



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Remoção de corantes têxteis de efluentes por adsorção com carvão ativado

Autor: Daniel Augusto Ody

Orientadora: Profa. Dra. Liliana Amaral Féris

Co-orientadora: Msc. Nathalia Krummenauer Haro

Porto Alegre, dezembro de 14

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Corantes	2
2.2 Geração de efluentes	3
2.2.1 Corantes Acid Black 210 e Alaranjado G	4
2.3 Métodos de tratamento utilizados para a remoção de corantes	5
2.4 Sorção	7
2.5 Sólidos sorventes	8
2.5.1 Carvão ativado	8
2.6 Isotermas	9
2.6.1 Isoterma de Langmuir	9
2.6.2 Isoterma de Freundlich	10
3 Materiais e Métodos	11
3.1 Especificações dos reagentes e do sorvente	11
3.2 Especificações dos equipamentos	11
3.3 Preparo das soluções de corante	11
3.4 Carvão ativado	11
3.5 Ensaio de Adsorção	12
3.5.1 Ensaio para análise da influência do pH da solução	12
3.5.2 Ensaio para a análise da influência do tempo	12
3.5.3 Ensaio para análise da influência da massa de adsorvente	13
3.6 Isotermas de equilíbrio de sorção	13
3.7 Métodos analíticos	14
3.7.1 Determinação do pH	14
3.7.2 Determinação da concentração de corante	14
4 Resultados e discussões	18
4.1 Características do sólido sorvente	18
4.2 Determinação do pH de sorção	18
4.2.1 Corante Acid Black 210	18
4.2.2 Corante Alaranjado G	19
4.3 Determinação do tempo de sorção para a remoção do corante Alaranjado G	21

4.4	Determinação da quantidade de carvão para a remoção do corante Alaranjado G	22
4.5	Isotermas	23
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	26
6	Referências	27

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço aos meus pais, que sempre me apoiaram em todas as minhas dificuldades e conquistas, também por me orientarem a tomar as melhores decisões nos momentos difíceis, sem eles eu não estaria aqui.

Às orientadoras Liliana e Nathalia, por toda a contribuição ao trabalho bem como os conhecimentos e dicas passadas.

A toda a minha família, avós, tios, tias que sempre acreditaram na minha capacidade e me apoiaram no caminho até aqui.

A todos os colegas de faculdade que estiveram junto comigo nos momentos mais alegres e também mais duros do curso.

Ao LASOP e ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS por toda a estrutura oferecida para a realização do trabalho.

A todos os demais amigos e familiares.

Resumo

Corantes são utilizados em indústrias de diversos setores, com a finalidade de conferir um melhor aspecto aos produtos. Grande parte dos corantes utilizados no processo não é absorvida na etapa de tingimento, fazendo parte dos efluentes gerados. Estes, quando lançados aos corpos hídricos sem tratamento, afetam diretamente a vida aquática, uma vez que, diminuem a solubilidade de gases como o oxigênio, indispensável para a respiração dos peixes e impedem a penetração da luz, afetando a fotossíntese das plantas aquáticas. Muitas técnicas para o tratamento de efluentes contendo corantes vêm sendo estudadas e a adsorção se mostra uma técnica bastante eficiente. O carvão ativado é um sólido sorvente com grande capacidade de sorver íons e compostos orgânicos, sendo indicado para a remoção de poluentes de soluções aquosas. Desta forma, este trabalho pretende estudar a possibilidade de se tratar efluentes contendo os corantes Acid Black 210 e Alaranjado G, corantes largamente empregados na indústria têxtil, utilizando o carvão ativado como sólido sorvente. Para isso, realizaram-se ensaios de adsorção para obter as melhores condições de processo. Foi estudada a influência do pH, do tempo de sorção e da concentração de sólido sorvente. Além disso, foi construída a isoterma de sorção para o corante Alaranjado G que foi ajustada pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Os resultados mostraram que, nas condições utilizadas, a remoção do corante Acid Black 210 é muito baixa, inviabilizando o processo. Para o Alaranjado G, partindo-se de 100 mL de uma solução de 50 ppm de corante, foi possível atingir uma eficiência de remoção de 96% nas condições de pH 2, tempo de 120 minutos e massa de sólido sorvente de 1,5 g. O modelo de isoterma de sorção que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Langmuir, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,933, indicando que a sorção ocorreu em uma monocamada, o que caracteriza a quimiossorção.

Palavras-chave: adsorção, Acid Black 210, Alaranjado G, carvão ativado.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Estrutura de um corante “azo”	2
Figura 2.2: Estrutura dos corantes estudados. (a) AB-210, (b) AG	5
Figura 2.3: Diferença entre os processos de absorção e adsorção, definindo sorvato, sorvente e soluto.....	7
Figura 3.1: Curva de varredura para o corante AB-210.	14
Figura 3.2: Curva de varredura para o corante AG.	15
Figura 3.3: Curva de calibração para o corante AB-210.....	16
Figura 3.4: Curva de calibração para o corante AG.....	16
Figura 4.1: Remoção do corante AB-210 <i>versus</i> pH inicial para adsorção com carvão ativado em ensaios com tempo de 30 minutos utilizando 1 g de adsorvente, volume de solução de 100 mL e concentração inicial de corante de 50 ppm.	19
Figura 4.2: Remoção e concentração do corante AG <i>versus</i> pH inicial para adsorção com carvão ativado em ensaios com tempo de 30 minutos utilizando 1 g de adsorvente, volume de solução de 100 mL e concentração inicial de corante de 50 ppm.	20
Figura 4.3: Remoção e concentração do corante AG <i>versus</i> tempo de reação para adsorção com carvão ativado em ensaios com pH 2,0 utilizando 1 g de adsorvente, volume de solução de 100 mL e concentração inicial de corante de 50 ppm.	21
Figura 4.4: Remoção e concentração do corante AG <i>versus</i> massa de adsorvente para adsorção com carvão ativado em ensaios com pH 2,0, tempo de 120 minutos, volume de solução de 100 mL e concentração inicial de corante de 50 ppm.	22
Figura 4.5: Isoterma de sorção, q_e (mg.g^{-1}) <i>versus</i> a concentração de equilíbrio de corante C_e (ppm) para adsorção com carvão ativado em ensaios com pH 2,0, tempo de 120 minutos, volume de solução de 100 mL e concentração inicial de corante variando de de 25 a 200 ppm em intervalos de 25 ppm.....	23
Figura 4.6: Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Langmuir e de Freundlich e os dados experimentais de sorção de AG em carvão ativado.	24

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Classificação dos corantes pela faixa de pH	3
Tabela 2.2: Propriedades do corante AB-210.	4
Tabela 2.3: Propriedades do corante AG	4
Tabela 4.1: Características do carvão ativado utilizado nos testes de sorção.....	18
Tabela 4.2: Parâmetros das isotermas de Freundlich e de Langmuir e análise estatística para a sorção do AG em carvão ativado.....	24

Lista de Abreviaturas e Siglas

ARIP	Aterro de Resíduos Industriais Perigosos
AB-210	Acid Black 210
AG	Alaranjado G
UV	Ultra-Violeta
DQO	Demanda química de oxigênio

1 Introdução

A procura por processos mais eficientes e baratos para o tratamento efluentes é crescente devido à exigência, tanto da legislação quanto dos consumidores, que procuram produtos de qualidade e ambientalmente corretos. Da mesma forma, as empresas buscam melhorar suas políticas ambientais a fim de obterem certificações de qualidade.

Os efluentes da indústria têxtil estão entre os mais poluentes em termos de composição e volume gerado (LOPEZ *et al.*, 2006). O uso de corantes nessas indústrias, principalmente os sintéticos, cresce a cada ano e estima-se que entre 10 e 15% de todo o corante utilizado entra no meio ambiente através dos efluentes (REVANKAR e LELE, 2007).

A presença de corantes nos corpos hídricos é muito prejudicial, pois além de serem de difícil degradação, afetam a cristalinidade da água impedindo a penetração dos raios solares. Outro problema causado pelos corantes presentes em corpos de águas é a difícil solubilidade de gases, entre eles o oxigênio, necessário para a respiração das espécies aquáticas (RAJKUMAR e KIM, 2006).

O processo mais utilizado para a remoção de corantes de efluentes é a floculação/decantação, que é um processo de baixo custo, mas que gera alta quantidade de resíduo sólido, cuja disposição deve ser feita em aterros para resíduos perigosos (ARIPs), uma vez que contêm compostos considerados perigosos. Diversos processos alternativos à floculação estão sendo estudados, tanto processos físico-químicos como biológicos. Os processos de sorção aparecem como um método promissor na remoção de corantes presentes em efluentes. O carvão ativado tem sido bastante utilizado no tratamento terciário de efluentes e no tratamento de águas potáveis como sólido sorvente, pois ele possui capacidade de sorver compostos em sua superfície possibilitando a remoção de corantes de efluentes.

Assim, o objetivo geral do presente trabalho consiste em avaliar a capacidade de remoção dos corantes Acid Black 210 e Alaranjado G presentes em efluentes através do processo de adsorção, utilizando como material adsorvente o carvão ativado comercial.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar a influência do pH inicial da solução na remoção do Acid Black 210 e do Alaranjado G em soluções aquosas utilizando carvão ativado comercial como adsorvente;
- Estudar a influência do tempo de sorção na remoção do corante Alaranjado G em soluções aquosas utilizando carvão ativado comercial como adsorvente;
- Avaliar o efeito da quantidade de sólido sorvente utilizada na remoção do corante Alaranjado G em soluções aquosas;
- Construir as isotermas para o processo de sorção do corante Alaranjado G.

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo trata das características e classificações de corantes, bem como sua utilização no tingimento de materiais, o que gera efluentes altamente prejudiciais ao meio ambiente. Também é abordada a questão dos efluentes líquidos contendo corantes, as consequências de sua disposição e alguns métodos de tratamento em uso e em fase de pesquisa. Por fim são abordados fundamentos de sorção e sua aplicação na remoção de poluentes de efluentes industriais.

2.1 Corantes

Corantes são substâncias que conferem cor e, junto com os pigmentos, que se diferem por serem insolúveis em água, formam o grupo dos materiais colorantes. Esse grupo tem a capacidade de absorver nos comprimentos de onda entre 400 e 700 nm, ou seja, luz visível (ALLEN, 1992).

Não se pode afirmar com precisão a origem dos corantes; entretanto, vestígios comprovam que são utilizados desde a pré-história (BROWN e VAZZOLER, 1993). A primeira substância corante conhecida foi o negro-de-fumo ou carbon black, composto basicamente por carbono proveniente da queima de materiais. Por volta de 3.000 a.C. foi obtido o primeiro corante sintético: o azul egípcio, formado por silicatos de cobre que conferem a tonalidade azulada (ABIQUIM). Com o passar dos anos, corantes das mais diversas cores foram descobertos e sintetizados pelo homem e sua utilização se tornou muito comum para melhorar a aparência dos produtos, tornando-os mais atrativos.

