

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

*ESTUDO DA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO BF-5G COM CARVÃO DE OSSO  
EM COLUNA DE LEITO FIXO*

*CELSO HISSAO MAEDA*

Maringá, janeiro de 2017

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

*ESTUDO DA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO BF-5G COM CARVÃO DE OSSO  
EM COLUNA DE LEITO FIXO*

Celso Hissao Maeda

Orientador(a): Prof<sup>al</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Angélica S. D. Barros

Coorientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo

*Dissertação de mestrado submetida à  
Universidade Estadual de Maringá, como  
parte integrante dos requisitos  
necessários à obtenção do Grau de  
Mestre em Engenharia Química, área de  
Desenvolvimento de Processos.*

Maringá, janeiro de 2017

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

M184e Maeda, Celso Hissao  
Estudo da remoção do corante reativo azul BF-5G com carvão de osso em coluna de leito fixo / Celso Hissao Maeda. -- Maringá, 2017.  
122 f. : il. color., figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Angélica Simões Dornellas de Barros.  
Coorientador: 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, 2017.

1. Adsorção - Corante azul BF-5G. 2. Carvão de osso. I. Barros, Maria Angélica Simões Dornellas de, orient. II. Arroyo, Pedro Augusto, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed. 660.2842

ECESL-CRB-1202/9

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 Celso Hissao Maeda perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 31 de janeiro de 2017.

COMISSÃO JULGADORA

  
Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo  
Coorientador / Presidente

  
Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira  
Membro

  
Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele  
Membro

## AGRADECIMENTOS

Quando olhamos para o nosso lado e vemos alguém que está sempre presente, uma pessoa que nunca nos deixa desanimar, que compartilhe dos mesmos ideais e motivações, que seja capaz até mesmo de nos criticar quando necessário, só podemos estar gratos. Amigos que nos dão palavras de coragem e que lutam para nos ver felizes são raros hoje em dia. Eu tive a sorte de encontrar pessoas assim ao longo de toda a minha vida.

Agradeço primeiramente a DEUS que permitiu que tudo isso acontecesse ao longo de minha vida, e não somente nestes anos como universitário, e que em todos os momentos é o maior mestre que alguém pode ter.

Aos meus pais Hiroshi e Fumie que apesar de todas as dificuldades me fortaleceram e incentivaram nas horas difíceis de desânimo e cansaço.

Obrigado aos meus irmãos e sobrinhos, que nos momentos de minha ausência dedicados ao estudo, sempre fizeram entender que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente.

À prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Angelica S. D. Barros pela orientação, apoio e confiança.

Ao prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo pela orientação, oportunidade, ajuda e empenho dedicado à elaboração deste trabalho.

Aos amigos do LCHBio e LATI, especialmente ao Artur Moretti, CarinaAraki, Dayane Carvalho, Elias Trevisan, Lidiane Sabino, Paulo Theodoro e Silvio Marcucci que contribuíram significativamente nesta jornada.

Às alunas de iniciação científica Isabela e Victória pela ajuda na parte experimental.

À prof<sup>a</sup>. Gisele Gauze e seu aluno Augusto Cândido pelas análises realizadas no corante.

Ao Fabiano Pimentel pelo auxílio e colaboração.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química DEQ.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que direto ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

*“ Uma inteligência modesta aliada a muito trabalho, frequentemente pode mais que uma inteligência brilhante e vadia.”*

*(Paulo Boulos e Ivan de Camargo)*

## **ESTUDO DA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVOBF-5G COM CARVÃO DE OSSO EM COLUNA DE LEITO FIXO**

Autor: Celso Hissao Maeda

Orientador(a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Angélica Simões Dornellas de Barros (DEQ/UEM)

Coorientador: 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, defendido em 31 de janeiro de 2017.

### **RESUMO**

As indústrias têxteis que atuam na área de tingimento de tecidos acabam por demandar uma quantidade muito grande de água em seu processo gerando um elevado volume de efluente. A porcentagem de corante não fixado no tecido durante o processo de tingimento é significativa, e este muitas vezes acaba sendo descartado juntamente com as águas residuais. Dessa forma, é de suma importância a remoção do corante deste efluente e uma técnica que pode ser empregada como tratamento terciário é o processo de adsorção em carvão ativado, devido a sua eficiência e versatilidade. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar o processo de adsorção do corante reativo azul BF-5G em coluna de leito fixo de carvão de osso e analisar seu comportamento em ciclos de adsorção/dessorção. O estudo foi iniciado com a caracterização do adsorvente e do adsorvato. As caracterizações realizadas para o adsorvente foram ponto de carga zero, a fisissorção de N<sub>2</sub>, a espectroscopia no infravermelho (FTIR), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a difração de raios X (DRX). Para o adsorvato foi determinado o pKa. Além disso, realizou-se a simulação do modelo da molécula de corante. Estudos cinéticos e de equilíbrio foram realizados para a adsorção do corante em carvão de osso com o intuito de identificar o possível mecanismo de adsorção, o qual influencia no processo de adsorção e dessorção do corante. O tempo de equilíbrio obtido, na cinética, foi de aproximadamente 30 horas e a capacidade de remoção, no equilíbrio, foi de aproximadamente 140 mg g<sup>-1</sup> (com diâmetro médio de partículas igual a 0,725mm) e 195 mg g<sup>-1</sup> (com diâmetro médio de partículas igual a 0,181mm). Ensaios com colunas foram realizados com o a finalidade de estudar o processo de adsorção em coluna de leito fixo. Para isso, foram avaliadas as melhores condições de operação do leito, como por exemplo, a influência do diâmetro de partículas, a vazão de alimentação

na coluna, a altura do leito e a concentração de corante para obter as condições ótimas de operação por meio da avaliação dos parâmetros de transferência de massa. Em seguida, foi analisado a possibilidade do leito operar em ciclos de adsorção e dessorção. Para isso, foram testados como agentes regenerantes o álcool etílico, o cloreto de sódio e o ácido acético. O álcool etílico foi o único, dentre os três avaliados, que conseguiu dessorver dos sítios de adsorção uma quantidade de aproximadamente 11,42% do total de corante adsorvido. O cloreto de sódio não apresentou nenhuma capacidade significativa de regeneração do leito e, também, não apresentou nenhum efeito observável na superfície do adsorvente. O ácido acético não levou a uma dessorção significativa de corante, no entanto, sua ação na neutralização das cargas superficiais do adsorvente foram extremamente favoráveis, o que acabou levando o leito a operar por um tempo maior antes da ruptura, indo de 50 a 150 min. Os modelos de Adams-Bohart, de Thomas e Yoon-Nelson foram ajustados nas curvas de ruptura e não obtiveram uma bom ajuste aos dados experimentais devido as restrições dos modelos, sugerindo a presença de uma resistência difusional muito forte

## **STUDY OF BF-5G REACTIVE DYE REMOVAL ON BONE CHAR IN FIXED BED COLUMN**

Author: Celso Hissao Maeda

Supervisors: D.Sc Maria Angélica Simões Dornellas de Barros (DEQ/UEM)

D.Sc 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 January, 31<sup>th</sup> 2017.

### **ABSTRACT**

The textile industries in the tissue dyeing segment consume a large amount of water in their process, generating high volumes of effluent. The percentage of dye that is not fixed in the tissue during the dyeing process is significant, and this unfixed dye is commonly discarded together with the wastewater. Thus, the removal of the dye from this effluent is an issue of great importance, and a technique which can be used as tertiary treatment is the adsorption process by activated carbon, due to its efficiency and versatility. Within this context, the objective of this work was to study the adsorption process of the reactive blue dye BF-5G in a fixed-bed column by activated bone char and to analyze the performance of adsorption/desorption cycles. The characterizations carried out in the adsorbent were: point of zero charge, physisorption N<sub>2</sub>, the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the scanning electron microscopy (SEM) and the X-ray diffraction (XRD). For the adsorbate the pK<sub>a</sub> was determined. In addition, the modeling of the dye molecule was performed. Kinetic and equilibrium studies were performed for the adsorption of the dye on activated bone char order to identify the possible mechanism of adsorption, which influences in the process of adsorption and desorption of the dye. The equilibrium time obtained in the kinetic tests was approximately 30 hours and the capacity of removal in the equilibrium condition was approximately 140 mg g<sup>-1</sup> (with an average particle diameter of 0,725 mm) and 195 mg g<sup>-1</sup> (with an average particle diameter of 0,181 mm). Dynamic tests were performed with the objective to study the adsorption in fixed-bed column. For this, the operations conditions of fixed-bed operation were evaluated, studying the influence of the particle diameter, the feed rate on column, the fixed-bed height and the dye concentration,

obtaining the optimal conditions through the evaluation of the mass-transfer parameters. Once the best operation conditions to the adsorption process in fixed-bed column were determined, the BDST and Thomas models were adjusted in the breakthrough curve, however, both of them were not able to fit well to the experimental data due to the constraints of the models, suggesting the presence of a very strong diffusional resistance. Next, the possibility of the fixed-bed operating in adsorption and desorption cycles was analyzed. For this, ethanol, sodium chloride and acetic acid were tested as regenerating agents. The ethanol was the only one among the three evaluated that was able to desorb from the adsorption sites a significant quantity of approximately 11,42% of the total adsorbed dye. The sodium chloride did not show any significant capacity of regeneration of the fixed-bed, and also did not show any observable effect on the surface of the adsorbent. The acetic acid did not lead to a significant desorption of the dye, however, its action on the neutralization of the superficial charges of the adsorbent were extremely favorable, what eventually led the fixed-bed to operate for a longer time before the rupture, from 50 to 150 min.

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>CAPÍTULO 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>23</b>
2.1 Beneficiamento têxtil.....	23
2.2 Corante têxtil .....	24
2.3 Corante reativo azul BF-5G .....	25
2.4 Adsorvente .....	26
2.4.1 Carvão ativado de osso .....	28
2.5 Adsorção .....	29
2.6 Influência do sal na adsorção .....	31
2.7 Cinética de adsorção .....	31
2.7.1 Modelo de pseudo 1ª ordem .....	32
2.7.2 Modelo de pseudo 2ª ordem .....	33
2.7.3 Modelo de difusão intrapartícula .....	33
2.8 Equilíbrio de adsorção .....	34
2.8.1 Isoterma de Langmuir .....	35
2.8.2 Isoterma de Freundlich .....	36
2.8.3 Isoterma de Sips .....	36
2.9 Adsorção em coluna de leito fixo .....	37
2.9.1 Curvas de ruptura .....	37
2.9.2 Isotermas dinâmicas .....	39
2.10 Parâmetros que influenciam no mecanismo de adsorção em coluna .....	39
2.10.1 pH da solução .....	39
2.10.2 Vazão de operação .....	40
2.10.3 Concentração .....	41
2.10.4 Temperatura .....	42
2.11 Parâmetros de transferência de massa .....	43
2.12 Dessorção .....	45
2.13 Modelagem matemática da curva de ruptura .....	46
2.13.1 Modelo de Adams-Bohart .....	47
2.13.2 Modelo de Thomas .....	48
2.13.3 Modelo de Yoon-Nelson .....	48
2.14 Considerações finais .....	49

<b>CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>50</b>
3.1 Materiais .....	50
3.1.1 Adsorvente .....	50
3.1.2 Agente regenerante .....	50
3.1.3 Adsorvato .....	50
3.1.4 Sal .....	51
3.2 Métodos .....	51
3.2.1 Caracterização do adsorvente .....	51
3.2.1.1 Distribuição granulométrica .....	51
3.2.1.2 Ponto de carga zero .....	51
3.2.1.3 Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> .....	52
3.2.1.4 Espectroscopia no infravermelho .....	52
3.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura .....	53
3.2.1.6 Difração de raios X .....	53
3.2.2 Caracterização do adsorvato .....	53
3.2.2.1 Determinação do pKa da molécula de corante .....	53
3.2.2.2 Simulação do modelo da molécula de corante .....	54
3.2.2.3 Método analítico para obtenção da concentração de corante .....	55
3.2.3 Ensaio em batelada .....	55
3.2.3.1 Cinética de adsorção .....	55
3.2.3.2 Equilíbrio de adsorção .....	56
3.2.3.3 Estudo do efeito do sal na solução de corante .....	57
3.2.4 Ensaio em coluna de leito fixo .....	57
3.2.5 Otimização dos ensaios em coluna de leito fixo .....	58
3.2.6 Estudo do ciclo de adsorção e dessorção .....	59
<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>60</b>
4.1 Adsorvente .....	60
4.1.1 Ponto de carga zero .....	60
4.1.2 Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> .....	61
4.1.3 Espectroscopia no infravermelho .....	63
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura .....	64
4.1.5 Difração de raios X .....	64
4.2 Adsorvato .....	65

4.2.1	Determinação do pKa da molécula de corante .....	65
4.2.2	Simulação do modelo da molécula de corante .....	66
4.3	Estudo da adsorção em batelada .....	68
4.3.1	Cinética de adsorção .....	68
4.3.1.1	Modelagem cinética de adsorção .....	69
4.3.2	Equilíbrio de adsorção .....	72
4.3.3	Influência do sal na solução de corante .....	76
4.4	Estudo da adsorção em coluna de leito fixo .....	76
4.4.1	Determinação do diâmetro de partículas .....	76
4.4.2	Determinação da vazão .....	79
4.4.3	Determinação da altura de leito .....	81
4.4.4	Determinação da concentração .....	82
4.4.5	Efeito do sal na coluna de adsorção .....	85
4.4.6	Ciclos de adsorção e dessorção .....	86
4.4.6.1	Álcool etílico .....	87
4.4.6.2	Cloreto de sódio .....	90
4.4.6.3	Ácido acético .....	92
4.4.7	Modelagem matemática da curva de ruptura .....	96
4.4.7.1	Modelo de Adams-Bohart .....	96
4.4.7.2	Modelo de Thomas .....	99
4.4.7.3	Modelo de Yoon-Nelson .....	103
<b>CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES .....</b>		<b>107</b>
<b>CAPÍTULO 6 REFERÊNCIAS .....</b>		<b>110</b>
<b>APÊNDICE A CURVA ANALÍTICA DAS SOLUÇÕES DE CORANTE .....</b>		<b>119</b>
<b>APÊNDICE B TRATAMENTO DOS RESÍDUOS EXPERIMENTAIS .....</b>		<b>122</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> - Exemplo de estrutura química de um azo corante do grupo cromóforo ...	24
<b>Figura 2.2</b> - Estrutura molecular do corante reativo azul BF – 5G .....	26
<b>Figura 2.3</b> - Representação das etapas sucessivas de adsorção: (1) transporte no seio da solução, (2) transporte por difusão através da camada limite, (3) transporte pelos poros e (4) adsorção .....	32
<b>Figura 2.4</b> - Tipos de isoterma em fase líquida .....	34
<b>Figura 2.5</b> - Isotermas de adsorção encontrados a partir de soluções aquosas para materiais carbonáceos .....	35
<b>Figura 2.6</b> - Curva de ruptura para leito fixo, $C/C_0$ versus $t$ .....	37
<b>Figura 2.7</b> - Curvas de ruptura para a adsorção dos corantes ácido azul 25, ácido azul 74 e azul reativo 4 em carvão de osso .....	38
<b>Figura 2.8</b> - Curvas de ruptura para adsorção do corante amarelo 5 com diferentes valores de pH .....	40
<b>Figura 2.9</b> - Efeito de varias vazões de alimentação do corante vermelho 141 com concentração de $30 \text{ mg L}^{-1}$ , altura de leito de 10 cm: (x) $1,1 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , ( $\square$ ) $2,2 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e ( $\circ$ ) $3,3 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .....	41
<b>Figura 2.10</b> - Curvas de ruptura com diferentes concentrações, com vazão de alimentação de $4,5 \text{ mL min}^{-1}$ , altura de leito igual a 4 cm e temperatura de $24 \text{ }^\circ\text{C}$ . .....	42
<b>Figura 3.1</b> – Esquema do módulo de adsorção em coluna de leito fixo .....	57
<b>Figura 3.2</b> – Colunas de leito fixo em estado de operação .....	58
<b>Figura 4.1</b> - Ponto de carga zero do carvão ativado de osso .....	60
<b>Figura 4.2</b> - Isotherma de adsorção ( $\bullet$ ) e dessorção ( $\circ$ ) de $\text{N}_2$ do carvão ativado de osso .....	61
<b>Figura 4.3</b> - Distribuição de poros do carvão ativado de osso .....	62
<b>Figura 4.4</b> - Espectroscopia no infravermelho do carvão ativado com a presença de corante (—) e com a presença de corante e sal (—) .....	63
<b>Figura 4.5</b> - Micrografias do carvão ativado: (a) aumento 40 vezes e (b) aumento de 2000 vezes .....	64
<b>Figura 4.6</b> - Difratoograma (DRX) do carvão de osso .....	65
<b>Figura 4.7</b> - Curvas de primeira (—) e segunda (—) derivadas da titulação do corante com $\text{NaOH}$ ( $0,01 \text{ Mol L}^{-1}$ ). .....	65

<b>Figura 4.8</b> - Estrutura otimizada para o corante Reativo Azul BF-5G em PM6 .....	67
<b>Figura 4.9</b> - Isosuperfícies de NCI para o corante Reativo Azul BF-5G em HF/6-31 + G(d). A cor azul indica fortes interações atrativas, a cor verde indica interações atrativas fracas e a cor vermelho indica interações atrativas fracas .....	67
<b>Figura 4.10</b> - Mapa do potencial eletrostático para o corante Reativo Azul BF-5G ....	68
<b>Figura 4.11</b> - Cinéticas para adsorção do corante Reativo Azul BF-5G, sem a presença de sal (■) e com a presença de NaCl (●), em carvão ativado de osso .....	69
<b>Figura 4.12</b> - Curva com os dados experimentais obtidos, ajustados segundo os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula para a (a) solução de corante sem a presença de sal e (b) solução de corante com a presença de 1,0 mol L <sup>-1</sup> de NaCl .....	70
<b>Figura 4.13</b> - Isoterma de adsorção do corante Reativo Azul BF-5G em carvão de osso .....	73
<b>Figura 4.14</b> - Modelos da isoterma de adsorção ajustados para o carvão de osso (D <sub>p</sub> =0,725 mm) e sem a presença de sal .....	74
<b>Figura 4.15</b> - Modelos da isoterma de adsorção ajustados para o carvão de osso (D <sub>p</sub> =0,181 mm) e sem a presença de sal .....	74
<b>Figura 4.16</b> - Modelos da isoterma de adsorção ajustados para o carvão de osso (D <sub>p</sub> =0,725 mm) e com presença de NaCl .....	74
<b>Figura 4.17</b> - Curvas de ruptura para diferentes diâmetros de partícula (a) tempo total do experimento e (b) tempo parcial para melhor análise da inclinação e do ponto de ruptura .....	78
<b>Figura 4.18</b> - Curvas de ruptura para diferentes vazões (a) tempo total do experimento e (b) tempo parcial para melhor análise da inclinação e do ponto de ruptura .....	80
<b>Figura 4.19</b> - Curvas de ruptura com diferentes alturas de leito (a) tempo parcial e (b) tempo parcial reduzido para avaliação da inclinação das curvas .....	81
<b>Figura 4.20</b> - Curvas de ruptura para diferentes concentrações iniciais (a) tempo total de operação e (b) tempo parcial de operação para melhor avaliação da inclinação das curvas .....	83
<b>Figura 4.21</b> - Curvas de ruptura com a utilização de NaCl na solução de corante (a) tempo total de operação do leito, (b) tempo parcial para melhor análise da inclinação da curva, ponto de ruptura e comparativo com a curva de ruptura sem a presença de eletrólito .....	85

<b>Figura 4.22</b> - Curvas de ruptura que apresentam a adsorção do corante após 6 ciclos de operação .....	87
<b>Figura 4.23</b> - Curvas de ruptura com o álcool etílico como agente regenerante após 6 ciclos de regeneração .....	88
<b>Figura 4.24</b> - Quantidade total de corante (mg)adsorvido em cada ciclo, juntamente, com a quantidade total de corante (mg) dessorvido pelo álcool etílico em cada ciclo ..	89
<b>Figura 4.25</b> - Curvas de ruptura para os ciclos de adsorção com o NaCl como agente regenerante .....	90
<b>Figura 4.26</b> - Curvas de ruptura para os ciclos de dessorção do corante com o NaCl como agente regenerante .....	91
<b>Figura 4.27</b> - Quantidade total de corante (mg) adsorvida e dessorvida durante os ciclos de regeneração com o NaCl como agente regenerante. ....	91
<b>Figura 4.28</b> - Valores de pH inicial e final de (a) solução de corante e (b) agente regenerante (NaCl). ....	92
<b>Figura 4.29</b> - Curvas de ruptura para os ciclos de adsorção com o ácido acético como agente regenerante. ....	93
<b>Figura 4.30</b> - Curvas de ruptura para os ciclos de dessorção com o ácido acético como agente regenerante .....	93
<b>Figura 4.31</b> - Quantidade total adsorvida e dessorvida para cada ciclo com o ácido acético com agente regenerante .....	94
<b>Figura 4.32</b> - Valores de pH inicial, PCZ e pH final de cada ciclo de adsorção/dessorção de (a) solução de corante e (b) solução de ácido acético como agente regenerante .....	95
<b>Figura 4.33</b> - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Adams-Bohart para diferentes vazões .....	96
<b>Figura 4.34</b> - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Adams-Bohart para diferentes diâmetros médio de partículas .....	97
<b>Figura 4.35</b> - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Adams-Bohart para diferentes alturas de leito .....	97
<b>Figura 4.36</b> - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Adams-Bohart para diferentes concentrações .....	97
<b>Figura 4.37</b> - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Thomas para diferentes vazões de alimentação .....	100

<b>Figura 4.38</b> - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Thomas para diferentes diâmetros médio de partículas .....	100
<b>Figura 4.39</b> - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Thomas para diferentes alturas de leito .....	101
<b>Figura 4.40</b> - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Thomas para diferentes concentrações iniciais de alimentação .....	101
<b>Figura 4.41</b> - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Yoon-Nelson para diferentes vazões iniciais de alimentação .....	103
<b>Figura 4.42</b> - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Yoon-Nelson para diferentes diâmetros médio de partículas .....	103
<b>Figura 4.43</b> - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Yoon-Nelson para diferentes alturas de leito .....	104
<b>Figura 4.44</b> - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Yoon-Nelson para diferentes concentrações iniciais de alimentação .....	104
<b>Figura A.1</b> - Curva padrão do corante dissolvido em água deionizada .....	119
<b>Figura A.2</b> - Curva padrão do corante dissolvido em água deionizada e NaCl .....	120
<b>Figura A.3</b> - Curva padrão do corante dissolvido em álcool etílico .....	120
<b>Figura A.4</b> - Curva padrão do corante dissolvido em ácido acético .....	120
<b>Figura B.1</b> - Módulo de recuperação de resíduos de corante (a) antes do tratamento e (b) depois do tratamento .....	122

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> - Comparação entre adsorção física e adsorção química .....	30
<b>Tabela 3.1</b> - Principais características do corante Reativo Azul BF-5G .....	50
<b>Tabela 4.1</b> - Caracterização textural do carvão de osso .....	62
<b>Tabela 4.2</b> - Parâmetros cinéticos para adsorção do corante Reativo Azul BF-5G .....	70
<b>Tabela 4.3</b> - Parâmetros dos modelos de isoterma .....	76
<b>Tabela 4.4</b> - Parâmetros determinados a partir dos experimentos com diferentes diâmetros de partícula utilizando 4 g carvão ativado de osso com vazão de 5 mL min <sup>-1</sup> e concentração de 10 ppm .....	79
<b>Tabela 4.5</b> - Parâmetros determinados a partir dos experimentos a diferentes vazões utilizando 4 g de carvão ativado de osso com diâmetro de 0,181 mm e concentração de 10 ppm .....	80
<b>Tabela 4.6</b> - Parâmetros determinados a partir dos experimentos com diferentes alturas de leito utilizando carvão ativado de osso com diâmetro de 0,181 mm, vazão de 5 mL min <sup>-1</sup> e concentração de 10 ppm .....	82
<b>Tabela 4.7</b> - Parâmetros determinados a partir dos experimentos a diferentes concentrações utilizando 6 g de carvão ativado de osso com diâmetro de 0,181 mm, vazão de 5 mL min <sup>-1</sup> e altura do leito igual a 12 cm .....	83
<b>Tabela 4.8</b> - Parâmetros comparativos de transferência de massa utilizando o sal NaCl na solução de corante para o leito fixo .....	86
<b>Tabela 4.9</b> - Quantidade adsorvida de corante (mg g <sup>-1</sup> ) e porcentagem de redução da capacidade de adsorção (%) em relação ao primeiro ciclo. ....	88
<b>Tabela 4.10</b> - Parâmetros calculados pelo modelo de Adams-Bohart para diferentes vazões .....	98
<b>Tabela 4.11</b> - Parâmetros calculados pelo modelo de Adams-Bohart para diferentes diâmetros de partícula .....	98
<b>Tabela 4.12</b> - Parâmetros calculados pelo modelo de Adams-Bohart para diferentes alturas de leito .....	98
<b>Tabela 4.13</b> - Parâmetros calculados pelo modelo de Adams-Bohart para diferentes concentrações iniciais .....	99
<b>Tabela 4.14</b> - Parâmetros calculados pelo modelo de Thomas para diferentes vazões de alimentação .....	101

<b>Tabela 4.15</b> - Parâmetros calculados pelo modelo de Thomas para diferentes diâmetros de partículas .....	102
<b>Tabela 4.16</b> - Parâmetros calculados pelo modelo de Thomas para diferentes alturas de leito .....	102
<b>Tabela 4.17</b> - Parâmetros calculados pelo modelo de Thomas para diferentes concentrações iniciais de alimentação .....	102
<b>Tabela 4.18</b> - Parâmetros calculados pelo modelo de Yoon-Nelson para diferentes vazões de alimentação .....	105
<b>Tabela 4.19</b> - Parâmetros calculados pelo modelo de Yoon-Nelson para diferentes diâmetros de partículas .....	105
<b>Tabela 4.20</b> - Parâmetros calculados pelo modelo de Yoon-Nelson para diferentes alturas de leito .....	105
<b>Tabela 4.21</b> - Parâmetros calculados pelo modelo de Yoon-Nelson para diferentes concentrações iniciais .....	106

## NOMENCLATURA

$Abs$	Absorbância (adimensional)
$C$	Concentração de saída da coluna ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_0$	Concentração de corante na fase líquida inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_b$	Concentração de ruptura da coluna ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_{di}$	Constante do modelo de difusão intrapartícula(adimensional)
$C_{ea}$	Concentração de corante no equilíbrio de adsorção( $\text{mg L}^{-1}$ )
$D$	Diâmetro de poros ( $\text{Å}$ ou $\text{mm}$ )
$D_p$	Diâmetro de partícula ( $\text{mm}$ )
$E(t)$	Distribuição do tempo de residência do fluido
$F(t)$	Curva degrau, distribuição cumulativa
$H_t$	Altura total do leito ( $\text{cm}$ )
$H_u$	Altura útil da coluna ( $\text{cm}$ )
$k_1$	Constante de velocidade de adsorção para o modelo cinético de pseudo primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_2$	Constante de velocidade de adsorção para o modelo cinético de pseudo segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )
$k_3$	Constante de velocidade de adsorção para o modelo cinético de intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$ )
$k_F$	Constante de equilíbrio de Freundlich ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$k_L$	Constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$k_s$	Constante de equilíbrio de Sips ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$m$	Massa de adsorvente ( $\text{g}$ )
$n$	Constante da isoterma de Sips(adimensional)
$n_F$	Constante da isoterma de Freundlich(adimensional)
$PE$	Ponto de exaustão ( $\text{min}$ )
$pH_{PCZ}$	Ponto de carga zero
$PR$	Ponto de ruptura ( $\text{min}$ )
$Q$	Vazão volumétrica da solução ( $\text{m min}^{-1}$ )
$q_{ea}$	Quantidade adsorvida de corante no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_{max}$	Quantidade máxima adsorvida nas isotermas de Langmuir e Sips ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_t$	Quantidade de corante adsorvido no instante $t$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{tt}$	Quantidade de adsorvato retido no adsorvente até a saturação do leito (mg g <sup>-1</sup> )
$q_{tu}$	Quantidade de adsorvato retido no adsorvente até o tempo útil de operação da coluna (mg g <sup>-1</sup> )
$R$	Constante dos gases (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$R_0$	Razão operacional
$R^2$	Coefficiente de correlação linear
$T$	Temperatura (K ou °C)
$t$	Tempo (minutos ou horas)
$\bar{t}$	Tempo de residência médio (min)
$V$	Volume de solução (L)
$ZTM$	Zona de transferência de massa (cm)
$v$	Velocidade superficial (cm min <sup>-1</sup> )
$t_b$	Tempo de ruptura da coluna (min)
$t_s$	Tempo de esgotamento da coluna (min)
$t_u$	Tempo útil da coluna (min)
$\tau$	Tempo adimensional
$t_t$	Tempo necessário para que todo o leito esteja em equilíbrio com a solução (min)
$\sigma^2$	Dispersão axial
$q_i^{tb}$	Capacidade dinâmica da coluna (mg g <sup>-1</sup> )
$BET$	Brunauer, Emmett e Teller
$BJH$	Banet, Joyner e Halenda
$V_a$	Volume da amostra (cm <sup>-3</sup> )
$q_a$	Quantidade adsorvida (mg g <sup>-1</sup> )
$k_{BDST}$	Constante do modelo de BDST (L mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
$Q_e$	Capacidade do leito (mol g <sup>-1</sup> )
$F$	Taxa de vazão (L min <sup>-1</sup> )
$k_{TH}$	Constante do modelo de Thomas (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
$Q_0$	Concentração máxima de soluto na fase sólida (mg g <sup>-1</sup> )

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

No ramo da fabricação de tecidos têxteis o tingimento das fibras é um processo de suma importância no sucesso comercial do produto final. Características como padronização, beleza da cor, fixação em relação a luz, lavagem, transpiração e uso prolongado são levados em consideração (GUARATINI e ZANONI, 2000). Para alcançar este objetivo, o setor de manufatura têxtil demanda uma quantidade muito grande de água em seu processo, gerando um grande volume de efluente líquido de composição heterogênea, que apresenta grande quantidade de compostos tóxicos que acabam dificultando seu tratamento (CISNEROS *et al.*, 2002). Nos despejos industriais provenientes deste setor está presente, também, a matéria orgânica e os corantes sob a forma de moléculas complexas (CEGARRA, 2000).

Entre os diversos corantes existentes, destaca-se os reativos, cuja principal característica é formar ligação covalente com as fibras durante o processo de tingimento proporcionando uma boa fixação e estabilidade química (KUNZ *et al.*, 2002). O tratamento das águas residuais, antes do seu descarte nos corpos receptores, acarreta a necessidade de eliminar os corantes presentes nestes efluentes. Métodos de remoção do corante e de outros compostos químicos presentes no efluente são chamados de processos físico-químicos ou biológicos, dentre as quais merecem destaque a oxidação (cujo agente oxidante pode ser o cloro, água oxigenada e ozônio), a coagulação, a floculação, a precipitação, as ultra, micro e nanofiltrações por membranas, a troca iônica e a adsorção (BRÁS *et al.*, 2002).

O corante aniônico azul BF-5G é um dos mais utilizados em lavanderias e indústrias têxteis, principalmente para o tingimento do algodão e devido à baixa porcentagem de fixação observada no processo de tingimento leva à geração de um grande volume de efluente, que acaba poluindo o corpo receptor (CARVALHO, 2013).

Dentre os métodos utilizados na remoção de corante, a adsorção vem se apresentando como um método eficiente e de baixo custo, com processos desenvolvidos em batelada e posteriormente em leito fixo, podendo ser utilizado como tratamento terciário na retirada da coloração final (CARVALHO, 2013).

Dentre os diferentes adsorventes disponíveis no mercado, destaca-se o carvão de osso, que é proveniente da calcinação de ossos bovinos e tem grande potencial para o tratamento de águas residuais. Isso inclui a aplicação na remoção de metais pesados, íons fluoreto e corantes (ABE *et al.*, 2004; MJENGERA e MKONGO, 2003).

O estudo cinético possibilita identificar a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente, o tempo para atingir o equilíbrio e o mecanismo de adsorção. Tal estudo, indica também, os fatores que podem interferir na cinética de adsorção, como por exemplo a natureza e a massa molar do adsorvato, além da sua solubilidade (AHMAD *et al.*, 2007).

