



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



Remoção do Violeta Cristal por adsorção utilizando carvão ativado

Autor: Adir Tavares da Silva Filho

Orientador: Liliana Amaral Féris

Co-orientadora: Marielen Cozer Ribas

Porto Alegre, dezembro de 2015

Sumário

Sumário	2
Agradecimentos	3
Resumo	4
Lista de Figuras	5
Lista de Tabelas	6
1 Introdução	7
2 Revisão Bibliográfica	8
2.1 Corantes	8
2.1.1 Corantes catiônicos	9
2.2 Adsorção	10
2.2.1 Isotermas de adsorção	11
2.2.2 Materiais Adsorventes	12
3 Materiais e Métodos	13
3.1 Materiais e equipamentos	13
3.2 Solução Sintética do sorvato	13
3.3 Ensaio de adsorção	13
3.3.1 Efeito do pH na adsorção	14
3.3.2 Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção	14
3.3.3 Efeito do tempo na adsorção	14
3.3.4 Isotermas de sorção	14
4 Resultados e Discussões	16
4.1 Efeito do pH na adsorção	16
4.2 Efeito da massa de sólido adsorvente na adsorção	16
4.3 Estudo Cinético	17
4.4 Isotermas de adsorção	18
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	20
6 Referências	21

Agradecimentos

Um agradecimento especial àqueles que estão ao meu lado desde a mais tenra idade, Ana Lucia e Adir, meus pais, que no decorrer do curso de Engenharia estiveram me apoiando nos momentos de indecisão servindo como a base e refúgio quando nada mais fazia sentido e me ajudando a traçar novos objetivos.

À Laura, uma irmã e grande amiga, cujas palavras de apoio e incentivo tornaram a vida acadêmica menos estressante.

Aos meus tios, Gilberto e Jorge, os quais mesmo sem entenderem nada de Álgebra Linear, Transferência de Calor e Massa ou Controle de Processos Industriais apoiaram-me e elucidaram dúvidas sobre qual caminho trilhar com suas experiências de vida. Cujas casa encontrei refúgio em meus momentos mais difíceis.

Aos meus avós, *in memoriam*, Raphael e Alva, pelo exemplo de alegria e perseverança que devemos ter durante a vida. Dei-os a alegria ao entrar no corpo discente na UFRGS e lhes confiro este Trabalho de Conclusão de Curso como retribuição a tudo que por mim fizeram.

Aos amigos os quais a UFRGS me presenteou, Eveline Padilha, Lívia Schaumlöffel, Rafael Schneider, Rômulo Krebs, Claudio Weber, Thiago Kiryu, Christianne Jacques e Isabel Pitta, pelas conversas agradáveis regadas a café, chimarrão ou uma boa cerveja.

Aos amigos, os quais se tornaram irmãos, também presentes da UFRGS, Gustavo Leipnitz, Tasso Evangelista e André Luis Gusmão, pelas incontáveis madrugadas estudando juntos seja presencialmente ou via MSN. Por também se permitirem participar das indiadadas nos CONEEQs e COREEQs da vida, festa dos bixos e tantas outras que estão por vir.

Aos membros do Departamento de Engenharia Química (Dequi), seu Valdir e Gallas, pelos salchipães regrados a muita conversa e música boa.

Às professoras do Dequi, Ligia Damasceno e Isabel Tessaro, pelas conversas sobre o curso e carreira de Engenharia Química.

À professora Liliana Amaral Féris pela oportunidade de aprender na prática sobre adsorção, assim como, à Bárbara Zen pelas instruções iniciais nesse estudo e em especial a Marielen Ribas que me acompanhou nessa pequena-grande jornada que é o TCC cujos percalços soube driblar magistralmente e cujo trabalho que dei eu ei de compensar.

Ao LASOP e ao Departamento de Engenharia Química pela estrutura fornecida para realização deste trabalho.

Resumo

Os corantes são atualmente um grave problema ambiental devido ao enorme volume de efluente industrial gerado por diferentes indústrias. Neste quadro, a indústria têxtil é uma das maiores contribuintes no que se refere ao lançamento destes poluentes na natureza sem o tratamento apropriado. Ao adentrar os recursos hídricos os corantes restringem a passagem da luz e diminuem a oxigenação da água. Além disso, quando o corante não é tóxico, seus subprodutos provenientes da degradação contém em sua composição molecular aminas e anéis aromáticos, tornando-o problemático. O corante Violeta Cristal (VC) é amplamente usado pelas indústrias têxteis e de couro. Contudo, quando em contato com o ser humano, pode causar sérios danos à saúde como irritação nos olhos e no trato gastrointestinal podendo em certas situações agir como mutagênico. Entre as várias técnicas de tratamento de efluentes existentes, a literatura tem reportado, como método eficiente e de baixo custo, a adsorção. Apesar de o VC possuir alta solubilidade e grau de ionização, a adsorção tem a capacidade de removê-lo. O adsorvente mais usado é o carvão ativado devido a sua alta área superficial e estrutura de poros. Neste contexto, o presente trabalho visa estudar a interação adsorvente-adsorvato através do emprego do carvão ativado granular (CAG) para remoção de corante Violeta Cristal em soluções aquosas. Para tanto foram feitos ensaios de adsorção objetivando determinar as melhores condições de processo avaliando a influência dos seguintes parâmetros: pH, tempo de contato, concentração de adsorvente e concentração inicial de adsorvato. Os estudos de pH mostraram que o pH 6 apresentou um dos maiores índices de remoção. Os dados obtidos no estudo da variação da concentração de adsorvente onde foi utilizado concentração inicial de 100 mg.L^{-1} de solução de VC em pH 6 com tempo de contato de 150 min mostraram que a massa de 2 g de CAG em 100mL de solução apresentou os menores valores de concentração residual. Para determinar o tempo de contato mais apropriado, utilizou-se solução de mesma concentração anterior em pH 6 e 2 g de CAG. O tempo de contato determinado foi de 270 min. Após, variou-se a concentração inicial de VC em 100 mL de solução em pH 6, o tempo de contato utilizado foi de 330 min para garantir o equilíbrio e 2 g de CAG. Com esses dados, ajustou-os as isotermas de Langmuir e Freundlich. A que melhor descreveu os dados experimentais foi a isoterma de Freundlich. Com base na pesquisa realizada pode-se concluir que o processo proposto apresenta viabilidade técnica para aplicação do processo de adsorção na remoção do corante VC de efluentes têxteis, contribuindo para o avanço nos estudos da área.