Os corantes podem ser classificados em naturais ou sintéticos, orgânicos ou inorgânicos e em azo e nonazo (INOUE *et. al.*, 2006). Essa última classificação se dá pelo fato de que em grande parte dos corantes sintéticos, as estruturas responsáveis pela coloração são os chamados grupos “azo”, grupos orgânicos contendo dois radicais aromáticos interligados por dois nitrogênios com uma ligação dupla entre si. Um exemplo de corante azo é mostrado na Figura abaixo:

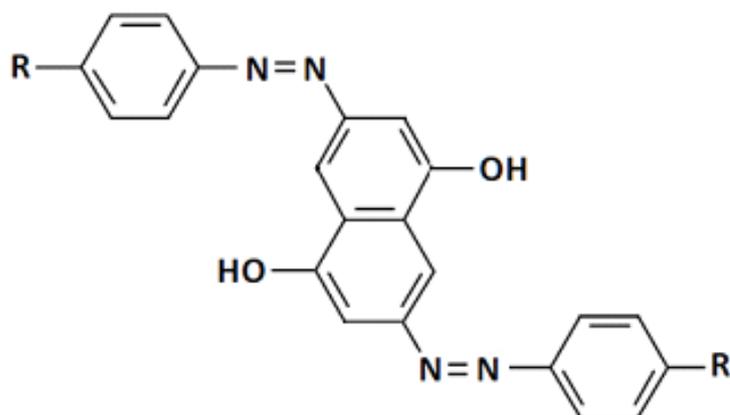


Figura 2.1: Estrutura de um corante “azo”

Estima-se que anualmente sejam produzidos aproximadamente 800 milhões de toneladas de corantes sintéticos e que metade desta quantia é de corantes do tipo azo (GANODERMAIERI *et.al.*, 2005). Estudos recentes apontam que o grupo azo pode gerar produtos carcinogênicos (GRELUK e HUBICKO, 2011). Entretanto, pelo fato de esses estudos ainda serem recentes e pouco difundidos, a demanda por corantes azo continua crescendo, junto com a demanda por bens de consumo.

Uma outra classificação pode ser feita de acordo com a carga elétrica, sendo os corantes divididos em dois grandes grupos: ácidos e básicos. A tabela abaixo mostra esta classificação.

Tabela 2.1: Classificação dos corantes pela faixa de pH

Classe do corante	Característica	Aplicação	Exemplos
Ácidos	Corantes Aniônicos	Nylon, seda, couro, lã	Acid Black 210, Acid Green 25, Alaranjado G
Básicos	Corantes Catiônicos	Papel e fibras acrílicas	Azul de Metileno, Laranja de Acridina

Fonte: Adaptado de GUARATINI e ZANONI, 2000.

2.2 Geração de efluentes

Os corantes são normalmente utilizados diluídos em um solvente, na maioria das vezes a água. A solução entra em contato com o material a ser colorido e o corante é absorvido por ele. Dependendo do processo, a quantidade de corante não absorvido pode variar de 2 a 50% do utilizado inicialmente (O'NEILL *et. al.*, 1999), ficando presente no efluente.

Os efluentes gerados em indústrias de corantes ou em processos de tingimento, se não forem tratados antes de serem lançados nos corpos hídricos, podem atingir reservatórios e centrais de tratamento de água. Quando isso ocorre, esses efluentes colocam em risco todo o sistema que depende daquela fonte de água, uma vez que os corantes são prejudiciais aos corpos hídricos, pois, mesmo em pequenas quantidades, alteram a transparência da água e a solubilidade de gases, entre eles o oxigênio, que é indispensável para a vida aquática (RAJKUMAR, 2010). A contaminação do corpo hídrico confere características organolépticas e visuais alteradas em relação a um sistema de água potável, impossibilitando o consumo dessa água pela população (PAVAN *et. al.*, 2007).

Segundo a Política Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 1981) contida na lei N° 6.938 de 31 de agosto de 1981 a poluição hídrica é definida como “qualquer alteração nas características físicas, químicas e/ou biológicas das águas que possa constituir prejuízo à saúde, à segurança e ao bem-estar da população e, ainda, possa comprometer a fauna ictiológica e a utilização das águas para fins comerciais, industriais, recreativos e de geração de energia”.

Assim, a presença de corantes em sistemas hídricos é, portanto, prejudicial à vida aquática, primeiramente à flora, uma vez que impossibilita a penetração dos raios de luz, dificultando a fotossíntese e, em segundo, a fauna, já que a contaminação diminui a solubilidade do oxigênio necessário para a respiração de peixes, crustáceos e das demais formas de vida aeróbica. Sabe-se ainda que os compostos corantes podem permanecer por mais de 50 anos nos ecossistemas aquático e terrestre, colocando em risco as espécies que ali residem (GUARATINI e ZANONI, 2000).

2.2.1 Corantes Acid Black 210 e Alaranjado G

Dentre a imensa gama de corantes disponíveis, o Acid Black 210 (AB-210) e o Alaranjado G vêm recebendo grande destaque, pois são amplamente utilizados na indústria, gerando assim altos volumes de efluentes.

O corante AB-210, Preto Ácido 210 ou mesmo Preto VT, é um corante sintético, aniônico, de coloração preta, muito utilizado nas indústrias de couro, lã e têxtil. Possui fórmula molecular $C_{34}H_{25}K_2N_{11}O_{11}S_3$ e representa entre 80 e 90% dos corantes pretos usados nessas indústrias (SOPHIED, 2004). As principais propriedades do corante AB-210 estão apresentadas na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Propriedades do corante AB-210.

Propriedade	Valor
Massa Molecular	938,02 g/gmol
$\lambda_{m\acute{a}x}$	463 nm

O AB-210 é classificado como um corante azo, uma vez que possui radicais interligados por um par de nitrogênios com uma ligação dupla entre si, como pode ser observado na Figura 2.2. Embora não seja considerado tóxico ou carcinogênico, o tratamento de efluentes que o contém é indispensável, pois o lançamento do efluente bruto nos corpos hídricos afeta a cristalinidade da água, bem como a solubilidade de oxigênio nessa, prejudicando a vida aquática.

O AG é um corante largamente utilizado na indústria têxtil e, assim como o AB-210, também é um corante azo. Outras denominações para o AG são Alaranjado IV e Alaranjado de Xilenol. Suas propriedades são mostradas na tabela 2.3.

Tabela 2.3: Propriedades do corante AG

Propriedade	Valor
Massa Molecular	452,38 g/gmol
$\lambda_{m\acute{a}x}$	478 nm

A coloração alaranjada desse corante permite facilmente sua percepção em um efluente. A fórmula molecular do AG é $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$ e sua fórmula estrutural pode ser vista na Figura 2.2.

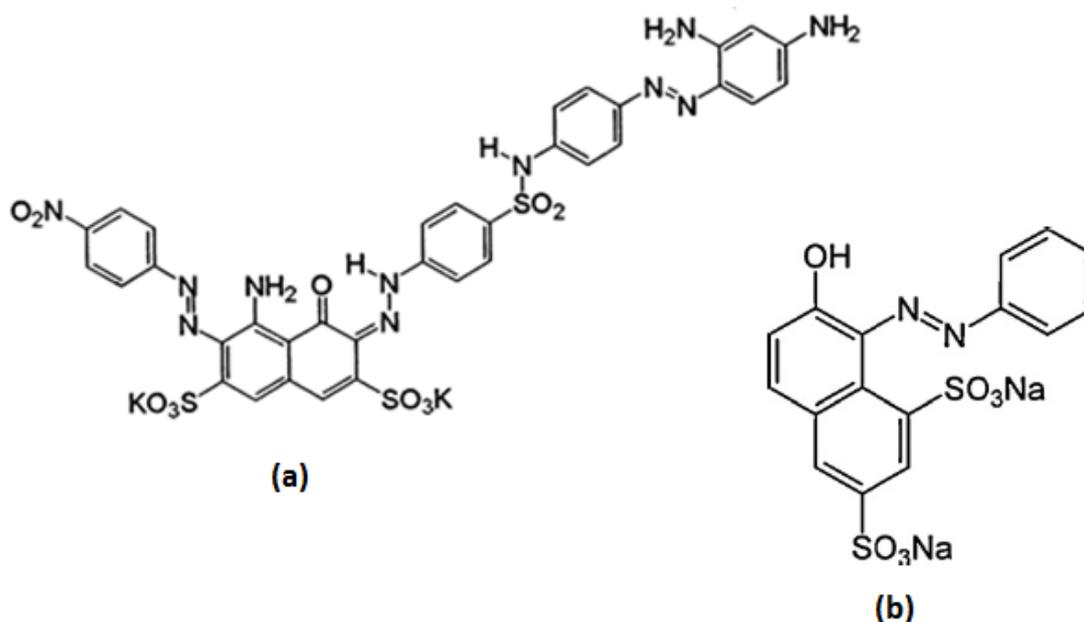


Figura 2.2: Estrutura dos corantes estudados. (a) AB-210, (b) AG (Adaptado de ARULKUMAR, *et. al.*, 2011 e Afinechem)

2.3 Métodos de tratamento utilizados para a remoção de corantes

Diversos processos podem ser utilizados para o tratamento de efluentes contendo corantes. O mais usual é floculação seguida pela decantação das partículas, que é um processo simples e de baixo custo. O principal problema deste método de remoção é a geração de grandes quantidades de lodo contendo substâncias orgânicas que deve ser disposto em aterros de resíduos industriais perigosos. Outro problema encontrado nos processos de floculação e decantação é que, para que se obtenham bons rendimentos, é necessário um alto valor de pH (normalmente entre 9 e 10), o que gera um gasto adicional de produtos, uma vez que os efluentes com corantes normalmente saem do processo com pH entre 4 e 5.

Ainda, na floculação, são usados principalmente polímeros e sais contendo cloretos ou alumínio. Quando usados sais de alumínio, esse metal pode ficar em solução no efluente final, que é então despejado em corpos hídricos. Segundo SUAY e BALLESTER (2002), a ingestão de alumínio por longos períodos pode estar relacionada a doenças neurológicas, entre elas o Mal de Alzheimer.

Além da floculação, outros métodos de remoção também estão sendo estudados, entre os quais se destacam os processos de precipitação e degradação eletroquímica, os processos oxidativos avançados e os processos de biodegradação por bactérias e fungos.

A remoção de corantes têxteis por processos oxidativos avançados foi testada em escala de bancada e piloto por KAMMRADT (2004). Testou-se um efluente de tingimento contendo uma mistura de corantes amarelo e vermelho. O método por oxidação fotoquímica/peróxido de hidrogênio mostrou-se eficaz, porém não pode ser utilizado

sozinho, uma vez que as concentrações do poluente não atingem valores inferiores aos que a legislação autoriza lançar nos corpos hídricos. De forma semelhante, MARTINS *et al.* (2011), estudaram a aplicação dos métodos Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ para o tratamento de efluentes da indústria têxtil. O efluente utilizado continha o corante preto Biozol UC e o processo com melhores resultados foi o foto-Fenton, que utiliza luz visível para degradar a H₂O₂, realizado em pH 3, no qual chegou-se a uma remoção de cor de 95,4%.