A condição de equilíbrio de adsorção em diferentes concentrações ocorre depois de um tempo suficientemente longo, neste estado, a relação entre a quantidade de adsorvato adsorvida e a concentração do adsorvato na fase fluida, a uma dada temperatura é chamada de isoterma de adsorção. O estudo do equilíbrio indica como o adsorvente efetivamente adsorve o soluto, além de, estimar a quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida na fase sólida (RUTHVEN, 1984).

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar o processo de adsorção do corante reativo azul BF-5G em coluna de leito fixo de carvão de osso e analisar seu comportamento em ciclos de adsorção/dessorção.

Para alcançar este objetivo, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- a) Analisar o adsorvente e o adsorvato para determinar suas principais características de adsorção;
- b) Avaliar a cinética e o equilíbrio de adsorção para determinar o tempo de equilíbrio, o mecanismo de adsorção e a capacidade de remoção;
- c) Obter as isotermas dinâmicas e construir as curvas de ruptura para obter as condições ótimas de operação;
- d) Realizar os ciclos de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo afim, de verificar a capacidade de recuperação do adsorvente para operação contínua do processo;

- e) Ajustar os modelos da literatura com a curva de ruptura afim de investigar o comportamento do processo de adsorção em leito fixo;

## CAPÍTULO 2

# FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Beneficiamento têxtil

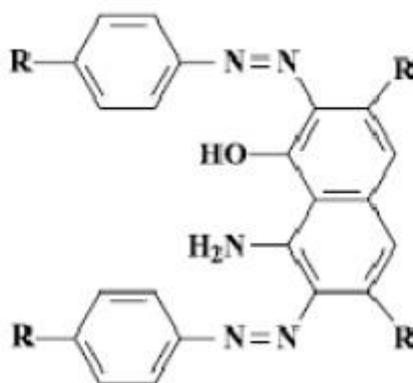
O processo de tingimento consiste em etapas que variam de acordo com a natureza da fibra têxtil, sua estrutura, classificação, disponibilidade de corante, fixação compatível, considerações econômicas, dentre outras. Durante o processo de tingimento as principais etapas são montagem, fixação e o tratamento final. A fixação do corante na fibra ocorre por meio de reações químicas, como tratamento final o processo de tintura envolve uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirar o excesso de corante hidrolisado que não foi fixado à fibra durante as etapas precedentes (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Do total de corantes azo sintéticos utilizados no mundo todo em torno de 15% a 50% são despejados no ambiente como resíduo, contribuindo para o aumento da cor, da concentração de DQO e de baixas concentrações de DBO (TOSATO e HALASZ, 2011). Estes resíduos também são nocivos aos organismos vivos devido a existência de amins cancerígenas, além de interferir na atividade fotossintética de plantas aquáticas em razão da presença de grupos aromáticos, metais, cloretos entre outros (MARTINEZ *et al.*, 2015).

O segmento têxtil utiliza um grande volume de água na produção de tecidos, cujo consumo varia de acordo com a especificidade do processo, gastando de 20 a 350 m<sup>3</sup> de água por tonelada de tecido produzido, representando em torno de 90% de toda a água utilizada neste setor (MARQUES e PESSOA, 2009).

## 2.2 Corante têxtil

Segundo Kunz *et al.*(2002) a molécula do corante utilizada no tingimento da fibra têxtil pode ser classificada em grupo cromóforo e estrutura responsável pela fixação da molécula à fibra. O grupo cromóforo mais representativo e largamente utilizado são chamados de azo corantes, cuja característica é apresentar um ou mais grupamentos -N=N- ligados a anéis aromáticos, como mostrado na Figura 2.1.



**Figura 2.1** - Exemplo de estrutura química de um azo corante do grupo cromóforo.  
Fonte: (KUNZ *et al.*, 2002).

A fixação do corante à fibra se dá pela outra parte da molécula sendo que existem algumas classes de corantes classificados de acordo com sua fixação, como por exemplo, ácido, direto, branqueadores, de enxofre e reativos. Os corantes reativos formam ligações covalentes com a fibra e podem ser utilizadas no tingimento de fibras celulósicas com boa estabilidade química e solidez (KUNZ *et al.*, 2002).

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000) os corantes são classificados quanto a sua estrutura química ( antraquinona, azo etc.) ou de acordo com o método empregado na fixação à fibra, segundo a sua fixação pode ser classificado em:

*Corante reativos* – Estes contém um grupo reativo que forma uma ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, aminos e tiois das fibras protéicas. Dentre os inúmeros tipos de corantes reativos os principais contém a função azo e antraquinona como grupos cromóforos juntamente com clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Este grupo de corantes apresenta alta solubilidade em água, ligação covalente entre o corante e a fibra, conferindo maior

estabilidade na cor do tecido quando comparado a outros corantes cujo processo ocorre por ligação de maior intensidade.

*Corantes diretos* – São compostos solúveis em água capazes de tingir as fibras celulósicas (algodão, viscose, etc) por meio de interações de Van Der Waals. A afinidade do corante aumenta com o uso de eletrólitos, devido a conformação geométrica na configuração da molécula ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes possui mais de um grupo azo.

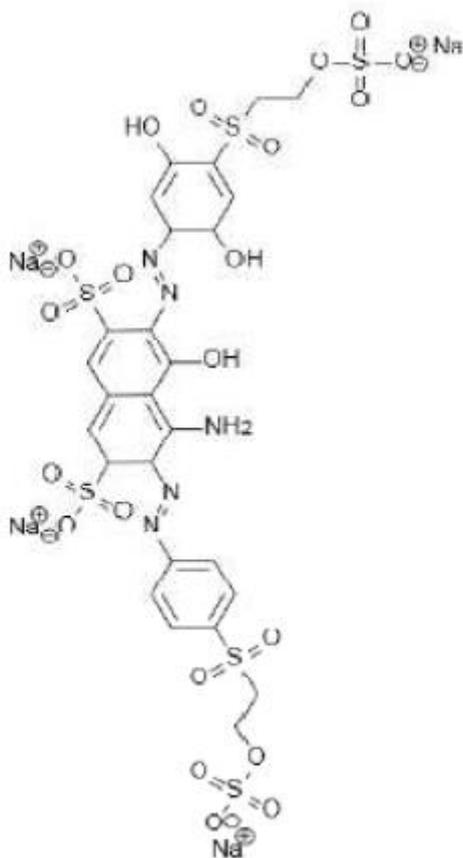
*Corantes ácidos* – Pertence a um grupo de corantes aniônicos que possui de um a três grupos sulfônicos, tornando-o solúvel em água e importante para a sua aplicação em fibras protéicas (lã, seda) e fibras de poliamida sintética. No processo de tintura o corante neutralizado se liga à fibra através de uma troca iônica entre o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas. A estrutura química destes corantes é baseado em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso, fornecendo uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

*Corantes de enxofre* – São compostos macromoleculares com pontes de polissulfeto ( $-S_n-$ ), insolúveis em água. São aplicados após redução em banho de ditionito de sódio conferindo-lhes uma forma solúvel, em seguida são reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com o ar. Estes compostos são utilizados na tintura de fibras celulósicas conferindo lhes as cores preto, verde oliva, azul marinho e marrom, apresentam boa fixação e seus resíduos são altamente tóxicos.

*Corantes branqueadores* – As fibras têxteis no estado bruto são compostos de materiais orgânicos que com uma aparência amarelada por absorver luz na faixa de baixo comprimento de onda. A diminuição dessa tonalidade se dá pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando corantes brancos denominados branqueadores ópticos ou branqueadores fluorescentes. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino ( $-N=CH-$ ) ou etilênicos ( $-CH=CH-$ ) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitado por luz ultra violeta.

### 2.3 Corante azul BF-5G

O corante reativo azul BF-5G possui solubilidade acima de  $100 \text{ g L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=6,0\sim 8,0$  e massa molar de  $1051,86 \text{ g mol}^{-1}$  e caráter aniônico (TEXPAL, 2005). A estrutura molecular do corante reativo azul BF-5G é representado pela Figura 2.2.



**Figura 2.2** - Estrutura molecular do corante reativo azul BF – 5G.  
Fonte: Texpal Indústria Química S/A.

É um corante muito utilizado em lavanderias industriais e setor de beneficiamento têxtil.

#### 2.4 Adsorvente

De acordo com Ruthven (1984), a estrutura do carvão ativado é composta por microcristalitos elementares de grafite empilhados de forma aleatória, cujo espaço entre os microcristalitos formam os poros, a superfície do carvão é apolar, apesar que uma ligeira polaridade pode resultar da oxidação da superfície do referido. O carvão ativado é utilizado na remoção de odor indesejado, sabor, corantes, metais pesados e matéria orgânica em águas residuais desde os tempos antigos na Índia e no Egito. Com o intuito de reduzir os efeitos de impacto ambiental e redução dos custos de produção, pesquisadores tem utilizado materiais de baixo custo e resíduos agrícolas como potencial adsorvente (KUNDU, 2015).

Os carvões ativados também são conhecidos pela sua aplicação como catalisadores e suporte de catalisadores (TSONCHEVA, 2015). O carvão, devido ao fato de possuir enorme área, estrutura porosa, grau de pureza e alta capacidade de adsorção é um dos mais utilizados na remoção de íons metálicos em solução aquosa (MOKHTARI, 2015). Os poros são classificados em função do diâmetro da partícula segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982).

-*Macroporos*: com diâmetro superior a 50 nm;

-*Mesoporos*: com diâmetro entre 2 e 50 nm;

-*Microporos*: com diâmetro inferior a 2nm;

O carvão ativado é um adsorvente preparado a partir de materiais carbonosos, possui uma grande superfície interna, variedade de grupos funcionais e distribuição de poros. A preparação deste tipo de material ocorre por meio de processos físicos e químicos, mediante interação com gases e adição de produtos químicos. A produção de carvão ativado se dá a partir de matéria-prima com propriedades bem definidas como dureza, estrutura inerente de poros, quantidade de carbono, baixo teor de cinza e alto rendimento em massa durante o processo de carbonização (BASTIDAS, 2009).

Normalmente o carvão ativado é obtido por carbonização, pela pirólise lenta do precursor, e pela ativação que pode ser realizada usando um método físico ou químico.

Na ativação física um material carbonáceo é carbonizado, em seguida ocorre a ativação do carvão resultante na presença de agentes de ativação, como o CO<sub>2</sub> e vapor de água. Na ativação química modificações adequadas são feitas para o processo de carbonização por meio de adição de um reagente de ativação no material carbonáceo, que pode ser ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>) ou hidróxido de potássio (KOH) (MARSH, 2006).

Os carvões ativados tem grande quantidade de carbono e apresentam heteroátomos, como oxigênio e hidrogênio, ligados ao átomo de carbono. Gerando uma grande quantidade de grupos funcionais localizados na superfície do adsorvente, tais como grupos carboxílicos (ácidos carboxílicos, lactonas e anidros de ácido), grupos fenólicos, grupos carbonílicos, grupos pironas, etc; estes grupos contribuem para a adsorção química, física e a troca iônica nos sítios formados pelos grupos funcionais (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2000).

Alguns estudos são encontrados na literatura, acerca da utilização de carvões ativados na remoção de corantes. A maioria desses carvões ativados são resíduos agrícolas e podem ser utilizados na remoção de diferentes corantes.

Kumar *et al.* (2010) estudaram a remoção do corante vermelho congo utilizando o carvão ativado de casca da castanha de caju. Realizado em batelada atingiu o tempo de equilíbrio em 60 minutos, com pH=2 e temperatura de 30 °C. Foi encontrado uma eficiência de 82% na adsorção.

Um outro estudo foi o de Tan *et al.* (2008b), no qual, analisaram a adsorção do corante azul de metileno utilizando como adsorvente o carvão ativado de casca de coco. Os resultados alcançados indicaram que o carvão tem um grande potencial na remoção do corante azul de metileno, com capacidade máxima de adsorção em torno de 434,78 mg g<sup>-1</sup> de carvão a 30° C.

No trabalho de Fiorentin *et al.* (2010) a remoção do corante azul 5G foi realizado utilizando o bagaço de laranja seco sob temperatura de 40 °C e pH igual a 2, nesse aspecto foram realizados testes em batelada.

Outros autores como Ribeiro *et al.* (2015), estudaram o processo de adsorção, utilizando a *Oreochromis niloticus*, que apresentou alta potencialidade na remoção de diferentes contaminantes, entre eles o corante azul 5G.

Estudo similar também foi realizado por Alkan *et al.* (2007) na remoção do maxilon azul 5G utilizando a argila como adsorvente, cujo material atendeu os requisitos necessários como baixo custo, disponibilidade e parcela significativa de quantidade removida de corante.

#### 2.4.1 Carvão ativado de osso

Alguns carvões ativados comerciais são caros e com alto custo de obtenção, o que acaba motivando a busca por novas alternativas, especialmente a partir de resíduos industriais e agrícolas. Nesse seguimento, o carvão de osso animal surge como uma possibilidade para a remoção de corantes têxteis. O carvão de osso que será utilizado no presente trabalho é um resíduo não aproveitado e foi adquirido junto a Bonechar Carvão do Brasil Ltda, esse tipo de carvão normalmente é empregado no processo de refino do açúcar. Na literatura encontramos alguns trabalhos a cerca da utilização dele como material adsorvente.

No estudo feito por Ip *et al.* (2009) os pesquisadores utilizaram carvão ativado de osso na adsorção do corante reativo preto 5. O carvão de osso foi caracterizado por

adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77K, cujo modelo matemático utilizado foi o BET que resultou em uma área de  $107 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e distribuição de tamanho de poros de 2 a 50 nm. O método de Boehm apontou um total de grupos ácidos de  $0.13 \text{ mmol g}^{-1}$  e um total de grupos básicos de  $3,07 \text{ mmol g}^{-1}$  e ponto de carga zero (PCZ) de 9,83. Nos ensaios de isoterma e cinética de adsorção obteve resultados próximos ao atingido pelo carvão ativado comercial, demonstrando a potencialidade do carvão de osso como material adsorvente.

No estudo realizado por Hyder *et al.* (2015), os autores obtiveram resultados promissores na adsorção dos íons Cr (IV) utilizando o carvão ativado de osso. A capacidade máxima de remoção do carvão de osso foi de  $4,8 \text{ mg g}^{-1}$ , com uma concentração inicial de Cr (IV) de  $800 \text{ mg L}^{-1}$ .

Outros autores como Reynel-Avila *et al.* (2016), investigaram o desempenho do carvão de osso na remoção de corantes aniônicos com diferentes propriedades moleculares presente na água. Foram determinadas as curvas de cinética e equilíbrio para os corantes ácido azul 25, azul ácido 74 e azul reativo 4, no qual, a capacidade de adsorção variou de  $45,8$  a  $89,1 \text{ mg g}^{-1}$ .

Cionek (2013) e Carvalho (2013) estudaram a adsorção do corante reativo azul BF-5G em carvão ativado de osso. Foi observado uma capacidade máxima adsorvida de corante em torno de  $142,26 \text{ mg g}^{-1}$  sob uma temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2.5 Adsorção

Adsorção é um processo físico-químico de separação no qual certos componentes (adsorvato) de uma fase fluida são transferidos para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Esta transferência seletiva de adsorvato é um fenômeno físico de transferência de massa e ocorre quando as duas fases entram em contato causando o deslocamento do adsorvato devido a diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Em seguida o adsorvato difunde-se pelos poros até ser adsorvido nos sítios ativos (McCABE *et al.*, 2001).

A deposição do adsorvato na superfície do adsorvente pode se dar por um processo de adsorção física ou adsorção química (CIOLA, 1981). Diferenciando estes processos, temos que a adsorção física envolve forças intermoleculares relativamente fracas enquanto que a adsorção química esta relacionado com a formação de natureza semelhante a uma reação química entre a molécula de adsorvato e a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

De acordo com Cooney (1999) os critérios para diferenciar o processo de adsorção física da química podem ser descritos como:

*Propriedades do adsorvente* - A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor.

*Propriedades do adsorvato* - O tamanho da espécie é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intrapartícula. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade.

*Temperatura* – Em um processo de adsorção, a temperatura do sistema afeta a constante de velocidade de adsorção. Um aumento de temperatura do sistema pode acarretar um aumento de energia cinética, além de provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato.

Algumas características que distinguem os processos de físiissorção e quimissorção estão relacionados na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1** - Comparação entre adsorção física e adsorção química.

<i>Parâmetros</i>	<i>Adsorção Física</i>	<i>Adsorção Química</i>
<i><math>\Delta H_{(ads)}</math>(Calor de Adsorção)</i>	Baixa (0,5~5 kcal mol <sup>-1</sup> )	Alta (5~100 kcal mol <sup>-1</sup> )
<i>Especificidade</i>	Baixa	Alta
<i>Cobertura superficial</i>	Multicamada	Monocamada
<i>Reversibilidade</i>	Reversível	Irreversível
<i>Energia de ativação</i>	Baixa (<1 kcal mol <sup>-1</sup> )	Alta
<i>Quantidade adsorvida por unidade de massa</i>	Alta	Baixa
<i>Zona de temperatura</i>	Baixa	Alta
<i>Força de ligação</i>	Forças de Van der Waals	Forças comparáveis a ligações químicas

Fonte: Volesky (2003).

## 2.6 Influência do sal na adsorção

No processo de tingimento um dos problemas enfrentados pelo setor é a não fixação total do corante na fibra têxtil, por isso o sal tem sido muito utilizado com o intuito de aumentar a taxa de fixação do corante. O sal utilizado age como um eletrólito, fazendo a ponte entre a fibra e o corante, permitindo a neutralização da fibra e proporcionando uma maior interação entre fibra e corante (SALEM, 2010).

No estudo realizado por Ip *et al.* (2010) foi observado que na adsorção de corante reativo utilizando carvão ativado de bambu, houve um aumento na quantidade adsorvida de corante ao adicionar sal na solução, em razão do carvão ativado de bambu possuir  $pH_{PCZ}$  em torno de 1,84 e maior concentração de grupos básicos no carvão. Com isso a interação eletrostática entre a molécula de corante e a superfície do adsorvente é repulsiva. Dessa forma as moléculas de corante são impedidas de difundir-se ainda mais para o interior dos poros devido a repulsão entre as cargas negativas do corante e da superfície do adsorvente, que podem ser neutralizadas com a adição de sal. Dessa maneira, a molécula de corante pode agora alcançar os poros mais estreitos.

No trabalho de Al-degs *et al.* (2008) foi observado que a capacidade de remoção dos corantes reativos amarelo 2, azul 2 e vermelho 4, com a adição de 0,1 mol de NaCl, aumentou devido ao aumento da força iônica da solução.

## 2.7 Cinética de adsorção

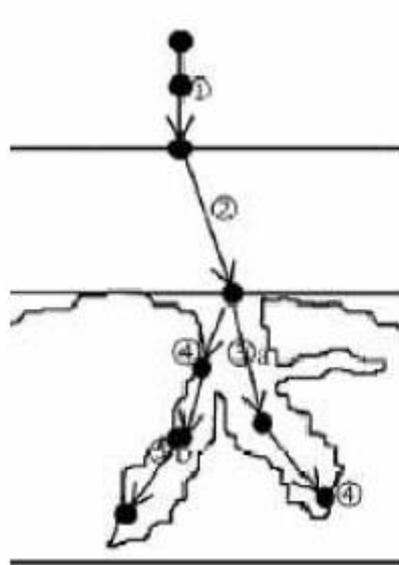
Para identificar a velocidade com a qual a molécula de adsorvato é adsorvido pelo adsorvente, faz-se necessário a realização de um estudo cinético, no qual vários fatores podem interferir na cinética como: a natureza do adsorvato, massa molar e solubilidade (AHMAD *et al.*, 2007). Segundo Weber e Smith (1987) a velocidade de adsorção, conforme representado na Figura 2.3, está relacionado com as seguintes etapas:

*Transporte no seio da solução* – esta relacionado ao movimento do adsorvato através do seio da solução líquida para a camada limite ou o filme de líquido existente ao redor do adsorvente.

*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).

*Transporte pelos poros* – envolve o transporte do adsorvato pelos poros do 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).

*Adsorção* – nessa etapa ocorre a fixação do adsorvato em um sítio disponível na superfície do adsorvente, na qual envolve mecanismos como adsorção física e química.



**Figura 2.3** - Representação das etapas sucessivas de 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).

A fim de examinar os mecanismos de controle do processo de adsorção, tais como, reação química, difusão e transferência de massa alguns modelos cinéticos podem ser ajustados para avaliar os dados experimentais e com isso determinar a taxa de adsorção. Os principais modelos utilizados são o de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula, o melhor ajuste de modelo é selecionado com base no valores dos parâmetros de cada modelo e do coeficiente de correlação de regressão linear  $R^2$  (ALKAN *et al.*, 2008).

### 2.7.1 Modelo de pseudo primeira ordem

A constante de velocidade de adsorção é determinado a partir da equação integrada dada por Lagergren (1898) como sendo:

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

Em que  $q_{eq}$  e  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são as quantidades adsorvidas de adsorvato no equilíbrio,  $t$  (min) é o tempo e  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção.

### 2.7.2 Modelo de pseudo segunda ordem

De acordo com Ho e McKay (1998) este modelo parte do princípio que a adsorção é controlado por uma reação de segunda ordem, ou seja, existe uma relação de dependência da velocidade com o quadrado da concentração do reagente. Este modelo sugere que a quimissorção é a etapa que controla a velocidade de adsorção. A equação de pseudo segunda ordem integrada é expressa pela Equação (02)

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

em que  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade da equação de segunda ordem.

### 2.7.3 Modelo de difusão intrapartícula

Este modelo é baseado na teoria proposta por Weber e Morris (1963), a equação integrada é expressa pela Equação (03).

$$q_t = k_3 t^{0,5} + C_{di} \quad (03)$$

em que  $k_3$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ ) é a constante de difusão intrapartícula e  $C_{di}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a constante relacionada com a espessura da camada limite. Valores de  $C_{di}$  próximo de zero indica que a difusão é a única etapa controladora do processo de adsorção.

Nos estudos de Ahmad e Rahman (2011) a respeito da cinética de adsorção, utilizando carvão ativado de casca de café na remoção do corante *Remazol brilliant Orange 3R* com concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , mostrou que o equilíbrio foi alcançado com 24 horas de operação. A cinética, também indicou que o modelo cinético de pseudo segunda ordem prevaleceu dentre os modelos utilizados para o ajuste dos

dados, sugerindo que as moléculas do corante interagem com o adsorvente pelo processo de adsorção química.

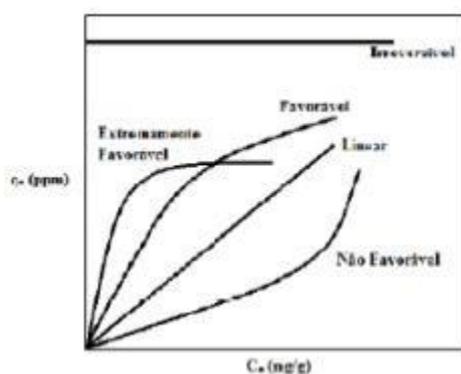
Baccar *et al.* (2010) estudaram a adsorção do corante *Lanaset Grey G* em carvão ativado de resíduos da azeitona e com concentração inicial de  $150 \text{ mg L}^{-1}$ , no qual o tempo de equilíbrio foi estabelecido em 50 horas com capacidade de adsorção de aproximadamente  $14 \text{ mg g}^{-1}$ .

Fioretin *et al.* (2010) em seus estudos, realizaram a modelagem cinética e de equilíbrio na adsorção do corante reativo azul 5G com bagaço de laranja. Os resultados revelaram que as condições favoráveis para a adsorção do corante ocorre a  $\text{pH}=2$  e partículas de diâmetro médio igual a  $0,170 \text{ mm}$ . O tempo de equilíbrio alcançado na cinética foi de aproximadamente 30 min para diversas concentrações iniciais de corante.

## 2.8 Equilíbrio de adsorção

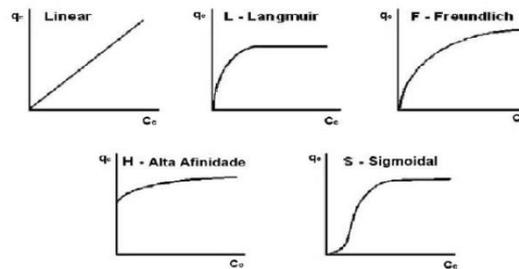
De acordo com McCabe *et al.* (2001) a isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração de adsorvato na fase fluida e a concentração de adsorvato na fase sólida a uma temperatura constante. Deste modo, a isoterma indica a quantidade de adsorvato que o adsorvente pode remover da solução.

Desta forma, a isoterma representa o comportamento do processo de adsorção sendo utilizado na modelagem, no projeto de equipamentos industriais e na determinação das condições ótimas de operação em plantas. A Figura 2.4 apresenta as isotermas de adsorção mais comum na fase líquida.



**Figura 2.4** - Tipos de isoterma em fase líquida.  
Fonte: McCabe *et al.* (2001).

De acordo com Cheremisinoff e Ellerbusch (1978), o adsorvente pode resultar em diferentes tipos de isoterma segundo sua capacidade de adsorção, como apresentado na Figura 2.5.



**Figura 2.5-** Isotermas de adsorção encontrados a partir de soluções aquosas para materiais carbonáceos.

Fonte: adaptado de Castilla (2004).

A isoterma de Langmuir (L) ocorre com frequência, mesmo quando a teoria de Langmuir não condiz com os resultados. A isoterma de Freundlich (F) é muito comum sendo típico de superfícies heterogêneas. As isotermas de alta afinidade são caracterizadas por um aumento inicial muito significativo, seguido pela formação de uma falsa plataforma de equilíbrio (CASTILLA, 2004).

Muitas equações teóricas ou semi empíricas foram desenvolvidas para descrever as isotermas, nos quais os principais modelos são os de Langmuir e Freundlich (IP *et al.*, 2009).

### 2.8.1 Isoterma de Langmuir

Neste modelo Langmuir (1918) supõe que as moléculas são adsorvidas em sítios definidos e localizados, onde cada sítio pode adsorver somente uma molécula de adsorvato e a energia da molécula adsorvida é equivalente em todos os sítios na superfície e não depende da presença de outras moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos (CIOLA,1981). A equação de Langmuir pode ser descrita pela Equação (04).

$$q_{ea} = \frac{q_{max}k_L C_{ea}}{1+k_L C_{ea}} \quad (04)$$

no qual  $q_{ea}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente,  $C_{ea}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração no fluido,  $k_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de equilíbrio e  $q_{max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível (RUTHVEN, 1984).

### 2.8.2 Isoterma de Freundlich

É um modelo empírico desenvolvido por Freundlich (1906) que descreve a adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, do mesmo modo que a adsorção em multicamadas. Pode ser representada pela Equação (05).

$$q_{ea} = k_F C_{ea}^{\frac{1}{n_F}} \quad (05)$$

em que  $q_{ea}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente,  $C_{ea}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração no fluido,  $k_F$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $n_F$  são constantes que dependem de fatores experimentais e estão relacionados com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (CIOLA, 1981).

### 2.8.3 Isoterma de Sips

Este modelo é uma combinação dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, sendo representado pela Equação (06).

$$q_{ea} = \frac{q_{max} k_s C_{ea}^{1/n}}{1 + k_s C_{ea}^{1/n}} \quad (06)$$

em que  $k_s$  e  $1/n$  são as constantes de Sips que esta relacionada com a constante de afinidade (SIPS, 1948).

No trabalho de Vargas *et al.* (2011), foi avaliado o equilíbrio de adsorção do corante metileno azul em carvão ativado produzido a partir da vagem *Delonix regia*. Os dados experimentais foram ajustados pelos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Toth e Sips, além de outros modelos de isoterma. Os dados experimentais apontaram para uma quantidade máxima de remoção de aproximadamente  $890 \text{ mg g}^{-1}$ .

## 2.9 Adsorção em coluna de leito fixo

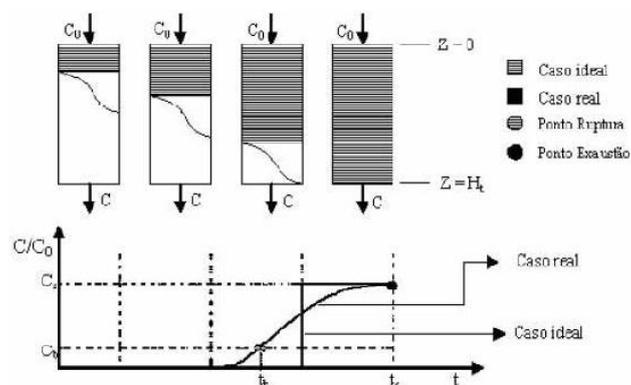
Segundo Silva *et al.* (2005) a utilização do leito fixo em escala industrial apresenta como vantagens a simples operação, pouco espaço para instalação, baixo custo de construção e possibilidade de regeneração do adsorvente. Porém o leito apresenta algumas desvantagens relacionados ao tempo de residência, sofre o efeito da redução na saturação e perdas na regeneração em cada ciclo.

No estudo da adsorção em colunas de leito fixo é necessário obter as curvas de ruptura, ou seja, gráficos de  $C/C_0$  versus  $t$ , em que  $C/C_0$  é a razão entre a concentração de saída da coluna  $C$  e a concentração inicial de alimentação do sistema  $C_0$  e  $t$  se refere ao tempo relativo a cada concentração de saída (GEANKOPLIS, 1993).

### 2.9.1 Curvas de ruptura

O ponto de ruptura de uma coluna (PR), ou “*breakthrough*”, é definido como sendo igual ao ponto em que a concentração de saída da coluna atinge níveis indesejados de adsorvato e o ponto de saturação ou exaustão (PE) indica o completo esgotamento da coluna, ou seja,  $C/C_0=1$  (GEANKOPLIS, 1993).

O comportamento curvilíneo da curva de ruptura nos mostra a região na qual ocorre a adsorção, esta região é definido como zona de transferência de massa (ZTM). Quando a taxa de alimentação de fluido na coluna é constante, a ZTM se move com velocidade constante para isoterma favoráveis. Quanto menor for o comprimento da ZTM mais próximo da idealidade se encontra o sistema, em que o comportamento de remoção ocorre como se fosse um degrau unitário, como apresentado na Figura 2.6.



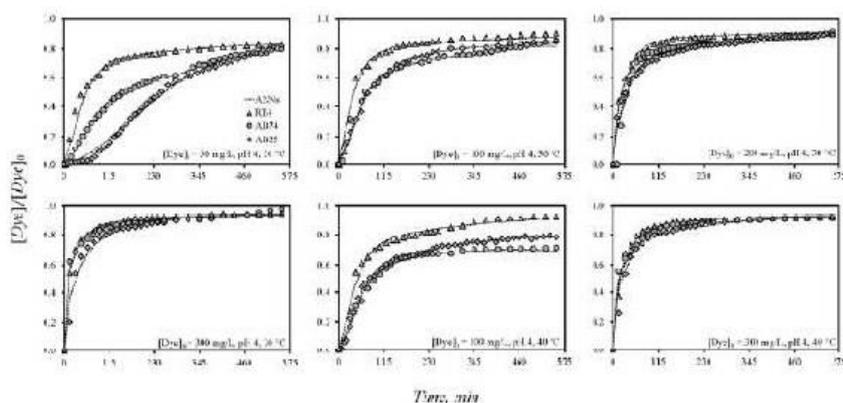
**Figura 2.6** - Curva de ruptura para leito fixo,  $C/C_0$  versus  $t$ .

Fonte: Geankoplis (1993).

Com isothermas favoráveis a coluna opera com as mínimas resistências difusionais, logo, a ZTM juntamente com coeficiente de transferência de massa dependem de vários parâmetros como vazão, diâmetro da partícula, altura do leito e concentração inicial da solução (GEANKOPLIS, 1993).

As razões que afetam a velocidade da curva de ruptura são divididos em fatores fluidodinâmicos, cinéticos e termodinâmicos. Os fatores cinéticos determinam a velocidade de transferência de massa local em todo o sistema e sofrem os efeitos da influência dos fatores termodinâmicos e fluidodinâmicos. A termodinâmica determina a distribuição do soluto entre a fase fluida e fase sólida, levando em conta propriedades como a concentração do soluto na fase fluida, temperatura e pressão. Estas informações então contidas nas isothermas de adsorção (TONDEUR *et al.*, 1988).

