

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

039

P

P

E

Q



TESE DE DOUTORADO

**Avaliação Experimental e Modelagem do Processo de  
Remoção de Corante Têxtil Remazol Preto B de Fase  
Aquosa por Adsorção com Carvão Ativado**

*Henrique John Pereira Neves*

***Orientadores: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho  
Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros  
Profa. Dra. Otidene Rossiter Sá da Rocha***

Henrique John Pereira Neves

**Avaliação Experimental e Modelagem do Processo de Remoção de Corante Têxtil Remazol Preto B de Fase Aquosa por Adsorção com Carvão Ativado**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química.

Área de Concentração: Reatores Químicos e Catálise

**Orientadores: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho**

**Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros**

**Profa. Dra. Otidene Rossiter Sá da Rocha**

Recife  
2015

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

N513a Neves, Henrique John Pereira.

Avaliação experimental e modelagem do processo de remoção de corante têxtil remazol preto B de fase aquosa por adsorção com carvão ativado / Henrique John Pereira Neves. - Recife: O Autor, 2015.

139 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.

Coorientadora: Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros.

Coorientadora: Profa. Dra. Otidene Rossiter Sá da Rocha.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Corante Remazol Black B. 4. Modelo de Equilíbrio. 5. Modelo Cinético. 6. Estudo Termodinâmico. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de. (Orientador). II. Medeiros, Eliane Bezerra de Moraes. (Coorientadora). III. Rocha, Otidene Rossiter Sá da. (Coorientadora). IV. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2015-189

**HENRIQUE JOHN PEREIRA NEVES**

**AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E MODELAGEM DO PROCESSO  
DE REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL REMAZOL PRETO B DE  
FASE AQUOSA POR ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO**

**Linha de Pesquisa:** Processos Químicos Industriais

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 06 de Maio de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho / DEQ-UFPE

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros / DEQ-UFPE

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Otidene Rossiter Sá da Rocha / DEQ-UFPE

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Augusto Knoechelmann / DEQ-UFPE

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. César Augusto Moraes de Abreu / DEQ-UFPE

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha / DEQ-UFPE

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Valdinete Lins da Silva / DEQ-UFPE

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, José de Freitas e Heloisa, aos meus irmãos, Rejane, Humberto e Renata, cresceram e venceram comigo.

## DEDICATÓRIA

Aos meus amigos Luiz, Arnaldo, Higor, por me apoiarem, por me darem confiança quando mais precisei neste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, Pai, Todo-Poderoso, por sempre me abençoar;

Aos meus pais, José de Freitas Neves e Heloisa Pereira Neves, aos meus irmãos, Rejane, Humberto e Renata, por me apoiarem em tudo na minha vida e me ensinarem a amar a família e ao próximo;

A coordenação do curso de doutorado em Engenharia Química da UFPE, que me permitiu o ingresso neste curso;

Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro recebido;

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho e Prof.<sup>a</sup> Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros por terem me aceitado como aluno e por suas orientações, neste trabalho de doutorado;

À Profa. Dra. Otidene Rocha, por ter acreditado em mim, quando ninguém mais acreditou;

À banca examinadora, por ter tido compreensão e carinho ao avaliar este trabalho;

A Delson Laranjeira, pelo exemplo de luta e conquista;

A um grande amigo e irmão que tive o prazer de encontra-lo no curso de engenharia química, Luiz Antônio Pimentel Cavalcanti;

Dois amigos de polícia, Arnaldo e Higor, por sempre acreditarem em mim, mais do que eu mesmo;

A aluna Tatiana por me socorrer quando mais precisei;

A todos meus colegas de curso, por direta ou indiretamente, nessa luta e vitória, acreditarem em mim, e verem em mim o que eu mesmo ainda não vejo.

Combati o bom combate, terminei a  
carreira, guardei a fé.  
(Apóstolo Paulo, 2 Timóteo, 4:7)

## RESUMO

O agravamento dos problemas ambientais em virtude do aumento da atividade industrial tem despertado na sociedade a demanda de novas tecnologias para lidar com os resíduos gerados. Neste âmbito inclui-se a indústria têxtil, cujos rejeitos de corantes como o remazol black B são potencialmente poluidores aos ecossistemas, conduzindo ao comprometimento da qualidade da água e do solo. Diversos processos têm sido estudados com objetivo de reduzir tal contaminação aplicando tratamento de águas residuárias. O objetivo do presente trabalho é avaliar o processo de remoção do corante têxtil remazol black B por adsorção em batelada, utilizando o carvão ativado como adsorvente. Para se realizar este estudo, fez-se inicialmente um estudo sobre a influência de alguns parâmetros sobre o tratamento, dentre os quais a massa de adsorvente, concentração da solução de corante, granulometria do carvão ativado, pH do meio e temperatura. Em seguida fez-se aplicação de alguns modelos de equilíbrio para saber qual modelo melhor se adequa ao presente estudo. Um estudo cinético foi realizado, e um modelo cinético foi desenvolvido a partir dos resultados obtidos. Aplicou-se em seguida um estudo termodinâmico para saber o comportamento do processo. Verificou-se que todos os parâmetros influenciaram no tratamento, tendo-se obtido na melhor condição do tratamento para menor massa de carvão ativado, de 10 g, menor tamanho de partícula, de 1,7 mm (12 mesh), menor concentração de solução de corante, 5 mg/L, menor pH 2 e maior temperatura, 60°C. Verificou-se que o melhor modelo de equilíbrio foi o de Langmuir, com  $q_{max} = 0,5886$  mg/g,  $R_L = 0,49$ ,  $k_{eq} = 0,2056$  L/mg, para um processo adsorptivo físico, aplicando como melhor modelo cinético o modelo de pseudo-segunda ordem, com  $K_2 = 0,0369$  (g/mg.min),  $Q_e = 0,3538$  (mg/g), verificando que difusão intrapartícula não influencia na camada limite. Já no estudo termodinâmico, constatou-se que o processo foi endotérmico,  $\Delta H = 756,913$  kJ; (reação endotérmica), o que explicou o fato de que ao aumentar a temperatura do processo adsorptivo, houve um favorecimento do tratamento.