Em 2008, foi estudada a biodegradação da cor do AB-210 pela bactéria *Vibrio harveyi* TEMS1, que mostrou uma remoção de cor de 94% quando feitos ensaios com duração de 24 horas sem agitação, partindo-se de uma solução contendo 100 ppm do corante. Neste estudo não foram realizados testes para avaliar a diminuição da matéria orgânica (OZDEMIR *et al.*, 2008).

MAGRI (2009) avaliou a degradação eletroquímica do corante AB-210 na presença de íons cloreto utilizando-se ânodos de Titânio/Irídio/Zinco confeccionados pela decomposição térmica de polímeros. Os testes apresentaram uma remoção de cor superior a 94% quando analisada a absorbância a 465 nm e utilizando-se um período de eletrólise de 30 minutos.

Em 2010, LACERDA (2010) estudou a remoção dos corantes azul de metileno e azul HRF1 de efluentes da indústria têxtil utilizando o tratamento fotocatalítico do efluente a partir de óxidos de ferro recobertos com dióxido de titânio. Os testes foram realizados com três tipos de lâmpadas: luz visível, luz negra e lâmpada UV. Os melhores resultados foram obtidos para o azul de metileno, em pH 12, utilizando-se a lâmpada de luz visível, nos quais foi removido até 98% do corante azul de metileno. Embora a cor tenha sido removida, não foi observada remoção significativa de DQO, visto que o tratamento apenas degrada a estrutura do corante, e não o remove do efluente.

XU e LI (2010) em seu estudo analisaram a degradação oxidativa do corante AG pela solução aquosa de S₂O₈²⁻/Fe²⁺, bem como a influência da dosagem dos íons, do tempo, da presença de íons inorgânicos e do pH em testes de batelada. Para uma concentração inicial de corante de 0,1mmol/L, e dos íons de 4mmol/L e pH 3,5 e tempo de reação de 30 minutos, foi obtida uma remoção de 99%.

YUKSEL *et al.* (2011) avaliaram a degradação do corante AG utilizando o método de eletrólise em água sub-crítica. Foram realizados ensaios com tempos de 30 e 90 minutos em pressão de 7 MPa e temperaturas entre 180 e 250 °C, variando-se a corrente aplicada entre 0,5 e 1 A. Também foi testada a influência dos sais NaCl, Na₂SO₄ e Na₂CO₃. Este último foi o que proporcionou melhores resultados, cujos testes chegaram a mais de 99% de remoção do corante.

A degradação do corante AG em células microbiológicas de combustível foi estudada por NIU *et al.* (2012). Foram utilizados soluções de Fe(II)-EDTA/persulfato como cátodo. Além de degradar o corante o processo é capaz de gerar energia. Os melhores resultados foram obtidos após um período de 12h, no qual a remoção foi de 97,4%.

ALMEIDA (2013) estudou a degradação de corantes e sua sorção por fungos filamentosos. A descoloração do efluente contendo o corante Procion Red MX-5B por contato com o fungo *A. Terreus* peletizado foi de 100% quando realizada por um período de 336 horas.

AGRAWAL *et.al.* estudaram em 2013 a degradação do corante AB-210 pela bactéria *Providencia sp.* Os melhores testes obtiveram remoção total da coloração e degradação do composto em frações menores, as condições ótimas foram em pH 8 e com presença de 2,5% de NaCl.

A técnica de sorção tem demonstrado grande potencial para remover diferentes tipos de corantes, como mostram estudos realizados por KIMURA *et. al.* (1999) utilizando esferas de quitosana como adsorvente na remoção dos corantes reativos Azul 2, Preto 5 e Laranja 16 e por BORBA (2012) no qual foi estudada a remoção dos corantes Azul Turquesa QG e Amarelo reativo 3R utilizando carvão ativado. O Processo de sorção será detalhado no item a seguir.

2.4 Sorção

Os primeiros fenômenos de sorção foram observados na segunda metade do século XVIII por Scheele e Fontana, em situações distintas, onde perceberam a sorção de gases em sólidos como carvão e argila. Com o passar dos anos, o processo foi conhecido e aperfeiçoado e hoje é utilizado em inúmeras situações. (ZANELLA, 2012)

Sorção é o termo que define o conjunto dos processos de absorção e adsorção. Segundo PERRY *et. al.* (1984), os processos se diferem pelo fato de que na absorção ocorre a interpenetração de um soluto em outra fase, enquanto que na adsorção ocorre o processo de concentração de um soluto em uma superfície ou interface. A espécie química, antes de ser sorvida, é denominada soluto e quando está no estado sorvido se denomina sorvato, enquanto sorvente é o material sobre o qual a sorção ocorre. O processo pode ocorrer em variadas combinações de interfaces: gás-sólido, gás-líquido, sólido-líquido ou líquido-líquido.

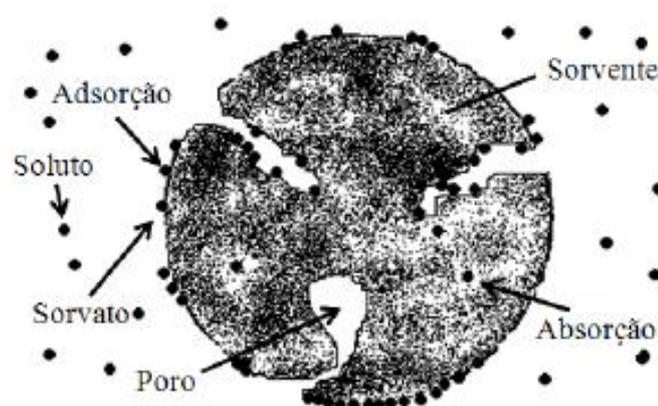


Figura 2.3: Diferença entre os processos de absorção e adsorção, definindo sorvato, sorvente e soluto. Fonte: Adaptado de MONTANHER *et. al.* (2007)

A sorção pode ser tanto física quanto química. Na primeira, pode ocorrer a formação de uma ou mais camadas sobre a superfície, as forças que atuam sobre os átomos são as forças de London e Van der Waals, por isso formam-se ligações de baixa energia,

podendo assim ser reversíveis. Já na sorção química, há a formação de uma monocamada e as ligações são de Van der Waals e de hidrogênio, que possuem uma energia de ligação muito maior, sendo, portanto, irreversível (RUTHVEN, 1984).

Os sólidos sorventes desempenham papel importante para o meio ambiente, pois tem capacidade de remover poluentes de correntes sólidas e líquidas de forma eficiente. A utilização dos processos de sorção em sólidos sorventes são capazes de atingir elevados graus de pureza e, por este motivo, são um bom método para o tratamento de efluentes (FÉRIS, 2001).

Muitos fatores podem influenciar na eficiência do processo de sorção de substâncias por sólidos sorventes, dentre eles pode-se citar as características do sólido, da solução e do sorbato. Das características do sólido, as mais relevantes são área específica, granulometria, porosidade, diâmetro e estrutura dos poros. Sólidos com maior área superficial, somando a área externa e a área do interior dos poros, tendem a ter maior capacidade de sorver os solutos. A estrutura dos poros também é um fator determinante, pois os compostos só poderão adentrar os poros se estes forem de diâmetro superior ao tamanho da molécula (FÉRIS, 2008). Quanto às características da solução, deve-se levar em consideração o pH, que determinará a carga superficial do sólido sorvente, o que pode influenciar diretamente na capacidade de adsorção. O pH também influencia no soluto, promovendo ou não sua dissociação ou protonação, que podem afetar a sorção. Com relação ao sorvato, é necessário avaliar a massa molar e a solubilidade e a partícula a ser sorvida não pode apresentar diâmetro superior aos poros do sorvente, caso contrário não poderá ser sorvida no interior deste, diminuindo a eficiência do processo (ZANELLA, 2012).

2.5 Sólidos sorventes

Sólidos sorventes são materiais porosos e insolúveis que possuem capacidade de reter substâncias em sua superfície ou em seu interior. Estes sólidos vêm sendo largamente utilizados em processos de tratamento e purificação de correntes, uma vez que se busca cada vez mais conciliar o baixo custo e a alta eficiência. Uma vantagem da utilização destes sólidos é o fato de que eles, em inúmeras situações, podem ser regenerados e utilizados por vários ciclos, diminuindo o custo e também o volume de resíduo. (HARO, 2013).

Os materiais sorventes podem ser tanto de origem natural quanto sintética. Atualmente já existe a possibilidade da síntese de materiais sorventes com características específicas e com alta seletividade. Os sólidos sorventes mais utilizados são: carvão ativado, sílica gel e zeólitas.

2.5.1 Carvão ativado

O carvão ativado é um sólido poroso com alta capacidade de sorver compostos, pois consiste em uma forma de carbono amorfa tratada para melhorar seu potencial de adsorção. É utilizado nas etapas finais do tratamento de efluentes, bem como nas estações de tratamento de água. Pode ser obtido de diversas matérias-primas como madeiras, derivados de petróleo ou até mesmo de ossos (SERPA, 2000).

A preparação é feita em uma sequência de operações: em um primeiro momento, é realizada uma pirólise em torno de 700°C sem fornecimento de O₂, posteriormente, é feita a ativação, que pode ser por via química ou física. Na ativação química são utilizados sais, ácidos, ou hidróxidos para elevar a porosidade por degradação e desidratação. Já na física, são utilizados gases como CO₂ ou vapor d'água a altas temperaturas que criarão uma estrutura porosa fina ideal para a realização dos processos de sorção.

As propriedades do carvão influenciam diretamente nos processos de sorção. O diâmetro dos poros é altamente relevante, pois interfere diretamente nos rendimentos do processo. Outro fator a ser considerado é o tamanho de partícula: o carvão pode ser encontrado tanto em pó, no qual as partículas apresentam diâmetro máximo de 0,074 mm, como também na forma granular, que apresenta partículas superiores a 0,1 mm. O carvão ativado é altamente hidrofóbico e organofílico por apresentar uma superfície apolar e, portanto, é muito utilizado na sorção de substâncias orgânicas (RUTHVEN, 1984).

2.6 Isotermas

A isoterma de sorção é uma curva que relaciona o equilíbrio entre a concentração do soluto na fase líquida C_e , em mg.L⁻¹, e a quantidade de material sorvido Q_e , em mg.g⁻¹, a uma temperatura constante. A partir da isoterma de sorção é possível inferir sobre a capacidade de adsorção do material sorvente.

Muitos modelos de isotermas de sorção foram propostos, sendo os mais citados na literatura o de Langmuir e o de Freundlich.

2.6.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma proposto por Langmuir é um dos modelos teóricos de isotermas mais simples e, por isso, o mais utilizado. Ele considera a sorção em monocamada e foi desenvolvido pra representar a sorção química (LANGMUIR, 1918). O modelo, representado pela equação 2.1, considera a adsorção em um número determinado de sítios e admite que eles possuam mesmo nível de energia e adsorvem apenas uma molécula por vez, além disso, não considera a interação entre as moléculas adsorvidas por sítios vizinhos.

