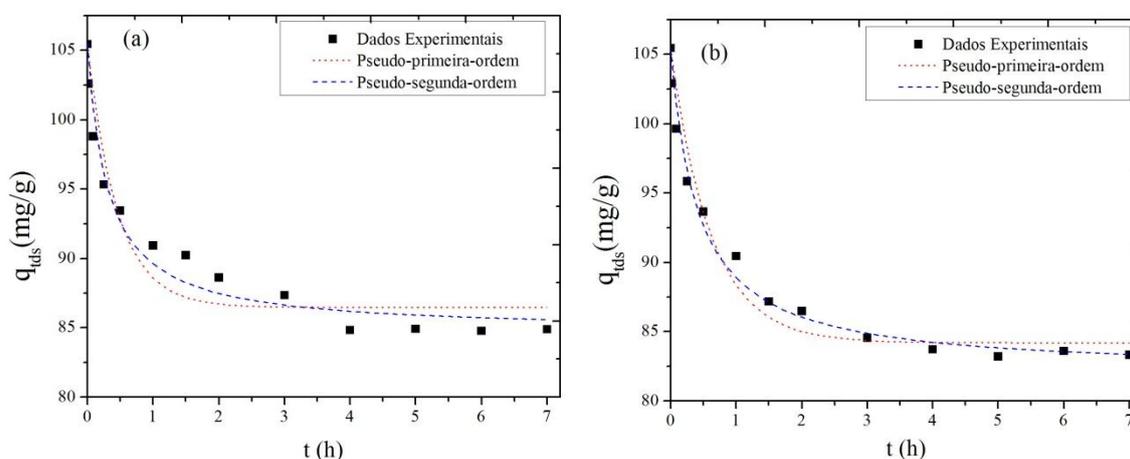
#### IV.3.4. Estudo cinético de dessorção

A Figura IV. 14 mostra os ajustes dos modelos cinéticos de dessorção para o corante Azul Reativo BF-5G, utilizando-se como agentes regenerantes o álcool etílico e o álcool isopropílico, respectivamente.

Pode-se verificar na Figura IV. 14 que as curvas de dessorção apresentadas possuem o mesmo comportamento, mostrando uma dessorção rápida do corante até 2h e alcançando, praticamente, uma estabilização a partir de 4h de dessorção. No entanto, o álcool isopropílico levou a uma capacidade de dessorção ligeiramente maior.

Os valores dos parâmetros cinéticos de dessorção para os modelos de pseudo-primeira ordem, equação (10), e pseudo-segunda ordem, equação (12), são listadas na Tabela IV.6. Analisando os valores do  $R^2$  pode-se notar que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais para os dois agentes regenerantes estudados é o modelo de pseudo-segunda ordem. Acredita-se que o melhor ajuste obtido pelo modelo de

pseudo-segunda ordem é devido ter sido obtida uma pequena quantidade desorvida de corante, predominando no processo o mecanismo de quimissorção. De fato, segundo Tan *et al.* (2008b), o modelo de pseudo-segunda ordem melhor se ajusta quando a quimissorção é a etapa limitante do processo.



**Figura IV. 14** – Ajuste de modelos cinéticos para a desorção de corante para o agente regenerante (a) álcool etílico e (b) álcool isopropílico.

Além disso, comparando os valores da  $k_{1d}$  e  $k_{2d}$  da Tabela IV.6 com os de  $k_{1a}$  e  $k_{2a}$  da Tabela IV.4, respectivamente, nota-se que os valores da constante de velocidade de desorção são de ordem de grandeza superiores aos de adsorção devido ao fato do processo de desorção ser mais rápido que o processo de adsorção. Por outro lado, verifica-se, pelas curvas apresentadas na Figura IV. 14, que o processo de desorção de corante em carvão ativado de osso não é completo.

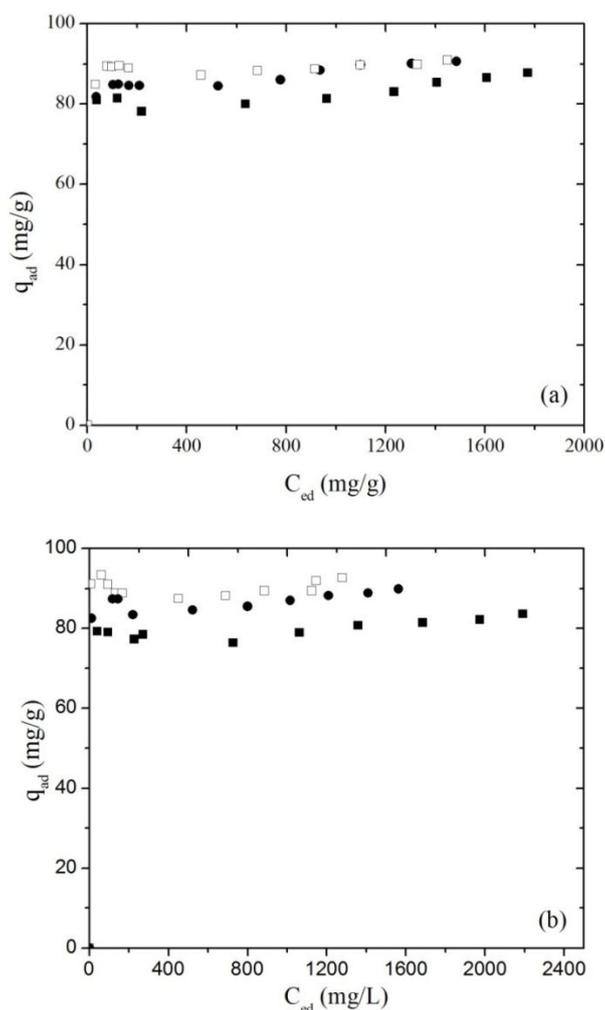
**Tabela IV.6** – Parâmetros dos ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de desorção