No estudo de Reynel-Avila *et al.* (2016) foram determinadas as curvas de ruptura para avaliar o processo de remoção dos corantes ácido azul 25, ácido azul 74 e azul reativo 4 em coluna de leito fixo de carvão de osso. Foi utilizado uma análise de rede neural artificial para avaliar a relevância e o impacto das propriedades da molécula de corante no processo de adsorção. As curvas de ruptura, apresentadas na Figura 2.7, se mostraram dependentes das condições de funcionamento da coluna, apresentaram a forma do tradicional “S”, mas com diferentes graus de assimetria.



**Figura 2.7** - Curvas de ruptura para a adsorção dos corantes ácido azul 25, ácido azul 74 e azul reativo 4 em carvão de osso.

Fonte: Reynel-Avila *et al.* (2016).

### 2.9.2 Isotermas dinâmicas

Segundo Aksu e Cagatay (2006), as isotermas dinâmicas são obtidas a partir das curvas de ruptura quando atingem a saturação do leito, no qual cada ponto da isoterma é obtido por meio de ensaios dinâmicos em que são expressas a fase líquida, em termos de concentração inicial de alimentação ( $C_0$ ), e a fase sólida, em termos de quantidade de corante removido até o final do processo ( $q_e$ ). A quantidade de corante removido no processo pode ser calculado por meio da seguinte equação de balanço de massa:

$$q_e = \frac{C_0 Q}{1000 m} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt - \frac{V_L \varepsilon C_0}{m_{ads}} \quad (07)$$

em que  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a concentração de equilíbrio do corante no adsorvente,  $C$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração do corante na saída da coluna,  $m$  (g) é a massa de adsorvente,  $Q$  ( $\text{mL min}^{-1}$ ) é vazão volumétrica da solução e  $t$  (min) é o tempo.

Na isoterma dinâmica geralmente o equilíbrio é atingido em um tempo menor do que no caso de isotermas em batelada, contudo Persson *et al.* (2005) observou que o equilíbrio dinâmico não condiz com o equilíbrio em batelada devido as limitações de transferência de massa no leito fixo, no qual as condições operacionais influenciam o processo de adsorção. Desta forma, ocorre a formação de uma larga zona de transferência de massa.

## 2.10 Parâmetros que influenciam no mecanismo de adsorção em coluna

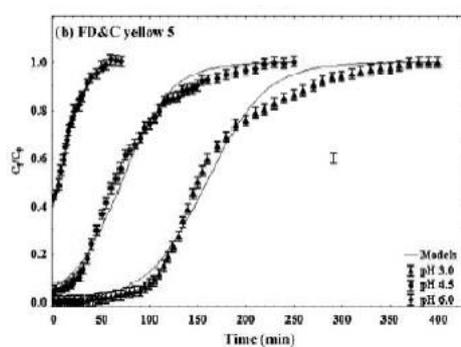
### 2.10.1 pH da solução

O pH influencia as cargas na superfície do adsorvente e o grau de ionização dos adsorvatos, os íons hidrogênio e hidroxila são adsorvidos causando um efeito na adsorção de outros íons da solução. Quando o pH é alterado, acaba por gerar mudanças no processo de adsorção por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente (MALL *et al.*, 2006).

O pH da solução é um fator importante no processo de adsorção de compostos orgânicos, principalmente corantes, juntamente com o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do adsorvente. A combinação de pH da solução com  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do adsorvente permite prever a carga superficial do adsorvente, ou seja, a carga será positiva se  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , ou negativa se

$\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ . Quando o adsorvato é um corante, este pode, em meio aquoso ter um caráter ácido ou básico, dependendo de sua composição química (IP *et al.*, 2009).

Vieira *et al.* (2014), investigaram o efeito do pH na adsorção do corante amarelo 5 em esferas de vidro revestidas por quitosana, e constataram que diferentes curvas de ruptura foram obtidas para cada valor de pH. O aumento do pH diminuiu a capacidade de remoção do corante, diminuindo de 108,7 para 13,5  $\text{mg g}^{-1}$ . De fato, em valores de pH baixo mais grupos amina, presente na quitosana, são protonados e acabam facilitando as interações com os corantes aniônicos. A Figura 2.8 apresenta as curvas de ruptura para o corante amarelo 5.



**Figura 2.8** - Curvas de ruptura para adsorção do corante amarelo 5 com diferentes valores de pH.

Fonte: Vieira *et al.* (2014).

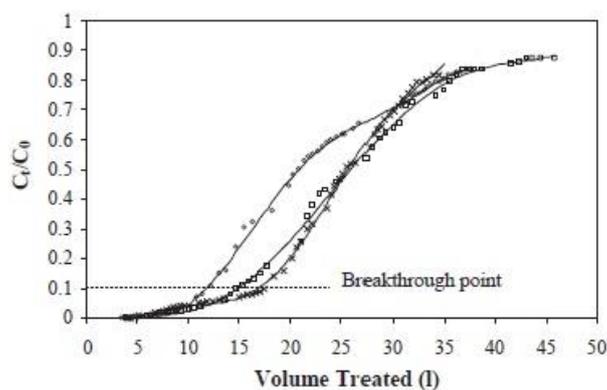
### 2.10.2 Vazão de operação

Conforme apresentado nos estudos de Santhy e Selvapathy (2006), a remoção de corantes reativos diminui à medida que a taxa de vazão de alimentação da coluna aumenta, e que quanto mais alto a vazão, mais rapidamente ocorre a saturação do adsorvente no leito, desse modo, ocasionando uma menor quantidade de efluente tratado. Uma maior vazão resulta em um menor tempo de ruptura e um menor tempo de residência (tempo de contato entre o corante e o adsorvente), minimizando a capacidade residual do leito e utilização da coluna.

De acordo com os estudos de Kumar *et al.* (2005) e Vijayaraghavana *et al.* (2004), se a etapa controladora do processo é a transferência de massa intrapartícula, uma vazão mais lenta favorece a adsorção, enquanto que se o processo estiver sujeito ao controle externo da transferência de massa, uma menor vazão aumenta a resistência da película, desfavorecendo o processo de adsorção.

Para Wang e Zhu (2006), a vazão de início deve ser a menor possível para materiais microporosos, principalmente quando o adsorvato for uma molécula grande, devido aos efeitos difusionais.

Netpradit *et al.* (2003) utilizaram como adsorvente uma combinação de resíduo de metais. Essa combinação continha 15% de ferro, 2% de cobre, 1,5 % alumínio, 0,4% níquel, 0,3% zinco, 30% cálcio e 0,8% de sódio. O adsorvato era o corante reativo vermelho 141. A Figura 2.9 apresenta a o efeito de três diferentes taxas de alimentação de corante em um leito fixo. No momento que a zona de adsorção se moveu para cima e atingiu o topo do leito, a concentração de corante começou a subir rapidamente, sugerindo que uma diminuição do fluxo aumentou o tempo de ruptura. Este resultado sugere que um fluxo menor proporcionando um tempo de contato maior pode ser necessário para a adsorção do corante reativo por uma coluna de metais.



**Figura 2.9** - Efeito de várias vazões de alimentação do corante vermelho 141 com concentração de 30 mg L<sup>-1</sup>, altura de leito de 10 cm: (x) 1,1 mL min<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, (□) 2,2 mL min<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> e (○) 3,3 mL min<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>.

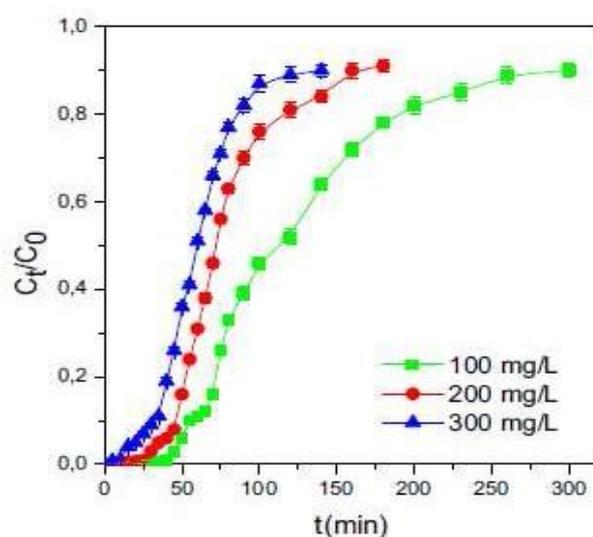
Fonte: Netpradit *et al.* (2003).

### 2.10.3 Concentração

A concentração inicial é um fator importante na avaliação do mecanismo de remoção de corantes, elevadas concentrações podem diminuir o tempo de operação da coluna e a eficiência de retenção (SANTHY e SELVAPATHY, 2006). Segundo Dakiky e Nemcova (1999), a concentração pode influenciar no estado de agregação do corante, quando estes possuem grupos azo ou grupos sulfônicos. Neste caso, há a formação de grandes moléculas fazendo com que a difusão pelos poros seja inibida, conseqüentemente a retenção do corante torna-se prejudicada.

Garg *et al.* (2004) estudaram a adsorção do corante azul de metileno e encontraram que a quantidade adsorvida aumentou de 12,49 mg g<sup>-1</sup> para 51,4 mg g<sup>-1</sup>, com o aumento da concentração. No entanto, Gong *et al.* (2005), utilizando casca de amendoim como adsorvente de um corante aniônico, observou um decréscimo na quantidade adsorvida de 98,7 para 72,83%, com o aumento da concentração.

Messaoudi *et al.* (2016), estudaram a adsorção do corante vermelho congo em coluna de leito fixo de *Jujubeshel*, o efeito da concentração refletiu na alteração da inclinação das curvas de ruptura, na qual, concentrações muito elevadas promoveram curvas mais acentuadas com menor capacidade de retenção do corante. A Figura 2.10 apresenta as curvas de ruptura para diferentes concentrações.



**Figura 2.10** - Curvas de ruptura com diferentes concentrações, com vazão de alimentação de 4,5 mL min<sup>-1</sup>, altura de leito igual a 4 cm e temperatura de 24 °C.  
Fonte: Messaoudi *et al.* (2016).

#### 2.10.4 Temperatura

Um aumento da temperatura geralmente diminui a viscosidade da solução, causando um aumento da taxa de difusão das moléculas do adsorvato pela camada limite externa e dentro dos poros da partícula do adsorvente. Além disso, a mudança de temperatura altera a capacidade de equilíbrio do adsorvente para um determinado adsorvato (WANG e ZHU, 2006).

A temperatura funciona também como um indício da natureza da adsorção, indicando se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico. Se a capacidade de

adsorção aumenta, com o aumento da temperatura, pode-se afirmar que o processo é endotérmico. Mas se ocorrer uma diminuição da capacidade de adsorção, juntamente com o aumento da temperatura, pode-se concluir que se trata de um processo exotérmico. Esta relação, de aumento da capacidade de adsorção com o aumento ou diminuição da temperatura, ocorre devido a um maior estímulo da mobilidade das moléculas de corante (SETHILKUMAAR *et al.*, 2006).

Nos estudos realizados por Qada *et al.* (2006) foi observado que o aumento da temperatura promoveu um aumento na adsorção de corantes em carvão, entretanto, existe uma dependência quanto ao tipo de adsorvente, principalmente para os diferentes tipos de carvão ativado.

### 2.11 Parâmetros da transferência de massa

De acordo com Geankoplis (1993), o comprimento da zona de transferência de massa (ZTM) é obtido por meio do cálculo dos tempos equivalentes à capacidade útil da coluna ( $t_u$ ) e o tempo de saturação ( $t_s$ ). No qual, ( $t_b, C_b$ ) são as coordenadas do ponto de ruptura. Por meio de um balanço de massa chegamos na Equação (08).

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (08)$$

Da mesma forma, o tempo equivalente à capacidade estequiométrica da coluna ( $t_t$ ) pode ser calculado, de acordo com a Equação (09).

$$t_t = \int_0^{t_t} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (09)$$

O parâmetro  $\tau$ , chamado de tempo adimensional, é o equivalente a fração da capacidade total do leito, ou seja, a fração do comprimento útil da coluna até o ponto de ruptura. Com as Equações (08) e (09) é possível calcular  $\tau$  e, em seguida, obter quantitativamente o valor do comprimento da zona de transferência de massa (ZTM) do leito. Segue abaixo as equações para obter o valor do comprimento da (ZTM):

$$\tau = \frac{t_u}{t_t} \quad (10)$$

$$H_u = \tau H_t \quad (11)$$

como:

$$H_t = H_u + ZTM \quad (12)$$

logo, a ZTM pode ser calculada da seguinte maneira:

$$ZTM = 1 - \tau H_t \quad (13)$$

Segundo Hill (1977) o tempo médio de residência em um reator pode ser estimado da seguinte forma:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (14)$$

em que  $E(t)$  é a distribuição do tempo de residência do fluido e pode ser calculada a partir da curva degrau  $F(t)$ , ou seja, a derivada da curva de ruptura.  $E(t)$  é, portanto, a resposta a um estímulo pulso, sendo definido como:

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (15)$$

no qual:

$$F(t) = \frac{c}{c_0} \quad (16)$$

A dispersão da distribuição ou variância adimensional  $\sigma^2$  pode ser calculada por:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 E(t)dt - (\bar{t})^2}{(\bar{t})^2} \quad (17)$$

A dispersão de distribuição e o comprimento da ZTM são parâmetros que indicam a existência de etapas limitantes no processo de adsorção. Assim, quanto menor

for estes parâmetros, maior será a aproximação a uma curva de ruptura ideal, na qual as resistências difusionais são minimizadas.

Ainda segundo Hill (1977), o tempo de residência médio e a resposta ao estímulo pulso  $E(t)$  são matematicamente idênticos aos tempos usados em projetos de reatores, porém com uma pequena diferença no processo de adsorção. Em reatores, o tempo de residência médio e a resposta ao estímulo pulso, são obtidos por meio de colunas sem recheio e com traçadores que não são adsorvidos no sistema. No processo de adsorção, o tempo médio de residência se refere ao tempo médio para retenção do adsorvato no adsorvente (recheio da coluna). A variância adimensional, no processo de adsorção, pode assumir valores maiores que a unidade. Nestes casos, está ocorrendo um elevado grau de dispersão da adsorção com efeitos difusionais e esféricos.

Uma maneira de calcular a medida indireta da diferença relativa entre a condição ótima da coluna e a condição de operação utilizada foi proposta por Barros (2003):

$$R_0 = \left| \frac{\bar{t} - t_u}{t_u} \right| \quad (18)$$

Valores de  $R_0$  próximos de zero indicam que a condição operacional está próxima à condição ideal de trabalho ( $t_u$ ), ou seja, a condição ótima de operação. Portanto, a razão operacional ( $R_0$ ) pode ajudar na análise das condições de mínimas resistências difusionais.

A capacidade dinâmica da coluna ( $q_i^{tb}$ ) também deve ser levado em consideração na escolha da condição ótima de operação da coluna de leito fixo. No qual, é definido como a quantidade de corante retido até o ponto de ruptura e pode ser calculado pela Equação (19).

$$q_i^{tb} = \frac{C_0 \dot{Q}}{m_s} t_u \quad (19)$$

## 2.12 Dessorção

Os estudos de adsorção podem ser complementados com os de dessorção. Tais estudos têm por objetivo remover o corante e reutilizar o adsorvente em ciclos de adsorção e dessorção. Quando o adsorvente satura ou o efluente do leito adsorvente

atinge o nível de descarga máximo admissível, torna-se necessária a recuperação do material adsorvente. A regeneração de colunas adsorventes usadas é um processo bastante importante no tratamento de águas residuais (GUPTA *et al.*, 2005).

Segundo Thomas e Crittenden (1998), nem todos os processos de adsorção é viável a dessorção, pois existem aplicações no qual é mais econômico descartar o adsorvente após o uso. Tal ação, é favorecida quando o adsorvente tem baixo custo ou é tecnicamente muito difícil regenerá-lo (como no caso em que ocorre o processo de adsorção química).

Gupta *et al.* (2005) estudaram a regeneração do carvão ativado de um subproduto da soja na dessorção do corante *Quinoline yellow*, utilizando o NaOH como agente regenerante. A porcentagem total de recuperação do corante foi de aproximadamente 90%.

Carvalho (2013) investigou a dessorção do corante reativo azul BF-5G, adsorvido em carvão ativado de osso, utilizando álcool etílico como agente regenerante. A dessorção foi realizada em ciclos batelada e os resultados obtidos indicaram que a quantidade de corante adsorvida e dessorvida a partir do segundo ciclo permaneceu estagnado em torno de 30% do que foi adsorvido no primeiro ciclo.

Çelekli *et al.* (2011) estudaram a dessorção do corante *Lanaset red G* adsorvido em macroalga *Chara contraria*, com água deionizada a diferentes pHs (7, 8, 9 e 10). Os resultados mostraram que quando o pH aumenta de 7 para 10, a quantidade dessorvida aumenta de 37,41 a 55,86%. Este estudo indicou que a reversibilidade do processo de adsorção depende da existência de uma ligação forte ou fraca entre a molécula de corante e a superfície do adsorvente.

Belicanta *et al.* (2002) analisaram a possibilidade de regeneração da zeólita NaY em coluna de leito fixo saturada com  $\text{Cr}^{3+}$ , foi utilizado como agente regenerante o NaCl, no qual foi necessário uma concentração de  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  para efetuar a troca de cátions  $\text{Cr}^{3+}$  presente nas cavidades da zeólita.

### **2.13 Modelagem matemática da curva de ruptura**

Modelos matemáticos mais rigorosos de leito fixo, geralmente transcrito sob a forma de equações diferenciais parciais, permitem uma descrição matemática concreta e muito mais próxima da situação dinâmica da coluna de adsorção. Quando a relação de equilíbrio é linear, uma solução analítica para o comportamento dinâmico do leito pode ser obtida (RUTHVEN, 1984). Para sistemas não lineares as equações diferenciais são

normalmente resolvidas numericamente, contudo para sistemas que exibem uma relação de equilíbrio altamente favorável é possível obter uma solução analítica assumindo uma isoterma de adsorção irreversível e retangular (CHU, 2010).

A modelagem e simulação de uma coluna de leito fixo esbarra muitas vezes em fatores como a não linearidade nas isotermas de equilíbrio de adsorção, efeitos de interferência devido a competição do soluto por sítios ativos, resistência à transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida e os fenômenos de dispersão fluidodinâmica que acabam dificultando a representação matemática do processo (KACZMARSKI *et al.*, 1997).

### 2.13.1 Modelo de Adams-Bohart

Conforme citado por Wu *et al.* (2012), o processo de adsorção é um processo complexo e seu desempenho esta atrelado a muitas variáveis. Na condução de experimentos de adsorção em leito fixo normalmente os resultados são apresentados em termos de concentração e perfil de tempo ou curvas de ruptura. A predição da taxa de adsorção e capacidade máxima de adsorção do leito pode ser determinado pela aplicação de certos modelos matemáticos. Entre os vários modelos, o modelo mais simples conhecido é o modelo de Adams-Bohart, que é amplamente utilizado e obteve sucesso na descrição e previsão da adsorção de corantes utilizando vários adsorventes. O modelo de Adams-Bohart oferece uma abordagem mais simples e a previsão mais rápida do desempenho da adsorção. A equação pode ser representada da seguinte maneira:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{AB}C_0t - k_{AB}N_0\left(\frac{Z}{F}\right) \quad (20)$$

em que  $k_{AB}$  ( $L\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ) é a constante cinética de adsorção,  $N_0$  ( $mg\ L^{-1}$ ) é a concentração de saturação,  $F$  ( $cm\ min^{-1}$ ) é a velocidade superficial,  $t$ (min) é o tempo de operação e  $Z$  (cm) é a altura do leito.

De acordo com Singha e Sankar (2015), o modelo de Adams-Bohart, baseia-se na teoria da taxa de reação superficial, pressupõe, portanto, que a taxa de adsorção é proporcional à fração da capacidade de adsorção que permanece no adsorvente. A validação do modelo baseia-se no pressuposto básico de que a difusão intrapartícula e a

resistência à transferência de massa externa são ambas insignificantes e que a cinética de adsorção é controlada pela reação química superficial entre o soluto e o adsorvente.

### 2.13.2 Modelo de Thomas

Segundo Cavas *et al.* (2011) e Xu *et al.* (2013), o modelo de Thomas é um dos mais utilizados para modelar as curvas de ruptura das colunas de leito fixo, cuja teoria prediz a relação entre concentração e tempo, assume que as dispersões radiais e axiais são insignificantes. Este modelo também supõe que a cinética de reação é de segunda ordem, reversível e com isoterma de Langmuir. A equação do modelo de Thomas é dado por:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{TH}Q_0m}{F} - k_{TH}C_0t\right)} \quad (21)$$

no qual  $k_{TH}$  ( $L \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) é a constante do modelo de Thomas,  $Q_0$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a concentração máxima de soluto na fase sólida,  $m$  (g) é quantidade de adsorvente,  $F$  ( $\text{mL min}^{-1}$ ) é a taxa de fluxo. A forma linear para o modelo de Thomas é expresso da seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{TH}Q_0m}{F} - k_{TH}C_0t \quad (22)$$

os parâmetros do modelo de Thomas são obtidos a partir da curva de  $\ln(C_0/C - 1)$  versus  $t$  a partir de uma taxa de fluxo determinado. A constante  $k_{TH}$  pode ser determinado a partir da inclinação da curva e a concentração máxima de soluto na fase sólida  $Q_0$  pode ser calculado a partir da interceptação da curva.

### 2.13.3 Modelo de Yoon-Nelson

O modelo desenvolvido por Yoon e Nelson (1984) é utilizado para sistemas de componente único e pressupõe que a taxa de diminuição da probabilidade de adsorção do adsorvato, para cada molécula, é proporcional à probabilidade de adsorção do adsorvato e à probabilidade de ruptura (KUNDU;GUPTA, 2007). A equação que representa o modelo de Yoon-Nelson pode ser descrita da seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0-C}\right) = k_{YN}t - \tau_{YN} \quad (23)$$

em que  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é concentração inicial do adsorvato,  $C$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração final,  $k_{YN}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é constante do modelo de Yoon-Nelson,  $t$  (min) tempo e  $\tau$  (min) é o tempo necessário para o leito atingir 50% da saturação.

#### 2.14 Considerações finais

O corante reativo azul BF-5G utilizado no beneficiamento têxtil, vem se apresentando como um resíduo altamente poluente quando despejado em corpos receptores sem o devido tratamento, em virtude da necessidade de tratar esse tipo de efluente, buscamos na literatura estudos semelhantes ao proposto no presente trabalho a fim de desenvolver a melhor estratégia para um êxito adequado dos nossos objetivos.

Nos estudos feitos por Ip *et al.* (2009) e Ip *et al.* (2010) investigaram a adsorção do corante reativo preto 5 por carvão ativado de bambu e carvão ativado de osso. No qual parâmetros importantes como a caracterização do carvão ativado, aplicação dos modelos cinéticos e de equilíbrio foram estudados. Dessa forma, comprovando a potencialidade da utilização do carvão ativado no processo de adsorção.

O processo de adsorção em coluna de leito fixo em escala industrial apresenta vantagens como simples operação, fácil instalação, baixo custo de construção e possibilidade de regeneração do leito, no entanto possui desvantagens referente ao tempo de residência e baixa condutividade térmica. Fatores como pH, concentração, vazão de alimentação e diâmetro do adsorvente são importantes na determinação das condições ótimas de operação.

Os modelos matemáticos de Adams-Bohart, o modelo Thomas e o modelo de Yoon-Nelson, para as curvas de ruptura, embora possuam muitas restrições para sua aplicação, podem contribuir para avaliar o leito durante o processo de adsorção.

A regeneração do carvão de osso, por meio do álcool etílico, foi estudado por Carvalho (2013) e obteve uma capacidade significativa de regenerar o carvão de osso. Para determinar a possibilidade de reutilização do carvão, é necessário realizar um estudo, a cerca da capacidade de ação do agente regenerante no processo de dessorção em coluna de leito fixo.

# CAPÍTULO 3

## MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Adsorvente

O adsorvente utilizado nos experimentos foi o carvão ativado de osso bovino, gentilmente cedido pela empresa Bonechar carvão do Brasil LTDA.

#### 3.1.2 Agente Regenerante

Nos experimentos de dessorção foi utilizado como agente regenerante o álcool etílico absoluto 99,5% PA da marca Anidrol, o NaCl 99,5% PA da marca anidrol e o ácido acético 99,5% PA da marca Neon.

#### 3.1.3 Adsorvato

O adsorvato utilizado nos experimentos é o corante Reativo Azul BF-5G, gentilmente cedido pela Texpal Indústria Química S/A. As soluções de corante foram preparadas com água deionizada. As principais características do corante estão apresentadas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** - Principais características do corante Reativo Azul BF-5G.

<i>Nome comercial</i>	<i>Azul Reativo BF-5G</i>
<i>Colour Index</i>	Reactive Blue 203
<i>Fórmula molecular</i>	$C_{28}H_{25}N_5Na_4O_{21}S_6$
<i>Massa Molar</i>	1051,86 g MoL <sup>-1</sup>

Fonte: Texpal Indústria Química S/A.

### 3.1.4 Sal

O sal empregado nos experimentos de cinética e isoterma de adsorção foi o NaCl, cuja massa molar é de aproximadamente  $58,5 \text{ g mol}^{-1}$ , da marca Anidrol.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Caracterização do adsorvente

A determinação do tamanho médio das partículas foi realizado por peneiramento. Para determinação da área específica e tamanho médio de poros do adsorvente foi utilizada a técnica de fisiossorção de  $\text{N}_2$  a 77K. Foram realizados também o ponto de carga zero, a espectroscopia no infravermelho, a microscopia eletrônica de varredura e a difração de raios X.

#### 3.2.1.1 Distribuição granulométrica

A análise granulométrica classifica o tamanho das partículas sólidas presente em um material, além de determinar a frequência com que ocorrem em uma determinada faixa granulométrica. Para obtenção de carvão ativado com um diâmetro médio de 0,725 mm foram utilizados peneiras de 20 e 28 *mesh tyler*. Nas partículas com diâmetro médio de 0,181 mm foram utilizadas as peneiras de 65 e 100 *mesh tyler*. A princípio, uma quantidade de carvão foi colocada no conjunto de peneiras e agitada por meio de uma máquina vibratória, específica para este processo, cujo tempo de vibração era de aproximadamente 30 minutos. Em seguida, as amostras de carvão foram lavadas com água deionizada e secado em estufa para posterior utilização.

#### 3.2.1.2 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero corresponde ao valor do pH da solução, no qual as cargas da superfície do adsorvente é neutro, geralmente representado por PCZ ou  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . Nesse experimento a metodologia empregada para sua determinação é o “*método dos 11 pontos*” de Regalbuto e Robles (2004). O procedimento constitui-se em preparar uma mistura de 20 mg de adsorvente em 20 mL de solução aquosa de NaCl, sob 11 valores diferentes de pH inicial. Para este experimento foram utilizados os seguintes valores: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, todos ajustados com soluções de HCl ou NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e realizados em triplicata, na sequência, foram mantidos sob agitação em um banho

termostático ( Banho Dubnoff-Nova Ética). Após 24horas de equilíbrio, a 25 °C, o pH final das amostras foi medido com um pHmetro de bancada (ThermoScientific–Orion Dual Star). No gráfico de  $pH_{final}$  versus  $pH_{inicial}$ , a faixa de  $pH_{final}$  que se mantém constante, corresponde ao pH do ponto de carga zero.

### 3.2.1.3 Adsorção e dessorção de $N_2$

Uma amostra de carvão de osso foi pesado e submetido a uma corrente de  $N_2$ , no qual foi pré tratado por 1 hora a 300 °C, no equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020 que se encontra no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Depois do pré tratamento, foram realizadas medições de adsorção e dessorção de  $N_2$  na temperatura do nitrogênio líquido a 77K. A partir da isoterma de  $N_2$  foi possível calcular as propriedades texturais, no qual foram determinados a superfície específica pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e Dubinin-Radushkevich (DR), volume e diâmetro médio de poros calculado pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH) e também o volume de poros que é dado pelo método *t-plot*. O volume total de poros foi definido como sendo o volume de  $N_2$  líquido correspondente a quantidade adsorvida a pressão relativa  $p/p_0=0,99$ .

### 3.2.1.4 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, comumente conhecido como FTIR, consiste em determinar as frequências de vibrações dos grupos funcionais presentes no carvão, com isso possibilita uma análise das características superficiais do carvão. A amostra de carvão foi seco em estufa por um período de 30 minutos com temperatura de 100 °C. Neste experimento, foi utilizado o modelo Frontier (Perkin Elmer) usando a técnica refletância total atenuada ( *attenuated total reflectance-ATR* ), os espectros foram obtidos na faixa do infravermelho médio (MIR) compreendido entre 650 e 4000  $cm^{-1}$  com uma resolução de 1  $cm^{-1}$  e 32 acumulações por amostra. O teste foi realizado no Laboratório Central Analítica da Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade do Oeste do Paraná - UNIOESTE.

### 3.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nesta análise, o adsorvente foi metalizado com ouro, por meio do aparelho Shimadzu IC - Metalizador e, em seguida, as imagens foram obtidas com a ajuda do microscópio Shimadzu SS 550 – Scanning Electron Microscope, ver Figura 3.2 abaixo, no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá – UEM.

### 3.2.1.6 Difração de Raios X

As análises de difrações de raios X (DRX) foram realizados em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, Figura 3.3, no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) do Departamento de Engenharia Química – DEQ/UEM, utilizando monocromador de grafite, filtro de níquel, radiação  $\text{FeK}\alpha$  ( $\lambda = 1,9360 \text{ \AA}$ ), 40 kV e 20 mA.

Os resultados foram convertidos para  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e para tratamento dos dados foi feita uma varredura ( $2\theta$ ) de  $2-90^\circ$  e passo de  $0,1^\circ \text{ min}^{-1}$ . A análise possibilitou a caracterização do material, a determinação de espaçamentos basais, grau de cristalinidade, parâmetros de rede e tamanho de partículas.

## 3.2.2 Caracterização do adsorvato

### 3.2.2.1 Determinação do pKa da molécula de corante

Neste experimento foi aplicado o método da titulação potenciométrica que consiste em determinar o ponto final de um processo de titulação por intermédio da medida do pH. O ponto de equivalência equivale a uma repentina mudança de pH. A detecção do ponto final foi feita por meio da análise do gráfico pH *versus* volume de NaOH ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ). Na curva sigmoideal (pH *versus* Volume NaOH), o ponto de inflexão é a parte onde se observa a variação mais acentuada, ou seja, na qual a adição de NaOH tem maior efeito resultante. A primeira derivada ( $\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$ ), tem um máximo no ponto de inflexão da curva de titulação, partindo de próximo de zero antes do ponto final até atingir o máximo no ponto final, voltando a quase zero no ponto final. Na segunda derivada, plota-se ( $\Delta^2\text{pH}/\Delta\text{V}^2$ ) *versus* Volume (NaOH) e o ponto final ocorre quando a derivada é igual a zero (SKOOG, 2006).

Uma vez determinado o ponto final, foi utilizado a equação de Henderson-Haselbach, a seguir:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (24)$$

no qual,  $[A^-]$  e  $[HA]$  são as concentrações das espécies ionizadas e não ionizadas, respectivamente. Quando o volume de NaOH neutraliza a metade dos grupos carboxílicos do corante, a seguinte relação é válida:

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 1 \quad (25)$$

Para a determinação do pKa do corante foram utilizados 100 mL de uma solução de corante, com concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>, agitador magnético, bureta, um pHmêtro acoplado a um Erlenmeyer e soluções de HCl e NaOH com concentração de 0,01 mol L<sup>-1</sup>.

Inicialmente, o pH da solução de 100 mL de corante, dentro do Erlenmeyer, foi ajustado para 2 por meio da adição de solução de HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>. Em seguida, 50 mL de solução de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup> foram colocados em uma bureta de 50 mL. Um agitador magnético foi utilizado para manter constante a agitação da solução de corante, a medida que NaOH era adicionado em pequenas quantidades à solução de corante no Erlenmeyer, o pH era sempre monitorado. Assim, foi confeccionado um gráfico de pH medido *versus* volume de NaOH adicionado, posteriormente, utilizando o software Origin® Pro 8.0, plotou-se um gráfico da derivada dos valores medidos que estabelece o ponto final (ponto de inflexão) de cada titulação, cujo valor do pKa corresponde a metade desse valor.