Palavras-chave: Violeta Cristal. Adsorção. Carvão Ativado. Isotermas.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Estrutura molecular do corante Violeta Cristal	10
Figura 4.1: Remoção percentual do estudo de pH em 100 mL de solução com 1 g de CAG, tempo de contato de 150 min e corante a 100 mg.L^{-1}	16
Figura 4.2: Remoção percentual variando a massa de CAG em 100 mL de solução em pH 6, tempo de contato de 150 min e corante a 100 mg.L^{-1}	17
Figura 4.3: Remoção percentual variando o tempo de contato em 100 mL de solução em pH 6, massa de CAG de 2 g e corante a 100 mg.L^{-1}	18
Figura 4.4: Isoterma de adsorção para o corante VC utilizando CAG como adsorvente ..	19

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Fator de separação (R_L) relacionado à forma da isoterma de Langmuir.	11
Tabela 4.1: Concentração residual de Violeta Cristal em solução.	17
Tabela 4.2: Parâmetros das isotermas de adsorção do corante VC utilizando CAG como adsorvente.	19

1 Introdução

O crescimento populacional somado ao processo acentuado de industrialização do século passado além de proporcionar um melhor padrão de vida trouxe consigo uma herança maldita: a problemática relacionada à poluição dos recursos hídricos. Aliado a isto, o aumento da atividade industrial agrícola tem gerado vários tipos de poluentes tóxicos (Anastopoulos, 2014). Torna-se importante considerar que, apesar d'água ser um recurso renovável, caso ela não tenha a qualidade adequada para consumo, ou seja, esteja poluída, ela deixa de estar disponível. Assim, este bem tão precioso pode passar a ser não renovável. Desta forma, o tratamento de efluentes torna-se uma ação imperativa principalmente para a indústria têxtil a qual se destaca tanto pelo crescimento quanto pela geração de resíduos.

Os corantes são uma importante classe de poluentes devido a sua imensa empregabilidade, indústrias têxtil, de papéis, de couro e de tintas, e quantidade perdida durante o processo (Anastopoulos, 2014). Além disso, os corantes são conhecidos, em sua maioria, por causa da dificuldade de tratamento pelos métodos convencionais físico-químicos e biológicos devido a sua resistência à biodegradação, ao calor e a agentes oxidantes (Annadurai, 2002; Çoruh et al, 2012). Quando identificados em soluções aquosas, os corantes são facilmente perceptíveis pela coloração que conferem à solução. Os corantes podem causar irritação nos olhos e no trato gastrointestinal, alguns subprodutos gerados por eles podem ser cancerígenos (Malarvizhi e Ho, 2010). Dentre eles, o Violeta Cristal (VC), o qual se constitui objeto desse estudo. O VC é um corante catiônico que possui uma alta capacidade de conferir cor, o que ocorre mesmo a concentrações abaixo de 1 mg.L^{-1} (Çoruh et al, 2012)..

Apesar de outros processos removerem de forma satisfatória os corantes, a adsorção mostra-se como um dos meios mais efetivos para a remoção do Violeta Cristal, principalmente pela alta solubilidade e grau de ionização do VC. No processo de adsorção pode ser usado como adsorvente alumina, sílica em gel e carvão ativado sendo esse último o mais requisitado. Isso se deve ao fato de poder ser obtido através de uma grande variedade de matérias-primas como carvão mineral e rejeitos da agroindústria (Gupta, 2009).

Neste contexto, o presente trabalho avalia a eficiência do uso do carvão ativado comercial granulado de origem mineral como adsorvente na remoção do corante Violeta Cristal. Para tanto, serão estudados o efeito do pH, da concentração de adsorvente, do tempo de contato e da concentração inicial de corante determinando assim as melhores condições de operação do processo. Ao final, os dados de equilíbrio foram ajustados pelas isotermas de Langmuir e Freundlich para melhor compreender como o processo de adsorção ocorre.

2 Revisão Bibliográfica

O presente capítulo apresenta os principais tópicos relevantes para compreensão do trabalho realizado. Inicialmente serão abordadas as características dos corantes e posteriormente, apresenta-se uma breve base teórica sobre o processo de adsorção.

2.1 Corantes

Os corantes fazem parte de um grupo de materiais chamados colorantes, que são caracterizados por sua habilidade em absorver luz na região do visível (400 a 700nm), diferindo dos pigmentos já que são parcial ou completamente solúveis em água. Possuem dois constituintes principais: um grupo cromóforo, responsável por fornecer a coloração desejável ao produto final, e um grupo auxocromo, que acentua a afinidade de corante com as fibras do material. Os corantes são classificados de acordo com o método pelo qual são fixados às fibras, podem ser ácidos, básicos (catiônicos), reativos, azos, diretos, dispersivos, sulfúricos e a cuba (Salleh *et al*, 2011).

No que se referem à aplicação, os corantes possuem grande empregabilidade na indústria de papéis, plásticos, tapete, couro, destilaria, impressão e têxtil. Esta última é a maior contribuinte à poluição, uma vez que seus processos usam uma quantidade considerável de água gerando um grande montante de efluente colorido. Essa poluição é decorrente tanto da fabricação do corante quanto do seu uso (Mohan *et al*, 2002; Çoruh *et al*, 2012; Gandhimathi *et al*, 2012).