Parâmetros	Álcool Etílico		Álcool Isopropílico	
	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
$q_{ed}$ (mg/g)	$86,49 \pm 0,8522$	$84,71 \pm 0,7589$	$84,21 \pm 0,6974$	$82,05 \pm 0,6102$
$k_{1d}$ ( $h^{-1}$ )	$2,191 \pm 0,4914$	-	$1,630 \pm 0,2429$	-
$k_{2d}$ (g/mg.h)	-	$0,1553 \pm 0,0357$	-	$0,1032 \pm 0,0156$
$R^2$	0,9056	0,9608	0,9571	0,9839

Resultado semelhante foi obtido por Sarici-Ozdemir (2012), que estudou o ajuste dos modelos cinéticos para a dessorção de corante azul de metileno em carvão ativado e verificou que o modelo pseudo-segunda ordem apresentou os melhores resultados.

#### IV.3.5. Isotermas de dessorção

Uma vez obtido o tempo de equilíbrio de dessorção foi possível realizar ensaios para obtenção das isotermas de dessorção, a fim de avaliar o mecanismo e a capacidade de dessorção do sistema em função do tipo de agente regenerante. Essas isotermas foram obtidas nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C e são apresentadas na Figura IV.15.



**Figura IV.15** – Isoterma de dessorção para (a) álcool etílico e (b) álcool isopropílico, sendo: (□) 20 °C; (●) 30 °C; e (■) 40 °C.

A partir da Figura IV.15 pode-se verificar que a quantidade de corante desorvida aumenta com o aumento da temperatura, ou seja, a temperatura é um fator que favorece a desorção do corante. Lu *et al.* (2011) estudaram a desorção de dois corantes aniônicos em carvão ativado de casca de coco e, também, foi observado um aumento da capacidade de desorção com o aumento da temperatura.

Logo, a partir das isotermas foi possível obter uma melhor condição para desorção do corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado. No caso do álcool etílico obteve-se uma porcentagem de desorção ( $P_d$ ) de aproximadamente 27%, enquanto que para o álcool isopropílico esta foi de aproximadamente 29%, ambas na temperatura de 40 °C. Estes valores indicam que há uma forte interação do corante com o carvão ativado, mostrando que a desorção não é completa, o que acarreta em uma irreversibilidade no processo de adsorção/desorção.

Cabe ressaltar que a inclinação da isoterma de adsorção pode não coincidir com a inclinação da isoterma de desorção, ou seja, pode haver o aparecimento de uma histerese. Embora não haja uma classificação específica para isotermas de desorção, a classificação de GILES *et al.* (1958) foi utilizada para demonstrar se as isotermas de adsorção e desorção em fase líquida possuem diferentes inclinações. Como comentado no item IV.2.3.2. a isoterma de adsorção do corante Azul Reativo BF-5G pode ser classificada como sendo do tipo L. Por outro lado, as isotermas de desorção do corante podem ser classificadas como sendo do tipo H (H3), as quais indicam uma alta afinidade entre adsorvato e adsorvente, sendo que o segundo patamar é atribuído ao desenvolvimento de uma nova superfície onde a adsorção pode ocorrer. Esta diferença de comportamento pode estar associada à irreversibilidade do processo, pois existe uma quantidade residual de corante adsorvido no carvão que não pode ser desorvida, nas condições empregadas, como pode ser observado na Figura IV.15.

#### IV.3.6. Estudo da termodinâmica de desorção

Os valores das propriedades termodinâmicas, de  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  e  $\Delta G^0$ , foram calculados a partir das isotermas da quantidade desorvida de corante ( $q_d$ ) em função da concentração no equilíbrio, e são apresentados na Tabela IV.7.

De acordo com os resultados obtidos tem-se que  $\Delta H^0$  é positivo, indicando que o processo de desorção é endotérmico. Entretanto, comparando os valores encontrados para os dois regenerantes, nota-se que o álcool isopropílico apresentou um valor de

variação de entalpia maior do que no caso do álcool etílico. Esta maior variação de entalpia pode estar relacionada à maior capacidade de dessorção do corante por este agente regenerante, ou seja, para que ocorra uma maior dessorção é necessário uma maior energia do sistema.

**Tabela IV.7** – Propriedades termodinâmicas do processo de dessorção

Agente regenerante	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)		
			20 °C	30 °C	40 °C
Álcool Etilico	16,68	39,49	5,144	4,623	4,359
Álcool Isopropílico	49,75	145,3	7,677	4,629	4,844