### 3.2.2.2 Simulação do modelo de corante

Neste experimento, para obter o comprimento longitudinal da molécula e sua disposição eletrônica, empregou-se cálculos computacionais na obtenção da estrutura tridimensional do corante reativo azul BF-5G.

Os cálculos computacionais foram realizados em estações de trabalho em ambiente Linux utilizando o pacote de programas Gaussian 09 (FRISCH *et al.*, 2010). Para determinar a conformação preferencial do corante reativo azul BF-5G todas as possibilidades conformacionais foram otimizadas em água com o modelo de

solvatação contínuo IEF-PCM em AM1, PM3 e PM6 e posteriormente gerados seus mapas de potenciais eletrostáticos (YOUNG, 2001; FORESMAN e FRISH, 1996). O Programa NCIPlot 3.0 (JOHNSON *et al.*, 2010) foi utilizado nas análises de interações não-covalentes (NCI, do inglês *Non-Covalent Interaction*) e o programa PyMOL (WARREN e DELANO, 2010) para a visualização de estruturas e superfícies. As análises de NCI foram realizadas no vácuo em HF/6-31+G(d).

### 3.2.2.3 Método analítico para obtenção da concentração de corante

Inicialmente, foi feita uma espectrofotometria de absorção molecular na faixa espectral de interesse (300-800 nm), este procedimento visou determinar o comprimento de onda no qual o composto a ser quantificado absorve o máximo de radiação. A espectrofotometria de absorção molecular foi realizado no espectrofotômetro UV-1601 PC da Shimadzu, com soluções de corante preparados com água deionizada, NaCl e álcool etílico.

A determinação da concentração dos corantes ocorre por meio da absorção da radiação eletromagnética na região ultravioleta do visível por parte dos compostos coloridos de interesse. Nesta etapa, foi utilizado o espectrofotômetro UVmini-1240 da Shimadzu.

Por meio do valor de comprimento de onda para a quantificação, a variável absorbância (Abs) relaciona-se com a concentração de corante dentro do limite de linearidade de Lambert-Beer (Lei de Beer). Assim, elaborou-se uma curva de calibração do aparelho utilizando-se soluções com concentrações conhecidas, com uma faixa de variação entre 1 a 100 mg L<sup>-1</sup>, no comprimento de máxima absorção.

### 3.2.3 Ensaios em batelada

#### 3.2.3.1 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção visa estabelecer o tempo necessário para que o processo alcance o equilíbrio, com isso é possível ajustar os modelos encontrados na literatura aos dados obtidos experimentalmente e avaliar o possível mecanismo de adsorção. Assim, os ensaios foram realizados em duplicata com concentração inicial de 1000 mg L<sup>-1</sup> e com agitação de 80 rpm. Os Erlenmeyers contendo 20 mL de solução de corante e 0,2 g de carvão de osso foram colocados em um banho termostático (Banho Dubnoff–Nova Ética), por um período que variava de 15 minutos até no máximo 36

horas, ver Figura 3.6. Cada frasco foi retirado do banho em intervalos de tempo pré-determinados e a amostra foi filtrado em papel de filtro quantitativo (faixa azul), a concentração da amostra foi determinado por meio da leitura da absorbância em espectrofotômetro.

A quantidade adsorvida  $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), no tempo  $t$ , foi calculado pela Equação (26).

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (26)$$

em que  $C_0$  e  $C$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) são as concentrações de corante na fase líquida inicial e no tempo  $t$  respectivamente,  $V$  (L) é o volume da solução e  $m$  (g) é a massa de adsorvente.

Os dados experimentais cinéticos foram avaliados em termos dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula descritos pelas Equações (01), (02) e (03), respectivamente. Os parâmetros dos modelos foram calculados pelo software Origin® pro 8.0.

### 3.2.3.2 Equilíbrio de adsorção

Este estudo visa determinar a eficiência da adsorção e ajustar modelos que possam explicar a interação entre adsorvato e adsorvente. Os experimentos foram realizados em duplicata, no qual 0,2 g de carvão de osso foi colocado em Erlenmeyers contendo 20 mL de solução de corante em concentrações que variaram entre 100 a 7000  $\text{mg L}^{-1}$ . Os Erlenmeyers foram colocados em um banho termostático (Banho Dubnoff–Nova Ética) com velocidade de agitação de 80 rpm, a 40 °C, até o equilíbrio ser atingido (48 horas). Em seguida, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo (faixa azul) e determinado suas concentrações de equilíbrio utilizando-se a relação:

$$q_{ea} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (27)$$

em que  $C_0$  e  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ), são a concentração inicial de corante e a concentração de corante na fase líquida em equilíbrio,  $V$  (L) é o volume da solução e  $m$  (g) é a massa de carvão de osso.

Os dados experimentais de equilíbrio foram avaliados em termos dos modelos de isoterma de Langmuir, Isoterma de Freundlich e isoterma de Sips descritos pelas

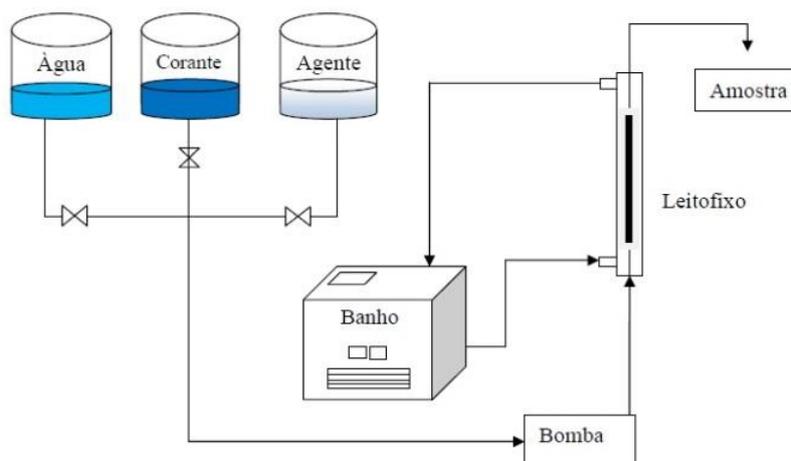
equações (04), (05) e (06), respectivamente. Os parâmetros dos modelos foram calculados pelo software Origin® pro 8.0.

### 3.2.3.3 *Estudo do efeito do sal na solução de corante*

Neste estudo foi utilizado o sal NaCl, visando avaliar sua influência na capacidade de adsorção do corante. Neste experimento foram preparados soluções de cloreto de sódio a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . A partir destas soluções preparou-se outras soluções de corante, nas quais estas variaram de 100 a  $7000 \text{ mg L}^{-1}$ . Foram realizados experimentos de cinética e equilíbrio de adsorção sob as mesmas condições citados nos itens 3.2.3.1 e 3.2.3.2 anteriores.

### 3.2.4 *Ensaio em coluna de leito fixo*

O módulo utilizado para os ensaios em coluna de leito fixo consistiu em um reservatório de solução de alimentação e outro reservatório de água deionizada utilizado para uniformizar o leito e ajustar a vazão. Possuía ainda uma bomba peristáltica (Watson) que alimentava o leito encamisado de diâmetro interno 0,9 cm e um banho termostático (Banho Dubnoff–Nova Ética) responsável por manter a temperatura da coluna constante ( $30^\circ\text{C}$ ). A Figura 3.7, mostra a representação de uma unidade de coluna de leito fixo.



**Figura 3.1** - Esquema do módulo de adsorção em coluna de leito fixo.

Para cada experimento, a coluna foi montado da seguinte forma: primeiramente a coluna foi preenchida com água deionizada e, em seguida, foi colocado esferas de

vidro, em torno de um quarto da altura total do leito, sobre as quais foi colocado um pequeno chumaço de fibras de poliéster para garantir que o adsorvente não penetrasse entre as esferas de vidro. Depois disso, o adsorvente foi colocado aos poucos na coluna e, então, água deionizada foi passada na coluna para retirar as bolhas de ar da coluna e da superfície do adsorvente, este processo denomina-se elutrição. Finalmente quando todo o adsorvente estivesse dentro da coluna, devidamente elutriado, foi colocado outro pequeno chumaço de fibra de poliéster na parte superior da coluna juntamente com mais esferas de vidro afim de evitar um possível arraste e manter o leito fixo imóvel.

Em seguida, a vazão foi ajustada no valor desejado e o experimento foi iniciado fechando-se a válvula de água e abrindo a de solução de corante. A Figura 3.8, mostra as colunas de leito fixo utilizadas nos experimentos.



**Figura 3.2** - Colunas de leito fixo em estado de operação.

A alimentação da coluna ocorria em fluxo ascendente e as amostras eram coletadas em intervalos de tempo pré definidos até a saturação do leito. Por meio da análise da concentração de corante em cada amostra foi possível construir as curvas de ruptura, isto é  $C/C_0$  versus  $t$ .

### 3.2.5 Otimização dos ensaios em coluna de leito fixo

Os experimentos iniciais de remoção de corante em coluna de leito fixo foram realizados para determinar o melhor diâmetro médio de partículas para a operação em coluna, juntamente com as melhores condições de vazão e altura de leito. O objetivo de buscar as melhores condições de operação é minimizar as resistências difusionais externas e internas a partícula.

Os ensaios foram realizados com temperatura de 30 °C, concentração inicial de 10 ppm e massa 4 g de carvão de osso, esta massa corresponde a uma altura de leito de 8,0 cm. As vazões investigadas foram: 2,5; 3,8; 5,0; 6,2 e 7,5 mL min<sup>-1</sup>. As alturas de leito estudadas foram 8,0 cm (4 g carvão), 12 cm (6g carvão) e 15 cm (8g carvão).

Depois de determinadas as melhores condições de vazão e altura de leito, os ensaios foram realizados com diferentes concentrações de solução de corante na temperatura de 30 °C. As concentrações investigadas foram: 10, 50 e 100 ppm. Os dados de equilíbrio foram ajustados a modelos clássicos da literatura.

### 3.2.6 *Estudo do ciclo de adsorção e dessorção*

O objetivo desta etapa foi avaliar a capacidade de utilização do adsorvente em ciclos de adsorção e dessorção, cuja importância, é fundamental para avaliar um adsorvente como eficiente ou não no tratamento de efluentes. Um bom adsorvente possui características importantes como cinética favorável e capacidade de regeneração.

A etapa de adsorção foi realizada utilizando a melhor concentração de corante obtido no item 3.2.5 (50 mg L<sup>-1</sup>) e as melhores condições estabelecidas no item 3.2.5 (vazão de 5 ml min<sup>-1</sup> e altura de leito igual a 12 cm), o ponto de ruptura ( $C/C_0= 0,05$ ) foi estabelecido como o ponto de interrupção da adsorção, cujo tempo foi de aproximadamente 50 minutos.

Na etapa de dessorção, os agentes regenerantes que foram utilizados são o álcool etílico, cloreto de sódio e ácido acético. Para o álcool etílico foi preparado uma solução de 50% (L/L), para o cloreto de sódio foi preparado uma solução de 2,0 mol L<sup>-1</sup> e para o ácido acético a proporção era de 50% (L/L).

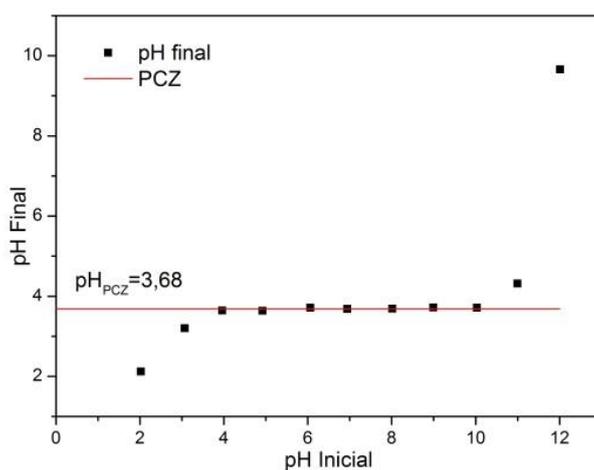
# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Adsorvente

#### 4.1.1 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero de um material é o valor do pH no qual o número de cargas positivas equivale ao número de cargas negativas, resultando em um material, cuja carga, é eletricamente neutro. No estudo da adsorção este parâmetro é muito importante, devido ao fato dele fornecer informações úteis sobre o comportamento das cargas na superfície do adsorvente em função do pH da solução. A Figura 4.1, relaciona o pH inicial e o pH final do meio, no qual foi determinado o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ .



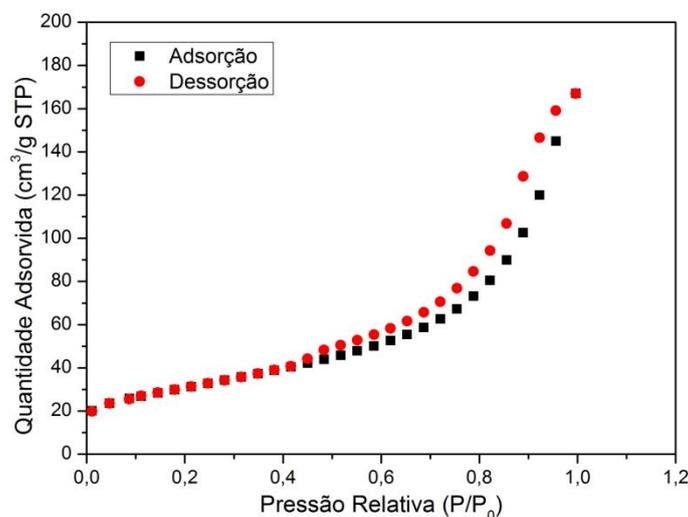
**Figura 4.1** - Ponto de carga zero do carvão ativado de osso.

De acordo com Ip *et al.* (2009), a adsorção de corantes aniônicos é desfavorecida quando o pH da solução é maior que o  $pH_{PCZ}$ , devido a superfície do adsorvente tornar-se carregado negativamente. Portanto, valores de pH mais altos que o valor do  $pH_{PCZ}$  causa uma repulsão eletrostática entre a carga negativa gerada na superfície do adsorvente e o grupo aniônico do corante.

O ponto de carga zero do carvão ativado de osso é de aproximadamente  $pH_{PCZ} = 3,68$ , por essa razão, o corante Reativo Azul BF-5G de caráter aniônico apresentará resistências para ser adsorvido se o pH da solução for maior que o  $pH_{PCZ}$  do adsorvente. De fato, nos experimentos realizados o pH inicial da solução de corante variou de 5,6~6,2 e o pH final da solução de corante variou de 6,5~7,8. Dessa forma, o pH da solução de corante apresentou valores acima do  $pH_{PCZ}$ , conferindo uma alta resistência devido a repulsão eletrostática entre o corante e a superfície do adsorvente.

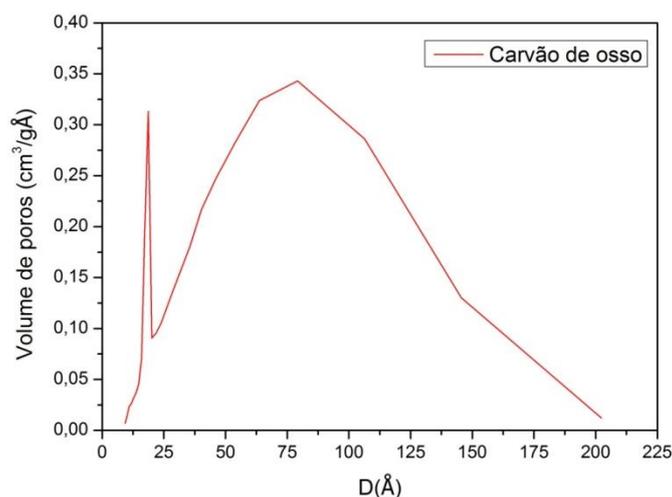
#### 4.1.2 Adsorção e dessorção de $N_2$

A isoterma de fisissorção de  $N_2$  fornece informações importantes acerca de sua porosidade e área específica. A Figura 4.2, demonstra 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 atingindo um patamar de adsorção. Foi observado também que a curva de adsorção difere da curva de dessorção, fato que caracteriza a condensação capilar nos poros ou histerese e que indica a presença de mesoporos. Desta forma, a isoterma pode ser classificada como sendo do tipo IV e com histerese do tipo H3 que indica a predominância de poros na forma de placas paralelas.



**Figura 4.2** -Isoterma de adsorção (●) e dessorção (○) de  $N_2$  do carvão ativado de osso.

A distribuição do tamanho do poro é outra característica importante, já que esta pode ser relacionada com a acessibilidade da molécula de corante no interior do poro e com sua área total de sólido. A Figura 4.3 apresenta a distribuição do tamanho de poro do carvão ativado de osso, cuja concentração está situada entre 25 e 200 Å.



**Figura 4.3** - Distribuição de poros do carvão ativado de osso.

O modelo utilizado para calcular a área específica foi o de Brunauer-Emmett-Teller (BET), cujo modelo se aplica bem para materiais mesoporosos. Os valores obtidos de área específica, volume total de poros, volume de microporos e diâmetro médio de poros são apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Caracterização textural do carvão de osso.

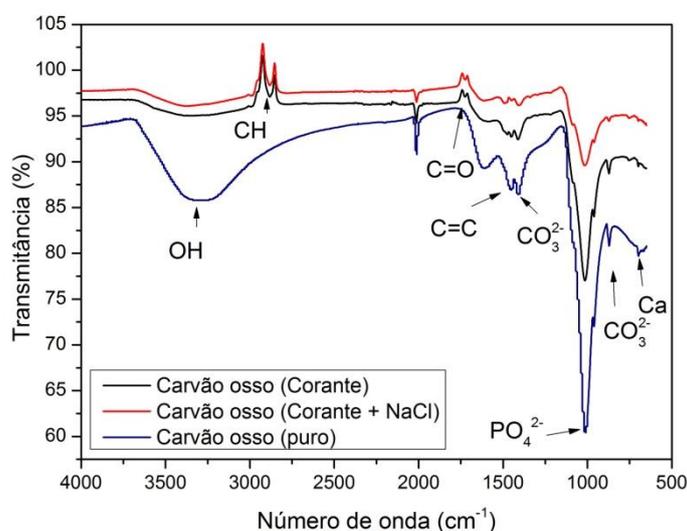
Parâmetro	Carvão de osso
Área específica (BET) ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	109
Diâmetro médio de poros (BJH) (Å)	110
Volume total de poros (t-plot) ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	0,260
Volume de microporos(t-plot) ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	0,0034

Nos estudos de CARVALHO (2013) e CIONEK (2013), foi utilizado o carvão de osso bovino, no qual obtiveram área específica de  $103 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , pelo método BET, com um volume total de poros e diâmetro médio de poros, obtidos pelo BJH, de  $0,284 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e  $97 \text{ Å}$ , respectivamente. Ip *et al.* (2010) utilizou também o carvão de osso e obteve

resultados próximos utilizando os mesmos métodos de análise. Área específica de  $107 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e diâmetro médio de poros de  $94 \text{ \AA}$ . Portanto, os valores experimentais desta análise estão de acordo com os valores encontrados na literatura.

#### 4.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O carvão ativado de osso possui uma composição distinta, no qual pode-se afirmar que trata-se de um adsorvente misto. Segundo Rojas-Mayorga *et al.* (2015), o carvão é distribuído ao longo de uma estrutura porosa de hidroxiapatita  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ . O espectro no infravermelho do carvão de, como mostrado na Figura 4.4, apresenta vibrações que correspondem às fases orgânica e inorgânica do carvão de osso. Foram identificados picos a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  devido a vibração do grupo OH, um pico em  $1400 \text{ cm}^{-1}$  ocorre devido ao grupo  $\text{C}\equiv\text{C}$ , picos a  $1445$  e  $871 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídos à vibração molecular do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  e um pico em  $1005 \text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ , característicos da estrutura. Além disso, a banda de absorção em  $650 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao cálcio presente na estrutura inorgânica do carvão.



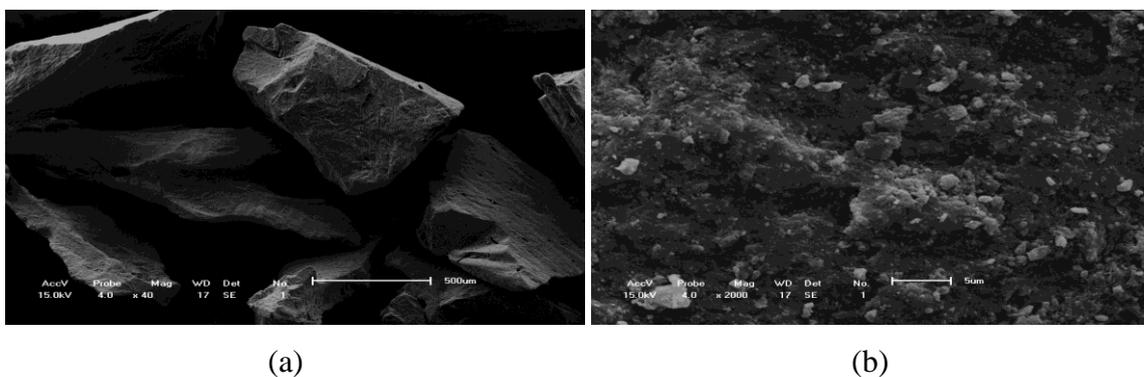
**Figura 4.4** - Espectroscopia no infravermelho do carvão ativado com a presença de corante (—) e com a presença de corante e sal (—).

É possível observar, também, um pico em  $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$  correspondente as ligações C-H, evidenciando a presença da molécula de corante que foi adsorvida pelo carvão ativado de osso. Os picos encontrados nas regiões que caracterizam a presença de grupos OH e C=O na estrutura do adsorvente, pode ser devido à presença de grupos carboxílicos, fenólicos e básicos na estrutura do carvão. Estes grupos podem adquirir

cargas positivas ou negativas na superfície do carvão, em função do pH da solução de corante. Ocasionalmente aumentando ou diminuindo a quantidade adsorvida de corante, devido ao efeito eletrostático entre as moléculas de corante e os grupos na superfície do carvão adsorvente.

#### 4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

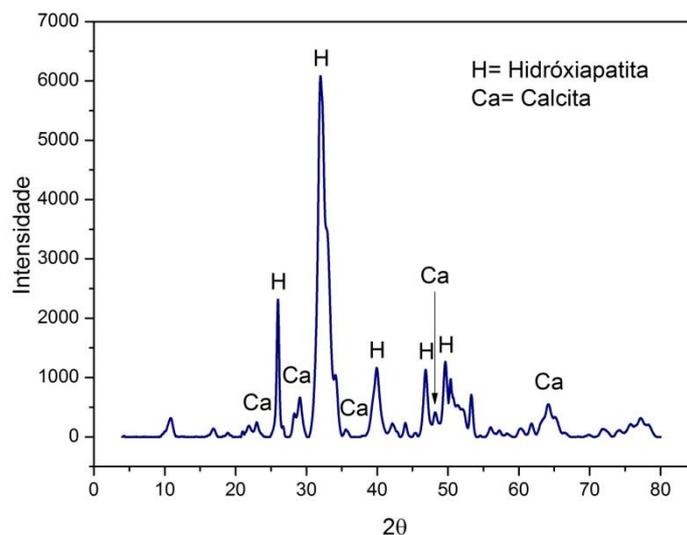
A Figura 4.5 apresenta as micrografias obtidas para o carvão ativado de osso, cujo diâmetro de partícula é 0,725 mm. Pode-se observar na Figura 4.5 (a) que as partículas de carvão de osso não possuem formato esférico e sim formato irregular. Da mesma forma, na Figura 4.5 (b) é possível visualizar que a superfície do carvão de osso é rugosa e heterogênea.



**Figura 4.5** - Micrografias do carvão ativado: (a) aumento 40 vezes e (b) aumento de 2000 vezes.

#### 4.1.5 Difração de Raios X

O difratograma do carvão de osso é mostrado na Figura 4.6 e a análise do DRX revelou que os picos em  $2\theta$  com ângulos de  $26,0^\circ$ ;  $31,6^\circ$ ;  $39,9^\circ$ ;  $46,7^\circ$  e  $49,7^\circ$  são ângulos característicos da hidroxiapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Os picos identificados em  $22,8^\circ$ ;  $29,2^\circ$ ;  $35,5^\circ$ ;  $48,2^\circ$  e  $64,0^\circ$  ocorrem devido à presença de calcita  $\text{CaCO}_3$ . Hidroxiapatita e calcita são os principais componentes do carvão de osso (FLORESCANO *et al.*, 2016).

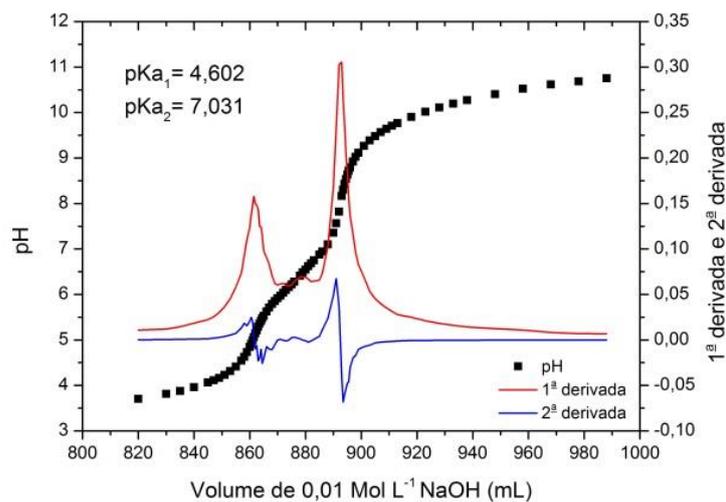


**Figura 4.6** -Difratograma (DRX) do carvão de osso.

## 4.2 Adsorvato

### 4.2.1 Determinação do $pK_a$ da molécula de corante

A determinação do  $pK_a$  do corante baseou-se na determinação das mudanças de pH com a adição do titulante (NaOH) para se obter uma curva de titulação. O método da segunda derivada permite calcular o valor do ponto final a partir de uma curva de titulação, Figura 4.7.



**Figura 4.7** - Curvas da primeira (—) e segunda (—) derivada da titulação do corante com NaOH (0,01 Mol L<sup>-1</sup>).

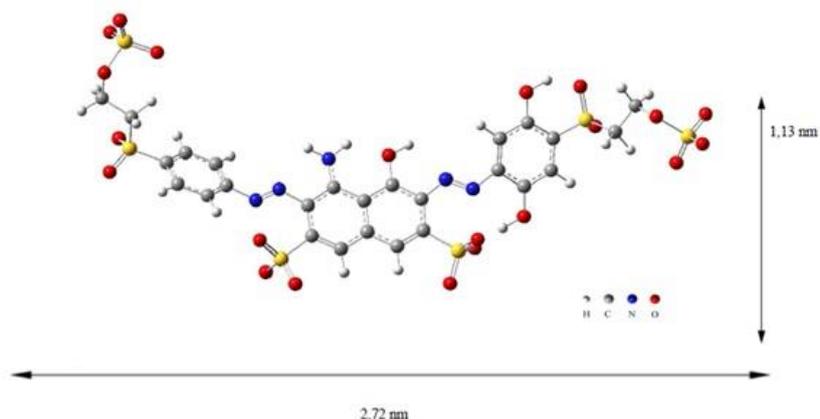
Portanto, na metade do volume final temos  $\text{pH}=\text{pK}_a$ . O corante pode ser considerado um ácido diprótico com duas constantes de dissociação:  $\text{pK}_{a1}= 4,602$  e  $\text{pK}_{a2}= 7,031$ . Com base na estrutura molecular do corante os relativos valores de  $\text{pK}_{a1}$  e  $\text{pK}_{a2}$ , possivelmente, pertencem aos grupos  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{OH}$ .

Por outro lado, não foi possível identificar o ácido sulfônico, devido ao fato, deste método analisar a faixa de pH que varia de 2 a 12. Entretanto segundo Monte Blanco *et al.* (2017), ácidos sulfônicos são ácidos fortes e bons doadores de prótons com um  $\text{pK}_a= - 2,65$ , ou seja, em solução estes grupos tendem a permanecer na sua forma aniônica (sulfonato) conferindo caráter aniônico ao corante em solução.

Errais *et al.* (2012) estudaram o corante reativo vermelho 120 (RR120), cuja estrutura apresenta ácidos sulfônicos. Os autores verificaram três espécies diferentes, em que os grupos sulfonato estavam na forma aniônica para toda gama de pH estudada (de 2 a 12). Dessa forma, pode-se supor que o grupo ácido sulfônico do corante reativo azul BF-5G, mesmo em pH igual a 2, está na forma aniônica com 4 locais negativos.

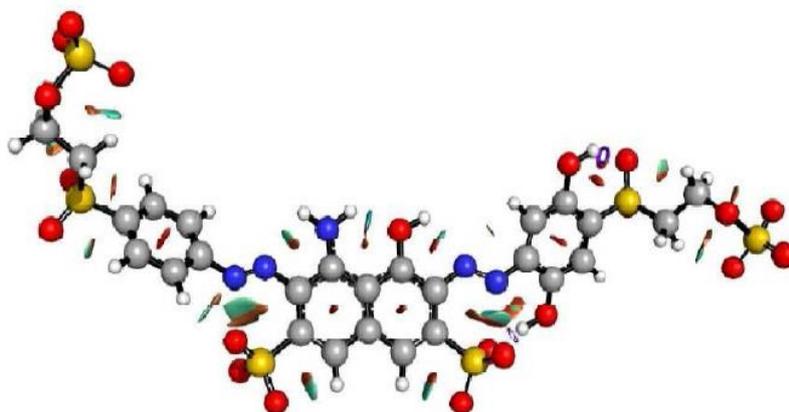
#### 4.2.2 Simulação do modelo de corante

Os métodos semi-empíricos (AM1, PM3 e PM6) são importantes para o tratamento de grandes moléculas na química computacional, pois utilizam várias aproximações e empregam alguns parâmetros obtidos experimentalmente diminuindo assim o custo computacional. O método semi-empírico PM6 apresentou melhor resultado descrevendo de maneira mais eficiente a geometria, pois considera as ligações de hidrogênio enquanto o AM1 e PM3 despreza essa importante interação intramolecular. O Corante Reativo BF-5G apresentou valores calculados de comprimento igual a 2,72 nm e largura de 1,13 nm, conforme a Figura 4.8. Estes dados indicam que existe a possibilidade da molécula de corante difundir-se na estrutura porosa do carvão.



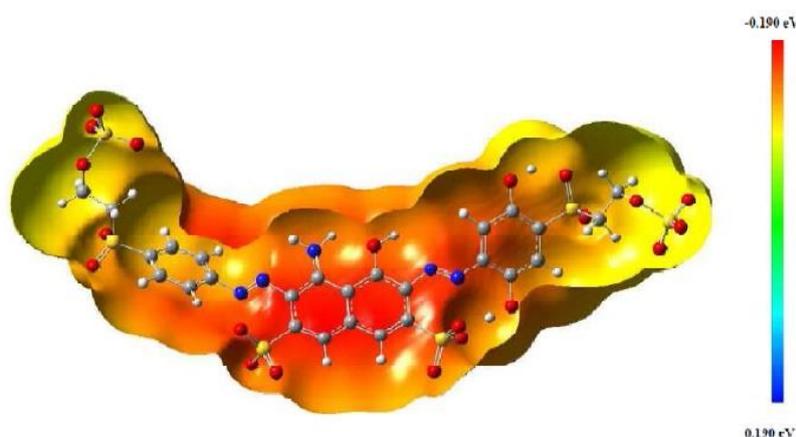
**Figura 4.8** - Estrutura otimizada para o corante Reativo Azul BF-5G em PM6.

O gradiente de isosuperfície do corante reativo BF 5G gerado pelo NCI corresponde a um bom indicador das interações existentes. Grandes valores negativos (coloração azul) são indicativos de interações atrativas, tais como dipolo-dipolo ou ligação de hidrogênio. Valores próximos de zero (coloração verde) indicam fracas interações de Van der Waals e valores positivos (coloração vermelha) indicam interações repulsiva. Esse gradiente de isosuperfície fornece uma rica visualização das interações não covalentes como amplas regiões do espaço real, em vez de um simples contato entre pares de átomos. A análise do gradiente de isosuperfície do Corante reativo BF-5G, apresentado na Figura 4.9, mostra principalmente que os grupos fenólicos (-OH) apresentam interações intramoleculares do tipo ligações de hidrogênio com átomos de O e N próximos que pode ser observada como um disco de coloração azul típico.