Em relação ao impacto ambiental causado, estimativas recentes indicam que, aproximadamente, 12% dos corantes têxteis usados a cada ano são perdidos durante a manufatura e o processo de operação e 20% destes acabam entrando no ambiente através dos efluentes. Acredita-se, ainda, que 50% dos corantes, são perdidos no processo de tingimento devido ao baixo nível de fixação do corante à fibra (Guaratini e Zanoni, 2000; Zanoni e Carneiro, 2001; Salleh *et al*, 2011; Gandhimathi *et al*, 2012). Tamanha perda preocupa, apesar de os corantes, em sua maioria, serem essencialmente não tóxicos e inertes. São constituídos por moléculas aromáticas de estruturas complexas, o que os torna resistentes à luz, à temperatura, ao calor, aos agentes oxidantes e à digestão aeróbica. Porém, mesmo em baixas concentrações causam o bloqueio da passagem de luz afetando a vida aquática e podem causar bioacumulação e biomagnificação. (Annadurai *et al*, 2002; Mohan *et al*, 2002; Salleh *et al*, 2011; Çoruh *et al*, 2012; Gandhimathi *et al*, 2012; Saikia *et al*, 2013).

Os corantes considerados tóxicos podem causar irritação na pele e nos olhos, dermatite alérgica, cianose, câncer e mutação ao homem, além de causar disfunção renal, no fígado e no sistema reprodutor. E dado a sua estrutura aromática os produtos da degradação são geralmente cancerígenos (Malarvizhi e Ho, 2010; Salleh *et al*, 2011; Gandhimathi *et al*, 2012).

Em geral, o tratamento de efluentes contendo corantes é realizado por processos biológicos, coagulação/floculação, oxidação, ozonização, processos por membranas e adsorção. A adsorção tem sido amplamente usada por ter se mostrado efetiva e vantajosa na remoção de corantes onde é empregada para dar o polimento (Annadurai *et al*, 2002; Kunz *et al*, 2002; Liu, 2007; Malarvizhi e Ho, 2010; Salleh *et al*, 2011; Çoruh *et al*, 2012; Gandhimathi *et al*, 2012).

Vale salientar que tais processos são usados de forma combinada. O processo de coagulação/floculação é usado juntamente com sedimentação e tem boa remoção de partículas e sólidos, contudo tem baixa eficiência na remoção da cor devido à alta

solubilidade da maioria dos corantes e gera uma alta carga de lodo. Os processos biológicos conseguem remover uma ampla faixa de corantes, contudo também geram uma alta carga de lodo. Já os processos de oxidação e ozonização não possuem esse problema, contudo devido à estrutura molecular do corante, pode ocorrer a formação de organoclorados (Gupta, 2009).

A Resolução do CONAMA nº 357, modificada pela 430, classifica a água por classes e fornece alguns parâmetros e limites a serem respeitados dentro de cada classe. Contudo, não há maiores informações com relação aos limites de descarte de corantes. Apenas consta que “não será permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais”.

2.1.1 Corantes catiônicos

Os corantes catiônicos (básicos) são largamente empregados para o tingimento de lã, seda, acrílico e náilon, sendo suas estruturas químicas baseadas em grupos aromáticos substituídos. Esses corantes são dependentes de um íon positivo, o qual geralmente é um cloridrato ou um complexo de cloreto de zinco. Devido a isso sua molécula é carregada positivamente. (Crini, 2006; Salleh *et al*, 2011)

Os corantes catiônicos são solúveis em água formando cátions em solução. Os corantes básicos são altamente visíveis e possuem alto brilho e intensidade de cores, sendo sua capacidade de tingimento alta, mesmo a concentrações menores que 1 mg.L^{-1} (Mohan *et al*, 2002; Safarik e Safarikova, 2002; Crini, 2006; Salleh *et al*, 2011). Um importante corante catiônico é o violeta cristal.

2.1.1.1 Violeta Cristal

O Violeta Cristal (VC), também conhecido como Violeta Básico 3, é um conhecido corante catiônico utilizado como indicador de pH, para a coloração de Gram, como agente bactericida, como desinfetante de pele de animais e seres humanos, para identificação das impressões digitais e para tingimento de algodão e seda, bem como, para tintas de impressão. Ele é mutagênico e veneno mitótico. (Annadurai *et al*, 2002; Mohan *et al*, 2002; Mittal *et al*, 2010; Saeed *et al*, 2010).

É um membro do grupo trifenilmetano, conforme pode ser observado na Figura 2.1, considerado carcinogênico e recalcitrante devido a sua baixa capacidade de metabolização pelos micro-organismos. É responsável por irritação nos olhos e sensibilidade à luz, podendo causar dano permanente na córnea e conjuntivite. O contato em grande quantidade com a pele pode causar irritação, além de problemas no trato digestivo e falência nos rins (Ahmad, 2009; Mittal *et al*, 2010; Saeed *et al*, 2010; Chakraborty *et al*, 2011).

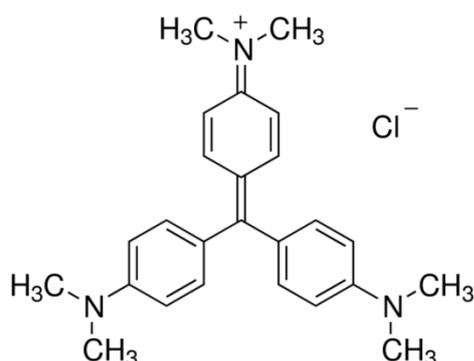


Figura 2.1: Estrutura molecular do corante Violeta Cristal

2.2 Adsorção

O termo adsorção tem sido utilizado para descrever a operação de transferência de massa onde há o acúmulo de uma espécie, anteriormente presente em um fluido, em uma interface, ou seja, quando duas superfícies imiscíveis estão em contato. Quanto à sua natureza, a adsorção, pode ser química ou física (Ruthven, 1984; Perry, 2008).