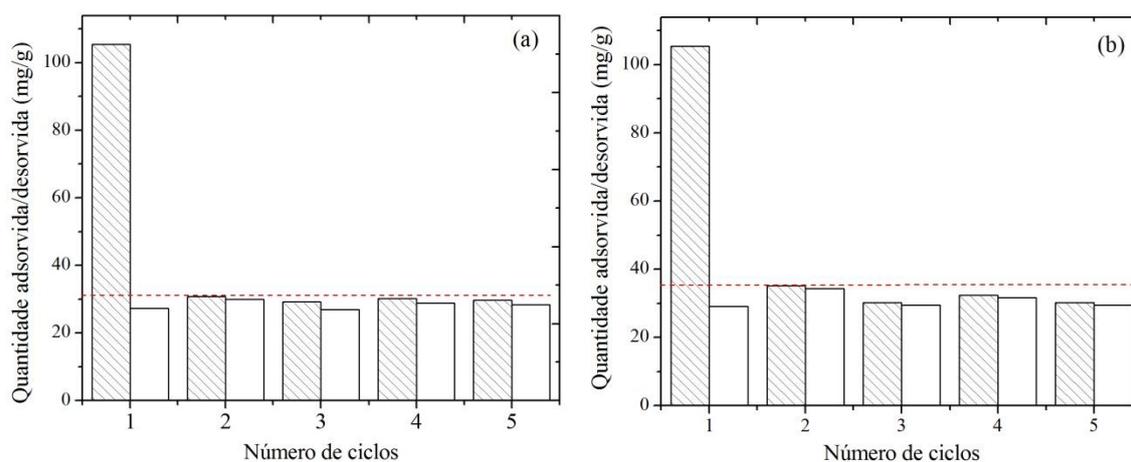
A partir dos dados obtidos para  $\Delta S^\circ$  tem-se que a variação de entropia para o processo de dessorção com álcool isopropílico é maior de que em relação ao álcool etílico. O aumento de  $\Delta S^\circ$  pode estar associado à maior eficiência na dessorção, que pode causar um maior grau de desordem no sistema, pois o corante apresentaria uma distribuição menos homogênea na superfície do carvão. Entretanto, o maior valor de entropia para a dessorção com o álcool isopropílico também pode estar relacionada ao tamanho da molécula deste agente regenerante, pois como a molécula do álcool isopropílico é maior, esta poderia causar uma maior desordem do sistema do que a molécula do álcool etílico, que é menor.

Os valores para energia livre de Gibbs padrão foram positivos, o que tem significado de um processo não espontâneo. Contudo, esses valores diminuem com o aumento da temperatura. A diminuição dos valores de  $\Delta G^\circ$  mostra a viabilidade do processo à medida que a temperatura aumenta (BACCAR *et al.*, 2010), ou seja, o processo é favorecido com maiores temperaturas. Entretanto, no caso do álcool isopropílico, notou-se um ligeiro aumento de  $\Delta G^\circ$  com o aumento da temperatura de 30 para 40 °C.

Apesar de ter buscado na literatura, não foram encontrados na literatura trabalhos relacionados com o estudo termodinâmico de dessorção, o que impede a comparação com os dados obtidos no presente trabalho.

### IV.3.7. Ciclos de adsorção e dessorção em batelada

O estudo em ciclos múltiplos é importante para verificar a regeneração/reutilização do carvão ativado, pois isto mostra a potencialidade econômica do material, tornando o processo de adsorção de corante altamente atrativo. Os resultados obtidos para os ciclos de adsorção/dessorção do corante em carvão ativado de osso são apresentados na Figura IV.16.



**Figura IV.16** – Ciclos de (▨) adsorção e (□) dessorção do corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de osso para o (a) álcool etílico e (b) álcool isopropílico.

A partir dos dados apresentados na Figura IV.16 é possível realizar uma análise do primeiro ciclo de adsorção/dessorção. Assim, nota-se que a quantidade de corante dessorvido é relativamente baixa em relação à quantidade adsorvida de corante no carvão ativado de osso. Há uma quantidade residual significativa de corante que permanece adsorvido no carvão após a primeira etapa de dessorção, conforme já observado a partir das isotermas de dessorção mostradas na Figura IV.15. Acredita-se que ocorram interações irreversíveis entre as moléculas de corante e o adsorvente, incapacitando que o corante seja completamente removido do carvão ativado.

Segundo Çelekli *et al.* (2011), a reversibilidade do processo de adsorção depende da existência de uma interação forte (por exemplo, ligações iônicas e covalentes) ou interações fracas (por exemplo, forças de Van der Waals e interação dipolo-dipolo), formadas entre as moléculas de corante e a superfície adsorvente. De fato, Mckay *et al.* (1987) propõem que valores de dessorção são baixos na maioria dos casos, indicando que uma interação forte é a maior responsável pelo processo de

adsorção de corante em carvão ativado. Portanto, os valores obtidos indicam que a irreversibilidade do processo de dessorção está associada ao fato de estarem presentes interações fortes características de quimissorção do corante em sítios superficiais do carvão ativado de osso. Desta forma, os agentes regenerantes estudados não foram capazes de romper essas interações fortes, ocasionando uma baixa capacidade de dessorção.

Os resultados obtidos indicam que pode ocorrer adsorção química e adsorção física, ou seja, interações fortes e fracas podem estar presentes simultaneamente entre o corante e o adsorvente. Desta forma, o corante ligado ao adsorvente por interações fortes não é capaz de ser dessorvido pelos agentes regenerantes em questão, devido, como comentado anteriormente, a alterações irreversíveis que ocorrem entre o adsorvato e o adsorvente e somente àquelas moléculas que interagem fracamente foram capazes de serem dessorvidas.

Todavia, após a dessorção do primeiro ciclo, a capacidade de adsorção do carvão ativado de osso nos outros ciclos foi em média 28% para o álcool etílico e 30% para o álcool isopropílico, em relação à capacidade de adsorção do carvão virgem. A maior capacidade de adsorção do carvão ativado dessorvido com o álcool isopropílico em relação ao carvão ativado dessorvido por álcool etílico pode se dar pelo fato do primeiro dessorver uma quantidade um pouco maior de corante.