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot K_L \cdot C_E}{1 + K_L \cdot C_E} \quad (2.1)$$

Onde, q_e é a quantidade de sorvato sorvida (no equilíbrio), em mg.g⁻¹, $q_{\text{máx}}$ é a constante de capacidade máxima de sorção, em (L.mg⁻¹), C_e a concentração de soluto no equilíbrio, em mg.L⁻¹ e K_L a constante da energia de sorção, em L.mg⁻¹.

2.6.2 *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich foi o primeiro modelo a descrever a sorção física considerando a formação de multicamadas distribuídas de maneira não uniforme sobre a superfície do sorvente. É um modelo empírico que pode ser utilizado em superfícies heterogêneas e um dos seus principais diferenciais é o fato de não estabelecer um limite para a capacidade de sorção, ou seja, considera que a capacidade de sorção tende ao infinito com o aumento da concentração inicial de soluto (SUZUKI, 1990). A equação 2.2 representa a relação entre C_e e q_e .

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.2)$$

Onde q_e é a quantidade de sorvato sorvida (no equilíbrio), em mg.g^{-1} , C_e a concentração de soluto no equilíbrio, em mg.L^{-1} e K_f a capacidade de sorção, em $(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$. $1/n$ e K_f são parâmetros empíricos do modelo que dependem de fatores experimentais e tem relação direta com a capacidade de sorção do material sorvente. O fator $1/n$ prediz se a isoterma é ou não favorável: valores entre 0,1 e 1 representam ambiente favorável à sorção e quanto mais próximo de 1, mais favorável a reação.

3 Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os materiais utilizados e os métodos seguidos, bem como os procedimentos experimentais e as técnicas de análise empregadas. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

3.1 Especificações dos reagentes e do sorvente

Na realização dos experimentos foram utilizados os corantes AB-210, fornecido pela empresa Anisinos e AG, fornecido pela empresa Neon. O material sorvente utilizado foi carvão ativado granular (Dinâmica) com diâmetro de partícula entre 1,4 e 1,7 mm e, para os ajustes de pH, foram utilizados ácido clorídrico (HCl) da fabricante Vetec e Hidróxido de sódio (NaOH) da fabricante Fator 1.

3.2 Especificações dos equipamentos

Os equipamentos utilizados no trabalho foram: pHmetro Ohaus modelo Starter 3100, agitador de Wagner Marconi modelo MA160BP, para a realização dos ensaios de sorção, espectrofotômetro Genesys modelo 10s UV-VIS, para análise dos corantes, balança analítica Ohaus modelo Adventurer e agitador magnético Fisaton modelo 753 A.

3.3 Preparo das soluções de corante

As soluções dos corantes AB-210 e AG foram preparadas a partir do corante em pó, diluindo-o em água destilada até obter-se uma solução de concentração de 50 ppm, a qual foi utilizada nos testes de pH, tempo de adsorção e quantidade de material adsorvente. A escolha dessa concentração inicial foi baseada em estudos anteriores do grupo, nos quais ela se mostrou ideal para a realização dos testes de sorção.

3.4 Carvão ativado

Alguns parâmetros do carvão ativado utilizado neste trabalho, como densidade aparente e massa específica, não foram especificados pelo fornecedor e, por se tratarem de variáveis importantes para a análise dos resultados, tiveram que ser determinados em laboratório, com base na norma ASTM D2854-96.

A densidade aparente do carvão ativado foi determinada a partir da equação 3.1.

$$d_a = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

Onde m é a massa de carvão, medida em balança analítica, que preenche o volume V de uma proveta. Esse procedimento foi realizado em triplicata para garantir a qualidade do resultado.

A massa específica também foi determinada com o auxílio de uma proveta, na qual se adicionou inicialmente certa quantidade de água. Adicionou-se, ainda, uma massa conhecida de material adsorvente, verificando-se a variação do nível na proveta. A massa específica foi obtida a partir da equação 3.2.

$$\rho = \frac{m}{\Delta V} \quad (3.2)$$

Onde ρ é a massa específica, m é a massa de carvão pré-determinada e ΔV a variação do volume causada pela adição do carvão. O teste foi realizado em duplicata para diferentes massas de carvão: 1, 2 e 3 gramas, para assegurar a consistência dos resultados.

3.5 Ensaios de Adsorção

Os ensaios de sorção foram realizados em frascos Schott agitados em um agitador de Wagner. Em cada frasco utilizou-se 100 mL da solução corante com concentração de 50 ppm e, em cada ensaio, o sólido foi introduzido na solução e os parâmetros de interesse foram estudados (pH, tempo de residência e concentração de sólido sorvente). Todos os testes foram realizados em duplicata.

3.5.1 Ensaios para análise da influência do pH da solução

O pH em que a sorção ocorre é fator importante para o rendimento do processo. A influência do pH foi determinada realizando-se a adsorção em diferentes faixas de pH, mantendo-se fixos a concentração inicial de corante, a quantidade de carvão ativado e o tempo.

Para análise da influência do pH, o tempo de experimento foi fixado em 30 minutos e a massa de material adsorvente em 1 g. Foram realizados testes nas faixas de pH de 2, 4, 6, 8 e 10. As soluções ácidas foram ajustadas até o pH desejado utilizando HCl e as básicas, NaOH.

O teste da influência do pH foi realizado para os corantes AB-210 e para o Alaranado G seguindo a mesma metodologia.

3.5.2 Ensaios para a análise da influência do tempo

O tempo de sorção também tem grande importância na determinação das melhores condições de operação, pois é desejável que se aproveite ao máximo a capacidade de adsorção do carvão ativado, utilizando o tempo com maior remoção para uma mesma massa de adsorvente, visando diminuir os custos com esse insumo.

O teste de verificação da influência do tempo foi realizado com pH inicial fixo ajustado de acordo com os resultados obtidos em relação a esta variável e 1,0 g de massa de material adsorvente.

3.5.3 Ensaios para análise da influência da massa de adsorvente

Para avaliar a influência da massa de material adsorvente foram realizados testes variando-se a massa de carvão ativado de 0,5 a 5,0 g em intervalos de 0,5 g em condições de pH inicial e tempo fixos determinados nos testes anteriores.

3.6 Isotermas de equilíbrio de sorção

Para a construção das isotermas de Langmuir e de Freundlich do corante AG foram realizados testes com concentrações iniciais de corante de 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 e 200 ppm. O pH utilizado foi 2,0, o tempo foi de 160 minutos e a massa de sólido sorvente de 1,5 g. A concentração de soluto sorvido sobre o sorvente foi calculada por balanço de massa do sorbato, através da equação 3.3.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{M_s} \times V \quad (3.3)$$

Onde: q_e é a quantidade de soluto sorvido na fase sólida em mg.g^{-1} , C_i a concentração de sorvato inicial em mg.L^{-1} , C_e a concentração de equilíbrio ou final do sorvato em mg.L^{-1} , V o volume da solução em litros e M_s a massa de sorvente em gramas.

Pelo método dos mínimos quadrados para regressão linear, utilizando o programa Microsoft Excel® 2010, calcularam-se os valores dos parâmetros e dos coeficientes de determinação R^2 para as isotermas de sorção. Através dos testes Chi-quadrado (χ^2) e desvio padrão amostral (s), que são ferramentas estatísticas, pode-se verificar a validade do modelo experimental. Os índices χ^2 e s são determinados pelas equações 3.4 e 3.5, respectivamente.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,calc} - q_{e,exp})^2}{q_{e,exp}} \quad (3.4)$$

Onde: $q_{e,calc}$ é a quantidade de corante sorvida no equilíbrio calculada pelo modelo e $q_{e,exp}$ é a quantidade de corante sorvida no equilíbrio, determinada experimentalmente.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{e,calc} - q_{e,exp})^2}{n-1}} \quad (3.5)$$

Onde: $q_{e,calc}$ é a quantidade de corante sorvida no equilíbrio calculada pelo modelo, $q_{e,exp}$ é a quantidade de corante sorvida no equilíbrio determinada experimentalmente e n é o número de pontos experimentais.

3.7 Métodos analíticos

3.7.1 Determinação do pH

O pH das soluções corantes foi determinado em um pHmetro de bancada Ohaus modelo Starter 3100.

3.7.2 Determinação da concentração de corante

Utilizando soluções de 50 ppm de ambos os corantes, foi feita uma leitura de varredura variando o comprimento de onda de 300 a 800 nm para determinar o comprimento de onda de maior absorvância de cada um dos corantes, no qual as análises foram realizadas. As curvas obtidas para o corante AB-210 e para o corante AG são apresentadas na Figura 3.1 e na Figura 3.2, respectivamente.

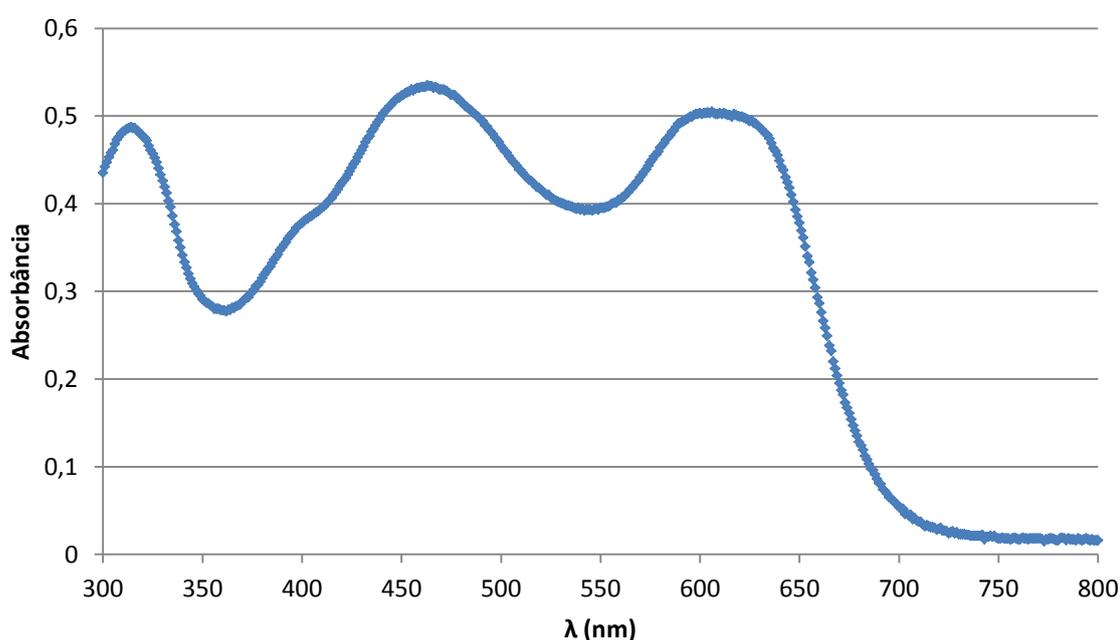


Figura 3.1: Curva de varredura para o corante AB-210.