Existem dois tipos de adsorção: a física e a química. A adsorção física é preferível à química, pois é suscetível a formação de múltiplas camadas e possibilita a regeneração do adsorvente. Essas vantagens são provenientes da Força de Van der Waals que é uma ligação fraca se comparada à ligação química a qual ocorre na adsorção química. Tais propriedades possibilitam a remoção de substâncias solúveis como os corantes catiônicos (Ruthven, 1984; Gorelov *et al*, 1994; Perry, 2008; Saeed *et al*, 2010).

Alguns fatores influenciam o processo de adsorção, tais como (Zanella, 2012):

- i. Características do adsorvente: área superficial, estrutura dos poros e química da superfície;
- ii. Características do adsorvato: solubilidade e natureza dos grupos funcionais;
- iii. pH: influencia na carga da superfície do adsorvente e no grau de ionização do adsorvato; e
- iv. Temperatura: influência na velocidade do processo.

O processo de adsorção pode ocorrer em sistema batelada, geralmente usado em escala laboratorial, e sistema contínuo, amplamente usado na indústria. Em sistema batelada, o adsorvente é colocado em contato com o efluente por um tempo fixo para atingir uma dada remoção. Já no sistema contínuo, é usado uma coluna de leito fixo onde o adsorvente entra em contato com o efluente o qual pode ser alimentado pelo topo (fluxo descendente) ou pelo fundo (fluxo ascendente) da coluna.

A adsorção é usada geralmente no final do processo de tratamento de modo a obter um alto grau de purificação. Além disso, o processo possui como vantagem o baixo custo inicial e de funcionamento, simplicidade e flexibilidade de design, fácil operação, baixo custo de mão-de-obra, além de, não formar substâncias nocivas à saúde. A regeneração do adsorvente garante que este possa ser usado por vários ciclos baixando o custo da técnica,

contudo esta é dependente das propriedades dos corantes e da propriedade química da superfície do adsorvente (Crini, 2006).

2.2.1 Isotermas de adsorção

As isotermas são consideradas o conceito fundamental na adsorção, pois consistem na relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e concentração do sorvato na fase líquida em temperatura constante. A literatura reporta vários modelos para descrever os dados experimentais, contudo os mais usados são de Langmuir e de Freundlich (Dabrowski, 2001; Malarvizhi e Ho, 2010).

Por ser simples e possuir grande aplicabilidade, o modelo de isoterma proposto por Langmuir é um dos mais utilizados. Esse modelo considera que a adsorção ocorre em uma monocamada, representando uma adsorção química, e não há interação entre as moléculas sorvidas em sítios vizinhos (Langmuir, 1918). Pode ser usado na forma não-linear (Equação 2.1) ou na forma linear (Equação 2.2).

$$Q_e = \frac{K_L * Q_{max} * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (2.1)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L * Q_{max}} \quad (2.2)$$

Onde Q_e é a quantidade de soluto sorvido, em mg.g^{-1} ; $Q_{\text{máx}}$ é a constante de capacidade máxima de adsorção, em mg.g^{-1} ; K_L é a constante de energia de adsorção, em L.mg^{-1} ; e C_e a concentração do soluto em equilíbrio, em mg.L^{-1} . As constantes de Langmuir, $Q_{\text{máx}}$ e K_L são obtidas da inclinação e interseção, respectivamente, da reta ajustada em um gráfico de (C_e / Q_e) versus C_e .

A isoterma de Langmuir em muitos aspectos apresenta limitações, e isso se deve entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície, portanto outros modelos são também utilizados de modo a comparar o comportamento e ter um melhor detalhamento do mesmo. O fator de separação ou parâmetro de equilíbrio R_L , que é uma constante adimensional, costuma ser usado para expressar as características da isoterma de Langmuir e é definida conforme a Equação 2.3 sendo avaliada segundo a Tabela 2.1 (Zanella, 2012).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_m} \quad (2.3)$$

onde C_m é a maior concentração inicial do soluto.

Tabela 2.1: Fator de separação (R_L) relacionado à forma da isoterma de Langmuir.

Fator de separação	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico, que descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas. Nessas situações, a adsorção ocorre em multicamadas, sugerindo que os sítios ligantes não são iguais quanto à capacidade de adsorção. Contudo, observando a Equação 2.4 é possível concluir que não há limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade sorvida tende ao infinito quando a concentração de equilíbrio na fase líquida aumenta (Suzuki, 1990; McCabe *et al*, 1993).

A Equação 2.4 e a Equação 2.5 representam a forma não-linear e linear da isoterma de Freundlich, respectivamente.

$$Q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} * \ln C_e \quad (2.5)$$

Onde K_f é a capacidade de sorção, expressa em $(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$.

K_f e $1/n$ são parâmetros empíricos de Freundlich e são obtidos da interseção e inclinação da reta gerada pela construção do gráfico $\ln Q_e$ versus $\ln C_e$, respectivamente. O parâmetro $1/n$ está relacionado com a intensidade de sorção e quanto mais próximo ele for de 1 mais favorável será a adsorção.

2.2.2 *Materiais Adsorventes*

Devido à adsorção ser um processo em majoritariamente ocorre na interface entre o líquido e o sólido, a área superficial é a principal propriedade do sólido sorvente, portanto a escolha correta do adsorvente é complexa e um ponto muito importante, para se ter um alto rendimento usando a menor quantidade de sólido possível. (Yang, 2003; Korn *et al.*, 2006).

Os principais adsorventes utilizados são o carvão ativado comercial, zeólita, alumina ativada, sílica gel e diatomita natural. Estes materiais são considerados eficazes para remover corantes em quantidades traços (Crini, 2006; Al-degs e Sweileh, 2012). Dentre estes, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado com esta finalidade devido ao grande volume de microporos e mesoporos e elevada área superficial, podendo ser aplicado para uma ampla variedade de adsorvatos (Yang, 2003).

A adsorção com carvão ativado é um modo efetivo de redução de poluentes orgânicos, inorgânicos, odores, coloração e sabor de efluentes líquidos ou gasosos sendo largamente utilizado na remoção de poluentes orgânicos em tratamentos de efluentes (Başar, 2006; Salleh *et al*, 2011; Çoruh *et al*, 2012).