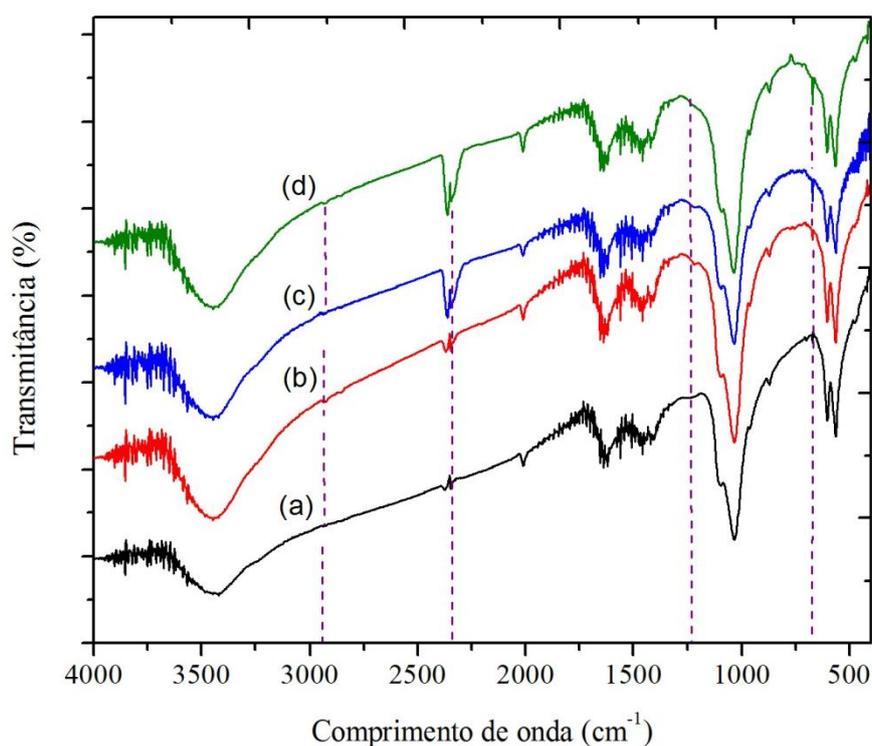
A partir do ciclo 2 praticamente toda quantidade de corante adsorvida foi dessorvida, sendo que em média 95% e 97% do corante adsorvido foi dessorvido pelo álcool etílico e pelo álcool isopropílico, respectivamente. Logo, supõe-se que após o primeiro ciclo as moléculas são adsorvidas principalmente por ligações fracas podendo ser quase completamente dessorvidas. Isto indica que a concentração de sítios que promove uma interação forte com o corante é constante na superfície do adsorvente, ficando estes indisponíveis, ou desativados, para os demais ciclos de adsorção.

Enfim, observa-se que a partir do ciclo 2 as quantidades adsorvidas e dessorvidas permanecem constantes e, mesmo que a capacidade de adsorção não seja tão alta como a inicial, é possível reutilizar este carvão, pois a quantidade adsorvida nos demais ciclos é quase totalmente removida e, praticamente, constante até o quinto ciclo estudado.

Portanto, os resultados obtidos mostram que a diferença de capacidade de dessorção do álcool isopropílico e do álcool etílico é bastante pequena e, mesmo com o primeiro apresentando a maior eficiência de dessorção, o álcool etílico seria mais

indicado para utilização no processo, devido ao seu menor custo em relação ao álcool isopropílico.

A fim de verificar se houve mudanças nos grupos funcionais superficiais do carvão ativado de osso após a dessorção foi realizada uma análise por espectroscopia no infravermelho. Os resultados obtidos são apresentados na Figura IV.17.



**Figura IV.17** – Espectroscopia no infravermelho do carvão ativado de osso (a) virgem; (b) saturado com corante; (c) dessorvido com álcool etílico; e (d) dessorvido com álcool isopropílico.

A partir do espectro no infravermelho apresentado na Figura IV.17 nota-se que não ocorreu o aparecimento de novas bandas, no entanto, houve mudanças significativas no tamanho das bandas em  $2358\text{ cm}^{-1}$  e em  $665\text{ cm}^{-1}$  (característica de grupos  $-\text{OH}$ ). Apesar da banda em  $2358\text{ cm}^{-1}$  ser atribuída a grupos  $\text{C}\equiv\text{C}$ , as mudanças de intensidade dessas bandas sugerem que os grupos característicos de cada uma delas tiveram participação na dessorção com o álcool etílico e isopropílico. Desta forma, acredita-se que a banda em  $2358\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionada com outros grupos, como  $\text{C}-\text{H}$ ,  $-\text{OH}$  e  $\text{C}-\text{O}$ , que são grupos presentes nos álcoois. Contudo, devido às mudanças na intensidade de algumas destas bandas somente após a dessorção, principalmente as atribuídas ao grupo  $-\text{OH}$ , acredita-se que o mecanismo de dessorção do corante Azul Reativo BF-5G

pode ser por substituição do corante pelas moléculas de agente regenerante na superfície do carvão ativado

Outra característica observada é o fato de que as bandas que surgiram após a saturação do carvão ativado, em  $2931\text{ cm}^{-1}$  e  $1219\text{ cm}^{-1}$ , permaneceram após a dessorção, confirmando que mudanças irreversíveis ocorreram no carvão ativado de osso após a etapa de adsorção do corante Azul Reativo BF-5G.

# **CAPÍTULO V**

## **CONCLUSÕES**

A realização deste trabalho permitiu que fosse avaliada a capacidade de adsorção do corante Azul Reativo BF-5G, em quatro diferentes carvões ativados, e a possibilidade de dessorção deste corante.

Dentre os carvões ativados estudados o que apresentou maior capacidade de adsorção foi o carvão de osso. Essa maior eficiência pode estar associada à predominância de mesoporos deste carvão, o que permite menores resistências à difusão das moléculas do corante aos sítios do carvão ativado.