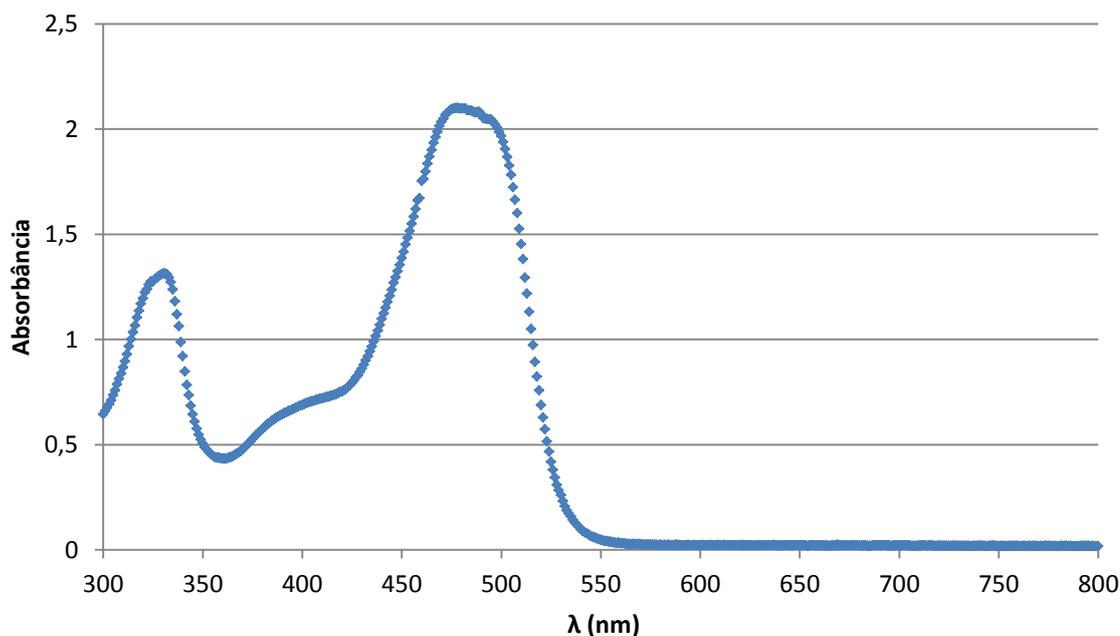


Figura 3.2: Curva de varredura para o corante AG.

Para o corante AB-210, foram observados dois pontos de alta absorção. O comprimento de 463 nm foi escolhido, pois apresentou valores superiores de absorvância (vide Figura 3.2).

No caso do corante AG apresentado na Figura 3.2, ficou evidente que o comprimento de maior absorção está entre 450 e 500 nm, então verificaram-se os pontos dessa região, escolhendo-se o valor de 478 nm que foi o máximo de absorção.

Para determinar a concentração das soluções de corante ao longo dos experimentos, construiu-se uma curva de calibração para cada um dos corantes. Para isso, foram preparadas soluções de diversas concentrações, cujas absorvâncias foram medidas, em triplicata, e plotadas em um gráfico absorvância *versus* concentração. A curva de calibração obtida para o corante AB-210 está apresentada na Figura 3.3 e para o corante AG na Figura 3.4.

Para o corante AB-210, foram analisadas soluções de oito diferentes concentrações e chegou-se à relação entre absorvância e concentração de corante apresentada na equação 3.6.

$$Abs = 0,0101 \times Conc \quad (3.6)$$

Onde: Abs é a absorvância obtida por espectrofotometria e Conc é a concentração do corante AB-210 em solução (ppm).

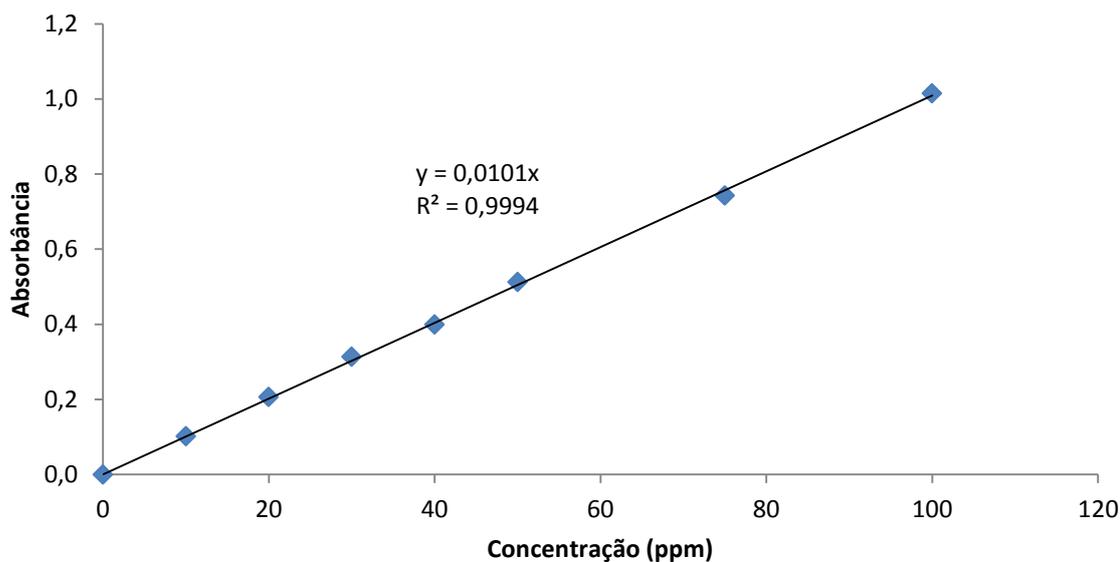


Figura 3.3: Curva de calibração para o corante AB-210.

Da mesma forma, para o corante AG, obteve-se a relação entre absorbância e concentração, mostrada na equação 3.7, utilizando-se a curva de calibração representada na Figura 3.4, com um coeficiente R^2 de 0,9997.

$$Abs = 0,0412 \times Conc \quad (3.7)$$

Onde: Abs é a absorbância obtida por espectrofotometria e Conc é a concentração do corante AG em solução (ppm).

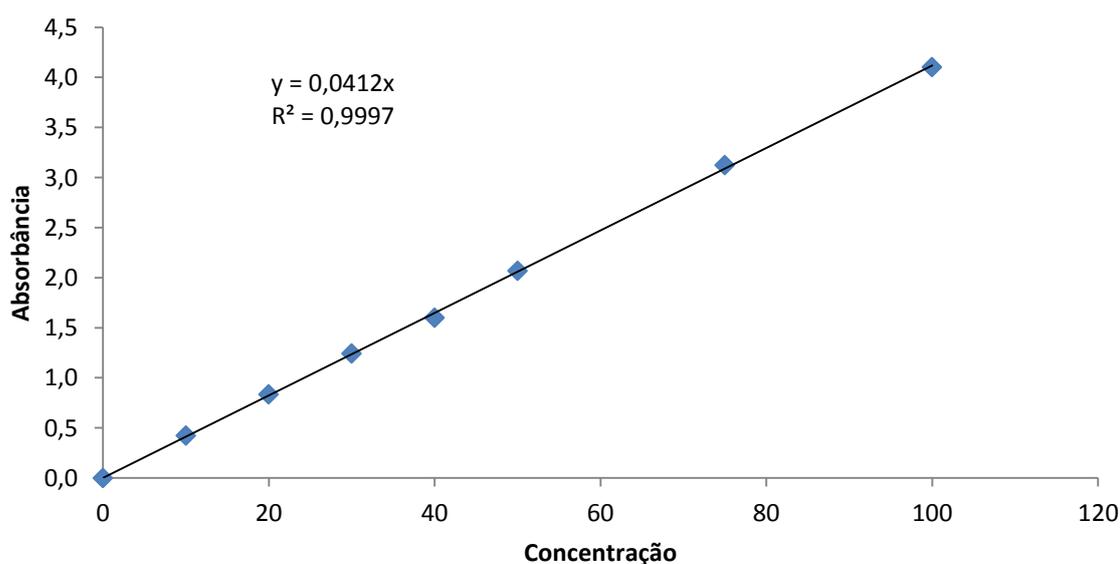


Figura 3.4: Curva de calibração para o corante AG.

A remoção dos corantes (AB-210 e AG) foi calculada através da diferença entre a concentração de corante da solução inicial e da solução final tratada com o sólido sorvente. As equações utilizadas para determinar a concentração dos corantes em solução e a porcentagem de remoção estão representadas pela Equação 3.8 e pela Equação 3.9, respectivamente.

$$C = \frac{A}{a} \quad (3.8)$$

Onde: C é concentração de corante (mg.L^{-1}) na amostra, A é absorvância utilizada em nm e a é o coeficiente linear da curva padrão.

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (3.9)$$

Onde: R é a porcentagem de remoção (%), C_i é a concentração inicial de corante (mg.L^{-1}) e C_f é a concentração final (mg.L^{-1}).

4 Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos testes de adsorção realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP). Em um primeiro momento será abordada a caracterização do carvão ativado utilizado. Posteriormente são mostrados os resultados dos experimentos de pH, tempo e quantidade de material sorvente e, por fim, os resultados obtidos na construção das isotermas de sorção.

4.1 Características do sólido sorvente

As características do carvão ativado obtidas experimentalmente são mostradas na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Características do carvão ativado utilizado nos testes de sorção

Propriedade	Valor
Massa específica	835,51 kg/m ³
Densidade aparente	448,6 kg/m ³

4.2 Determinação do pH de sorção

Nesta seção, são detalhados os resultados e as discussões dos testes de pH para os corantes AB-210 e AG.

4.2.1 Corante Acid Black 210

A Figura 4.5 mostra o resultado do teste de pH para o corante AB-210. Cada ponto do gráfico representa a média de remoção entre as duplicatas dos experimentos realizados e as barras de erro, o desvio padrão.