Pode ser encontrado na forma de pó (CAP - Carvão Ativado em Pó), granular (CAG – Carvão Ativado Granulado) ou peletizada. A superfície do carvão ativado comercial é carregada negativamente e tende a ser hidrofóbico e organofílico (Ruthven, 1984; Salleh *et al*, 2011).

3 Materiais e Métodos

Este capítulo visa apresentar os materiais utilizados e os métodos empregados na realização dos experimentos, além de abordar as técnicas utilizadas na análise. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP), do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

3.1 Materiais e equipamentos

Para os estudos de adsorção em batelada foram utilizados:

- Carvão Ativado Granular (CAG): granulometria entre 9 e 12 *Mesh* fornecido por *Synth* (Diadema, São Paulo, Brasil);
- Corante Violeta Cristal (CV) fornecido por *Synth* (Diadema, São Paulo, Brasil) com 97,8% de pureza;
- Espectrofotômetro UV/VIS: Thermo Scientific modelo Genesys 10S no $\lambda_{\max} = 590$ nm;
- Agitador Wagner Marconi;
- pHmetro digital: Ohaus modelo Starter 3100;
- Frascos Schott.

3.2 Solução Sintética do sorvato

A solução-mãe de 1000 mg.L^{-1} foi preparada a partir de 1 g do corante dissolvido em 1000 mL de água destilada, em seguida, filtrou-se a solução-mãe de modo a remover os sólidos suspensos. A partir dessa solução-mãe, foram obtidas as soluções de 100 a 900 mg.L^{-1} por diluição.

3.3 Ensaio de adsorção

Para os ensaios de adsorção as soluções foram colocadas em frascos Schott de 250 mL. Em cada frasco tinha-se uma quantidade conhecida de adsorvente, a qual foi colocada em contato com 100 mL de solução de corante. As amostras foram agitadas em um agitador de Wagner a 28 rpm por tempos pré-determinados. Para quantificar a concentração residual do sobrenadante a solução foi analisada em espectrofotômetro UV/VIS. Quando necessário as amostras foram diluídas antes da medição para se adequarem as condições da curva de calibração. Todos os ensaios aqui descritos foram realizados em duplicata.

O percentual removido foi calculado de acordo com a Equação 3.1:

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (3.1)$$

R = porcentagem de remoção (%);

C_i = concentração inicial antes da adsorção (mg.L^{-1});

C_f = concentração final após a adsorção (mg.L^{-1}).

3.3.1 Efeito do pH na adsorção

Os ensaios para o estudo do efeito do pH foram realizados em uma concentração inicial de corante de 100 mg.L^{-1} . O pH foi variado entre 4 e 9, uma vez que soluções fora desta faixa apresentam alterações na intensidade da coloração da solução. Os valores de pH foram ajustados utilizando solução de NaOH e HNO_3 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Para este estudo, 1g de carvão ativado comercial foi colocado em contato com 100 mL de solução de corante. As amostras foram agitadas por 150 min e então analisadas. Os ensaios foram realizados em duplicatas e o desvio-padrão amostral foi obtido para cada par de dados utilizando o programa da Microsoft® - “Microsoft Office Excel 2010” ®.

3.3.2 Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção

Para se analisar o efeito da quantidade de adsorvente no processo de adsorção do VC utilizando CAG a massa de adsorvente foi variada entre 0,5 e 3g. O tempo de contato do adsorvente com a solução de corante 100 mg.L^{-1} sob agitação foi de 150 min. Os ensaios foram realizados em duplicata sendo o desvio-padrão amostral calculado para cada par de dados utilizando o programa da Microsoft® - “Microsoft Office Excel 2010” ®.

3.3.3 Efeito do tempo na adsorção

O tempo de contato foi estudado em diferentes intervalos, entre 5 e 480 min. Para a análise da cinética de reação uma massa de 2 g de CAG foi colocada em contato com 100 mL da solução de corante VC a uma concentração de 100 mg.L^{-1} . Os ensaios foram realizados em duplicata, após foi calculado, para cada par de dados obtidos, o desvio-padrão amostral utilizando o programa da Microsoft® - “Microsoft Office Excel 2010” ®.

3.3.4 Isotermas de sorção

De modo a ser obter os dados necessários para a construção das isotermas, a influência da concentração inicial da solução de VC foi variada entre 100 e 1000 mg.L^{-1} . As demais condições foram obtidas a partir dos melhores resultados obtidos nos ensaios anteriores.

A capacidade de adsorção foi determinada pela Equação 3.2

$$Q_e = \frac{C_i - C_e}{M} * V \quad (3.2)$$

Onde:

Q_e = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg.g^{-1});

C_i = concentração inicial de soluto (mg.L^{-1});

C_e = concentração de soluto no equilíbrio (mg.L^{-1});

M = massa de adsorvente (g);

V = volume de solução (L).

Os modelos matemáticos utilizados para descrever os dados de equilíbrio foram os modelos de Langmuir e Freundlich.

Os dados de equilíbrio foram ajustados através de métodos não lineares com iterações sucessivas calculadas pelo método de Levenberg-Marquardt. Estas iterações

também foram avaliadas com o auxílio do método Simplex, com base no ajuste não linear do *software Microcal Origin 9.0*.

4 Resultados e Discussões

Esse capítulo tem como objetivo discutir os resultados obtidos nos ensaios de adsorção do corante Violeta Cristal utilizando carvão ativado comercial granular como adsorvente.

4.1 Efeito do pH na adsorção

O pH é um dos fatores mais importantes nos processos de adsorção, pois além de afetar os sítios ativos na superfície do adsorvente, grandes quantidade de H^+ ou OH^- podem competir pelos sítios ativos com o corante diminuindo assim a capacidade de adsorção do adsorvente, além de estar diretamente relacionado ao grau de ionização dos corantes (Annadurai et al, 2002; Çoruh et al, 2012).