**Figura 4.9** - Isosuperfícies de NCI para o corante Reativo Azul BF-5G em HF/6-31 + G(d). A cor azul indica fortes interações atrativas, a cor verde indica interações atrativas fracas e a cor vermelho indica interações atrativas fracas.

O mapa de potencial eletrostático, ver Figura 4.10, indicou que a molécula do corante reativo BF-5G apresenta uma elevada densidade eletrônica concentrada principalmente sobre os anéis aromáticos conjugados. A caracterização do carvão de osso por espectrometria no infravermelho sugere a presença de grupos carboxílicos, básicos e fenólicos. O ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) dos grupos básicos podem dificultar a adsorção pela alta densidade eletrônica apresentada pelo corante causando uma repulsão entre eles, mesmo tendo um diâmetro suficientemente grande. Já os grupos fenólicos e carboxílicos apresentam uma interação atrativa com o carvão podendo fazer ligações de hidrogênio com os grupos sulfatos do corante.

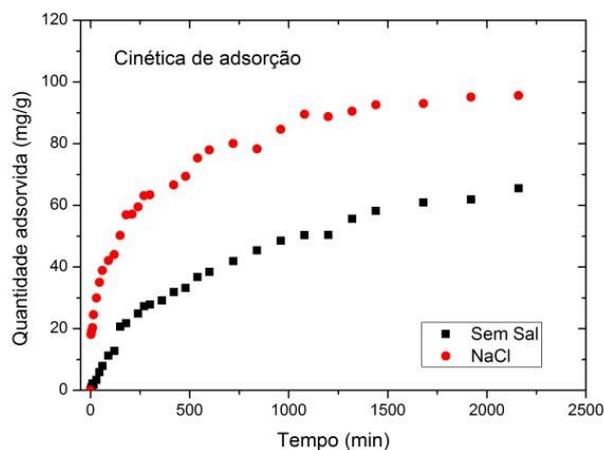


**Figura 4.10** - Mapa do potencial eletrostático para o corante Reativo Azul BF-5G.

### 4.3 Estudo da adsorção em batelada

#### 4.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção tem como intuito determinar o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio de adsorção entre o carvão de osso e a solução de corante. Os dados obtidos experimentalmente são apresentados na Figura 4.11, que relaciona a quantidade adsorvida de corante com o tempo. É possível perceber que a quantidade de corante adsorvida aumenta com o tempo até atingir um patamar e permanecer constante, na qual a quantidade de corante adsorvida no momento do equilíbrio reflete a capacidade máxima de adsorção do carvão em uma determinada concentração (BACCAR *et al.*, 2010).



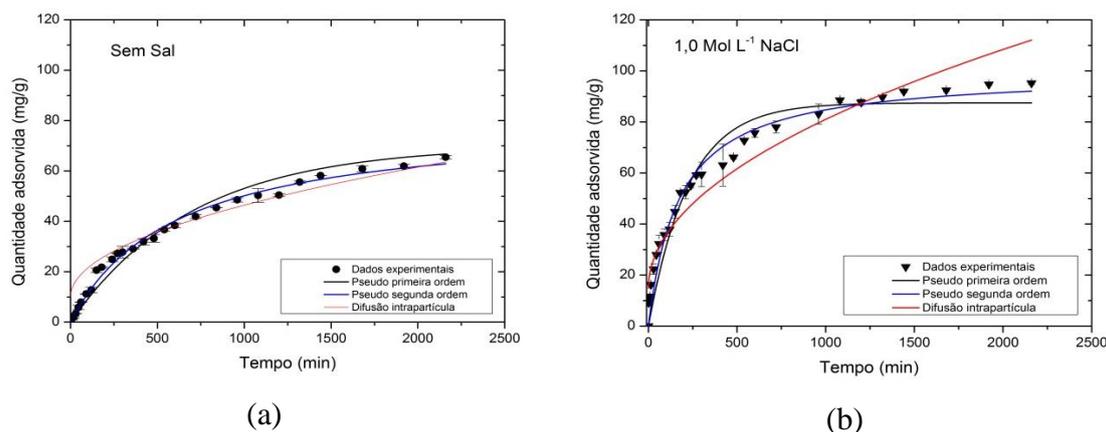
**Figura 4.11** - Cinéticas de adsorção do corante Reativo Azul BF-5G, sem a presença de sal (■) e com a presença de NaCl (●), em carvão ativado de osso.

É possível notar pela inclinação das curvas cinéticas que quando  $q_a \rightarrow 0$ , as velocidades iniciais de adsorção são próximas e mais rápidas do que no final do processo, principalmente para a solução de corante contendo NaCl. No início do processo as moléculas de corante são rapidamente adsorvidas em sítios disponíveis. De fato, segundo Baccar *et al.* (2010) que estudaram a adsorção do corante *Lanaset Grey G*, a medida que o corante vai sendo adsorvido, a resistência difusional pode aumentar pela falta de sítios ativos e pela diminuição do gradiente de concentração (força motriz).

Pode-se notar que o tempo necessário para que a solução de corante e o adsorvente iniciassem o equilíbrio foi de aproximadamente 30 horas.

#### 4.3.1.1 Modelagem cinética de adsorção

No presente trabalho foram utilizados os seguintes modelos cinéticos: Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem e Difusão intrapartícula. Estes modelos foram encontrados na literatura, como descrito no capítulo 2, seção 2.7. A Figura 4.12 apresenta as curvas cinéticas experimentais para o carvão de osso e os modelos cinéticos ajustados. De acordo com os valores apresentados na Tabela 4.3 e Tabela 4.4 pode-se observar que o modelo cinético de pseudo segunda ordem apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais, pois apresentou valores de coeficiente de correlação linear mais alto e desvios mais baixos.



**Figura 4.12** - Curva com os dados experimentais obtidos, ajustados segundo os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula para a (a) solução de corante sem a presença de sal e (b) solução de corante com a presença de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl.

**Tabela 4.2** - Parâmetros cinéticos para adsorção do corante Reativo Azul BF-5G.

Carvão	Modelo	Parâmetros			
		$k^*$	$q_{eq} (\text{mg g}^{-1})$	$C$	$R^2$
Sem sal	Pseudo 1ª ordem	$0,0014 \pm 1,2 \cdot 10^{-4}$	$70,0 \pm 2,7$	-	0,9733
	Pseudo 2ª ordem	$2,07\text{E-}5 \pm 1,8 \cdot 10^{-6}$	$80,3 \pm 2,0$	-	0,9925
	Intrapartícula	$1,1524 \pm 9,64 \cdot 10^{-2}$	-	$10,0 \pm 2,4$	0,8924
NaCl	Pseudo 1ª ordem	$0,0044 \pm 4,1 \cdot 10^{-4}$	$87,5 \pm 2,4$	-	0,9441
	Pseudo 2ª ordem	$5,77\text{E-}5 \pm 6,4 \cdot 10^{-6}$	$99,5 \pm 2,4$	-	0,9760
	Intrapartícula	$2,091 \pm 0,110$	-	$14,9 \pm 2,6$	0,9276

$k^* = k_1 (\text{min}^{-1}), k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}) \text{ e } k_3 (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{0,5})$ .

Segundo VARGAS *et al.* (2011), quando o modelo de pseudo segunda ordem representa a cinética de adsorção, significa que ocorre predominância do processo de adsorção química. Além disso, a adsorção envolve forças de valência pelo compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato.

O mecanismo de adsorção geralmente envolve as etapas de (i) transferência de massa do adsorvato para a superfície da partícula, (ii) adsorção em um local na superfície e (iii) difusão intrapartícula das moléculas de adsorvato da superfície da

partícula para um sítio de adsorção por um processo de difusão nos poros. A etapa (ii) presume-se, muitas vezes, ser extremamente rápida, assim, a adsorção de moléculas grandes com longo tempo de contato para atingir o equilíbrio é considerado uma difusão controlada pela difusão intrapartícula (WEBER e SMITH, 1987).

O resultado mostrou que as taxas de difusão diminuem com o aumento do tempo de contato, desde que, as moléculas de corante difundam na estrutura interna dos adsorventes, tornando os poros menores para a difusão. Portanto, o caminho livre das moléculas no poro diminui e as moléculas também podem ser bloqueadas. Além disso, o tamanho médio dos poros do carvão de osso (ver Tabela 4.1) como sendo aproximadamente de 11,0 nm, permitiu que a molécula de corante com diâmetro médio de 2,72 nm (ver Figura 4.8) penetre no poro muito mais rápido, no entanto mesmo com uma presença abundante de mesoporos, as cargas negativas na superfície do adsorvente, como mostrado pelo ponto de carga zero, podem estar causando uma resistência difusional no interior do mesoporo devido a repulsão eletrostática. Segundo Al-degs *et al.* (2008) a função do NaCl foi a de neutralizar as cargas negativas presentes no corante para diminuir o efeito de repulsão eletrostática. É possível notar pelo gráfico (ver Figura 4.12 (b)) que a taxa de remoção ocorreu muito mais rápido com a presença do sal, proporcionando um deslocamento mais direcionado para o interior do poro.

Além disso, outro fator importante que deve ser considerado é o estado de agregação das moléculas de corante. Embora o diâmetro da molécula (2,72 nm) seja bem menor que o tamanho médio dos poros (11 nm), caso haja a formação de agregados a difusão passa a ter limitações estéricas.

O número de agregação da micela adsorvida na superfície da monocamada ( $N$ ) foi calculado de acordo com a metodologia de Walker e Weatherley (2001) que correlaciona a área específica do adsorvente com a geometria molecular do corante e a capacidade de adsorção na monocamada. A geometria molecular do corante foi considerada como sendo a de uma elipse, cuja área de projeção do corante é  $A_{Dye} = 9,65$  (nm)<sup>2</sup>.

$$\frac{\text{Superfície disponível para adsorção (g}^{-1}\text{)}}{\text{Superfície da micela}} = N \text{ de micela (g}^{-1}\text{)}$$

$$\frac{\text{Capacidade de adsorção corante (mg g}^{-1}\text{)}}{N \text{ de micela (g}^{-1}\text{)}} = \text{Peso médio da micela}$$

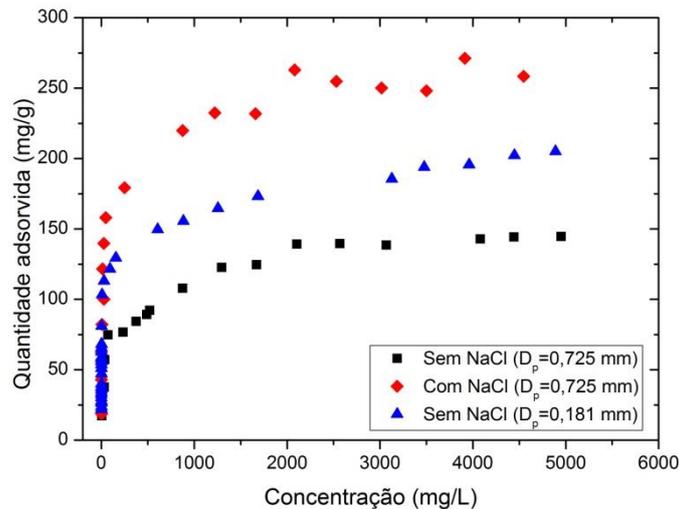
$$\frac{\text{Peso médio da micela}}{\text{Peso molecular do corante}} = N \text{ (número de agregação)}$$

A adsorção do corante reativo azul BF-5G sobre o carvão de osso resultou em um número de agregação de aproximadamente  $N=7$ .

Segundo Coates (1969) os íons de corante tendem a se auto agregarem soluções aquosas, principalmente em altas concentrações formando dímeros, trímeros e até mesmo micelas. O estudo de Giles (1983) relatou que as micelas formadas se agregam de forma plana no momento da adsorção, de modo que a área da micela adsorvida seja equivalente a área de uma única molécula de corante. Os corantes podem ser adsorvidos sobre a fase sólida nos locais disponíveis como um complexo de agregados (micela) ao invés de uma única molécula, cujo estado de agregação é em função de fatores como pH, temperatura e concentração. Uma estimativa do número de agregação na fase sólida pode ser feita com base nessa hipótese desde que se conheça a distribuição de tamanho de poros e a capacidade de adsorção (SCHEUFELE *et al.*, 2016).

#### 4.3.2 Equilíbrio de adsorção

A isoterma de adsorção do corante Reativo Azul BF-5G foi realizado a 40 °C e dois valores diferentes de diâmetro de partículas ( $D_p$ ) foram testados, 0,725 e 0,181 mm. As curvas obtidas experimentalmente são apresentadas na Figura 4.14. Segundo Giles *et al.* (1960), isso mostra que quanto mais sítios do adsorvente são preenchidos, torna-se cada vez mais difícil para a molécula de corante entrar em um sítio vazio disponível, ou seja, os sítios apresentam-se saturados entrando assim em equilíbrio.

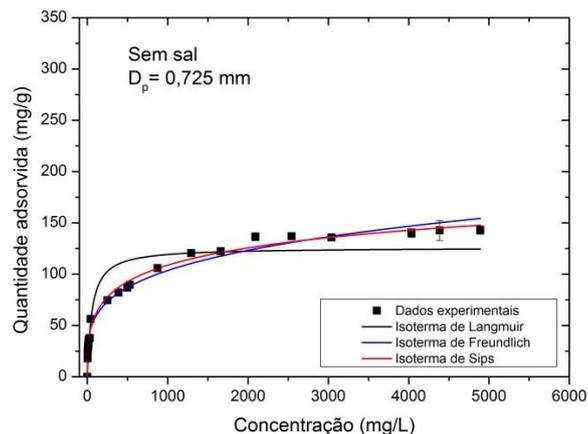


**Figura 4.13** - Isoterma de adsorção do corante Reativo Azul BF-5G em carvão de osso.

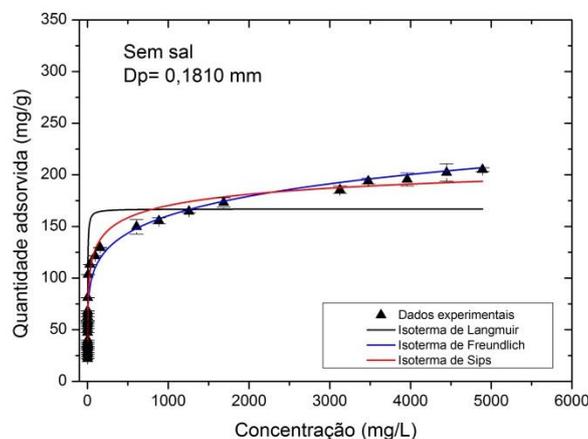
É possível notar que a curva de equilíbrio, referente a isoterma sem sal ( $D_p=0,181$  mm), apresenta um patamar de remoção maior do que a isoterma sem sal ( $D_p=0,725$  mm). Este fato ocorreu devido ao tamanho médio das partículas do adsorvente serem menores, logo um menor diâmetro contribui para diminuir a resistência difusional externa a partícula, além disso, as partículas de menor diâmetro permaneceram por um tempo de 96 horas na isoterma para garantir uma remoção maior, enquanto que o tempo de contato da partícula de diâmetro maior foi de 48 horas.

A mudança na capacidade de remoção do corante em função do diâmetro médio das partículas pode ser um indicativo de que a adsorção ocorre na superfície externa. Esta hipótese faz sentido tendo em vista o estado de agregação do corante devido as altíssimas concentrações iniciais de corante ( $C_0= 1000$  ppm). Dessa forma, os resultados cinéticos e de equilíbrio se corroboram.

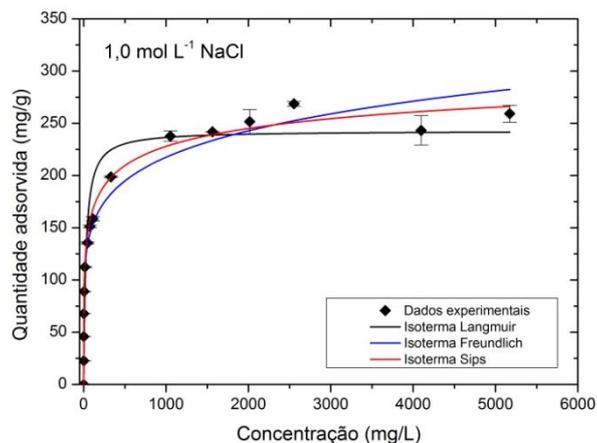
As isotermas foram ajustadas pelos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips, como mostram as Figuras 4.15; 4.16 e 4.17.



**Figura 4.14** - Modelos da isoterma de adsorção ajustados para o carvão de osso ( $D_p=0,725 \text{ mm}$ ) e sem a presença de sal.



**Figura 4.15** - Modelos da isoterma de adsorção ajustados para o carvão de osso ( $D_p=0,181 \text{ mm}$ ) e sem a presença de sal.



**Figura 4.16** - Modelos da isoterma de adsorção ajustados para o carvão de osso ( $D_p=0,725 \text{ mm}$ ) e com a presença de NaCl.

A isoterma de Sips foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando um maior valor para o coeficiente de correlação linear  $R^2$  e menor valor de desvio entre os valores calculados de acordo com os modelos e com aqueles obtidos experimentalmente, ver Tabela 4.5 a 4.7. A isoterma de Sips é uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich. Assim, este modelo pode indicar o mecanismo de adsorção em que há interações fortes e fracas do adsorvato com a superfície do adsorvente. O valor de  $1/n_s$  indica se a isoterma tende a se comportar melhor aos modelos de Langmuir ou Freundlich. Quando  $1/n_s$  for mais próximo de 1, significa que o modelo se comporta mais a Langmuir, por outro lado, se o valor for mais próximo de zero, significa uma aproximação ao modelo de isoterma de Freundlich (VARGAS *et al.*, 2011).

Pode-se observar que a capacidade de adsorção  $q_{max}$  e a constante de afinidade  $k$  apresentou melhores valores para o adsorvente de menor diâmetro médio, devido ao fato deste apresentar menor resistência difusional. A adição de NaCl também influenciou de forma significativa nos valores de  $q_{max}$  e  $k$ . O NaCl atuou neutralizando as cargas da molécula de corante de tal maneira que o processo sofreu um aumento na capacidade de adsorção e na constante de afinidade. Tal circunstância, esta relacionado com o fato da molécula de corante apresentar um alto potencial eletronegativo (ver Figura 4.10) que acaba gerando um força de repulsão eletrostática entre a molécula de corante e a superfície do adsorvente, já que este também apresenta uma predominância de cargas negativas distribuídas ao longo de sua superfície (ver Figura 4.1). Os valores dos parâmetros dos modelos de isoterma pelos ajustes aos dados experimentais de equilíbrio são apresentados na Tabela 4.5.

Os valores de  $1/n_s$  foram baixos, o que nos sugere que o modelo se aproxima mais da isoterma de Freundlich, com interações mais fracas (fisiossorção), formação de multicamadas e alto valor adsorvido. Uma das razões para este comportamento pode estar no fato do carvão de osso apresentar abundância de mesoporos em sua estrutura com uma superfície heterogênea.

**Tabela 4.3** - Parâmetros dos modelos de isoterma.

<i>Parâmetros</i>	<i>Langmuir</i>	<i>Freundlich</i>	<i>Sips</i>
<i>Sem Sal</i>			
<i>(D<sub>p</sub>=0,725mm)</i>			
<i>q<sub>max</sub></i>	125,9244 ± 5,2489	-	266,5181 ± 40,7726
<i>k (L mg<sup>-1</sup>)</i>	0,0177 ± 0,0046	18,2883 ± 1,1968	0,0530 ± 0,0058
<i>n<sub>F</sub></i>	-	3,9829 ± 0,1407	-
<i>n<sub>S</sub></i>	-	-	2,6920 ± 0,2077
<i>R<sup>2</sup></i>	0,8894	0,9853	0,9921
<i>Sem Sal</i>			
<i>(D<sub>p</sub>=0,181mm)</i>			
<i>q<sub>max</sub></i>	167,0338 ± 5,7053	-	247,6070 ± 28,8017
<i>k (Lmg<sup>-1</sup>)</i>	0,4346 ± 0,0650	53,0113 ± 2,5455	0,2608 ± 0,0390
<i>n<sub>F</sub></i>	-	6,2365 ± 0,2686	-
<i>n<sub>S</sub></i>	-	-	3,2363 ± 0,4067
<i>R<sup>2</sup></i>	0,9005	0,9582	0,9704
<i>NaCl</i>			
<i>(D<sub>p</sub>=0,725mm)</i>			
<i>q<sub>max</sub></i>	242,8741 ± 12,7926	-	348,7147 ± 36,4052
<i>k (L mg<sup>-1</sup>)</i>	0,0372 ± 0,0132	72,5661 ± 5,8721	0,1986 ± 0,0217
<i>n<sub>F</sub></i>	-	6,2913 ± 0,4509	-
<i>n<sub>S</sub></i>	-	-	3,0672 ± 0,3681
<i>R<sup>2</sup></i>	0,8782	0,9677	0,9880

$k = k_L (L mg^{-1}); k_F (L mg^{-1}); k_S (L mg^{-1})$ .

#### 4.3.3 *Influência do sal na solução de corante*

Na indústria têxtil as espécies iônicas tem um papel importante na cinética de tingimento dos tecidos, no qual, é comumente utilizado eletrólitos neutros como aditivos para tal processo. Os aditivos mais usados são o cloreto de sódio e sulfato de

sódio, cuja ausência, diminui a capacidade de fixação do corante no tecido (SALEM *et al.*, 2010). Efeito similar ocorre na adsorção do corante BF-5G por carvão ativado de osso, a presença de  $\text{Na}^+$  aumenta o grau de agregação das moléculas, a partir das isotermas mostradas na Figura 4.16 nota-se que houve um aumento considerável na quantidade adsorvida ao utilizar o NaCl na solução de corante (aproximadamente 250  $\text{mg g}^{-1}$ ). A adição do cloreto de sódio fez com que, a molécula do corante de caráter aniônico se aproximasse mais intensamente da superfície do adsorvente, causando um menor efeito inibidor na adsorção do corante (AL-DEGS *et al.*, 2008). Esse efeito ocorreu porque o corante apresenta cargas negativas, principalmente, devido à presença dos grupos sulfônicos, amina e hidróxidos e o carvão de osso possui uma predominância de cargas negativas em sua superfície, como foi comprovado pela análise do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 3,68$ , ver Figura 4.1). Desta maneira, os cátions  $\text{Na}^+$  do sal podem neutralizar as cargas negativas do corante, reduzindo significativamente a repulsão eletrostática com a superfície do carvão ativado.

Ip *et al.* (2009) estudaram o efeito dos sais cloreto de sódio e fosfato de sódio na adsorção do corante Reativo Preto em carvão de bambu, carvão comercial (F400) e carvão de osso. Todos os carvões apresentaram um aumento significativo na quantidade adsorvida com a utilização dos sais, embora o carvão de osso não tenha apresentado este efeito, tal efeito se deve ao fato do PCZ do carvão de osso ter obtido um valor extremamente alto, o que não ocorreu no estudo em questão.

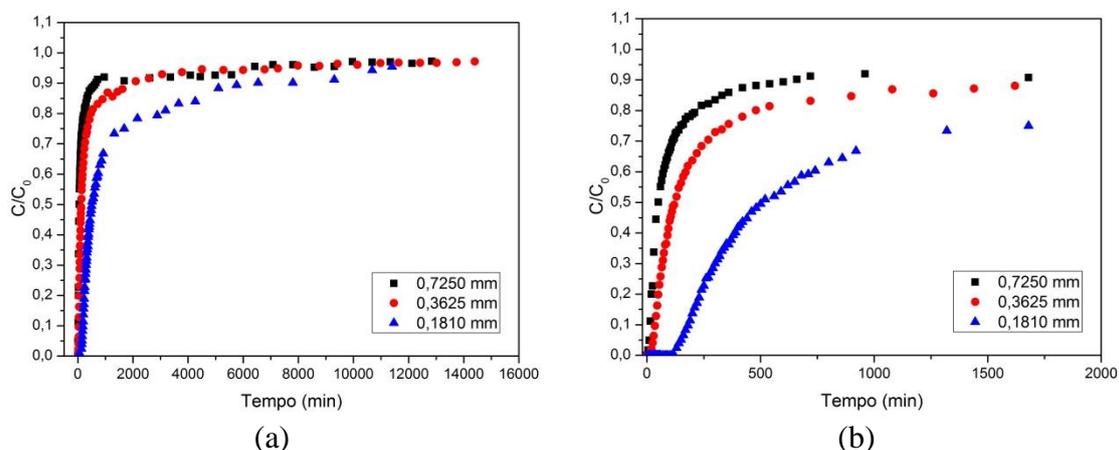
Al-Degs *et al.* (2008) investigaram o efeito da força iônica na capacidade de remoção dos corantes Reativos Azul 2, Vermelho 4 e Amarelo 2 e, por meio desse estudo, constataram que o NaCl pode alterar a força iônica, aumentando ou diminuindo a capacidade de adsorção do carvão ativado. Teoricamente quando a molécula de corante forma um sistema de atração eletrostática com a superfície do adsorvente, um aumento da força iônica irá diminuir a capacidade de adsorção. Entretanto, quando ocorre o inverso, ou seja, o sistema é de repulsão eletrostática, como no presente estudo, um aumento da força iônica acarreta em uma maior capacidade de adsorção.

#### **4.4 Estudo da adsorção em coluna de leito fixo**

##### *4.4.1 Determinação do diâmetro de partículas*

As curvas de ruptura obtidos nos experimentos variando-se os diâmetros de partícula são apresentados na Figura 4.17. O aumento do diâmetro da partícula levou a

uma saturação mais rápida do adsorvente. Tal fato, relacionado com a resistência difusional externa e interna da partícula, ocorre porque a molécula de adsorvato encontra uma resistência para se alojar no interior dos poros da partícula mesmo este sendo um mesoporo (YOUSSEF *et al.*, 2009).



**Figura 4.17** - Curvas de ruptura para diferentes diâmetros de partícula (a) tempo total do experimento e (b) tempo parcial para melhor análise da inclinação e do ponto de ruptura.

Diminuindo o diâmetro de partículas é possível diminuir o caminho percorrido pela molécula de corante para chegar no interior dos poros, contudo, a diminuição do diâmetro médio amenizou significativamente apenas a resistência difusional externa. É possível observar que o menor diâmetro de partícula obteve um maior tempo de adsorção de corante até a ruptura. De acordo com os estudos de Fiorentin *et al.*, (2010), na remoção do corante azul 5G com bagaço de laranja a diminuição do diâmetro médio das partículas, ocasionou um aumento na capacidade de adsorção do corante.

A Tabela 4.4, apresenta os cálculos dos parâmetros de transferência de massa ao longo do processo de adsorção em coluna de leito fixo para diferentes diâmetros de partícula.

**Tabela 4.4** - Parâmetros determinados a partir dos experimentos com diferentes diâmetros de partícula utilizando 4 g carvão ativado de osso com vazão de 5 mL min<sup>-1</sup> e concentração de 10 ppm.

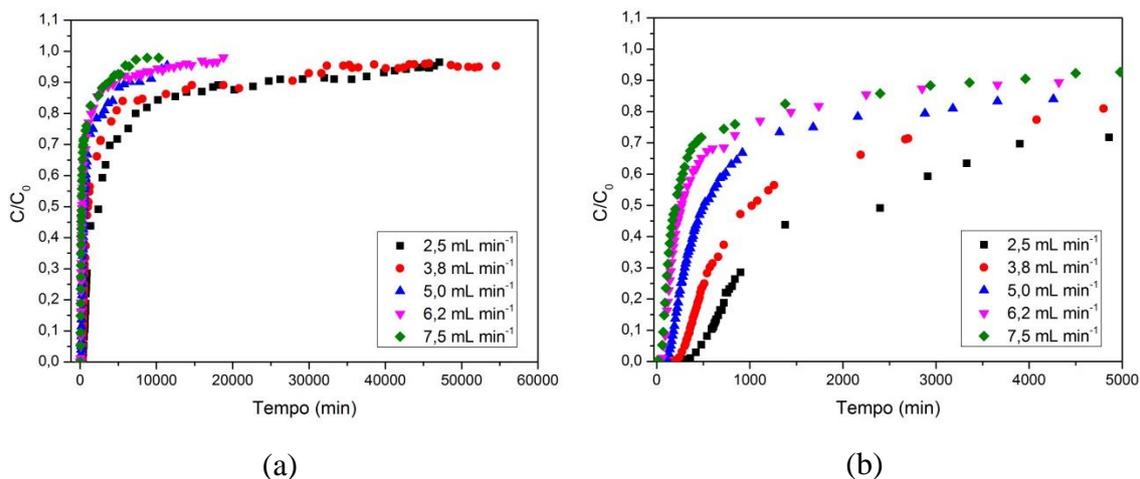
$D_p$ (mm)	$H_T$ (cm)	$t_b$ (min)	ZTM(cm)	ZTM/ $H_T$	$q_{tu}$ (mg/g)	$q_{tf}$ (mg/g)
<b>0,181</b>	7,6	150	6,93	91,18	1,93	22,03
<b>0,365</b>	8,4	30	8,15	97,02	0,38	12,89
<b>0,725</b>	9,5	10	9,38	98,74	0,13	10,80

A quantidade de corante removido com o adsorvente de menor diâmetro (0,181 mm) foi duas vezes maior que a porcentagem de remoção do adsorvente de maior diâmetro (0,725 mm), isso nos mostra a influência que o diâmetro da partícula tem no processo de adsorção, entretanto, um diâmetro de partícula menor que 0,181 mm não obteve êxito, pois o leito formado com este menor diâmetro acarretou no entupimento da coluna.

#### 4.4.2 Determinação da vazão

No estudo para determinar a vazão ótima de alimentação da solução de corante, foram realizados experimentos com partículas de 0,181 mm de diâmetro médio, com vazões de 2,5; 3,8; 5,0; 6,2 e 7,5 mL min<sup>-1</sup>.

Segundo Geankoplis (1993) quanto mais inclinado for uma curva de ruptura mais próxima ela estará de um degrau unitário, dessa forma, menores serão as resistências difusionais e mais eficiente será o processo de adsorção. No entanto, de acordo com Kumar *et al.*, (2005), o aumento da vazão pode diminuir a capacidade de retenção da coluna até o ponto de ruptura, dessa maneira, em vazões menores a quantidade retida é maior porque a ZTM diminui. As curvas de ruptura para diferentes vazões são apresentadas na Figura 4.18 e na Tabela 4.5 são apresentados os parâmetros de transferência de massa calculados para cada vazão.



**Figura 4.18** - Curvas de ruptura para diferentes vazões (a) tempo total do experimento e (b) tempo parcial para melhor análise da inclinação e do ponto de ruptura.

**Tabela 4.5** - Parâmetros determinados a partir dos experimentos a diferentes vazões utilizando 4 g de carvão ativado de osso com altura de leito de aproximadamente 8 cm, diâmetro médio de 0,1810 mm e concentração inicial de 10 ppm.

Vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ )	ZTM (cm)	ZTM/ $H_T$	$q_{tu}(\text{mg/g})$	$q_{tf}(\text{mg/g})$	$R_0$	$\sigma^2$
2,5	7,28	93,33	3,06	46,23	10,18	2,75
3,8	6,97	94,19	3,01	51,79	12,89	3,32
5,0	6,93	91,18	1,93	22,03	10,18	2,60
6,2	6,79	91,24	1,40	16,09	13,10	3,63
7,5	7,32	93,85	1,14	18,39	10,27	3,27

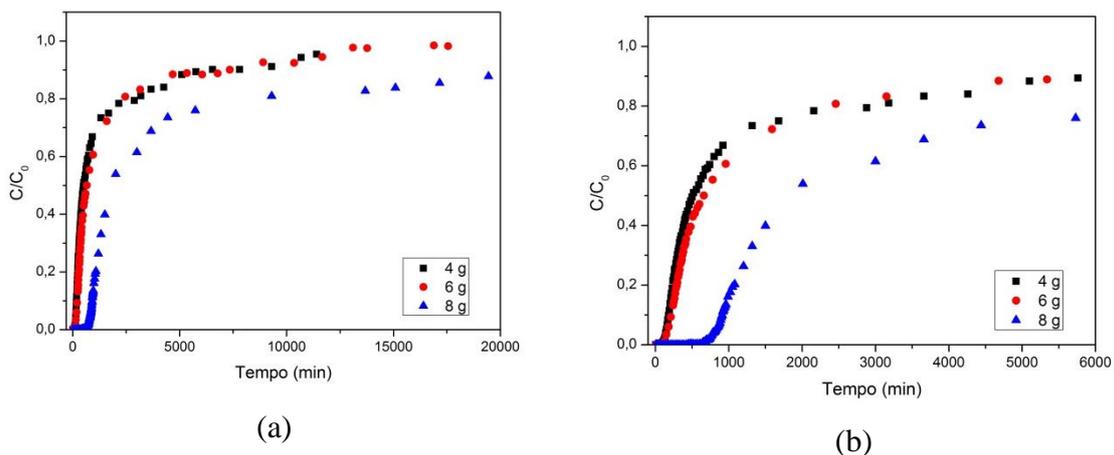
Na vazão de  $2,5 \text{ mL min}^{-1}$  foi obtido a maior quantidade removida de corante até o ponto de ruptura, isso ocorreu devido ao fato da molécula de adsorvato ter um tempo maior de contato com o adsorvente. De acordo com Santhy e Selvapathy (2006), a remoção de corante, ou seja, a capacidade dinâmica da coluna diminui à medida que a taxa de vazão de alimentação aumenta, e que quanto mais alto a vazão, mais rapidamente ocorre a saturação do adsorvente no leito. No trabalho realizado por Netpradit *et al.* (2003), na adsorção do corante reativo vermelho 141, utilizando como adsorvente uma combinação de resíduos metálicos, foi constatado que a menor vazão de

alimentação aumentou o tempo de ruptura devido a um maior tempo de contato entre adsorvato e adsorvente. Nos estudos de Vijayaraghavana *et al.* (2004), foi observado que se a etapa controladora do processo é a transferência de massa no interior da partícula, ou difusão intrapartícula, uma vazão mais lenta pode favorecer a adsorção.

Entretanto, de acordo com os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 4.10, foi possível observar que a vazão de  $5,0 \text{ mL min}^{-1}$  apresentou o menor valor de ZTM, embora a ZTM continue extremamente alta mesmo com a variação da vazão, mesmo assim as razões operacionais foram levadas em consideração, observa-se que razão operacional ( $R_0$ ) e dispersão axial ( $\sigma^2$ ) apresentaram os menores valores na vazão de  $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ , indicando um mínimo de efeitos difusionais no leito e também um menor grau de dispersão. Embora, uma menor vazão pareça favorecer a adsorção, por outro lado ocasiona ensaios dispendiosos para este estudo devido ao excesso de tempo para saturação da coluna. Portanto, a vazão de  $5,0 \text{ mL min}^{-1}$  foi escolhido como a melhor vazão para se trabalhar nas etapas seguintes.

#### 4.4.3 Determinação da altura de leito

As alturas de leito utilizadas nesta etapa foram 8 cm (4 g), 12 cm (6 g) e 15 cm (8 g) com uma vazão operacional de  $5,0 \text{ mL min}^{-1}$  e concentração inicial de 10 ppm. A Figura 4.19, apresenta as curvas de ruptura obtidas com a variação da altura do leito.



**Figura 4.18** - Curvas de ruptura com diferentes alturas de leito (a) tempo parcial e (b) tempo parcial reduzido para avaliação da inclinação das curvas.

Observa-se na Figura 4.19 que a maior altura de leito (15 cm) obteve o maior tempo de ruptura ( $t_r$ ) de 150 min para 816 min de operação. De acordo com a Tabela

4.6, a maior altura de leito indicou também os melhores parâmetros de transferência de massa.

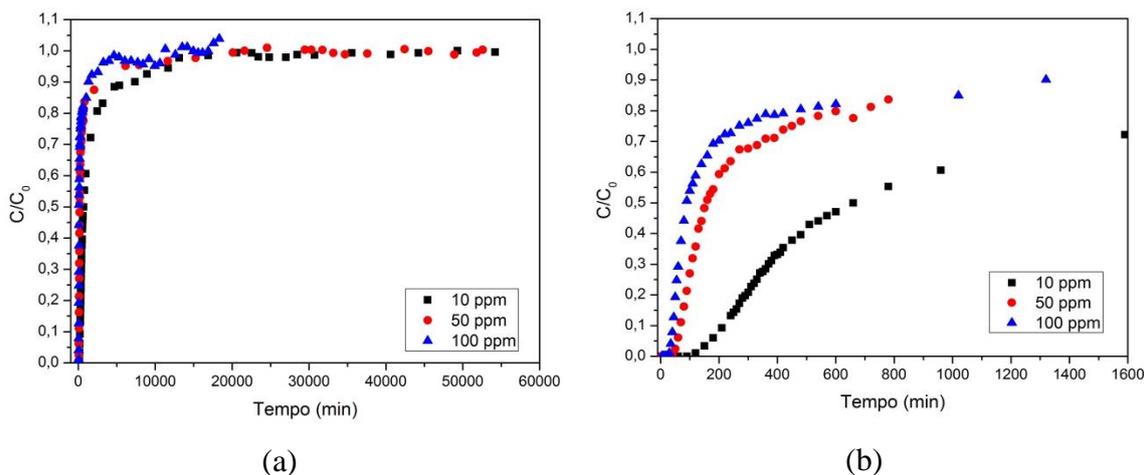
**Tabela 4.6** - Parâmetros determinados a partir dos experimentos com diferentes alturas de leito utilizando carvão ativado de osso com diâmetro de 0,181 mm, vazão de 5 mL min<sup>-1</sup> e concentração de 10 ppm.

<i>Altura (cm)</i>	<i>t<sub>b</sub> (min)</i>	<i>ZTM(cm)</i>	<i>ZTM/H<sub>T</sub></i>	<i>q<sub>tu</sub>(mg/g)</i>	<i>q<sub>tf</sub>(mg/g)</i>	<i>R<sub>0</sub></i>	<i>σ<sup>2</sup></i>
8	150	6,93	91,18	1,93	22,03	10,18	2,60
12	180	10,78	92,93	1,48	21,06	12,83	4,77
15	820	13,21	88,66	5,33	46,98	20,23	1,30

Os resultados sugerem que a altura do leito interfere no processo de adsorção do corante em leito fixo, um aumento da altura acarretou uma maior capacidade de adsorção, tal fato, ocorre devido a um aumento na disponibilidade de sítios disponíveis para a adsorção, em virtude de uma maior quantidade de massa de adsorvente no leito. É necessário considerar também o tempo de residência médio do adsorbato com o adsorvente que é muito maior na coluna de maior altura de leito (MENG *et al.*, 2013). Considerando os resultados obtidos, a maior altura de leito (15 cm) apresentou as melhores condições para os ensaios posteriores, entretanto, uma altura maior requer maior quantidade de massa, o que acabou levando a coluna a entrar em colapso depois de um determinado tempo de operação por conta da alta perda de carga no leito que pode ter ocorrido devido ao maior valor de  $q_{tf}$  que foi aproximadamente 46,98 mg g<sup>-1</sup>. Portanto, para as próximas etapas será utilizado a altura intermediária de 12 cm, afim de evitar que a coluna acabe entupindo e interrompendo a operação.

#### 4.4.4 Determinação da concentração

Nesta etapa o objetivo foi analisar o efeito da concentração inicial de alimentação de corante na operação da coluna. A Figura 4.20 mostra as curvas de ruptura obtidas mantendo-se constante a vazão de alimentação em 5,0 mL min<sup>-1</sup> e altura de leito em 12 cm e variando-se as concentrações iniciais em 10 , 50 e 100 ppm.



**Figura 4.19** - Curvas de ruptura para diferentes concentrações iniciais (a) tempo total de operação e (b) tempo parcial de operação para melhor avaliação da inclinação das curvas.

A Figura 4.20 mostra que quanto menor a concentração maior é o tempo de operação da coluna até a ruptura. Nas concentrações de 10, 50 e 100 ppm o tempo final de saturação foi de aproximadamente 54200, 52500 e 18300 minutos, respectivamente. A Tabela 4.7 mostra os valores dos parâmetros de transferência de massa calculados para as concentrações em estudo.

**Tabela 4.7** - Parâmetros determinados a partir dos experimentos a diferentes concentrações utilizando 6 g de carvão ativado de osso com diâmetro de 0,1810 mm, vazão de 5 mL min<sup>-1</sup> e altura do leito igual a 12 cm.

<i>Conc.</i> (ppm)	<i>ZTM (cm)</i>	<i>ZTM/H<sub>T</sub></i>	<i>q<sub>tu</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</i>	<i>q<sub>u</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</i>	<i>R<sub>0</sub></i>	<i>σ<sup>2</sup></i>
<b>10</b>	10,78	92,93	1,48	21,06	12,83	4,77
<b>50</b>	11,49	96,55	2,33	58,09	37,06	12,41
<b>100</b>	11,66	97,16	1,62	57,80	77,08	6,65

Os resultados da Tabela 4.7 revelam que a concentração de 100 ppm foi muito elevada, o que resultou em uma diminuição do tempo de operação e eficiência de remoção (GONG *et al.*, 2005 e MESSAOUDI *et al.*, 2016). De fato, corantes que possuem grupos azo ou grupos sulfônicos sofrem a influência da concentração em sua difusão pelos poros justamente devido a capacidade de tais corantes em formar

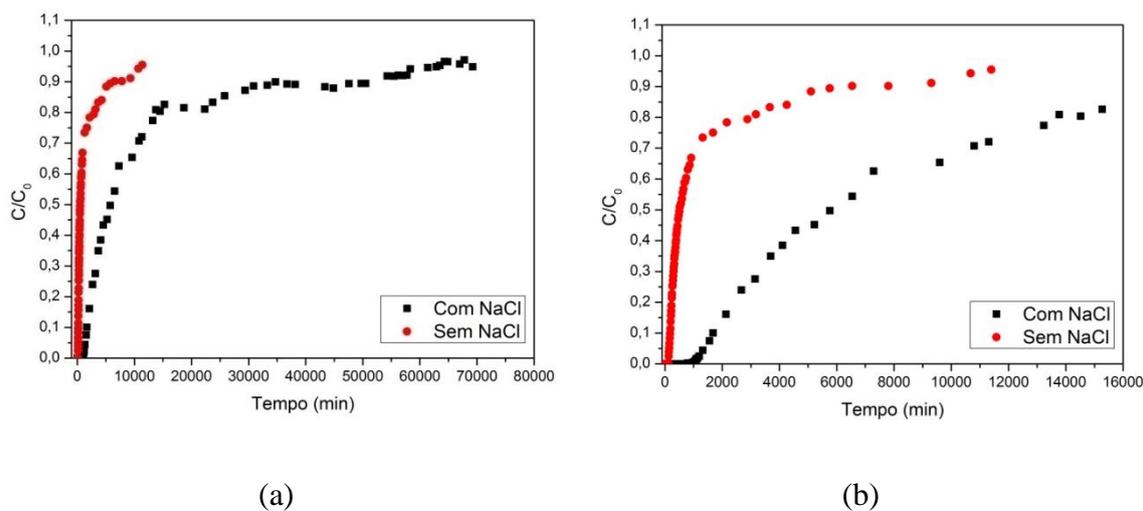
agregados moleculares o que dificulta a difusão desta “nova molécula”, especialmente nos poros (SANTHY E SELVAPATHY, 2006 e DAKIKY e NEMCOVA, 1999).

A concentração de 50 ppm é o que apresentou maior quantidade de corante removido até o ponto de ruptura e na saturação entretanto apresentou altos valores para a razão operacional ( $R_0$ ) e dispersão axial ( $\sigma^2$ ) indicando um aumento nos problemas difusionais do leito e no grau de dispersão. Embora a concentração de 10 ppm tenha apresentado uma menor ZTM, a concentração de 50 ppm foi escolhida como sendo a melhor concentração para operar a coluna. Como pode ser observado na Figura 4.20 a porcentagem de corante removido durante o processo de adsorção com variação da concentração inicial, foi maior para a concentração inicial de 50 ppm.

Em todas as etapas realizadas para otimizar o processo de adsorção do corante reativo azul BF-5G, os resultados apresentaram altos valores para a ZTM, sugerindo que ocorre uma resistência muito grande a transferência de massa na partícula. Tal fato, pode ser associado às características do material adsorvente e do adsorvato em questão. O material adsorvente apresentou um ponto de carga zero igual  $\text{apH}_{\text{PCZ}} = 3,68$  (ver Figura 4.1), valor extremamente baixo se comparado com outros estudos como no de Ip *et al.* (2009) e CARVALHO (2013) que encontraram um valor em torno de 9,0 e 7,9 respectivamente. O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do carvão abaixo do  $\text{pH}_{\text{solução}} \approx 6,0$  lhe confere uma predominância de cargas negativas na superfície do carvão que quando colocado em contato com a molécula de corante, cujos valores de  $\text{pK}_a$  são de 4,60 e 7,03 (Ver Figura 4.7), ocasiona uma forte repulsão eletrostática. De fato, como pode ser observado na Figura 4.10, que mostra um mapa do potencial eletrostático da molécula de corante, a alta densidade eletrônica gera uma repulsão na presença de cargas negativas da superfície do carvão de osso, causando assim uma maior dificuldade e aumento da resistência difusional. Esta hipótese sugere, uma vez que a molécula de corante é adsorvida, as moléculas seguintes encontraram muita dificuldade para se alocar no interior dos poros, até mesmo com o carvão de osso que apresenta predominância de mesoporos (ver Tabela 4.1), tal circunstância condiz com a dificuldade de atingir a saturação completa da coluna, como pôde ser observado em todos os ensaios dinâmicos que demandaram um tempo excessivamente longo de operação.

#### 4.4.5 Efeito do sal na coluna de adsorção

Segundo Salem *et al.* (2010) a adição de cloreto de sódio em uma das etapas do tingimento de tecidos têxteis proporciona uma maior fixação de corante no tecido. Valendo-se da mesma idéia, a adição do cloreto de sódio na solução de corante pode aumentar a sua taxa de adsorção no carvão ativado de osso. No item 4.3.2 foi possível constatar um aumento na quantidade adsorvida como pode ser observado na Figura 4.16. A idéia nesta etapa é analisar o comportamento do processo, utilizando o cloreto de sódio na solução de corante, na adsorção em coluna de leito fixo. A coluna de leito fixo operou com uma quantidade de 4 gramas de carvão de osso (8 cm), vazão de 5 mL min<sup>-1</sup> e 10 ppm de concentração de corante, no qual pode-se constatar que as condições de operação diferem das condições determinadas anteriormente devido a falta de mais colunas de vidro que suportasse a mesma altura de leito. A Figura 4.21 apresenta a curva de ruptura.



**Figura 4.20** - Curvas de ruptura com a utilização de NaCl na solução de corante (a) tempo total de operação do leito, (b) tempo parcial para melhor análise da inclinação da curva, ponto de ruptura e comparativo com a curva de ruptura sem a presença de eletrólito.

Na Figura 4.21 pode ser constatado que a adição de sal influencia de forma significativa no processo de adsorção dinâmica. O tempo de ruptura aumentou de 150 min (2,5 h) para 1320 min (22 h), no entanto a curva de ruptura diminuiu sua inclinação em comparação a curva de ruptura sem a presença do eletrólito. Tal evento, nos sugere

que a presença do eletrólito foi relevante para o preenchimento de todos os sítios ativos disponíveis e as moléculas de corante posteriores encontraram dificuldade para se alocar no interior da partícula, devido a alta resistência a transferência de massa no interior da partícula e pela falta de sítios ativos (BACCAR *et al.*, 2010). Dessa forma, pode-se admitir que o NaCl proporcionou um aumento na quantidade removida de corante até o ponto de ruptura e minimizou, ainda que pouco, a formação da ZTM reforçando a idéia de que a difusão intrapartícula sofre uma grande resistência. A Tabela 4.8 apresenta os valores dos parâmetros de transferência de massa para a curva de ruptura.

**Tabela 4.8** - Parâmetros comparativos de transferência de massa utilizando o sal NaCl na solução de corante para o leito fixo.

	<i>ZTM (cm)</i>	<i>ZTM/H<sub>T</sub></i>	<i>q<sub>m</sub>(mgg<sup>-1</sup>)</i>	<i>q<sub>u</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</i>	<i>R<sub>0</sub></i>	<i>σ<sup>2</sup></i>
<i>Sem NaCl</i>	6,93	91,18	1,93	22,03	10,18	2,6
<i>NaCl</i>	6,36	88,33	19,78	169,29	5,66	2,43

Na Tabela 4.8, pode-se observar que a razão operacional ( $R_0$ ) e a dispersão axial ( $\sigma^2$ ), apresentaram valores menores para o ensaio que adicionou NaCl na solução de corante, indicando um menor efeito difusional no leito e menor grau de dispersão, respectivamente. A capacidade dinâmica da coluna também aumentou consideravelmente, situação na qual, ocasionou um tempo maior para atingir a ruptura.

Em suma, o processo de adsorção em coluna de leito fixo sofreu uma forte influência da resistência difusional em consequência do efeito da agregação das moléculas de corante que impede o acesso das mesmas até interior dos poros e a forte repulsão eletrostática entre a molécula de corante e a superfície do carvão de osso.

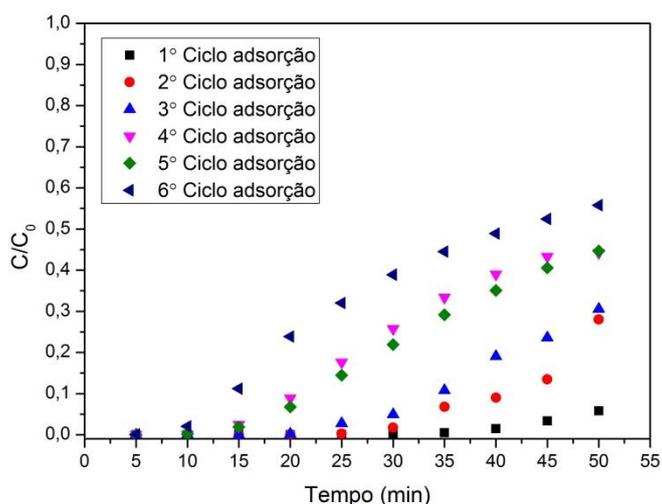
#### 4.4.6 Ciclos de adsorção e dessorção

Nesta etapa foi estudada a utilização do carvão em ciclos de adsorção/dessorção para avaliar a capacidade de reutilização do material, além de avaliar a eficiência dos agentes regenerantes na dessorção em sistema contínuo. A regeneração do carvão ativado de osso foi realizada utilizando três compostos diferentes: álcool etílico, cloreto de sódio e ácido acético.

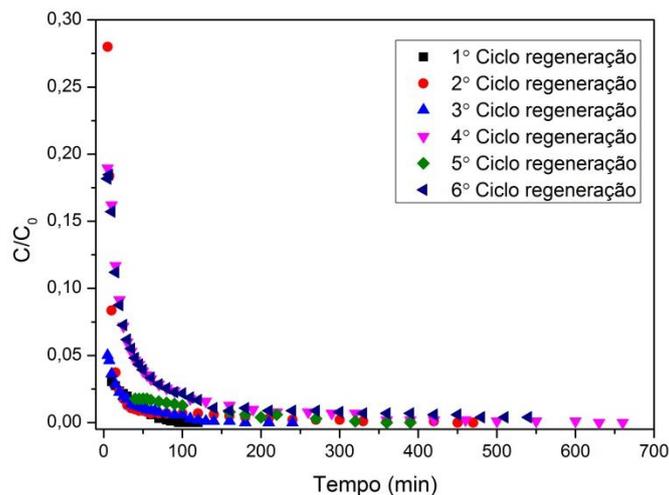
A partir da avaliação da melhor concentração inicial, foi empregado como condição ótima de operação os seguintes parâmetros: diâmetro médio de partículas igual a 0,181 mm, vazão de alimentação igual a  $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ , altura de leito correspondente a 12 cm e concentração inicial de 50 ppm. O tempo de ruptura ( $t_r$ ) para estas condições corresponde a aproximadamente 50 minutos e o tempo de saturação ( $t_s$ ) a 52500 minutos.

#### 4.4.6.1 Álcool etílico

Segundo Carvalho (2013), testes em batelada indicaram que o álcool etílico possui capacidade para regenerar a coluna de carvão de osso em até 30% do corante reativo azul BF-5G, adsorvido no primeiro ciclo. A Figura 4.22 e 4.23 apresentam as curvas de adsorção e dessorção na qual foi utilizado o álcool etílico como agente regenerante.



**Figura 4.21** - Curvas de ruptura que apresentam a adsorção do corante após 6 ciclos de operação.



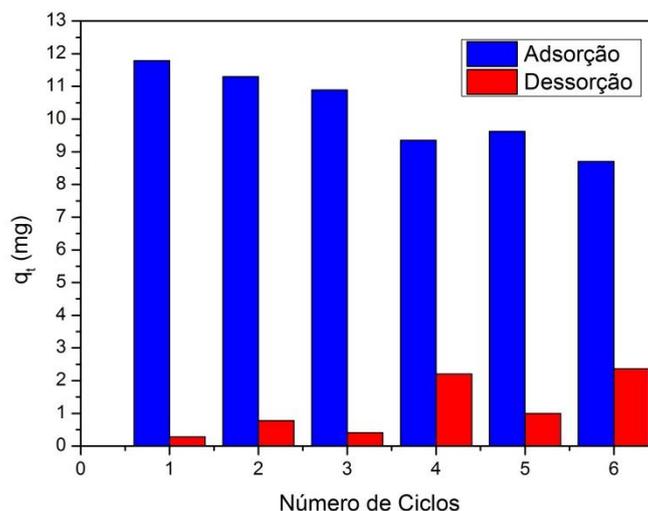
**Figura 4.22** - Curvas de ruptura com o álcool etílico como agente regenerante após 6 ciclos de regeneração.

Foi constatado que o primeiro ciclo obteve o maior valor de  $q_t$ . A capacidade de adsorção nos ciclos posteriores, em comparação ao primeiro ciclo, foi gradativamente diminuindo. Esta condição, de acordo com Çelekli *et al.* (2011), sugere que a reversibilidade do processo de adsorção depende de uma interação forte (ligações iônicas) ou fraca (forças de Van der Waals e interação dipolo-dipolo), formado entre as moléculas do corante e a superfície do adsorvente. A Tabela 4.9 apresenta os parâmetros calculados referente ao processo apresentado pela curva de ruptura obtido em cada ciclo.

**Tabela 4.9** - Quantidade adsorvida de corante ( $q_t$ ) e porcentagem de redução da capacidade de adsorção (%) em relação ao primeiro ciclo.

	<i>1º Ciclo</i>	<i>2º Ciclo</i>	<i>3º Ciclo</i>	<i>4º Ciclo</i>	<i>5º Ciclo</i>	<i>6º Ciclo</i>
$q_t$ ( $mg\ g^{-1}$ )	1,96	1,88	1,81	1,56	1,60	1,45
% redução	0	4,16	7,66	20,66	18,40	26,20

A Figura 4.24, apresenta um comparativo do total de corante adsorvido pelo carvão ativado de osso e do total de corante dessorvido pelo álcool etílico.



**Figura 4.23** - Quantidade total de corante(mg)adsorvido em cada ciclo, juntamente, com a quantidade total de corante (mg) dessorvido pelo álcool etílico em cada ciclo.

A partir dos dados apresentados na Figura 4.24, nota-se que a quantidade de corante dessorvido no primeiro ciclo de adsorção/dessorção é relativamente baixo em comparação com a quantidade adsorvida de corante pelo carvão ativado de osso. De fato, McKay *et al.* (1987) propuseram que a quantidade dessorvida de corantes em carvão ativado é muito baixo, indicando que uma interação forte é o maior responsável pelo processo de adsorção, portanto, os valores indicam que a irreversibilidade do processo de dessorção está associado a presença de interações fortes, cujas características sugerem a ocorrência de processo quimissorptivo nos sítios superficiais do carvão de osso. Desta forma, o álcool etílico não foi capaz de romper essas interações fortes, ocasionando uma baixa capacidade de dessorção.

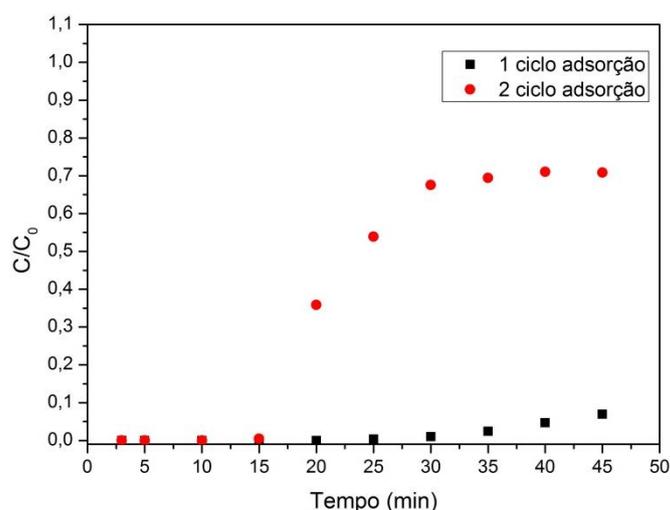
O aumento na quantidade de corante dessorvido a partir do quarto ciclo de adsorção/dessorção, apontam para uma possível adsorção física, ou seja, interações fracas podem estar presentes no processo de adsorção. Tal fato, ocorre devido a molécula de corante formar agregados e serem adsorvidos nas camadas posteriores em volta do adsorvente formando multicamadas, dessa maneira as moléculas presentes nas camadas posteriores podem ser dessorvidas pelo álcool etílico.

Em cada ciclo a quantidade média adsorvida foi de 10,28 mg de corante e quantidade média removida, na dessorção, foi de aproximadamente 1,17 mg, o que representa em torno de 11,38% da quantidade média adsorvida. Este percentual é muito abaixo do resultado obtido por Carvalho (2013), cujos ensaios foram exatamente com o mesmo carvão ativado de osso e corante reativo BF-5G, entretanto tais ensaios foram

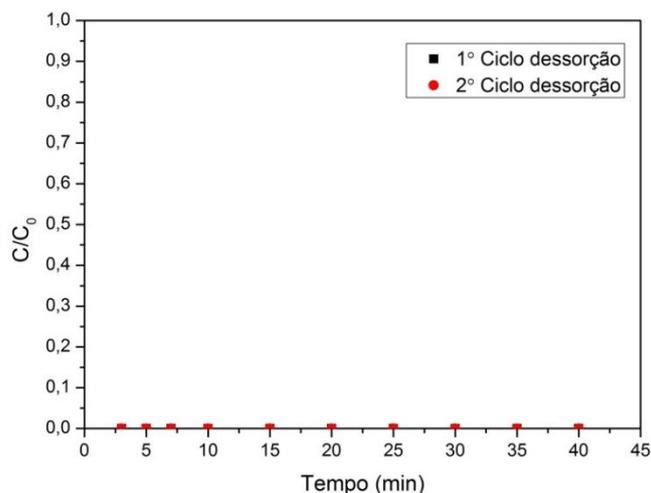
realizados em batelada e atingiram uma capacidade de regenerar aproximadamente 30% do leito em relação ao primeiro ciclo de adsorção/dessorção. Tal discrepância pode ser atribuído ao fato de que o leito apresentou serias dificuldades de operação, como alta resistência a transferência de massa que resultou em uma ZTM ocupando mais de 90% do leito, isso acabou inibindo a aproximação do corante aos sítios ativos do carvão. De fato, quanto mais sítios ativos do carvão são preenchidos, torna-se cada vez mais difícil uma nova molécula de corante se aproximar de uma sitio vazio disponível (GILES *et al.*, 1960).

#### 4.4.6.2 Cloreto de sódio

De acordo com Belincanta *et al.* (2002), o NaCl concentrado apresentou resultados expressivos na remoção de íons  $\text{Cr}^{3+}$  em coluna de leito fixo de zeólita NaY. Embora o NaCl seja utilizado como um agente auxiliar na fixação do corante na produção têxtil, a finalidade deste experimento foi analisar o efeito do NaCl na coluna de leito fixo de carvão de osso como agente regenerante, já que o processo de adsorção apresentou fortes interações químicas entre a molécula de corante e a superfície do carvão de osso. Dessa forma, o NaCl utilizado com o intuito de neutralizar as cargas e promover a dessorção do corante. Nesta etapa foram realizados apenas 2 ciclos de adsorção e dessorção. As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam, por meio das curvas de ruptura, os resultados da adsorção e dessorção de corante para a solução regenerante de  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl.

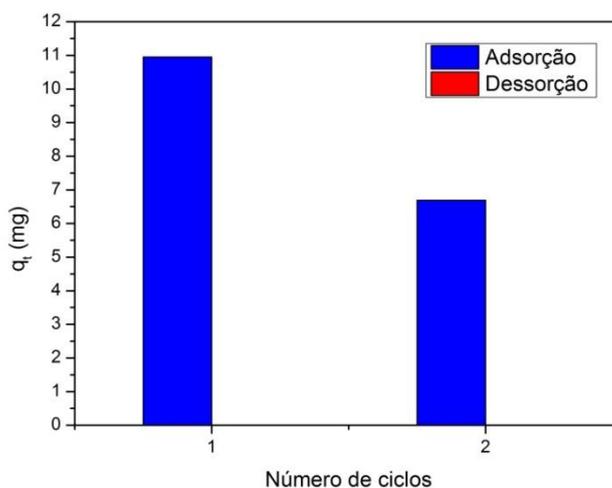


**Figura 4.24-** Curvas de ruptura para os ciclos de adsorção com o NaCl como agente regenerante.

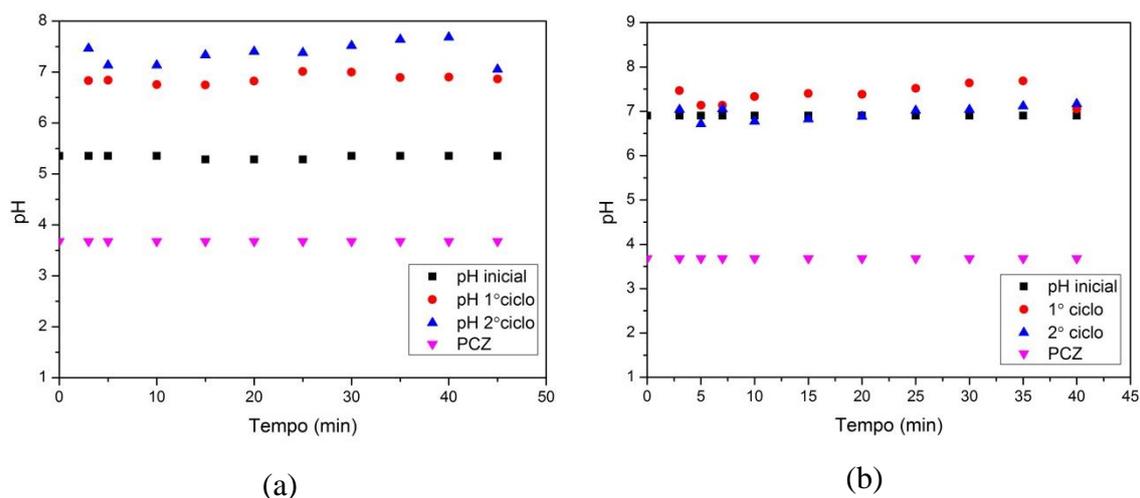


**Figura 4.25** - Curvas de ruptura para os ciclos de dessorção do corante com o NaCl como agente regenerante.

Pode-se verificar na Figura 4.25 que o segundo ciclo de adsorção obteve valores de concentração de corante, na saída do leito, extremamente altas. Este acontecimento, se deve ao fato da solução de NaCl, como agente regenerante, não conseguir extrair as moléculas de corante adsorvidas no leito fixo, como pode ser verificado por meio da Figura 4.26, no qual, não foram detectados nenhuma presença de corante na saída da coluna nos dois ciclos de 40 minutos. A Figura 4.27 apresenta a quantidade total de corante (mg) adsorvido e dessorvido nos dois ciclos de operação e a Figura 4.28 apresenta os valores medidos do pH da solução de corante, antes e depois de passar pela coluna, e também do agente regenerante em questão.



**Figura 4.26** - Quantidade total de corante (mg) adsorvida e dessorvida durante os ciclos de regeneração com o NaCl como agente regenerante.