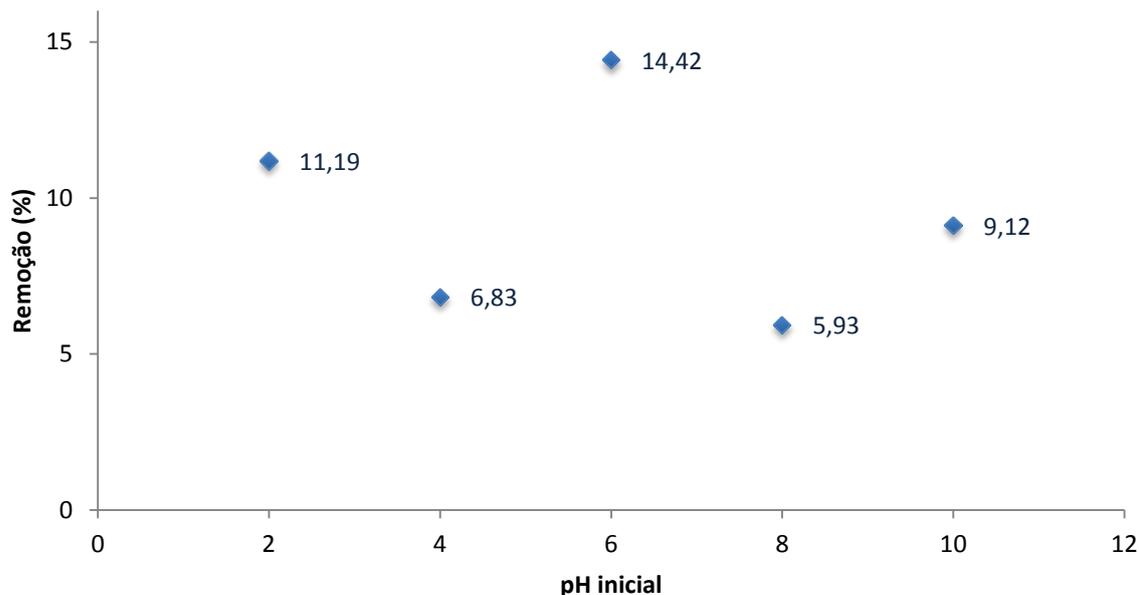


Figura 4.1: Remoção do corante AB-210 *versus* pH inicial para adsorção com carvão ativado em ensaios com tempo de 30 minutos utilizando 1 g de adsorvente, volume de solução de 100 mL e concentração inicial de corante de 50 ppm.

É possível verificar na Figura 4.1 que a maior remoção obtida para o corante AB-210 foi de 14,4%, o que é uma remoção relativamente baixa para tornar o processo viável. É possível observar que em pH 6 este corante teve a maior remoção, mas a diferença de remoção observada foi pouco significativa, tendo em vista que a diferença de remoção entre a maior e a menor remoção foi de menos de 10%.

Uma alternativa para aumentar a eficiência de remoção do corante AB-210 é realizar um tratamento na superfície do carvão como foi desenvolvido por PARIMALAM *et. al.* (2011) para a remoção do corante Acid Green 25. Neste estudo, os autores optaram por realizar um tratamento químico utilizando ácido fosfórico para modificar a superfície do carvão sintetizado a partir de folhas de abacaxi, atingindo desta forma remoções de mais de 90% para o corante Acid Green 25 em pH 2,0.

Como os resultados de remoção ao longo do teste de pH foram baixos, optou-se por dar continuidade aos testes utilizando apenas o corante AG.

4.2.2 Corante Alaranjado G

Para o AG, os resultados de remoção e de concentração final de corante do teste de pH são mostrados na Figura 4.2.

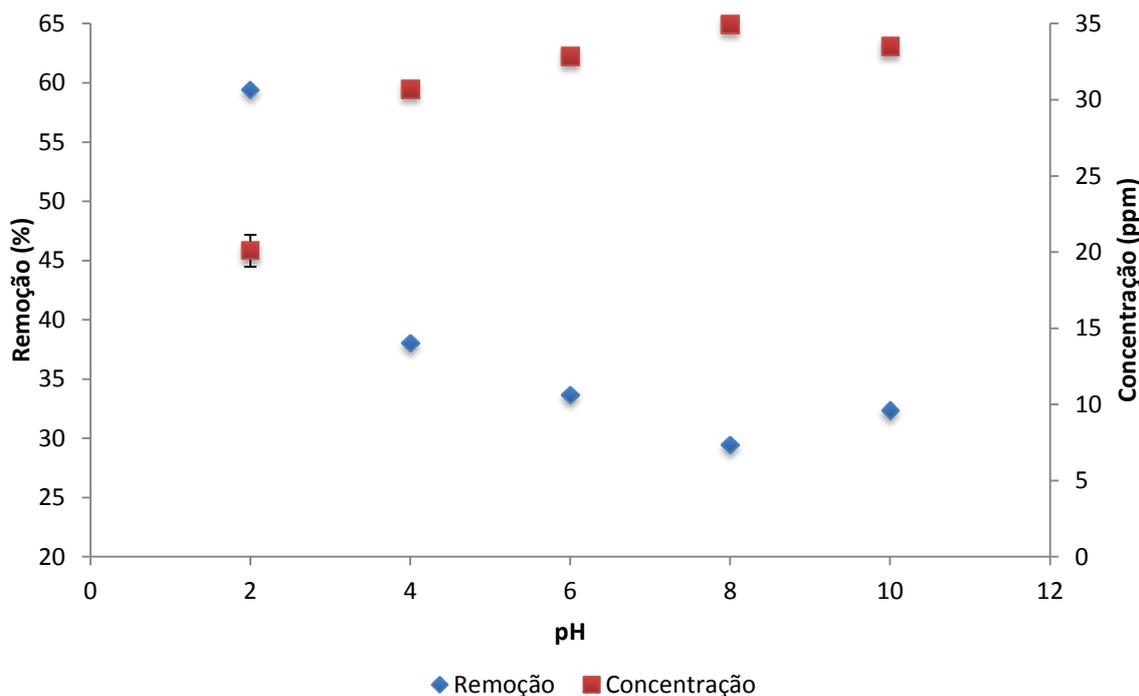


Figura 4.2: Remoção e concentração residual do corante AG *versus* pH inicial para adsorção com carvão ativado em ensaios com tempo de 30 minutos utilizando 1 g de adsorvente, volume de solução de 100 mL e concentração inicial de corante de 50 ppm.

De acordo com a Figura 4.2 é possível observar que a melhor remoção (59,4%) foi obtida em pH 2. Nessa condição, a concentração residual de corante foi de aproximadamente 20,1 mg.L⁻¹.

LONGHINOTTI *et. al.* (1997) estudaram a adsorção do AG em quitina e observaram o mesmo comportamento, obtendo as maiores taxas de adsorção em pH 3, pois a natureza eletrostática do corante favorece sua interação com o material sorvente quando está em meio ácido.

De forma semelhante, MALL *et. al.* (2006) estudaram a adsorção do corante AG em cinza volante de bagaço (provindo da indústria açucareira) e também obtiveram melhores desempenhos em pH baixo. Nesse estudo, o pH mínimo testado foi 3, no qual foram obtidas remoções de 90% em testes de 300 minutos utilizando soluções com concentrações iniciais de 10 ppm. Os autores afirmaram em sua pesquisa que o baixo pH desenvolve cargas positivas na superfície do material adsorvente e, por isso, aumenta a capacidade de adsorção para o corante em questão, visto que esse composto é aniônico.

A alta concentração do íon H⁺ afeta a ionização das moléculas de corante e também a superfície do carvão. Em pH alto, a superfície do carvão se torna mais negativa, repelindo as moléculas de corante e dessa forma diminuindo a capacidade de adsorção (MALL *et al.*, 2006).

4.3 Determinação do tempo de sorção para a remoção do corante Alaranjado G

Os testes para definir o tempo de sorção para o corante AG foram realizados em pH 2 e com 1 g de adsorvente. O resultado do experimento é mostrado na Figura 4.3.

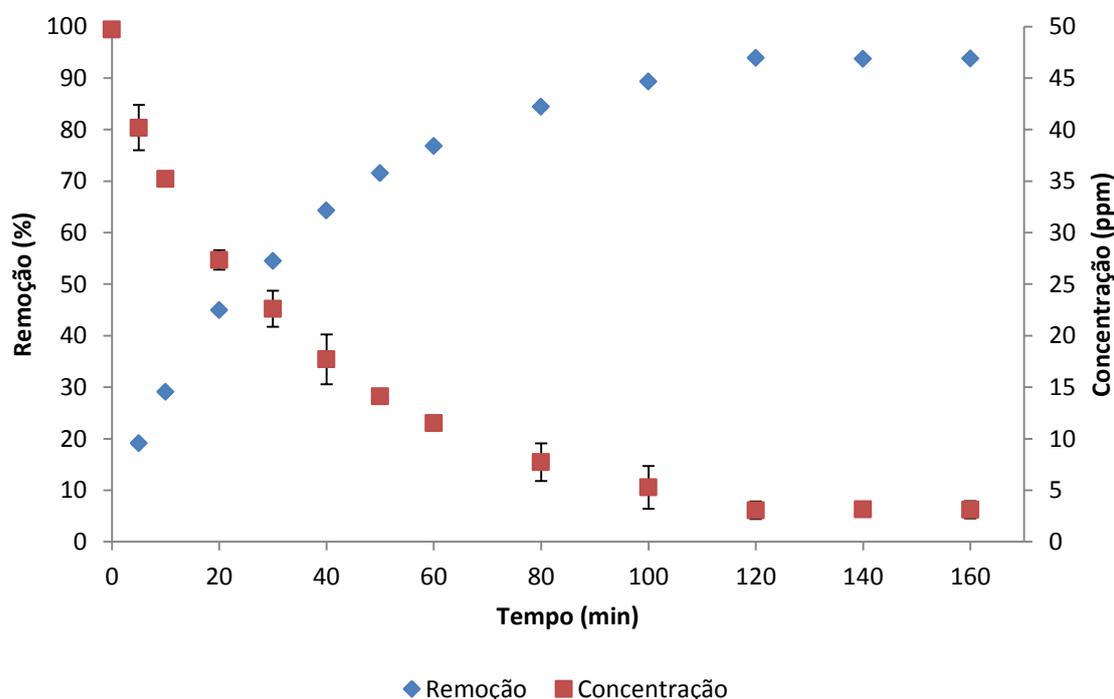


Figura 4.3: Remoção e concentração residual do corante AG *versus* tempo de reação para adsorção com carvão ativado em ensaios com pH 2,0 utilizando 1 g de adsorvente, volume de solução de 100 mL e concentração inicial de corante de 50 ppm.

Pode ser observado na Figura 4.3 que até o tempo de 100 minutos ainda há aumento na remoção devido à existência de sítios ativos ainda não ocupados no material adsorvente. Após serem ocupados pelo sorbato, estes sítios livres tendem a diminuir, levando ao ponto de equilíbrio entre a sorção e a dessorção do corante no sorvente. É possível identificar também na Figura 4.3 que, a partir de 120 minutos, a remoção do corante é praticamente constante (93,9, 93,7 e 93,8 para os tempos de 120, 140 e 160 min respectivamente) indicando que a partir desse tempo (120 min) o equilíbrio foi atingido. Com base nesses resultados, foi determinado o tempo ótimo de sorção do corante AG em 120 minutos.

Nos estudos realizados por MALL *et. al.* (2006) utilizando cinza volante de bagaço como adsorvente na remoção de AG, o equilíbrio foi atingido após 150 minutos de sorção. Nestes testes foram utilizadas concentração inicial de corante de 10 ppm e massa de adsorvente de aproximadamente 0,1 gramas para 50 mL de solução. O percentual de remoção no equilíbrio foi superior a 90%, resultado similar ao obtido neste trabalho.