Na Figura 4.1 pode-se observar o percentual de remoção do Violeta Cristal na faixa de pH entre 4 e 9 utilizando o CAG.

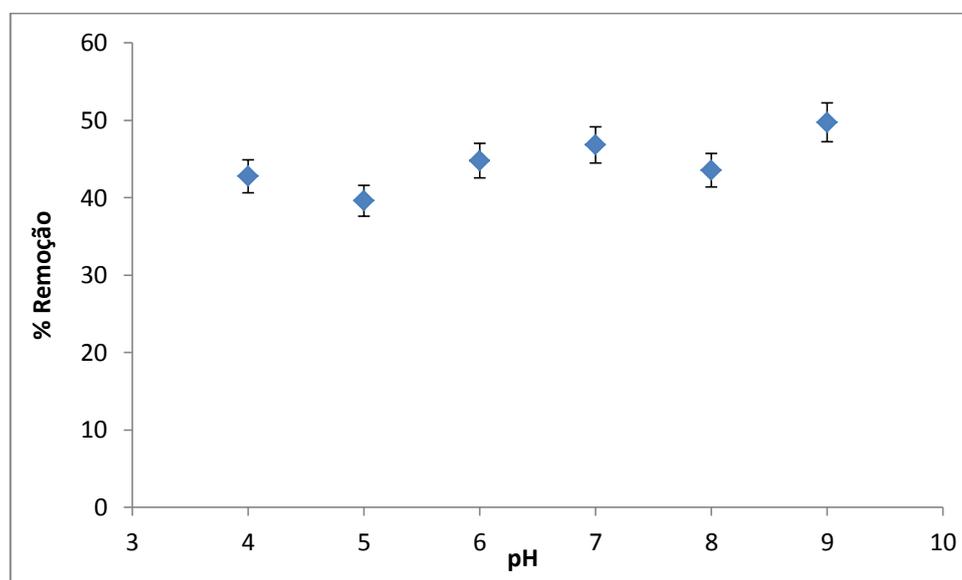


Figura 4.1: Remoção percentual do estudo de pH em 100 mL de solução com 1 g de CAG, tempo de contato de 150 min e corante a 100 mg.L^{-1} .

Pode-se observar através da Figura 4.1 que o melhor pH seria o 9 com aproximadamente 56,52 % de remoção. Contudo optou-se por definir o pH 6 (remoção de aproximadamente 44,77 %) como mais adequado. Tal decisão foi baseada nos seguintes fatos: I) a diferença nos percentuais de remoção de 6 a 9 não justifica incorrer em diluir a solução devido a correção do pH além de, adicionar ao sistema íons OH^- , os quais podem competir com o VC na adsorção, II) a proximidade deste com o pH natural da solução de Violeta Cristal que é 5,5 constitui-se em razão importante e III) o pH 9 se encontra perto do limite superior onde há mudança na coloração da solução, provavelmente devido à mudança da molécula com o pH.

4.2 Efeito da massa de sólido adsorvente na adsorção

A quantidade de sólido adsorvente está diretamente relacionada à área superficial total, ou seja, a quantidade de sítios ativos disponíveis para se ligarem ao corante. Para tanto, variou-se a massa de modo a entender essa relação.

Na Figura 4.2 é possível observar a influência da quantidade de CAG com a remoção percentual. **Erro! Fonte de referência não encontrada. Erro! Fonte de referência não encontrada.**

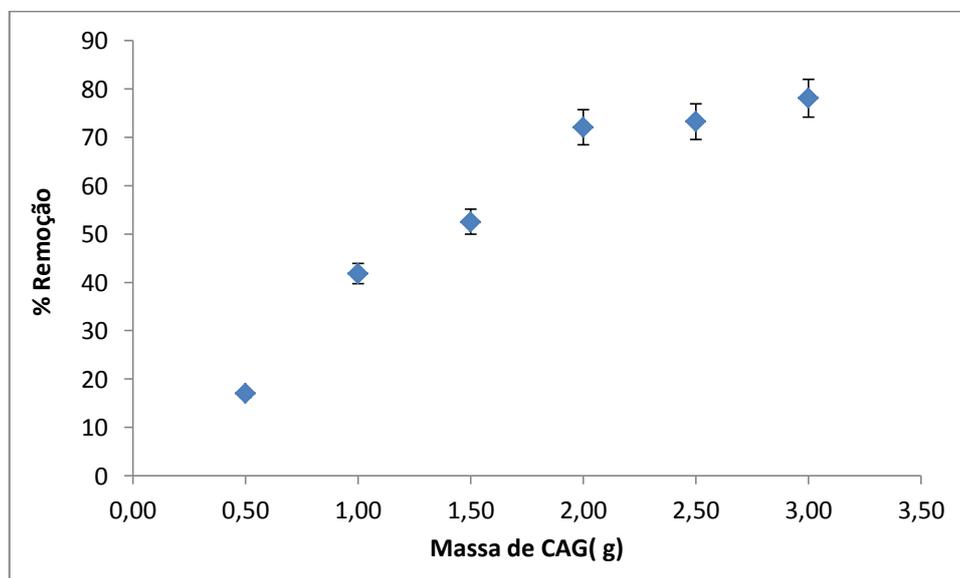


Figura 4.2: Remoção percentual variando a massa de CAG em 100 mL de solução em pH 6, tempo de contato de 150 min e corante a 100 mg.L^{-1} .

Pode-se observar que o incremento de CAG aumenta a remoção, contudo esse aumento não ocorrerá indefinidamente, pois em um dado momento se atinge o equilíbrio entre a concentração adsorvida e a concentração na fase líquida.