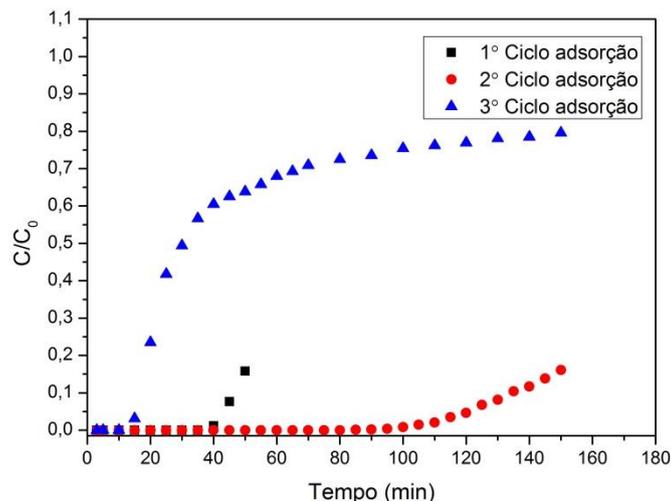


**Figura 4.27** - Valores de pH inicial e final de (a) solução de corante e (b) agente regenerante (NaCl).

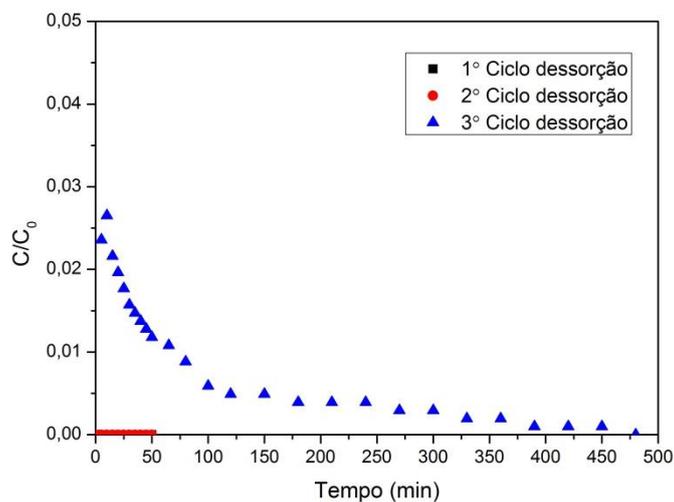
O valor médio do pH da solução de corante (a) na saída do leito sofreu um ligeiro aumento, entretanto seu valor médio na saída do leito se comparado com o valor do PCZ ficou acima, indicando que as cargas presentes na superfície do carvão podem estar ocasionando repulsão eletrostática com as moléculas de corante e dificultando o processo de adsorção (IP *et al.*, 2009). Na solução de agente regenerante (b) não houve modificações no seu pH inicial e pH final, sinalizando que o NaCl passou inerte pela coluna de leito fixo sem causar nenhum tipo de efeito nas moléculas de corante adsorvidas ou nas cargas presentes na superfície do carvão ativado de osso (como observado no ensaio realizado no item 4.4.5).

#### 4.4.6.3 Ácido acético

O ácido acético foi o terceiro agente regenerante testado com o objetivo de extrair as moléculas de corante adsorvidas no leito fixo, este agente regenerante possui como particularidade o fato de possuir um pH inicial extremamente ácido (pH= 1,76). A Figura 4.29 e 4.30, apresentam as curvas de ruptura para os ciclos de adsorção/dessorção do corante no carvão ativado de osso.



**Figura 4.28** - Curvas de ruptura para os ciclos de adsorção com o ácido acético como agente regenerante.

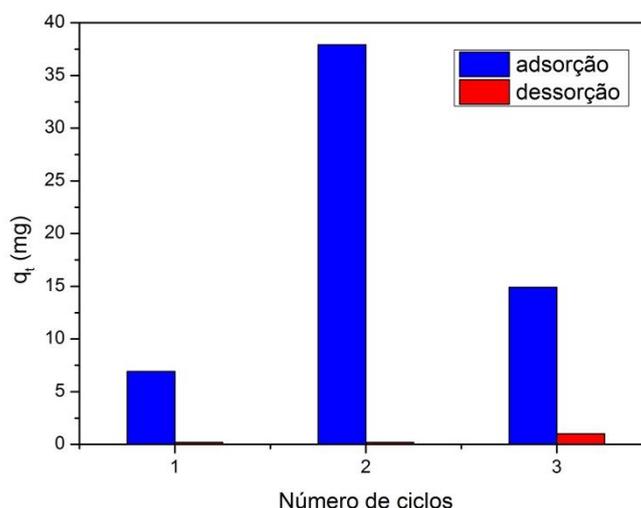


**Figura 4.29** - Curvas de ruptura para os ciclos de dessorção com o ácido acético como agente regenerante.

No primeiro ciclo de adsorção o ponto de ruptura foi até 50 minutos, em seguida o ácido acético foi testado por 50 minutos como agente regenerante, entretanto no momento da regeneração do leito não foi detectado nenhum vestígio de corante na saída do leito. A partir do segundo ciclo de adsorção ocorreu uma mudança no leito, este passou a adsorver o corante com mais vigor, o que acarretou em um deslocamento considerável no tempo de ruptura, como mostrado na Figura 4.29, passando para 150 minutos.

O ácido acético não surtiu o resultado desejado como agente regenerante do leito de carvão de osso, como pode ser observado na Figura 4.30, no entanto, a hipótese

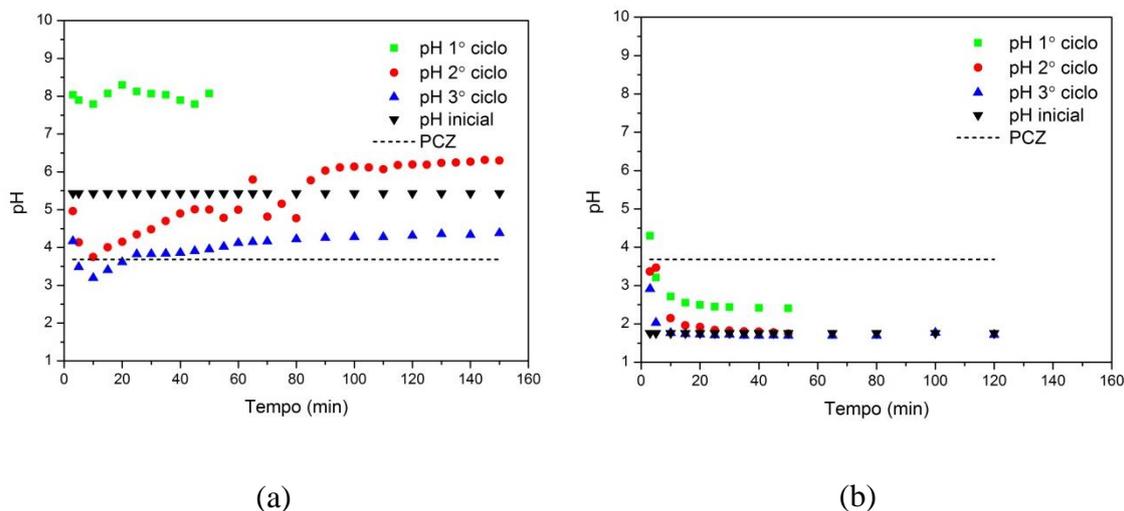
levantada seria de que o ácido acético pode ter alterado o pH do meio para um pH favorável para a adsorção, ou seja, o efeito causado foi um ataque direto nas cargas superficiais do carvão de osso, neutralizando suas cargas aniônicas. Como citado anteriormente, o leito sofreu com a alta resistência a transferência de massa no interior da partícula gerando uma alta ZTM, o que levou ao não preenchimento total dos sítios ativos e conseqüentemente a não formação por completo da monocamada como observado no primeiro ciclo de adsorção, porém, no segundo ciclo de adsorção os sítios ativos do carvão de osso apresentaram uma menor influência das cargas aniônicas da superfície, já que estas foram parcialmente neutralizadas pelo ácido acético gerando carga residual positiva. A Figura 4.31 mostra a quantidade total adsorvida em cada ciclo juntamente com a quantidade total dessorvida.



**Figura 4.30** - Quantidade total adsorvida e dessorvida para cada ciclo com o ácido acético com agente regenerante.

Na Figura 4.31 pode-se notar que no segundo ciclo de adsorção houve um aumento muito significativo na capacidade de adsorção do leito, variando de 6,91 para 37,91 mg de corante. No entanto, no terceiro ciclo de adsorção essa capacidade voltou a diminuir possivelmente devido aos sítios estarem saturados, além do mais nos dois primeiros ciclos de dessorção não foram detectados a presença de corante, porém no terceiro ciclo uma quantidade muito baixa foi extraída. Essa conjuntura reforça a idéia de que a atuação do ácido acético foi importante para neutralizar as cargas aniônicas na superfície do carvão de osso promovendo a adsorção nos sítios livres. Conforme cita em seus estudos Mall *et al.*(2006), a influência do pH na superfície do adsorvente altera o

grau de ionização do adsorvato. A partir daí, o ácido acético passou a agir como agente regenerante, removendo uma pequena quantidade de corante que possivelmente estava formando uma multicamada. A Figura 4.32 exibe os valores aferidos de pH nos ciclos de adsorção e dessorção do corante.



**Figura 4.31** - Valores de pH inicial, PCZ e pH final de cada ciclo de adsorção/dessorção de (a) solução de corante e (b) solução de ácido acético como agente regenerante.

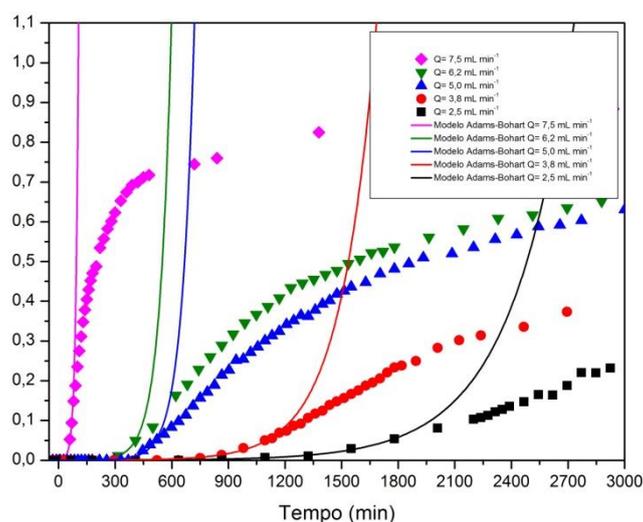
A Figura 4.32 nos mostra o efeito causado pelo ácido acético na coluna de leito fixo. A solução de corante em equilíbrio não apresentou alteração em seu pH na saída do leito, manteve seu valor acima do PCZ do carvão ativado de osso, assim como ocorreu no item 4.4.5.2, no entanto os ciclos de dessorção apresentaram valores de pH, inicial e no equilíbrio, abaixo do valor do PCZ. O ácido acético, de certa forma, se diferencia dos outros agentes regenerantes por possuir um pH extremamente baixo, em torno de 1,71. Este valor situa-se abaixo do valor do PCZ do carvão de osso, logo o ácido acético uma vez em contato com a superfície do carvão de osso conseguiu neutralizar parte das suas cargas aniônicas. Tal fato, pode ser reforçado por meio da Figura 4.32 (b), na qual os valores de pH na saída da coluna inicialmente estão mais elevados que seu valor inicial e com o decorrer do tempo vai diminuído seu valor até atingir o mesmo nível do pH inicial, supostamente indicando que os íons  $H^+$  do ácido acético podem ter reagido com os grupos aniônicos da superfície do carvão de osso.

#### 4.4.7 Modelagem matemática da curva de ruptura

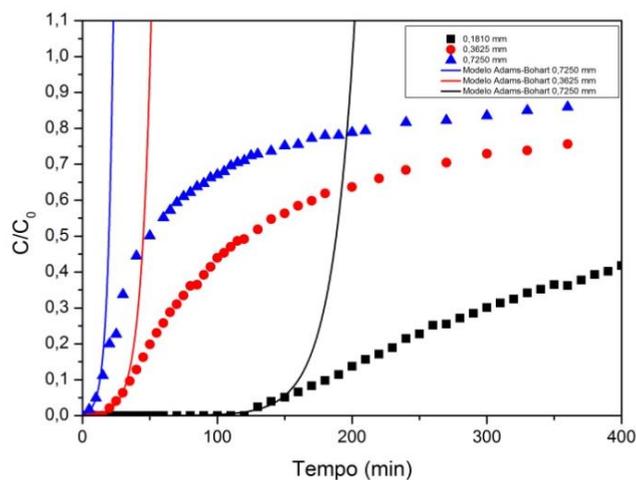
Muitos modelos semi empíricos são utilizados para analisar a coluna de leito fixo. Estes modelos semi empíricos são utilizados para avaliar alguns parâmetros do projeto, que caracterizam o desempenho ea capacidade do adsorvente em um sistema dinâmico. As curvas de ruptura teoricamente previstas por estes modelos são comparadas com as correspondentes curvas de ruptura experimentais. Para a concepção de uma coluna de adsorção para várias taxas de fluxo, altura de leito e concentrações iniciais, os tempos de operação obtidos experimentalmente são comparados com os valores teoricamente previstos obtidos pelos modelos semi empíricos. Há um número de modelos matemáticos para projetar a coluna de adsorção. Entre eles, os modelos mais amplamente utilizados, são os modelos de Adams-Bohart, Thomas e Yoon-Nelson. Estes modelos foram ajustados nas curvas de ruptura obtidas experimentalmente.

##### 4.4.7.1 Modelo de Adams-Bohart

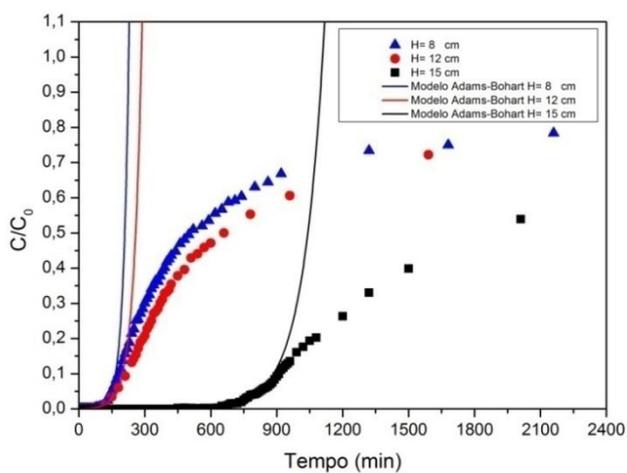
Este modelo foi proposto por Adams e Bohart (1920), é considerado o modelo semi empírico mais simples na análise do leito fixo, permitindo uma previsão mais rápida do desempenho do adsorvente. As Figuras 4.33 a 4.36, apresentam o ajuste do modelo de Adams-Bohart nas curvas de ruptura.



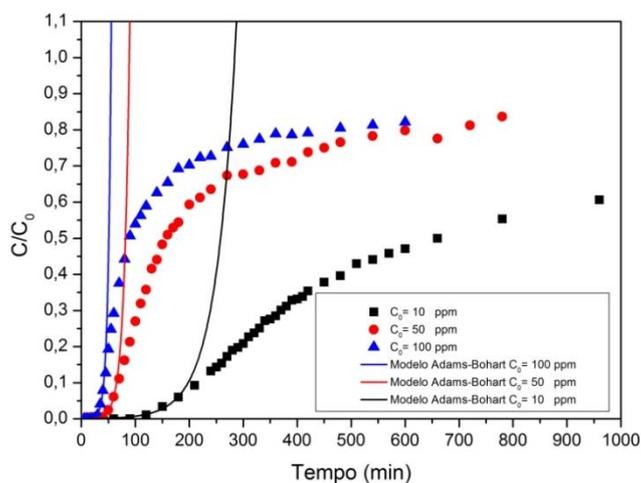
**Figura 4.32** - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Adams-Bohart para diferentes vazões.



**Figura 4.34** - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Adams-Bohart para diferentes diâmetros médio de partículas.



**Figura 4.35** - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Adams-Bohart para diferentes alturas de leito.



**Figura 4.36** – Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Adams-Bohart para diferentes concentrações.

O modelo de Adams-Bohart foi aplicado aos dados experimentais com o intuito de descrever a parte inicial da curva de ruptura. O modelo foi ajustado aos dados experimentais quando este apresentou um tempo equivalente a aproximadamente 5 % do leito saturado, no qual uma relação linear foi encontrada quando o tempo era 5% da curva de ruptura. Em todas as curvas de ruptura os valores de  $k_{AB}$  e  $N_0$  foram calculados e apresentados na tabela 4.10 a 4.13 juntamente com os coeficientes de correlação  $R^2$ .

**Tabela 4.10** -Parâmetros calculados pelo modelo de Adams-Bohart para diferentes vazões.

<i>Vazão (ml min<sup>-1</sup>)</i>	<i>k<sub>AB</sub> (L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)</i>	<i>N<sub>0</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
2,5	1,20.10 <sup>-3</sup> ± 0,01.10 <sup>-3</sup>	3571 ± 68	0,9936
3,8	2,02.10 <sup>-3</sup> ± 0,15.10 <sup>-3</sup>	3359 ± 83	0,9872
5,0	5,74.10 <sup>-3</sup> ± 0,68.10 <sup>-3</sup>	1967 ± 66	0,9368
6,2	9,88.10 <sup>-3</sup> ± 0,17.10 <sup>-3</sup>	1283 ± 6	0,9998
7,5	6,74.10 <sup>-3</sup> ± 0,80.10 <sup>-3</sup>	1544 ± 65	0,9932

**Tabela 4.11** – Parâmetros calculados pelo modelo de Adams-Bohart para diferentes diâmetros de partícula.

<i>D<sub>p</sub> (mm)</i>	<i>Z (cm)</i>	<i>k<sub>AB</sub> (L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)</i>	<i>N<sub>0</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
0,1810	8,0	5,74.10 <sup>-3</sup> ± 0,68.10 <sup>-3</sup>	1967 ± 66	0,9368
0,3625	8,5	13,42.10 <sup>-3</sup> ± 2,25.10 <sup>-3</sup>	464 ± 34	0,9921
0,7250	9,5	24,21.10 <sup>-3</sup> ± 6,36.10 <sup>-3</sup>	185 ± 28	0,9859

**Tabela 4.12** – Parâmetros calculados pelo modelo de Adams-Bohart para diferentes alturas de leito.

<i>Z (cm)</i>	<i>k<sub>AB</sub>(L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)</i>	<i>N<sub>0</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
8,0	3,84.10 <sup>-3</sup> ± 0,13.10 <sup>-3</sup>	2224 ± 29	0,9932
12	2,67.10 <sup>-3</sup> ± 0,28.10 <sup>-3</sup>	1859 ± 78	0,9796
15	1,03.10 <sup>-3</sup> ± 0,03.10 <sup>-3</sup>	5809 ± 57	0,9861

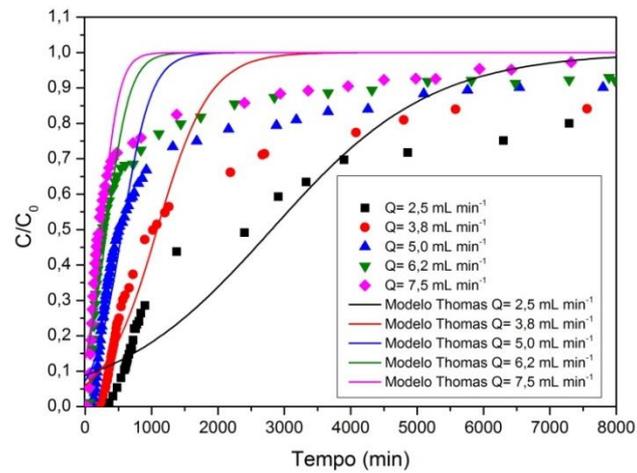
**Tabela 4.13** – Parâmetros calculados pelo modelo de Adams-Bohart para diferentes concentrações.

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$k_{AB}$ (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$N_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>10</b>	$2,67.10^{-3} \pm 0,28.10^{-3}$	$1859 \pm 78$	0,9796
<b>50</b>	$1,90.10^{-3} \pm 0,20.10^{-3}$	$2966 \pm 111$	0,9867
<b>100</b>	$2,71.10^{-3} \pm 0,09.10^{-3}$	$3066 \pm 28$	0,9991

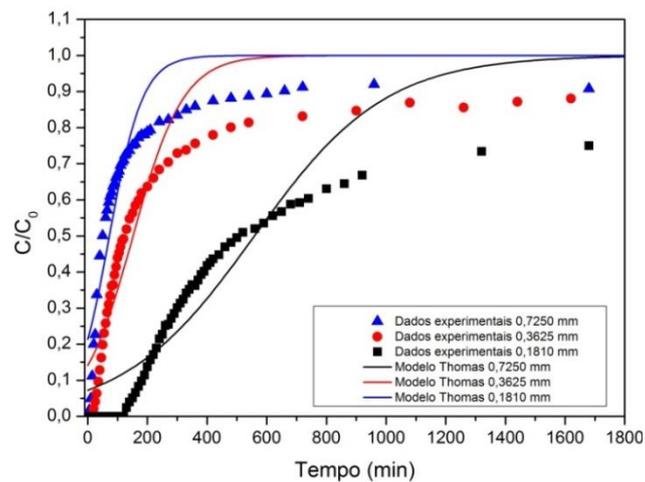
De acordo com a tabela 4.10 a 4.13, verificou-se que os valores de  $N_0$  sofreram um aumento quando a vazão e o diâmetro médio das partículas diminuíram e quando altura de leito e concentração aumentaram. A constante cinética  $k_{AB}$  aumentou quando a vazão e o diâmetro médio das partículas aumentaram e diminuiu quando a altura do leito diminuiu. Entretanto, existem algumas restrições para a aplicação do modelo Adams-Bohart, como por exemplo, o fato do modelo pressupor que a resistência difusional intrapartícula e resistência a transferência de massa externa são insignificantes, que no estudo em questão indicaram ser muito significativo, além disso, o modelo não é adequado para descrever o comportamento da curva em questão, pelo fato da curva de ruptura demorar muito para atingir o equilíbrio. Pode-se observar que a curva de ruptura levou um longo tempo de operação até atingir o equilíbrio, apresentou uma curva não simétrica e sua resistência a transferência de massa interna e externa foi significativa. Portanto, pode-se afirmar que o modelo de Adams-Bohart possui limitações que o impedem de fazer uma descrição plausível acerca dos fenômenos que ocorreram no processo de adsorção.

#### 4.4.7.2 Modelo de Thomas

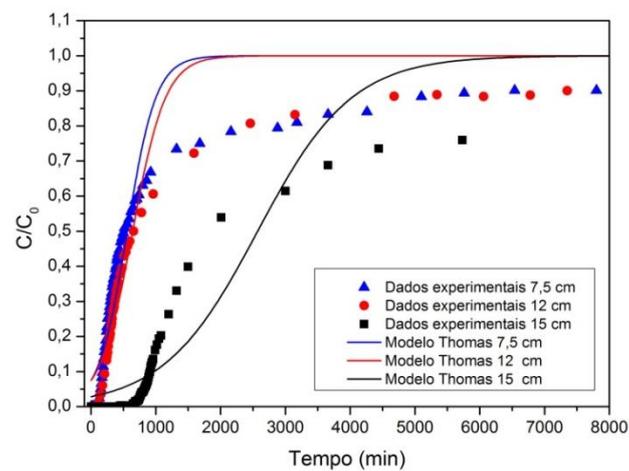
O modelo de Thomas é desenvolvido na suposição de que a adsorção não é limitada por interações químicas, mas pela transferência de massa na interface e os dados experimentais seguem isotermas de Langmuir e cinética de segunda ordem e ao contrário do modelo de Adams-Bohart, o modelo de Thomas é apropriado para descrever toda a curva de ruptura (THOMAS, 1944). As Figuras 4.37 a 4.40 apresenta a curva de ruptura ajustado de acordo com o modelo de Thomas e a Tabela 4.14 a 4. 17 apresenta os parâmetros calculados pelo modelo de Thomas.



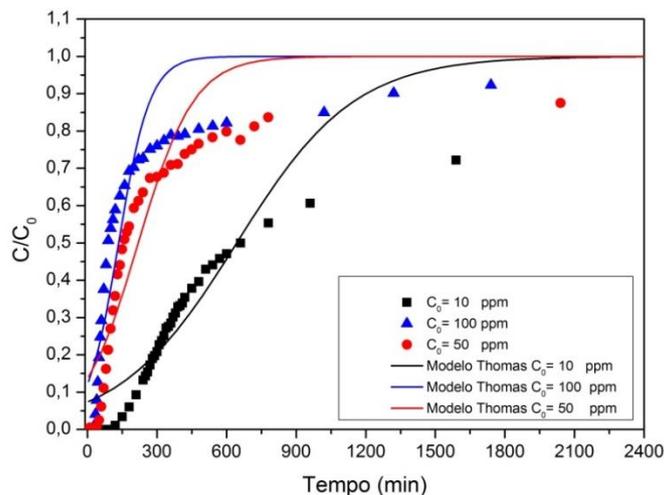
**Figura 4.37** - Curva de ruptura ajustada pelo modelo de Thomas para as diferentes vazões de alimentação.



**Figura 4.38** - Curva de ruptura ajustada pelo modelo de Thomas para os diferentes diâmetros médio de partículas.



**Figura 4.39** – Curva de ruptura ajustada pelo modelo de Thomas para as diferentes alturas de leito.



**Figura 4.40** – Curva de ruptura ajustada pelo modelo de Thomas para as diferentes Concentrações iniciais de alimentação.

Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Thomas para determinar a taxa da constante de Thomas  $k_{TH}$  e a concentração máxima de soluto na fase sólida  $q_0$ . Os coeficientes determinados e as constantes relativas foram obtidos por meio da análise de regressão linear e os resultados estão apresentados nas Tabelas 4.14 a 4.17. As Figuras 4.37 a 4.40 mostram o perfil de ajuste do modelo de Thomas aos dados, no entanto apesar do modelo em questão ser apropriado para descrever toda a curva de ruptura, este não apresentou um delineamento robusto aos dados experimentais.

**Tabela 4.14** -Parâmetros calculados pelo modelo de Thomas para diferentes vazões de alimentação.

Vazão ( $mL\ min^{-1}$ )	$k_{TH}$ ( $L\ mg^{-1}min^{-1}$ )	$q_0$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$R^2$
2,5	$0,83.10^{-4} \pm 0,15.10^{-4}$	$9,31.10^{-3} \pm 0,40.10^{-3}$	0,9280
3,8	$2,54.10^{-4} \pm 0,27.10^{-4}$	$10,3.10^{-3} \pm 0,55.10^{-3}$	0,9477
5,0	$4,56.10^{-4} \pm 0,37.10^{-4}$	$6,98.10^{-3} \pm 0,25.10^{-3}$	0,8965
6,2	$5,72.10^{-4} \pm 0,63.10^{-4}$	$5,00.10^{-3} \pm 0,25.10^{-3}$	0,9003
7,5	$7,55.10^{-4} \pm 0,86.10^{-4}$	$4,64.10^{-3} \pm 0,25.10^{-3}$	0,8953

**Tabela 4.15** – Parâmetros calculados pelo modelo de Thomas para diferentes diâmetros de partículas.

$D_p$ (mm)	$k_{TH}$ (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>0,1810</b>	$4,56.10^{-4} \pm 0,37.10^{-4}$	$6,98.10^{-3} \pm 0,25.10^{-3}$	0,8965
<b>0,3625</b>	$11,90.10^{-4} \pm 1,20.10^{-4}$	$1,90.10^{-3} \pm 0,10.10^{-3}$	0,9108
<b>0,7250</b>	$18,00.10^{-4} \pm 1,90.10^{-4}$	$0,91.10^{-3} \pm 0,06.10^{-3}$	0,8551

**Tabela 4.16** – Parâmetros calculados pelo modelo de Thomas para diferentes alturas de leito.

$Z$ (cm)	$k_{TH}$ (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>8</b>	$4,50.10^{-4} \pm 0,37.10^{-4}$	$6,99.10^{-3} \pm 0,25.10^{-3}$	0,8963
<b>12</b>	$3,94.10^{-4} \pm 0,35.10^{-4}$	$5,37.10^{-3} \pm 0,21.10^{-3}$	0,9676
<b>15</b>	$1,37.10^{-4} \pm 0,12.10^{-4}$	$16,0.10^{-3} \pm 0,8.10^{-3}$	0,9641

**Tabela 4.17** – Parâmetros calculados pelo modelo de Thomas para diferentes concentrações iniciais de alimentação.

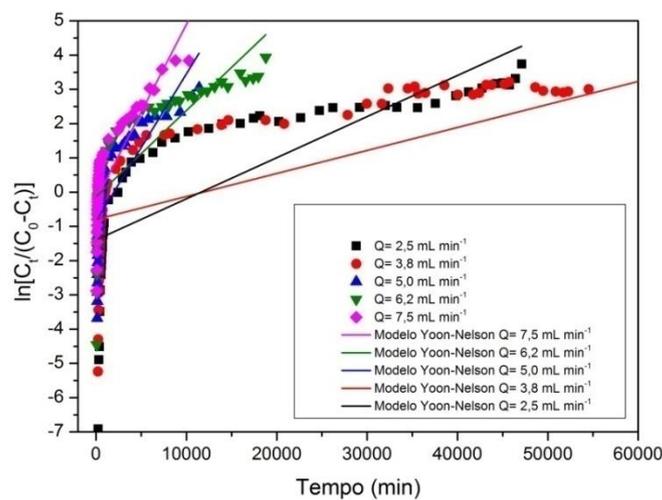
$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$k_{TH}$ (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>10</b>	$3,94.10^{-4} \pm 0,38.10^{-4}$	$8,05.10^{-3} \pm 0,34.10^{-3}$	0,9599
<b>50</b>	$1,68.10^{-4} \pm 0,18.10^{-4}$	$9,14.10^{-3} \pm 0,51.10^{-3}$	0,9121
<b>100</b>	$1,48.10^{-4} \pm 0,18.10^{-4}$	$11,20.10^{-3} \pm 0,70.10^{-3}$	0,9013

Pode-se observar que a constante de Thomas  $k_{TH}$  e a quantidade de soluto retido no adsorvente  $q_0$  resultou em um valor muito baixo, assim como seu coeficiente de correlação linear  $R^2$ . Segundo CHU *et al.* (2012) o modelo de Thomas para um bom ajuste presume que a isoterma vigente seja a de Langmuir, os dados em batelada (ver Tabela 4.5) sugerem que a isoterma de Sips possui características de adsorção física. Fato que torna inapropriado a utilização do modelo de Thomas, embora a cinética seja de segunda ordem. Um outro fator importante citado por Xu *et al.* (2013) e Singha *et al.* (2015), esta relacionado com a restrição do modelo de Thomas quanto as dispersões

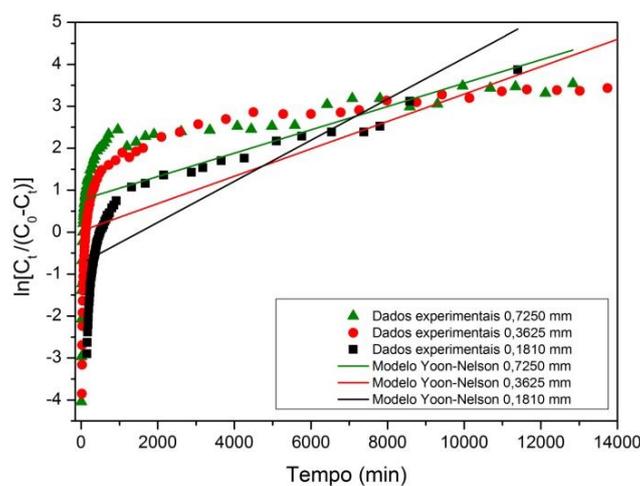
axiais e radiais que podem estar ocorrendo no leito. Portanto o modelo de Thomas não retrata de forma precisa os dados experimentais.