Dentre os regenerantes estudados a água não apresentou boa capacidade de dessorção e seu pH inicial não teve influência significativa no processo de dessorção. Também não foi obtida uma boa capacidade de dessorção utilizando o NaOH. Já os solventes orgânicos apresentaram eficiência de dessorção significativamente maior do que a água e o NaOH, sendo que o álcool etílico e o álcool isopropílico apresentaram as maiores capacidades de dessorção.

O processo de dessorção mostrou ser mais rápido que o de adsorção, além disso, a temperatura influenciou no processo, sendo que quanto maior a temperatura maior a dessorção do corante.

A partir das isotermas de adsorção e de dessorção foi possível demonstrar que as isotermas possuem inclinações diferentes, o que caracteriza uma histerese, fato este associado à irreversibilidade do processo de adsorção/dessorção.

Além disso, a partir dos ciclos de adsorção e dessorção notou-se que na etapa de adsorção a interação carvão ativado/corante pode ocorrer tanto por interações fortes quanto por interações fracas. Assim, acredita-se que a interação do corante com os grupos superficiais do carvão ativado se dá, predominantemente, por interações muito fortes (como ligações iônicas e covalentes), praticamente irreversíveis, e por interações

fracas (como interações de van der Waals e eletrostática) devido à carga superficial do carvão pode estar carregada positivamente pelo menor pH da solução em relação ao ponto de carga zero, sendo que estas interações fracas seriam passíveis de serem dessorvidas. Por outro lado, supõe-se que a etapa de dessorção ocorra por substituição das moléculas dos álcoois e do corante.

Os ciclos também mostram a possibilidade de reutilizar o carvão ativado no processo de adsorção, visto que as quantidades adsorvidas após o primeiro ciclo permanecem constantes sendo que praticamente toda quantidade adsorvida é dessorvida na etapa seguinte.

Entre o álcool isopropílico e o álcool etílico, o primeiro apresentou uma capacidade de dessorção ligeiramente maior, porém a diferença na capacidade de dessorção foi pequena e, devido a isto, tem-se que o álcool etílico seria o regenerante que traria melhor custo/benefício ao processo.

Enfim, nota-se que o estudo de dessorção é muito importante, pois o fato do processo de adsorção ser versátil e eficiente não é o suficiente para que seja utilizado no tratamento de efluente têxtil. A possibilidade de regenerar o carvão ativado é muito importante para que o processo seja economicamente viável.

Contudo, são poucos estudos encontrados na literatura que focam o processo de regeneração/dessorção do carvão ativado saturado com poluentes. Desta forma, sugere-se maiores investigações deste tema, a fim de indicar as melhores condições de dessorção desses adsorventes, para que o processo de adsorção além de versátil e eficiente se torne viável.

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:

- avaliação da capacidade de dessorção de outros carvões ativados;
- estudo da dessorção em maiores temperaturas;
- avaliação de outros tipos de solventes orgânicos, como, por exemplo, ácido acético;
- estudos da regenerabilidade em coluna de leito fixo;
- estudo da dessorção de outros tipos de corantes, como catiônicos e dispersos.

# CAPÍTULO VI

## REFERÊNCIAS

- 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.
- AHMED, M. J.; DHEDAN, S. K. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. **Fluid Phase Equilibria**, v. 317, p. 9-14, 2012.
- AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHI, Musa I.; EL-SHEIKH, Amjad H.; WALKER, Gavin 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.
- AMIN, N. K. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of hazardous materials**, v. 165, p. 52-62, 2009.
- 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.
- BOEHM, H.P., Surface oxides on carbon and their analyses: a critical assessment, **Carbon**, v. 40, p. 145-149, 2002.

- BROWN, M. A., DEVITO, S. C. Predicting azo dye toxicity. **Critical Reviews in Environmental Science Technology**, v. 23, p. 249-324, 1993.
- BROWN, N. W.; ROBERTSA, E.P.L.; GARFORTH, A.A.; DRYFE, R.A.W. Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbent loaded with crystal violet dye. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3269-3281, 2004.
- 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.
- ÇELEKLI, A.; TANRIVERDI, B.; BOZKURT, H. Predictive modeling of removal of Lanaset Red G on Chara contraria; kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, p. 166-172, 2011.
- CISNEROS, R.L; ESPINOZA, A.G; LITTER, M.I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, p. 393-399, 2002.
- 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 no infravermelho. **Química e derivados**, v. 413, pp. 40-50. 2003

- CIOLA, Remolo. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Editora Moderna, 1981.
- COATES, E. Aggregation of dyes in aqueous solutions. **J. Soc. Dyers and Colourists**, p. 355-367, 1969.
- COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Lewis Publishers, 1999.
- COONEY, D. O.; NAGERL, A.; HINES, A. L. Solvent regeneration of activated carbon. **Water Research**, v. 17, n. 4, p. 403-410, 1983.
- CRESPI, M. Minimización de residuos têtil. **Revista del Químico Têtil**, v. 01, p. 36-42, 1994.
- 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.
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v.97, p. 1061-1085, 2006.
- DAKIKY, M.; NEMCOVA, I. Aggregation of *o,o'*-dihydroxyazo dyes-1. Concentration, temperature, and solvent effect. **Dyes and Pigments**, v. 40, p. 141-150. 1999.
- DEMIRAL, H.; DEMIRAL, I.; KARABAKOGLU, B.; TÛMSEK, F. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 206-213, 2011.
- DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 167, n. 1-3, p. 1-9, 2009.