PARIMALAM *et. al.* (2012), no estudo de remoção do Acid Green 25, atingiram o equilíbrio após 70 minutos de ensaio. Foram realizados testes variando-se a quantidade inicial de corante e variando-se a temperatura de sorção e em todos os testes o equilíbrio foi atingido após o mesmo período de sorção.

4.4 Determinação da quantidade de carvão para a remoção do corante Alaranjado G

A influência da quantidade de carvão ativado na remoção do corante AG em solução aquosa via sorção foi determinada em pH igual a 2 e tempo de residência de 120 min, variando a massa de carvão ativado. A Figura 4,4 mostra o efeito da concentração de sorvente na remoção e na concentração final de AG em solução.

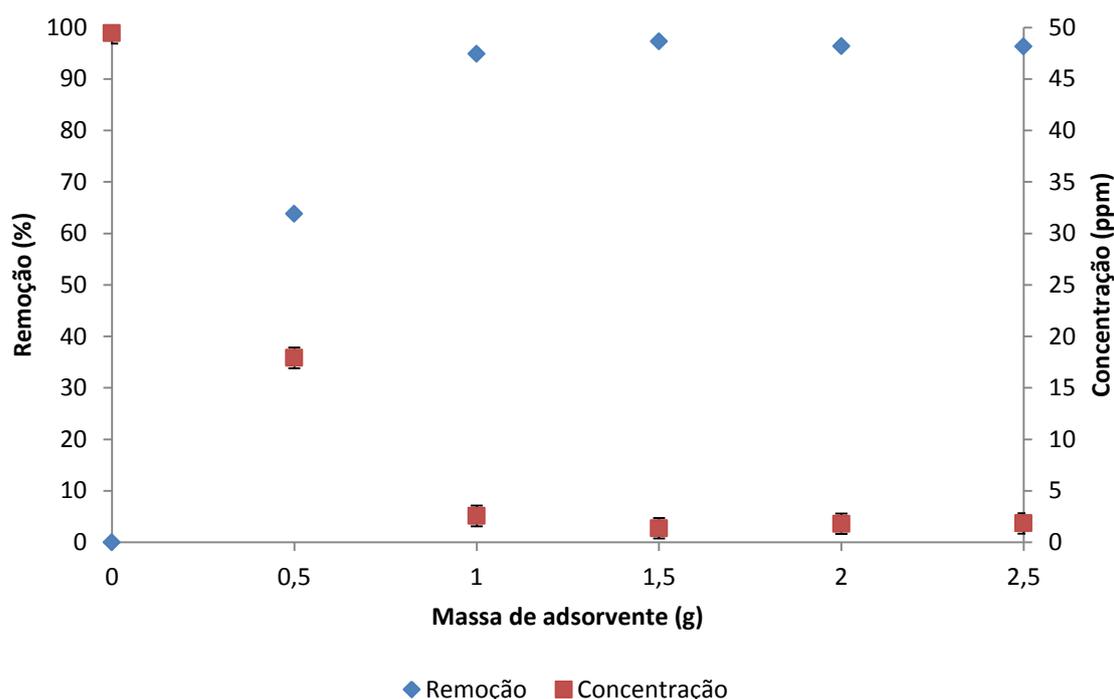


Figura 4.4: Remoção e concentração residual do corante AG *versus* massa de adsorvente para adsorção com carvão ativado em ensaios com pH 2,0, tempo de 120 minutos, volume de solução de 100 mL e concentração inicial de corante de 50 ppm.

A Figura 4.4 mostra que, com o aumento da concentração de sorvente no sistema, a concentração residual de AG diminui gradativamente. A maior remoção é atingida com 1,5 g de sólido sorvente. Nessa concentração a remoção alcança um valor máximo de 96% o que corresponde a uma concentração residual de $1,8 \text{ mg.L}^{-1}$.

MALL *et al.* (2006) em seus testes com a cinza volante obtiveram os melhores resultados utilizando 0,2 g de adsorvente para 50 mL de solução de AG. Nesse teste, foi obtida remoção de 90%, mas vale ressaltar que a concentração inicial de corante era 10 ppm, cinco vezes menor que a utilizada no presente trabalho.

4.5 Isotermas

Para o cálculo das isotermas, foram realizados testes em diferentes concentrações de corante. Nesses testes foram utilizadas as melhores condições obtidas nos testes anteriores: pH 2,0, tempo de adsorção de 160 minutos (para garantir que o equilíbrio fosse atingido) e massa de adsorvente de 1,5 g.

A Figura 4.10 mostra a quantidade de soluto sorvido pelo carvão, obtida por balanço de massa da fase líquida através da Equação 3.3 apresentada no capítulo anterior, em função da concentração final de corante em solução.

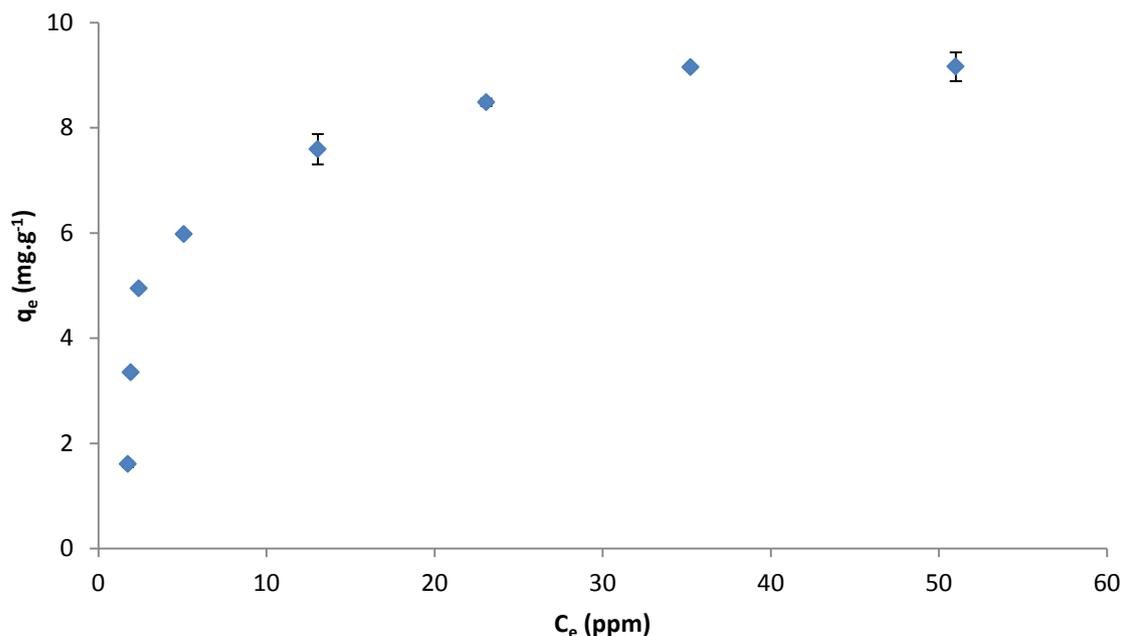


Figura 4.5: Isoterma de sorção, a quantidade de soluto sorvido q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) versus a concentração de equilíbrio de corante C_e (ppm) para adsorção com carvão ativado em ensaios com pH 2,0, tempo de 120 minutos, volume de solução de 100 mL e concentração inicial de corante variando de 25 a 200 ppm em intervalos de 25 ppm.

De acordo com a Figura 4.5, é possível concluir que a isoterma é favorável, uma vez que apresenta forma côncava em relação ao eixo C_e (GILES *et al.*, 1960). Nessa geometria, segundo GILES *et al.* (1960), a inclinação não aumenta com o aumento da concentração de soluto na solução, indicando que o adsorvente possui alta afinidade pelo corante.

A partir dos valores de q_e e C_e , utilizando o solver do Excel e o método discutido no Capítulo 3, ajustaram-se aos os modelos matemáticos de Freundlich e Langmuir aos pontos experimentais, para avaliar de forma quantitativa o processo de sorção.

A Figura 4.6 mostra a comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich e os dados experimentais do equilíbrio de sorção do corante AG. Os parâmetros estimados pelos modelos de Freundlich e de Langmuir, bem como a análise estatística dos dois modelos, avaliando o valor de R^2 , o desvio padrão amostral e erro estão apresentados na Tabela 4.2.

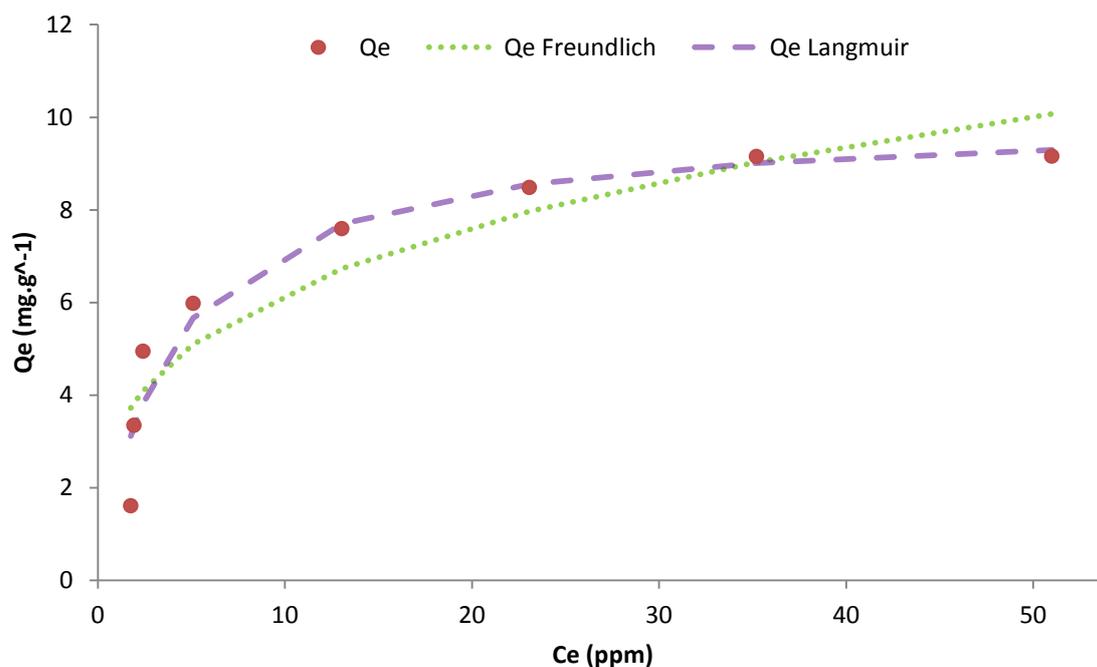


Figura 4.6: Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Langmuir e de Freundlich e os dados experimentais de sorção de AG em carvão ativado.

Tabela 4.2: Parâmetros das isotermas de Freundlich e de Langmuir e análise estatística para a sorção do AG em carvão ativado.