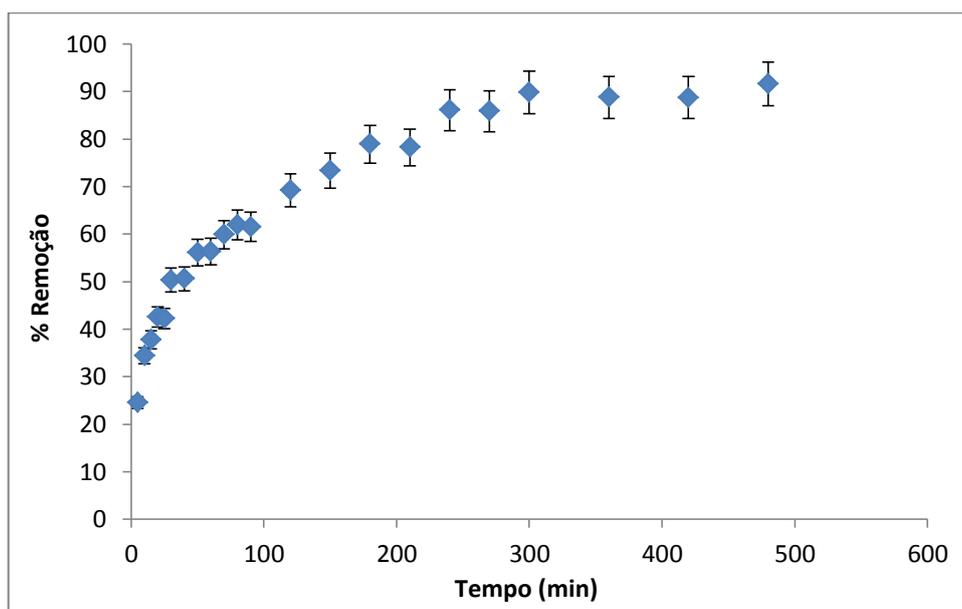
Apesar da massa de 3 g apresentar uma melhor remoção (78,26 %) esta e a massa de 2,5 g possuem como ponto negativo o fato de lançarem na solução uma alta carga de partículas finas devido ao processo de cisalhamento, portanto, foi escolhido a quantidade de 2 g de CAG, que apresentou remoção de 72,10 %. Pode ser observado na Tabela 4.1 as concentrações residuais de VC.

Tabela 4.1: Concentração residual de Violeta Cristal em solução partir de uma solução de 110 mg.L^{-1} .

CAG	Concentração Residual (mg.L^{-1})
0,5	101,97
1,0	71,54
1,5	58,33
2,0	34,29
2,5	32,88
3,0	26,94

4.3 Estudo Cinético

Com o intuito de avaliar a influência do tempo na interação adsorvente-adsorvato foram feitos estudos cinéticos os quais objetivaram obter o melhor tempo de contato para o ponto ótimo de remoção.

**Figura 4.3:** Remoção percentual variando o tempo de contato em 100 mL de solução em pH 6, massa de CAG de 2 g e corante a 100 mg.L^{-1} .

Na Figura 4.3 pode-se observar o comportamento da remoção pelo tempo de contato. Nela se observa uma elevada taxa de remoção até os primeiros 30 min. Após, a uma taxa menor, o deslocamento se torna mais suave até atingir a estabilização a qual se dá a partir dos 270 min (remoção de 89%), portanto para garantir a efetiva remoção foi escolhido o tempo de 330 min, obtendo-se assim, uma concentração residual de aproximadamente 11 mg.L^{-1} nesse tempo.

4.4 Isotermas de adsorção

As isotermas têm por finalidade avaliar a relação entre a capacidade de adsorção (Q_e) com a concentração de soluto no equilíbrio (C_e) a uma dada temperatura. Seus

parâmetros são utilizados para se obter informações sobre o mecanismo de adsorção e as propriedades de superfície.

Os dados experimentais de equilíbrio foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. A Figura 4.4 mostra a isoterma de adsorção para o corante VC utilizando como adsorvente CAG. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros obtidos para os modelos analisados.

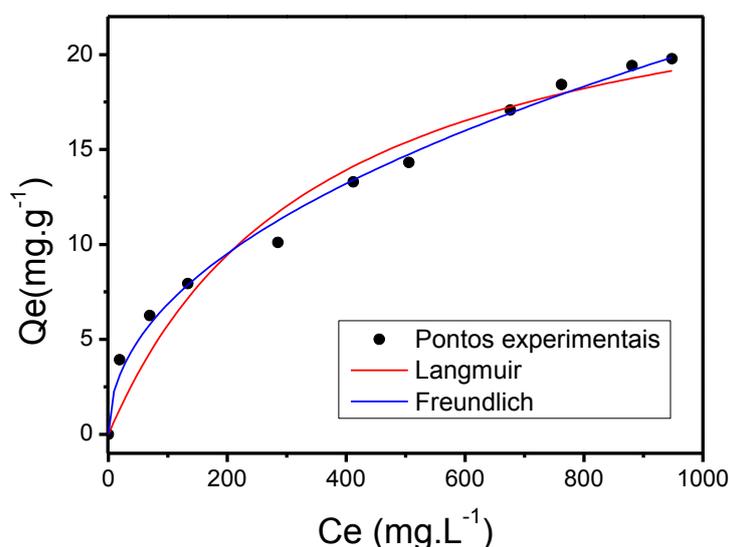


Figura 4.4: Isotherma de adsorção para o corante VC utilizando CAG como adsorvente.

Tabela 4.2: Parâmetros das isotermas de adsorção do corante VC utilizando CAG como adsorvente.

Modelo	
Langmuir	
Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	26,36
K_L (L.mg ⁻¹)	0,0028
R^2_{adj}	0,9590
Freundlich	
K_F (mg.g ⁻¹ (mg.L ⁻¹) ^{-1/n_F})	0.7802
n_F	2.11798
R^2_{adj}	0,9933

Como se pode observar na Tabela 4.2 o modelo de Freundlich foi o que melhor descreveu os dados experimentais, uma vez que apresentou os maiores valores de coeficiente de determinação (R^2). Isto indica que houve formação de multicamadas de moléculas de soluto sobre a superfície do adsorvente e que a afinidade de adsorção aumentou proporcionalmente com a elevação da concentração do adsorvato até a saturação.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

O presente trabalho buscou elucidar quais são as melhores condições operacionais para remoção do Violeta Cristal (VC) utilizando carvão ativado granular (CAG) como adsorvente, além de, como esse processo de adsorção ocorre.