- DIN, A. T. M.; HAMEED, B. H. e AHMAD, A. L. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. **Journal of hazardous materials**, v. 161, p. 1522-1529, 2009.
- FIGUEIREDO, J. L.; F. Ramôa RIBEIRO. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- FOO, K. Y. e HAMEED, B. H. Dynamic adsorption behavior of methylene blue onto oil palm shell granular activated carbon prepared by microwave heating. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 81-87, 2012.
- FOO, K. Y. e HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.
- GEANKOPLIS, C.J. **Transport Processes and Unit Operations**. New Jersey, USA. Prentice Hall International, 1993
- GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, v. 846, p. 3963, 1958.
- GONG, R.; DINGD, Y.; LIC, M.; YANGA, C.; LIUA, H.; SUN, Y. 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. J.; SING K. S. W., **Adsorption, Surface Area and Porosity**, Academic Press, London, 4, 1982.
- GUARATINI, C. C. I. e ZANONI, V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 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.; GUPTA, B.; RASTOGIC, A.; AGARWALD, S.; NAYAK, A. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113. **Journal of hazardous materials**, v. 186, p. 891-901, 2011.
- GUPTA, V. K. MITTAL, A.; MALVIYA, A.; MITTAL, J. Adsorption of carmoisine A from wastewater using waste materials--bottom ash and deoiled soya. **Journal of colloid and interface science**, v. 335, p. 24-33, 2009.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review. **Journal of environmental management**, v. 90, p. 2313-42, 2009.
- GUPTA, V. K.; MITTAL, A.; GAJBE, V. Adsorption and desorption studies of a water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials. **Journal of colloid and interface science**, v. 284, p. 89-98, 2005.
- HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of hazardous materials**, v. 141, p. 819-25, 2007.
- HASANBEIGI, A. e PRICE, L. A review of energy use and energy efficiency technologies for the textile industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3648-3665, 2012.
- HO, YS; MCKAY, G. Kinetic models for the adsorption of dye from aqueous solution by wood. **Trans. Chem. Eng.**, v.76, p. 83-91, 1998
- HO, Y.-S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, p. 171-177, 2004.

- IMMICH, A. P. S. **Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de Azadirachta indica como Adsorvente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Florianópolis - Santa Catarina, 2006.
- IP, A. W. M.; BARFORD, J. P. e MCKAY, G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2-3, p. 434-442, 2010.
- 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**, v. 337, n. 1, p. 32-8, 2009.
- IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. Reporting Physisoption data for gás/solid systems, v.54, p. 2201-2218, 1982.
- JAIN, R.; GUPTA, V. K.; SIKARWAR, S. Adsorption and desorption studies on hazardous dye Naphthol Yellow S. **Journal of hazardous materials**, v. 182, p. 749-56, 2010.
- JAIN, R. e SHRIVASTAVA, M. Adsorptive studies of hazardous dye Tropaeoline 000 from an aqueous phase on to coconut-husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 549-556, 2008.
- KATSOU, E.; MALAMIS, S.; TZANOUDAKI, M.; HARALAMBOUS, K. J.; LOIZIDOU, M.. Regeneration of natural zeolite polluted by lead and zinc in wastewater treatment systems. **Journal of hazardous materials**, v. 189, p. 773-86, 2011.
- KRUPPA, N. E.; CANNON, F. S. Pore structure versus dye adsorption. **J. Am. Water Association**, v. 88, p. 94, 1996.

- KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SENTRAMARAI, C.; NIRANJANA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SINVANESANE, S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, v. 261, p. 52-60, 2010.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898
- LENG, C. e PINTO, N. G. An Investigation of the Mechanisms of Chemical Regeneration of Activated Carbon. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 5885, n. 1994, p. 2024-2031, 1996.
- LEYVA-RAMOS, R.; RIVERA-UTRILLAB, J.; MEDELLIN-CASTILLOA, N.A.; SANCHEZ-POLO, M. Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, p. 458-467, 2010.
- LI, W.; YUE, Q.; GAO, B.; MA, Z.; LI, Y.; ZHAO, H.. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 1, p. 320-327, 2011.
- LIM, J.; OKADA, M. Regeneration of granular activated carbon using ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 12, p. 277-282, 2005.
- LU, P.J.; LIN, H.; YU, W.; CHERN, J. Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 2, p. 305-311, 2011.
- LUND, H. F. **Manual para el control de la contaminación industrial**. Madri: Malvar S. A., 1974.

- McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. Unit **Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International Ed., 6th ed., 2001.
- McKAY, G; RAMPRASAD, G.; MOWLI, P. Desorption and Regeneration of dye colours from low-cost materials. **Water Research**, v. 21, n. 3, p. 375-377, 1987.
- MAHMOODI, N. M.; MOHAMMAD, N.; BAGHER, H.; MOKHTAR, A.; CHRISTOPHER, L. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination**, v. 268, n. 1-3, p. 117-125, 2011.
- MAHMOUD, D. K.; SALLEH, M. A. M.; KARIMA, W. A. W.A. K.; IDRIS, A.; ABIDINA, Z. Z. Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 449-457, 2012.
- MALL, I. D.; SIRIVASTAVA, V.C.; KUMAR, G.V.A.; MISHRA, I.M. Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. v. 278, p. 175-187, 2006.
- MARTIN, R. J. e NG, W. J. Chemical Regeneration of Exhausted Activated Carbon - I. **Water research**, v. 18, n. 1, p. 59-73, 1984.
- MITTAL, A.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; KAUR, D.; GUPTA, V.K.. Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials. **Journal of colloid and interface science**, v. 344, n. 2, p. 497-507, 2010.
- MITTAL, A.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; GUPTA, V.K. Adsorptive removal of hazardous anionic dye "Congo red" from wastewater using waste materials and recovery by desorption. **Journal of colloid and interface science**, v. 340, n. 1, p. 16-26, 2009.