	Freundlich		Langmuir
k_f	3,149	$q_{m\acute{a}x}$	10,005
n	3,381	K_L	0,256
R^2	0,854	R^2	0,933
s	1,074	S	0,725
Erro (χ^2)	0,161	Erro (χ^2)	0,073

O modelo de Freundlich considera que o equilíbrio nunca será atingido, já que o modelo é baseado em equações empíricas, onde não existe limite para a capacidade de sorção com o aumento da concentração de soluto na solução. Neste caso, é possível observar na Figura 4.5 que este comportamento não se aplica aos dados experimentais uma vez que o equilíbrio foi atingido desfavorecendo, assim, o modelo de Freundlich. Observando a Figura 4.6 e considerando os valores obtidos de R^2 , desvio padrão (s) e erro experimental (χ^2) (vide Tabela 4.2) verifica-se que o modelo de Freundlich não se ajustou aos dados experimentais de forma satisfatória. Para o modelo de Freundlich, o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi 0,854, desvio padrão de 1,074 e erro de 0,161. Ainda, é importante destacar que, segundo Giles *et al.* (1960), quando o termo n da equação de Freundlich é maior que 1, a curva $q_e \times C_e$ será côncava em relação ao eixo das abscissas, e a isoterma será favorável à sorção. Quando n for igual a 1, a curva será linear e quando o valor de n for inferior a 1 a curva será convexa em relação ao eixo das abscissas e o

processo de sorção será desfavorável. Neste trabalho foi obtido o valor de 3,3809 para n , logo, o processo de sorção é favorável.

Pela análise gráfica (vide Figura 4.6) e pela análise estatística (vide Tabela 4.2), e pode-se afirmar que Langmuir é o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais, uma vez que apresenta maior valor de R^2 (0,933), menor desvio padrão entre os pontos experimentais estimados (0,725) e, ainda, menor valor de erro (0,073) o que representa uma menor variação entre os dados experimentais e calculados. Analisando o fator K_L pode-se verificar que a o carvão possui grande afinidade com o AG, uma vez que quando o valor de $K_L.C_i > 1$ o processo é favorável e com boa afinidade (HARO, 2013). Com base nestes resultados, podemos constatar que a sorção ocorre em monocamada e predomina a sorção química.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho foram avaliadas as melhores condições no processo de adsorção dos corantes Acid Black 210 e Alaranjado G, utilizando como sólido sorvente o carvão ativado comercial.

Os resultados dos testes realizados para o corante Acid Black 210 mostraram que o carvão ativado comercial possui baixa capacidade para adsorver o corante, tornando o processo inviável. Ainda que o pH em que a adsorção ocorre interfere pouco na remoção do corante.

Para o corante Alaranjado G, os testes para verificar a influência do pH mostraram uma melhor remoção em pH baixo. O melhor resultado foi obtido em pH 2, no qual foi atingida uma remoção média de 59,4% para um tempo de 30 minutos de ensaio.

Os ensaios de tempo de adsorção do corante AG mostraram que os melhores resultados de remoção (aproximadamente 94%) foram obtidos em 120 minutos. A partir desse tempo (120 min) foi possível observar que a remoção permaneceu constante, o que indica a saturação do sorvente. Nesse caso, todos os sítios ativos do carvão já estavam ocupados por moléculas de corante.

Nos testes para verificar o efeito da massa de sólido sorvente (realizado nas condições de pH 2 e tempo de 120 min), o melhor resultado foi obtido com 1,5g de sólido sorvente no qual foi possível obter uma remoção de 96%.

No estudo das isotermas de adsorção, o formato da curva experimental obtida caracterizou o processo como favorável e o modelo que melhor ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir, com R^2 de 0,933, indicando que ocorreu a sorção química do corante pelo adsorvente.

Como sugestões para trabalhos futuros, observa-se a importância da realização de estudos complementares. Neste contexto, propõe-se:

- A modificação do adsorvente a fim de buscar melhor resultado para o corante Acid Black 210.
- Após obtidas boas remoções, construir a isoterma de sorção para o corante Acid Black 210.
- Avaliar a possibilidade de regeneração do carvão bem como a reutilização deste.
- Avaliar a possibilidade de recuperar o corante e sua reutilização nos processos de tingimento.

6 Referências

ABIQUIM – Disponível em: http://abiquim.org.br/corantes/cor_historia.asp - Acesso em: 13/08/2014.

AFINECHEM - Disponível em: <http://www.afinechem.com/pro-detail-e/id/1658.html> – Acesso em: 14/09/2014.

AGRAWAL, S.; TIPRE, PATEL B.; DAVE S. Optimization of triazo Acid Black 210 dye degradation by *Providencia* sp. SRS82 and elucidation of degradation pathway, *Process Biochemistry*, V. 49, p. 110-119, 2014.

ALLEN, N. Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments (2nd Edition) : By H. Zollinger, published by VCH, Cambridge, ISBN 3-527-28352-8, £84.00 (Sterling). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 67, n. 3, p. 385-386, 1992.

ALMEIDA, E. J. R. Estudo da biorremediação dos azo-corantes têxteis Acid Blue 161 e Procion Red MX-5B por fungos filamentosos em solução simples e solução binária associado a testes de toxicidade com *Lactuca sativa* e *Artemia salina*, Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro, 2013.

ARULKUMAR, M.; SATHISHKUMAR, P.; PALVANNAN T. Optimization of Orange G dye adsorption by activated carbon of *Thespesia populnea* pods using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, V. 186, P. 827-834, 2011.

BORBA, C. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa qg e amarelo reativo 3r em carvão ativado, *Engevista*, V. 14, p. 135., 2012.

BRASIL. Lei N°6.938 de 31 de Agosto de 1981, Política Nacional do Meio Ambiente - Disponível em: <http://www010.dataprev.gov.br/sislex/paginas/42/1981/6938.htm>., 1981. Acesso em: 12/09/2014.

BROWN, M. A.; VAZOLLER, R. F. *Rev. Environment Science Technology*, p. 23-249, 1993.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Química Nova*, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

FÉRIS, L.A. *Aproveitamento de um subproduto do beneficiamento do carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD*. 2001. Tese de Doutorado em Engenharia. Escola De Engenharia, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul – PPGEM– UFRGS. Porto Alegre, 2001.

FÉRIS, L.A. *Caderno universitário*257. Universidade Luterana do Brasil (ULBRA), 2008.

GANODERMAIERI, G.; CENNAMO, G.; SANNIA, G.; Remazol Brilliant Blue R decolourisation by the fungus *Pleurotus ostreatus* and its oxidative enzymatic system, *Enzyme and Microbial Technology* 36, p. 17-24, 2005.

GILES, C.H; MACEWANS, T.H; NAKHWA, N; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of

adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of Solids, *Journal of the Chemical Society*, p. 3973-3993, 1960.

GRELUK, M.; HUBICKI, Z. Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958. *Desalination*, v. 278, n. 1-3, p. 219-226, 2011.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis, *Química Nova*, v. 23, p. 71-78, 2000.

HARO, N. K. *Remoção de bisfenol-A por adsorção*, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Escola De Engenharia, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul – PPGEM– UFRGS. Porto Alegre, 2013

INOUE, M. et al. Public awareness of risk factors for cancer among the Japanese general population: a population based survey, *BMC Public Health*, 2006.

KAMMRADT, P. B.; *Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processos de oxidação avançada*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR, A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; DE FÁVERE V. T. Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Maringá, 1999.

LACERDA C. A. M. *Avaliação da efetividade de remoção de cor de soluções corantes e efluentes têxteis pelo tratamento fotocatalítico com óxidos de ferro recobertos com dióxido de titânio*, Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas . Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces on glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LONGHINOTTI, E.; POZZA, F.; FURLAN, L.; SANCHEZ, M.N.M.; LARANJEIRA, M.C.M.; DE FÁVERE, V.T. Adsorption of Anionic Dyes on the Biopolymer Chitin, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, p. 435, 1998.

LOPEZ, M.J., GUIADO, M.C., VARGAS-GARCIA, ESTRELLA, F.S. , MORENO, J., Decolourization of industrial dyes by lignolytic microorganisms isolated from composting environment, *Enzyme and Microbial Technology* 40, 42-45, 2006.

MAGRI, T. C. *Eletro-oxidação do corante preto ácido 210 na presença de íons cloreto*, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

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. 210-223, 2006.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; MOITA J. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC, *Eng Sanit Ambient*, v.16, n.3 Teresina - Piauí, 2011.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions, *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment*, p. 51-78, 2007.

NIU, C.; WANG, Y; ZHANG, X.; ZENG, G; HUANG, D; RUAN, M.; LI, X. Decolorization of an azo dye Orange G in microbial fuel cells using Fe(II)-EDTA catalyzed persulfate, *Bioresource Technology*, v. 126, p. 101-106, 2012.

O'NEILL, F.; HAWKEES, R.; HAWKES, D.L.; LOURENCO, N.D.; PINHEIRO, H.M.; WOUTER, D. Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation. *Rev. J. Chem. Technol. Biotechnol*, v. 74, 1999.

OZDEMIR, G.; PAZARBASI, B.; KOCYIGIT, A.; OMEROGU, E.; YASA, I.; KARABOZ, I.; Decolorization of Acid Black 210 by *Vibrio harveyi* TEMS1, a newly isolated bioluminescent bacterium from Izmir Bay, Turkey, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 24, p.1375-1381, 2008.

PARIMALAM, R.; RAJ, V.; SIVAKUMAR, P. Removal of Acid Green 25 from Aqueous Solution by Adsorption, *E-Journal of Chemistry*, v. 9, p. 1683-1698, 2012.

PAVAN, F. A.; GUSHIKEM, Y.; MAZZOCATO, A. S.; DIAS, S. L. P.; Lima, E. C.; *Dyes and Pigments*, 2007.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. *Chemical engineers handbook*. 6th ed, New York, 1984.

RAJKUMAR, D.; KIM J. G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment, *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 203-212, 2006.

REVANKAR, M.S., LELE, S.S., Synthetic dye decolorization by *Ganoderma* sp., WR-1, *Bioresource Technology* 98, 775-780, 2007.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York, 1984.

SERPA, A. L. W. Adsorção de fenol e de azul de metileno em flocos de carvão ativado pulverizado. Dissertação de Mestrado. Engenharia Metalúrgica e dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.

SOPHIED, *New sustainable bioprocess for the European colour industry (Book)*, 2004.

SUAY, L. L.; BALLESTER, D. F. *Revista Espanola de Salud Publica*, Vol.76(6), p.645-658, November 2002.

SUZUKI, M. Adsorption and engineering. *Chemical engineering monographs*, v.25. Japan: Kodansha, 1990.

XU, X. R.; LI, X. Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion, *Separation and Purification Technology*, V. 72, I. 1, P. 105-111, 2010.

YUKSEL A., SASAKI M., GOTO M., Complete degradation of Orange G by electrolysis in sub-critical water, *Journal of Hazardous Materials*, Kumamoto, Japão, 2011.

ZANELLA, O. Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: estudo de ciclos de sorção/regeneração. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do SUL (UFRGS), Porto Alegre, 2012.