#### 4.4.7.3 Modelo Yoon-Nelson

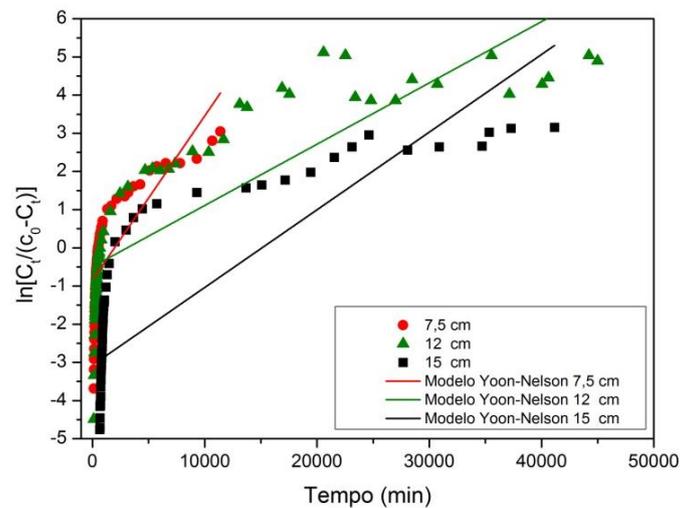
Yoon e Nelson (1984) desenvolveram um modelo baseado no pressuposto de que a taxa de diminuição da probabilidade da taxa de adsorção da molécula de adsorvato é proporcional à probabilidade de adsorção do adsorvato e do avanço do adsorvato ao longo do leito. O modelo de Yoon-Nelson é linearizado para um sistema de componente único. As curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Yoon-Nelson estão apresentadas nas Figuras 4.41 a 4.44.



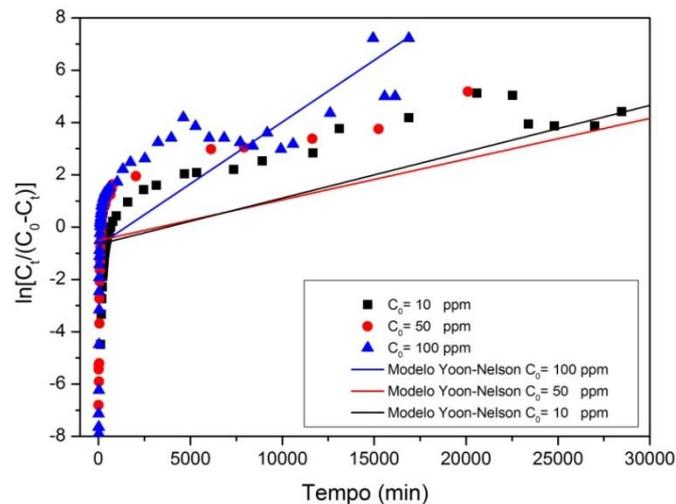
**Figura 4.41** - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Yoon-Nelson para as diferentes vazões iniciais de alimentação.



**Figura 4.42** - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Yoon-Nelson para os diferentes diâmetros médio de partículas.



**Figura 4.43** – Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Yoon-Nelson para as diferentes alturas de leito.



**Figura 4.44** - Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Yoon-Nelson para as diferentes concentrações iniciais de alimentação.

A constante de velocidade  $k_{YN}$  e o tempo necessário para o avanço de 50% do adsorvato no adsorvente  $\tau$  estão listados nas Tabelas 4.18 a 4.21. A constante  $k_{YN}$  aumentou e tempo  $\tau$  diminuiu com o aumento da vazão de alimentação de entrada. O aumento do diâmetro médio das partículas e da altura do leito ocasionou uma diminuição de  $k_{YN}$  e  $\tau$ . Uma maior concentração de adsorvato na alimentação de entrada proporcionou um aumento de  $k_{YN}$  e diminuição de  $\tau$ . Os valores dos coeficientes de correlação não apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais em varias

condições. Nesse sentido, o modelo de Yoon-Nelson não consegue descrever o comportamento do processo de adsorção do corante azul BF-5G em coluna de leito fixo.

**Tabela 4.18** – Parâmetros calculados pelo modelo de Yoon-Nelson para diferentes vazões iniciais de alimentação.

<i>Vazão (mL min<sup>-1</sup>)</i>	<i>k<sub>YN</sub> (min<sup>-1</sup>)</i>	<i>τ (min)</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
2,5	1,20.10 <sup>-4</sup> ± 0,12.10 <sup>-4</sup>	11618 ± 1689	0,6409
3,8	0,67.10 <sup>-4</sup> ± 0,06.10 <sup>-4</sup>	11881 ± 2477	0,6363
5,0	4,30.10 <sup>-4</sup> ± 0,48.10 <sup>-4</sup>	1964 ± 299	0,5763
6,2	2,52.10 <sup>-4</sup> ± 0,24.10 <sup>-4</sup>	536 ± 644	0,6558
7,5	5,11.10 <sup>-4</sup> ± 0,52.10 <sup>-4</sup>	406 ± 311	0,7125

**Tabela 4.19** – Parâmetros calculados pelo modelo de Yoon-Nelson para diferentes diâmetros médio de partículas.

<i>D<sub>p</sub> (mm)</i>	<i>k<sub>YN</sub> (min<sup>-1</sup>)</i>	<i>τ (min)</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
0,1810	4,90.10 <sup>-4</sup> ± 0,44.10 <sup>-4</sup>	1532 ± 220	0,6905
0,3625	3,26.10 <sup>-4</sup> ± 0,38.10 <sup>-4</sup>	-82 ± 576	0,5510
0,7250	2,78.10 <sup>-4</sup> ± 0,41.10 <sup>-4</sup>	-2764 ± 897	0,4195

**Tabela 4.20** – Parâmetros calculados pelo modelo de Yoon-Nelson para diferentes alturas de leito.

<i>Z (cm)</i>	<i>k<sub>YN</sub> (min<sup>-1</sup>)</i>	<i>τ (min)</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
8	4,29.10 <sup>-4</sup> ± 0,48.10 <sup>-4</sup>	1964 ± 299	0,5763
12	1,60.10 <sup>-4</sup> ± 0,13.10 <sup>-4</sup>	3091 ± 1225	0,7091
15	2,03.10 <sup>-4</sup> ± 0,19.10 <sup>-4</sup>	15106 ± 1350	0,6200

**Tabela 4.21** – Parâmetros calculados pelo modelo de Yoon-Nelson para diferentes concentrações iniciais de alimentação.

$C_0$ (ppm)	$k_{YN}$ ( $min^{-1}$ )	$\tau$ (min)	$R^2$
<b>10</b>	$1,77.10^{-4} \pm 0,16.10^{-4}$	$3747 \pm 1104$	0,7091
<b>50</b>	$1,56.10^{-4} \pm 0,30.10^{-4}$	$3289 \pm 2243$	0,3770
<b>100</b>	$4,72.10^{-4} \pm 0,73.10^{-4}$	$1493 \pm 797$	0,4370

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo da adsorção de corante reativo azul BF-5G em coluna de leito fixo de carvão ativado de osso. Foram realizadas as caracterizações do adsorvato e adsorvente, ajustes dos modelos cinéticos e de equilíbrio (isotermas), testes com a adição de cloreto de sódio na solução de corante, otimização da melhor condição de operação em coluna e ensaios de regeneração do leito fixo.

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que nas caracterizações do carvão ativado de osso, este apresentou uma predominância de cargas aniônicas em sua superfície, devido ao baixo valor encontrado para o Ponto de Carga Zero (PCZ). Uma presença abundante de mesoporos foi detectada segundo a adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> que pôde ser constatado por meio da formação de histerese e pelo valor da área específica do carvão de osso, diâmetro médio de poros e volume de poros que condiz com a estrutura de um material mesoporoso. A análise de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Difração de Raios X (DRX) indicaram uma composição mista para o carvão de osso, ou seja, uma fase orgânica e inorgânica, formado por hidroxiapatita e calcita.

Os valores de pKa da molécula de corante foram determinados pelo método da segunda derivada baseado em titulação, cuja curva apresentou um valor baixo para o primeiro pKa e um valor neutro para o segundo pKa. A simulação do modelo do corante, realizado por meio de um software específico, mostrou uma molécula de alto potencial eletronegativo e possivelmente com dimensões maiores que o do diâmetro médio dos poros do carvão de osso devido ao efeito de agregação das moléculas de corante.

Na cinética de adsorção três modelos da literatura foram utilizados, pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula. O melhor ajuste ocorreu para o modelo de pseudo segunda ordem, sugerindo que o processo de adsorção

ocorre por quimissorção, no qual envolvem forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato.

Nos ensaios de equilíbrio os modelos utilizados foram isoterma de Langmuir, isoterma de Freundlich e isoterma de Sips. O modelo de Sips foi o que apresentou melhor ajuste, caracterizando um sistema heterogêneo com interações fracas entre as moléculas.

A adição de cloreto de sódio na solução de corante nos ensaios em batelada e dinâmico acarretou um aumento na quantidade adsorvida, isto ocorreu devido à neutralização das cargas negativas da solução de corante, permitindo que os aniões do corante se aproximem mais intensamente do adsorvente.

As melhores condições de operação da coluna de leito fixo como vazão, diâmetro médio de partículas, altura de leito e concentração foram determinados na etapa dinâmica. Nesta etapa, foi possível notar uma alta resistência a transferência de massa, tal resistência ocasionou a formação de uma zona de transferência de massa (ZTM) muito significativa e com valor médio acima de 90%. A resistência difusional pode ser atribuída a três fatores. O primeiro está relacionado com a formação de agregados da molécula de corante que pode adquirir um diâmetro médio muito maior que dos mesoporos do carvão de osso, dificultando a penetração do agregado de moléculas no interior do mesoporo, o segundo fator diz respeito a repulsão eletrostática que ocorre entre a molécula de corante e as cargas negativas da superfície do carvão de osso, impedindo que a molécula de corante preencha todos os sítios disponíveis na superfície do carvão e a terceira considera que uma vez preenchido os sítios ativos por moléculas de corante, estas moléculas contribuem na repulsão eletrostática de moléculas de corante posteriores que estão tentando se aproximar.

Os modelos de Adams-Bohart, Thomas e Yoon-Nelson para as curvas de ruptura, não descreveram o comportamento dos dados experimentais devido a presença de resistências difusionais externas e internas no leito.

Nos ciclos de regeneração do leito foram utilizados como agente regenerante o álcool etílico, cloreto de sódio e ácido acético. Foi observado que o álcool etílico foi dentre os três agentes regenerantes o que obteve melhor desempenho na remoção do corante adsorvido, contudo não atingiu o mesmo rendimento de estudos anteriores a cerca da dessorção do corante BF-5G em carvão de osso. O teste com o cloreto de sódio como agente regenerante, demonstrou que o NaCl não foi capaz de extrair as moléculas de corante da superfície do carvão de osso e sua atuação não teve efeito na superfície do

carvão de osso nem mesmo para neutralizar as cargas negativas. O ácido acético por sua vez apresentou um resultado diferente do cloreto de sódio, este também não foi capaz de remover uma quantidade significativa de corante adsorvido, no entanto sua atuação na superfície do carvão de osso foi excelente e neutralizou as cargas negativas adequadamente. A ação do ácido acético resultou em um aumento da capacidade de adsorção do corante pelo carvão de osso até o ponto de ruptura.

Portanto, este estudo indicou a presença de uma resistência difusional externa muito alta que prejudicou a taxa de transferência de massa, impedindo que o carvão de osso obtivesse um bom percentual de remoção durante o processo de adsorção do corante.

# CAPÍTULO 6

## REFERÊNCIAS

ABE, I., IWASAKI, S., TOKIMOTO, T., KAWASAKI, N., NAKAMURA, T., TANADA, S. “*Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials*”. Journal of Colloid and Interface Science 275, 35–39. 2004.

ADAMS, E. Q.; BOHART, G. S. “Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine”. Journal of the Franklin Institute, Vol. 189, n. 5, p.669, 1920.

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.

AHMAD, A.A.; HAMEED, B.H.; AZIZ, N., “*Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling*”. Journal of Hazardous materials, V. 141, p. 70-76, 2007.

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, M. I.; EL-SHEIKH, A. H.; WALKER, G. M. “*Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon*”. Dyes and Pigments, V. 77, p. 16-23, 2008.

ALKAN, M.; DOGAN, M.; TURHAN, Y.; DEMIRBAS, O.; TURAN, P. “*Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions*”. Chemical Engineering Journal. V. 139 p. 213-223. 2007.

BACCAR, R.; BLÁNQUEZB, P.; BOUZIDA, J.; FEKIC, M.; SARRA, 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.

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

BASTIDAS, M.; BUELVAS, L. M.; MÁRQUEZ, M. I.; RODRIGUEZ, K. “*Producción de Carbón Activado a partir de Precursores Carbonosos*”. Información tecnológica. V. 21, N° 3, p. 87-96, 2009.

BELICANTA, J.; SANTOS, A. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. “*Avaliação de viabilidade de regeneração de colunas de zeólita NaY na troca iônica dinâmica de  $Cr^{3+}$* ”. Acta Scientiarum, v.24, n. 6, p. 1673-1679. 2002.

BORBA, C.E. “Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo.” Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Março de 2006.

BRÁS, R., DIAS, J., REGO, G. *et al.* “Degradação de azo corantes por processo biológicos”. *Revista Química Têxtil* 68, pp. 5-10. 2002.

CARVALHO, D. S. de. *Estudo da dessorção seletiva do corante reativo em carvão ativado*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá. Maringá-Paraná, 2013.

CASTILLA, C. *et al.* “*Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*”, *Carbon*, 42, 83-94, 2004.

CAVAS, L.; KARABAYA, Z.; ALYURUKA, H.; DOGAN, H.; DEMIR, G. K. “*Thomas and artificial neural network models for the fixed-bed adsorption of methylene blue by a beach waste Posidonia oceanica (L.) deadleaves*”. *Chemical Engineering Journal* v.171, p. 557–562. 2011.

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

ÇELEKLI, A.; TANRIVERDI, B.; BOZKURT, H. “*Predictive modeling of removal of Lanaset Red G on Characontraria; kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies*”. *Chemical Engineering Journal*, v.169, p. 166–172, 2011.

CHEREMISINOFF, P.N., ELLERBUSCH, F. *Carbon Adsorption Handbook*. Ann Arbor Science 1 Ed, 1978.

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.

CHU, K. H. “*Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models*”. *Journal of Hazardous Materials* v.177, p. 1006–1012, 2010.

CIOLA, Remolo. *Fundamentos da Catálise*. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

CIONEK, C. A. *Avaliação de carvões ativados de diferentes naturezas para adsorção de corante têxtil*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá. Maringá-Paraná. 2013.

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.

COATES, E. “Aggregation of Dyes in Aqueous Solutions”. *JSDC*, P.355-368, 1969.

DAKIKY, M.; NEMCOVA, I. Aggregation of o-dihydroxyazo dyes-1. Concentration, temperature, and solvent effect. *Dyes and Pigments*, v. 40, p. 141-150. 1999.

ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; ELHABIRI, M.; KHODJA, M.; OCAMPO, R.; BALTENWECK-GUYOT, R.; DARRAGI, F. Anionic RR120 dye adsorption onto raw Clay: surface properties and adsorption mechanism. *Colloids Surf. Vol. 403*, p.69-78, 2012.

FIorentin, L. D.; TRIGUEROS, D. E. G.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S.T.D.; SANTOS, O. A. A. “*Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling*”. *Chemical Engineering Journal*, v. 163, p 68-77, 2010.

FLORES-CANO, J. V.; LEYVA-RAMOS, R.; CARRASCO-MARIN, F.; ARAGON-PIÑA, A.; SALAZAR-RABAGO, J. J.; LEVYA-RAMOS, S. “*Adsorption mechanism of Chromium(III) from water solution on bone char: effect of operating conditions*”. *Adsorption*, v. 22, p. 297-308, 2016.

FORESMAN, J. B.; FRISH, A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 2 ed.; Gaussian Inc: Pitsburg, 1996.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, JR. J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KEITH, T.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; CHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.;

DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J.; GAUSSIAN, INC.; WALLINGFORD CT, 2010.

GARG, V. K.; AMITA, M.; KUMAR, R.; GUPTA, R. “*Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using indian rosewood sawdust: a timber industry waste*”, J. Dyes Pig. v.63, p. 243-250, 2004.

GILES, C. H.; MACE WAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. J. Chem. Soc. 3973, 1960.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. “*Corantes têxteis*”. Química Nova, 23(1) (2000), p 71-78.

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.

GUPTA, V. K.; SUHAS, R. “*Application of low-cost adsorbents for dye removal a review*”. J. Environ. Manage. v. 90, p. 2313-2342, 2009.

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

HYDER, A. H. M. G.; BEGUM, S. A.; EGIEBOR, N. O. “*Adsorption isotherm and kinetic studies of hexavalent chromium removal from aqueous solution onto bone char*”. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 3, p. 1329–1336, 2015.

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 Physisorption data for gás/solid systems, v.54, p. 2201-2218, 1982.

JOHNSON, E. R.; KEINAN, S.; MORI-SÁNCHEZ, P.; CONTRERAS-GARCÍA, J.; COHEN, A. J. and YANG, W. J. Am. Chem. Soc., 132(18):6498–6506, 2010.

KACZMARSKI, K. “*Modeling fixed – bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements*”. Computers Chem. Eng. v. 21, n. 6, p. 641-660, 1997.

KUMAR, P.; RAMALINGAM, S.; SENTRAMARAL, 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.

KUNDU, A.; GUPTA, B. S.; HASHIM, M. A.; REDZWAN, G. “*Taguchi optimization approach for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated palm kernel shell by microwave heating*”. Journal of Cleaner Production, v. 105, p. 420-427, 2015.

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.

MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., AGARWAL, N. K. “*Removal of Orange –G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash- kinetic study and equilibrium isotherm analyses*”. Dyes and Pigments, v. 69, p. 210-233, 2006.

MARQUES, S. V.; PESSOA, F. L. P. “*Aplicação do diagrama de fontes de água na redução do consumo de água na indústria têxtil*”. Revista de Ciência & Tecnologia, V. 01, nº 01, P. 7-13, Junho. 2009.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Chapter 05- Activation Processes (Thermal or Physical). Activated Carbon, p. 322-365, 2006.

MARTINEZ STAGNARO, S.; VOLZONE, C.; HUCK, L. “*Nanoclay as Adsorbent: Evaluation for Removing Dyes Used in the textile industry*”. International Congress of science and technology of metallurgy and materials, SAM-CONAMET 2013. 2015.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. McGraw Hill International Ed., 6<sup>th</sup> 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.

MENG, M.; FENG, Y.; ZHANG, M.; LIU, Y.; JI, Y.; WANG, J.; WU, Y.; YAN, Y. “*Highly efficient adsorption of salicylic acid from aqueous solution by wollastonite-based imprinted adsorbent: A fixed-bed column study*”. Chemical Engineering Journal, v. 225, p. 331-339, 2013.

MESSAOUDI, N. E.; KHOMRI, M. E.; DBIK, A.; BENTAHAR, S.; LACHERAI, A.; BAKIZ, B. “*Biosorption of Congo red in a fixed-bed column from aqueous solution using jujube shell: Experimental and mathematical modeling*”. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 4, p. 3848–3855, 2016.

MJENGERA, H., MKONGO, G. “*Appropriate defluoridation technology for use in flourotic areas in Tanzania*”. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 28, 20-27, p. 1097-1104, 2003.

MOKHTARI, Sh.; FAGHIHIAN, H.; “*Modification of activated carbon by 2,6-diaminopyridine for separation of Hg<sup>2+</sup> from aqueous solutions*”. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 3, p. 1662-1668, 2015.

MONTE BLANCO, S. P.D.; SCHEUFELE, F. B.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MARIN, P.; KROUMOV, A. D.; BORBA, C. E. “*Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent*”. Chemical Engineering Journal. v. 307, p. 466-475, 2017.

MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus*, *Silva Lusitana*, Oeiras, v. 10, n. 2, p. 207-216, 2002.

NETRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. “*Evaluation of metal hydroxide sludge for reactive dye adsorption in a fixed-bed column system*”. Water Research, V. 38 P. 71–78, 2004.

PEREIRA, A. V.; GARABELI, A. A.; SCHUNEMANN, G. D.; BORCK, P. C. “*Determinação da constante de dissociação (K<sub>a</sub>) do Captopril e da Nimesulida*”. *Quím. Nova*, Vol. 34, v. 09, p. 1656-1660, 2011.

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

Physicochemical Engineering Aspects, V.235, p. 153, 2004.

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

RAJI, C.; ANIRUDHAN, T. S.; “*Batch Cr (VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics*”. Pergamon, v. 32, p. 3772-3780, 1998.

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

REYNEL-AVILA, H. E.; MENDOZA-CASTILLO, D.I.; BONILLA-PETRICIOLET, A. “*Relevance of anionic dye properties on water decolorization performance using bone char: Adsorption kinetics, isotherms and breakthrough curves*”. *Journal of Molecular Liquids*, v. 219, p. 425–434, 2016.

RIBEIRO, C.; SCHEUFELE, F.B.; ESPINOZA-QUINONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; SILVA, M. G .C. ; VIEIRA, M. G. A.; BORBA, C. E.; “*Characterization of Oreochromis niloticus fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye*”. Physico chemical and Engineering Aspects, 2015.

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.

ROJAS-MAYORGA, C. K.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; SILVESTRE-ALBERO, J.; AGUAYO-VILLARREAL, I. A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I. “*Physico-chemical characterization of metal-doped bone chars and their adsorption behavior for water defluoridation*”. Applied Surface Science, v. 355, p. 748-760, 2015.

RUGGIERI, L.; GEA, T.; ARTOLA, A.; SÁNCHEZ, A. “*Air filled porosity measurements by air pycnometry in the composting process: A review and a correlation analysis*”. Bioresource Technology, Amsterdam, v. 100, n. 10, p. 2655-2666, 2009.

RUTHVEN, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley and Sons. New York:, 1984.

SALEM, V. “*Tingimento Têxtil: fibras, conceitos e tecnologias*”. São Paulo: Blucher, Golden Tecnologia, 2010.

SANTHY, K. e SELVAPATHY, P. “*Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon*”. Bioresource Technology 97, p. 1329-13336, 2006.

SCHEUFELE, F. B.; MÓDENES, A. N.; BORBA, C. E.; RIBEIRO, C.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N. C. “*Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics*”. Chemical Engineering Journal, Vol. 284, p.1328–1341, 2016.

SETHILKUMAAR, S., KALAAMANI, P., SUBBURAAM, C. V. “*Liquid phase adsorption of Crystal Violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree*”. J. Hazard. Mater, v. 136, p. 800-808, 2006.

SILVA, E. A. B. “*Modelagem e simulação numérica de uma unidade de leito móvel simulado*”. Florianópolis. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

SINGHA, S.; SARKAR, U. “*Analysis of the dynamics of a packed column using semi-empirical models: Case studies with the removal of hexavalent chromium from effluent wastewater*”. Korean J. Chem. Eng. v. 32(1), p. 20-29, 2015.

SIPS, R., “*Combined form of Langmuir and Freundlich equations*”, Journal of Chem Phys , v.16, p.490-495, 1948.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; *Fundamentos de Quimica Analítica*, PioneiraThomson Learning: São Paulo, 2006.

TAN, I.A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. “*Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon*”. Chemical Engineering Journal, v. 318, p. 88-96, 2008b.

THOMAS, H. C. “Heterogeneous ion exchange in a flowing system. Journal of the American Chemical Society, v. 66, n. 10, p.1664-1666, 1944.

TONDEUR, D.; GORIUS, A.; BAILLY, M. “Dynamics of fixed bed adsorbers”. Nato Asi adsorption: SCIENCE & TECHNOLOGY”; Vimeiro, Portugal; July; 1988.

TOSATO, J. C.; HALASZ, M. R. T.; “*Tratamento de efluentes têxteis utilizando processos físico químicos e oxidativos avançados*”. 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production. Cleaner production initiatives and challenges for a sustainable world. Brasil, 2011.

TSONCHEVA, T.; VELINOV, N.; IVANOVA, R.; STOYCHEVA, I.; TSYNTSARSKI, B.; SPASSOVA, I.; PANEVA, D.; ISSA, G.; KOVACHEVA, D.; GENOVA, G.; MITOV, I.; PETROV, N. “*Formation of catalytic active sites in iron modified activated carbons from agriculture residues*”. Microporous and Mesoporous Materials, v. 217, p. 87-95, 2015.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; KUNITA, H. M.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. “*Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Dlonixregia): Study of adsorption isotherms and kinectic models*”, Chemical Enginnering Journal, v. 168, p. 722-730, 2011.

VIEIRA, M. L. G.; ESQUERDO, V. M.; NOBRE, L. R.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. “*Glass beads coated with chitosan for the food azo dyes adsorption in a fixed bed column*”. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 20, p. 3387-3393, 2014.

VIJAYARAGHAVANA, K., JEGANA, J., PALANIVELUB, K. “*Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flowcolumn*”. Journal of Hazardous Materials B113. p. 223–230, 2004.

VINOD, K. N.; PUTTASWAMY, K. N. N. G; SUDHAKAR, R. “*Natural colorant from the bark of Macarangapeltata: kinetic and adsorption studies on silk*”. Coloration technology, 2009.

VOLESKY, B. Sorption and Biosorption, BV Sorbex, Canada, 2003.

WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. "Adsorption of dyes from aqueous solution-the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation". *Chemical Engineer Journal*. Vol. 83, p.201-216, 2001.

WANG, S.; ZHU, Z. H. "*Effect of acidic treatment of active carbons on dye adsorption*". *Dyes and Pigments*, p. 1-9, 2006.

WARREN L. DELANO. Pymol (tm) molecular graphics system, version 1.7.0.0. Schrodinger, LLC, 2010.

WEBER, W. J. e SMITH, E. H. *Stadation and design models for adsorption processes*, 1987.

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.

WU, X.; WU, D.; FU, R.; ZENG, W. "*Preparation of carbon aerogels with different pore structures and their fixed bed adsorption properties for dye removal*". *Dyes and Pigments*, v. 95, p. 689-694, 2012.

XU, Z.; CAI, J. G.; PAN, B. C. "*Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems*". *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*, v. 14, p. 155-176, 2013.

YOUNG, D. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*. Jonh Wiley: New York, 2001.

YOUSSEF, A. M.; EL-NABARAWY T.; SAMRA, S. E.; "*Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions*". *Colloids and Surface A: Physicochemical Enginneering Aspects*, v. 235, p. 153, 2004.

YOON, Y. H.; NELSON, J. H. "*Application of gas adsorption kinectics.Part 1.A theoretical model for respirator cartridge service time*". *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* v. 45, p. 509-516, 1984.

# APÊNDICE A

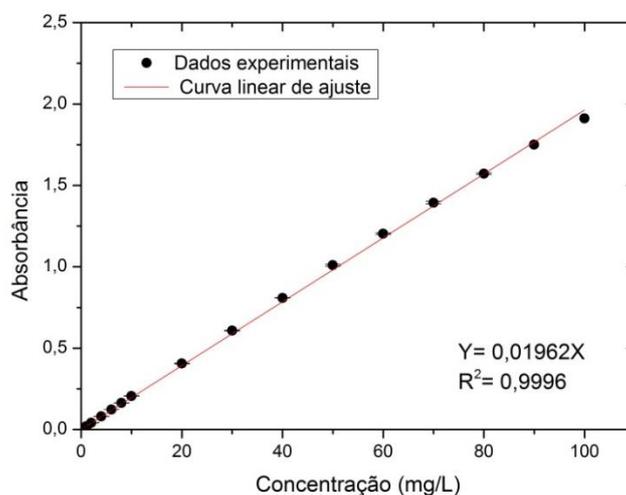
## CURVA ANALÍTICA DAS SOLUÇÕES DE CORANTE

As curvas analíticas dos corantes que foram utilizadas para determinar as concentrações das soluções da etapa de adsorção, foram determinados utilizando o melhor comprimento de onda por meio de varredura no espectrofotômetro. Os valores do comprimento de onda para cada solução de corante, são mostrados na tabela A.1.

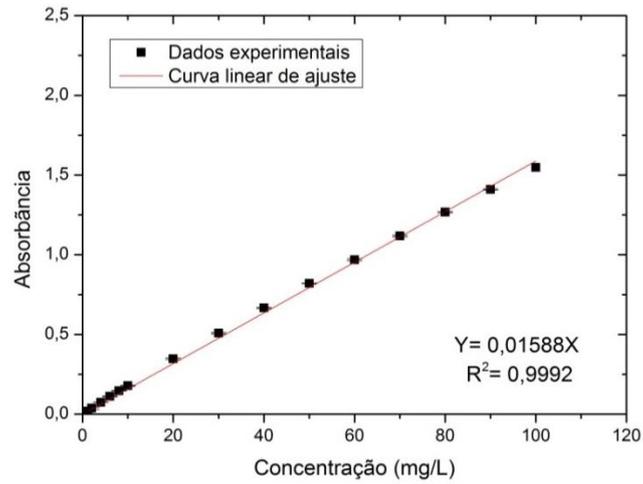
**Tabela A.1** - Comprimento de onda das soluções de corante.

Composto	Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )
Água deionizada	620
NaCl	604
Álcool Etfílico	625
Ácido acético	625

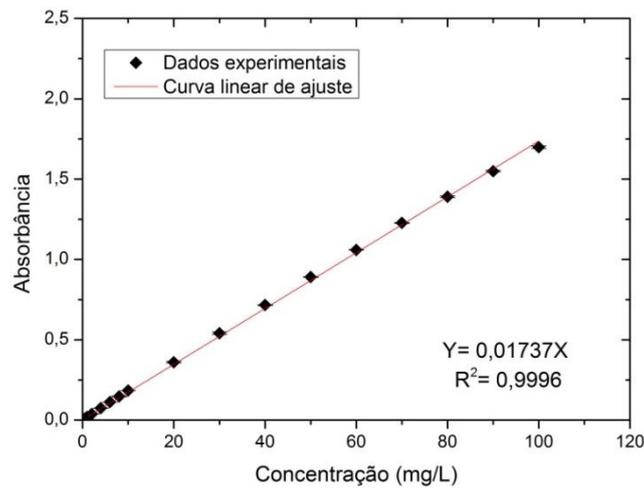
As curvas analíticas de ajuste linear aos pontos experimentais foram calibradas, como mostra a figura A.1, A.2, A.3 e A.4 para os diferentes compostos utilizados.



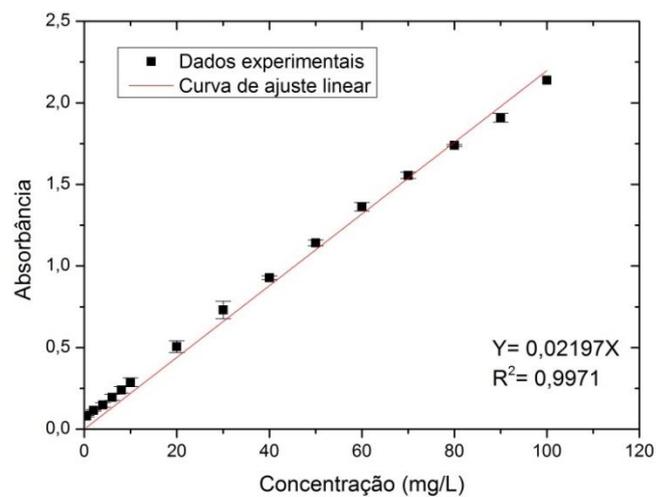
**Figura A.1** - Curva padrão do corante dissolvido em água deionizada.



**Figura A.2** - Curva padrão do corante dissolvido em água deionizada e NaCl.



**Figura A.3** - Curva padrão do corante dissolvido em álcool etílico.



**Figura A.4** - Curva padrão do corante dissolvido em ácido acético.

A tabela A.2 apresenta os valores dos coeficientes angular ( $a$ ) obtidos pelo ajuste linear bem como seus respectivos valores de coeficiente de correlação ( $R^2$ ).

**Tabela A.2** - Valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste linear das curvas analíticas experimentais.

<b>Composto</b>	<b>a</b>	<b><math>R^2</math></b>
Água deionizada	0,01962	0,9996
NaCl	0,01588	0,9992
Álcool etílico	0,01737	0,9996
Ácido acético	0,02197	0,9971

## APÊNDICE B

# TRATAMENTO DOS RESÍDUOS EXPERIMENTAIS

Os resíduos gerados durante os experimento, principalmente nas colunas de leito fixo, foram tratados no próprio laboratório de adsorção e troca iônica (LATI) em seguida descartados normalmente no esgoto. O tratamento empregado consistiu em, utilizar o sal NaCl ( sal de cozinha adquirido em supermercados), carvão ativado de osso ( o mesmo utilizado nos experimentos), dois galões de 20 litros e dois agitadores mecânicos. A solução de corante era agitado por um período de 48~72 horas, dependendo da concentração. A figura B.1 mostra como era a unidade de tratamento dos resíduos.



(a)



(b)

**Figura B.1** - Módulo de recuperação de resíduos de corante (a) antes do tratamento e (b) depois do tratamento.