- MITTAL, A.; MITTAL, J. e KURUP, L. Batch and bulk removal of hazardous dye , indigo carmine from wastewater through adsorption. **Journal of hazardous materials**, v. 137, p. 591-602, 2006.
- MORITA, T.; ASSUMPCÃO, M.V. **Manual de soluções, reagentes e solventes**. Editora Edgard Blücher, 2001.
- NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D. e KUMUTHA, M. Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by adsorption on to Banana Pith. **Bioresource Technology**, v. 64, p. 77-79, 1998.
- OFOMAJA, A. E. e HO, Y. Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 60-66, 2007.
- OLIVEIRA, E. A. **Estudo do potencial de utilização da biomassa de Luffa cylindrica na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Química. Maringá - Paraná, 2007.
- OZKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. **Journal of hazardous materials**, v. 129, n. 1-3, p. 158-63, 2006.
- PAHL, R. H.; MAYHAN, K. G.; BERTRAND, G. L. Organic Desorption from Carbon. II. The Effect of Solvent in the Desorption of Phenol from Wet Carbon. **Water Res**, 1973.
- 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.
- PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. **Introduction to spectroscopy**. Thomson Learning, Inc, 2001.

- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**, University of Illinois: Chicago, 2004.
- ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Studies on desorption of individual textile dyes and a synthetic dye effluent from dye-adsorbed agricultural residues using solvents. **Bioresource technology**, v. 84, n. 3, p. 299-301, 2002.
- ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NINGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource technology**, v. 77, n. 3, p. 247-55, 2001.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Cárbon activado: estructura, preparación y aplicaciones. In: Catalizadores y adsorbentes iberoamericanos para la remoción de metales pesados de efluentes industriales**, FUENTES, G. R. GARCIA, P. A. (Eds.). Ed. CYTED, p. 25-44, Madri. 2000.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. e MOLINA-SABIO M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, pp. 271-294. 1998.
- ROUQUEROL, J.; LLEWELLYN, P. e ROUQUEROL, F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 160, p. 49-56, 2007.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and desorption processes**. New York. John Wiley & Sons. 1984.
- SABIO, E.; GONZ, E.; GONZ, J.F.; GONZ, C.M.. Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol. **Carbon**, v. 42, p. 2285-2293, 2004.
- 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.
- SARICI-OZDEMIR, C. Adsorption and desorption kinetics behaviour of methylene blue onto activated carbon. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 48, n. 2, p. 441-454, 2012.
- SATTERFIELD, Charles N. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. United States of America: McGraw - Hill Book Company, 1980.
- SAUER, T. **Degradação Fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - Santa Catarina, 2002.
- 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.
- SHENDE, R. V. e MAHAJANI, V. V. Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye. **Waste Management**, v. 22, p. 73-83, 2002.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. John Wiley & Sons, 2005.
- SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C. e KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 ( acid dye ) from aqueous solutions. **Waste Management**, v. 21, p. 105-110, 2001.
- SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Surface**. John Wiley & Sons, 2001.
- TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L. e HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic

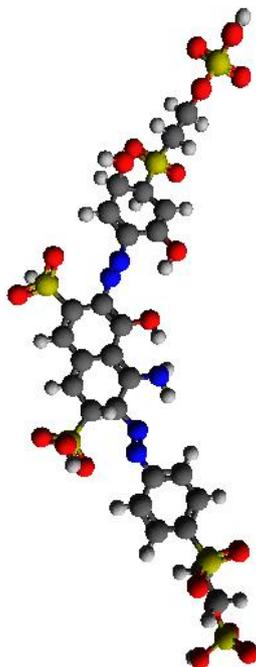
- and thermodynamic studies. **Journal of hazardous materials**, v. 154, n. 1-3, p. 337-46, 2008a.
- TAN, I A W; AHMAD, A L e HAMEED, B H. Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon. v. 318, p. 88-96, 2008b.
- TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H. e AHMAD, A.L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 127, n. 1-3, p. 111-119, 2007.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B.. **Adsorption Technology and Design**. Elsevier Science & Technology Books, 1998.
- TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operation**. New York, McGraw-Hill, 1980.
- TSENG, J.; CHANG, C.; CHANG,C.; CHENC, Y.; CHANG, C.; JI, D.; CHIUD, C.; CHIANG, P.. Kinetics and equilibrium of desorption removal of copper from magnetic polymer adsorbent. **Journal of hazardous materials**, v. 171, p. 370-377, 2009.
- TWARDOKUS, R. G. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - Santa Catarina, 2004.
- VIEIRA, A. P.; SANTANA, S.A.A.;BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S.; CHAVES, J.A.P.; MELO, J.C.P.;FILHO, E.C.S.; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of hazardous materials**, v. 166, p. 1272-1278, 2009.
- 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.

- WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.**, v. 89: p. 31–59, 1963
- WEBER, W. J. e SMITH, E. H. Sdation and design models for adsorption processes. 1987.
- WENG, C.; HSU, M. Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process. **Separation and Purification Technology**, v. 64, p. 227-236, 2008.
- YUEN, F. K.; HAMEED, B. H. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 149, n. 1-2, p. 19-27, 2009.
- YOUSSEF, A. M.; EL-NABARAWY T.; 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.

# APÊNDICE A

## CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVATO

A partir da estrutura otimizada (Figura A. 1) obteve-se o tamanho longitudinal da molécula de 30,193 Å. Considerando que a molécula tenha o formato de um cilindro, o tamanho transversal da mesma seria de aproximadamente 11,21 Å, ou seja, tal dimensão é menor que o tamanho do diâmetro médio dos poros dos carvões ativados, o que pode facilitar o acesso das moléculas nos poros dos carvões ativados.