O estudo inicial foi de avaliação da influência do pH do meio na remoção do VC. O pH 6 foi escolhido considerando fatores de viabilidade técnica e econômicos. Nesse pH, diminui-se o gasto que se teria na correção do pH da solução, havendo economia nos custos do processo chegando-se a um índice de remoção equiparável ao obtido com os demais valores de pH aplicados.

No estudo de avaliação da quantidade de adsorvente, o aumento para 3 g apesar de fornecer melhor remoção (78,26 %) gerou um inconveniente, a alta carga de particulados finos em suspensão. Devido a isso, determinou-se como melhor resultado a aplicação de 2 g de CAG, onde se atinge- uma remoção de 72,10 %.

O tempo de contato é uma variável importante para o processo, pois há um tempo mínimo para que o equilíbrio seja alcançado. Aos 270 min começa uma tendência de estabilidade confirmada aos 300 min e para garantir que realmente ocorre esse equilíbrio o tempo de 330 min foi escolhido.

No estudo do equilíbrio da adsorção o modelo matemático de Freundlich foi o que melhor descreveu os dados experimentais

Contudo as análises não se encerram no presente estudo, portanto para trabalhos futuros sugere-se:

- analisar a influência entre si dos parâmetros pH, quantidade de adsorvente, tempo e concentração inicial de soluto utilizando um planejamento experimental;
- comparar os resultados obtidos com o planejamento experimental e com o método tradicional, o qual foi usado no presente trabalho;
- aplicar os pontos ótimos do processo de adsorção em batelada no processo contínuo;
- testar a eficiência do processo de adsorção em efluente industrial o qual ficará suscetível à competição entre íons;
- estudar formas de regeneração do adsorvente de modo a se recuperar tanto ele quanto o soluto.

6 Referências

- AHMAD, R. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, n. 1–3, p. 767–773, 2009.
- AL-DEGS, Y. S.; SWEILEH, J. A. Simultaneous determination of five commercial cationic dyes in stream waters using diatomite solid-phase extractant and multivariate calibration. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 5, n. 2, p. 219–224, 2012.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. *Journal of Molecular Liquids*, v. 200, Part B, p. 381–389, 2014.
- ANNADURAI, G.; JUANG, R.-S.; LEE, D.-J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 92, n. 3, p. 263–274, 2002.
- BAŞAR, C. A. Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, n. 1–3, p. 232–241, 2006.
- BERTOLINI, T. C. R. Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólitas de cinzas de carvão. 2014. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- BRASIL. CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> Acesso em: 27 de outubro de 2015.
- CHAKRABORTY, S.; CHOWDHURY, S.; DAS SAHA, P. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, n. 4, p. 1533–1541, 2011.
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.
- ÇORUH, S.; GEYIKÇI, F.; NURI ERGUN, O. Dye Removal from Aqueous Solution by Adsorption onto Fly Ash. *Athens: ATINER'S Conference Paper Series*, No: ENV2012-0057, 2012.
- DABROWSKI, A. Adsorption – theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.
- FÉRIS, L.A. Aproveitamento de um subproduto do beneficiamento do carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD. 2001. 176. Tese de Doutorado em Engenharia. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – PPGEM – UFRGS. 2001
- GANDHIMATHI, R; RAMESH, S.T; SINDHU, V; NIDHEESH, P.V. Single and Tertiary System Dye Removal from Aqueous Solution Using Bottom Ash: Kinetic and Isotherm Studies. *Iranica Journal of Energy & Environment*, v. 3, p. 35-45, 2012.

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

GORELOV, B. M.; DYAKIN, V. V.; KASHIN, G. N.; et al. Effect of physical and chemical adsorption of water molecules on YBa₂Cu₃O_{7-δ} surface composition. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 70, n. 2, p. 161–165, 1994.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.

KORN, M. DAS G. A.; DE ANDRADE, J. B.; DE JESUS, D. S.; et al. Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review. **Talanta**, v. 69, n. 1, p. 16–24, 2006.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORRA, P., MORAES, S.G., DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, **Química Nova**, 25, 78-82, 2002.

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.

LIU, P.; ZHANG, L. Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. **Separation and Purification Technology**, Application of Nanotechnologies in Separation and Purification., v. 58, n. 1, p. 32–39, 2007.

MALARVIZHI, R.; HO, Y.-S. The influence of pH and the structure of the dye molecules on adsorption isotherm modeling using activated carbon. **Desalination**, v. 264, n. 1–2, p. 97–101, 2010.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1993.

MITTAL, A.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; KAUR, D.; GUPTA, V. K. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, n. 2, p. 463–473, 2010.

MOHAN, D; SINGH, G. P; SIMGH, G; KUMAR, K. Removal of dyes from wastewater using flyash, a low-cost adsorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 15, p. 3688-3695, 2002.

PERRY, R. H. Chemical engineers' handbook. GREEN, D. W. New York: McGraw-Hill. 8th ed 2008

SAEED, A.; SHARIF, M.; IQBAL, M. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 564–572, 2010.

ŠAFAŘÍK, I.; ŠAFAŘÍKOVÁ, M. Detection of low concentrations of malachite green and crystal violet in water. **Water Research**, v. 36, n. 1, p. 196–200, 2002.

SAIKIA, J.; SIKDAR, Y.; SAHA, B.; DAS, G. Malachite nanoparticle: A potent surface for the adsorption of xanthene dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 1166–1173, 2013.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1–3, p. 1–13, 2011.

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

WEBER, W. J., MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering, Division ASCE**. 89, p. 31 – 60, 1963.

YANG, R. T. ADSORBENTS: Fundamentals and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken: 410 p. 2003.

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

ZANONI, M. V. B., CARNEIRO, P. A., 2001. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**. 29, 61–64