**Figura A. 1** – Estrutura tridimensional da molécula do corante Azul Reativo BF-5G

# APÊNDICE B

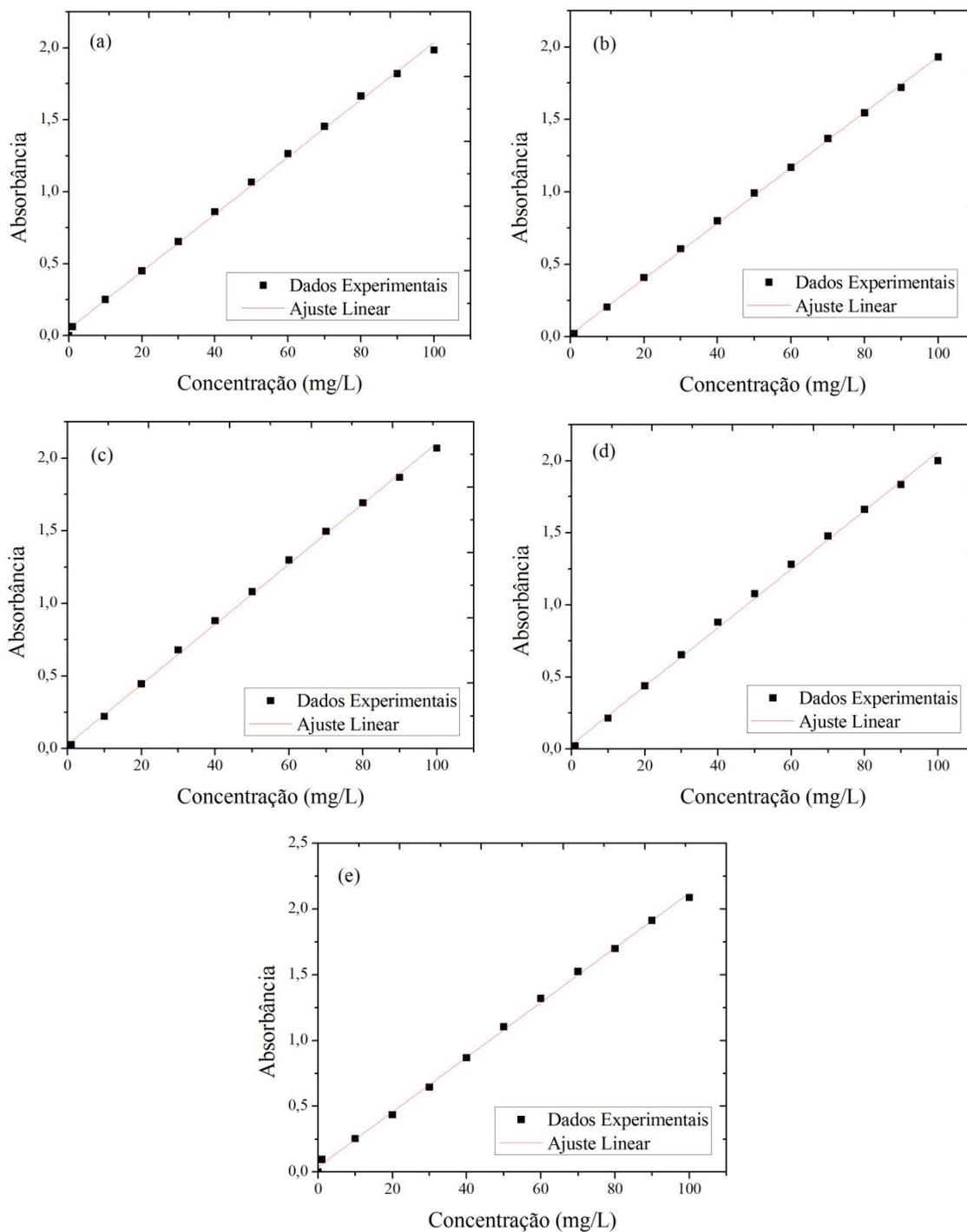
## CURVAS ANALÍTICAS DAS SOLUÇÕES DE CORANTE

A fim de se obter as curvas analíticas dos corantes, as quais foram utilizadas para determinar as concentrações das soluções das etapas de adsorção e dessorção, determinou-se o melhor comprimento de onda por meio da varredura em espectrofotômetro. Os valores do comprimento de onda, em que a absorção é máxima, para cada solução de corante, são mostrados na Tabela B.1.

**Tabela B.1** – Comprimento de onda das soluções de corante

Solvente	Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )
Água	620
NaOH	600
Álcool Metílico	625
Álcool Etílico	625
Álcool Isopropílico	625

A Figura B.1 mostra as curvas analíticas de ajuste linear aos pontos experimentais para os diferentes solventes estudados.



**Figura B.1** – Curvas padrão do corante dissolvido em: (a) água; (b) NaOH; (c) álcool metílico; (d) álcool etílico; e (e) álcool isopropílico.

A Tabela B.2 apresenta os valores dos coeficientes linear e angular obtidos pelo ajuste linear bem como os respectivos valores de coeficiente de correlação.

**Tabela B.2** – Valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste linear das curvas analíticas experimentais

	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>Coefficiente de Correlação (R<sup>2</sup>)</b>
Água	0,0480	0,0199	0,9985
NaOH	0,0164	0,0192	0,9996
Álcool Metílico	0,0272	0,0207	0,9990
Álcool Etílico	0,0298	0,0203	0,9980
Álcool Isopropílico	0,0391	0,0208	0,9987

# APÊNDICE C

## 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 C.1 são apresentados os resultados obtidos.

**Tabela C.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