**Palavras Chave:** Adsorção, Corante Remazol Black B, Modelo de Equilíbrio, Modelo Cinético, Estudo Termodinâmico.

## ABSTRACT

The worsening environmental problems because of increased industrial activity has aroused in society the demand for new technologies to deal with the waste generated. In this context include the textile industry, whose dye waste as black B remazol are potentially polluting ecosystems, leading to impairment of water quality and soil. Several processes have been studied in order to reduce such contamination applying wastewater treatment. The aim of this study is to evaluate the removal of textile dye remazol black B adsorption in batch, using the activated carbon as adsorbent. To carry out this study, there was initially a study on the influence of some parameters of the treatment, among which the mass of adsorbent, the concentration of the dye solution, the activated carbon particle size, pH of the medium and temperature. Then made up applying some equilibrium models to determine which model best suits the present study. A kinetic study was carried out, and a kinetic model was developed from the results obtained. Applied then a thermodynamic study about the process behavior. It was found that all parameters influencing the treatment, yielding the best condition for treatment of activated charcoal smaller mass of 10 g, a smaller particle size, 1.7 mm (12 mesh), lower solution concentration dye, 5 mg / L 2 lower pH and higher temperatures, 60 ° C. It was found that the best balance model was Langmuir with  $q_{max} = 0.5886$  mg / g,  $R_t = 0.49$ ,  $k_{eq} = 0.2056$  U / mg, a physical adsorptive process for applying kinetic model as the best the model of pseudo-second order with  $K_2 = 0.0369$  (g / mg.min),  $Q_e = 0.3538$  (mg / g), verifying that intraparticle diffusion does not influence the boundary layer. You thermodynamic study, it was found that the process was endothermic,  $DH = 756.913$  kJ; (Endothermic reaction), which explains the fact that by increasing the temperature of the adsorptive process, there was a bias of treatment.

Keywords: Adsorption, dye Remazol Black B, Equilibrium Model, Kinetic, Thermodynamic Study

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Corante Remazol Preto B.....	26
Figura 2: Tipos de Isothermas .....	31
Figura 3: Classificação das isothermas (C, L, H, S). c representa a concentração de soluto em solução e $\Gamma$ representa a quantidade adsorvida por quantidade de adsorvente.....	33
Figura 4: Esquema para Curva de Calibração .....	52
Figura 5: Esquema do Sistema Batelada .....	54
Figura 6: Esquema de Tratamento da Água com Corante.....	55
Figura 7: Esquema de Tratamento da Água com Corante, variando pH e Temperatura	56
Figura 8: Microscopia Eletrônica de Varredura do Carvão Ativado: (a) carvão com pH = 6, (b) detalhe dos poros do carvão com pH = 6; (c) carvão meio ácido com pH = 2, (d) detalhe dos poros do carvão em meio ácido com pH = 2; (e) carvão em meio básico com pH = 10, (f) detalhe dos poros do carvão em meio básico com pH = 10. ....	59
Figura 9: Difratoograma do Carvão Ativado utilizado para remoção do corante em pH = 2 .....	60
Figura 10: Difratoograma do Carvão Ativado no utilizado para remoção do corante em pH = 6 .....	60
Figura 11: Difratoograma do Carvão Ativado utilizado para remoção do corante em pH = 10 .....	61
Figura 12: Espectro de absorção de análise do corante preto remazol B no Espectrofotômetro UV-VIS .....	63
Figura 13: Curva de Calibração do Corante preto remazol B .....	64
Figura 14: Diagrama de Pareto para Análise dos Parâmetros que Influenciam a Remoção do Corante Remazol Black B por adsorção.....	66
Figura 15: Superfície de Resposta para a Relação entre Massa de Adsorvente e Concentração Inicial da Solução de Corante .....	67
Figura 16: Superfície de Resposta para a Relação entre Granulometria (mesh) de Adsorvente e Concentração Inicial da Solução de Corante (mg/L) .....	67
Figura 17: Superfície de Resposta para a Relação entre Granulometria (mesh) de Adsorvente e Massa de Adsorvente (g).....	68
Figura 18: Diagrama de Pareto para Análise dos Parâmetros que Influenciam o A remoção do Corante Remazol Black B.....	69

Figura 19: Superfície de Resposta para a Relação entre pH e Temperatura .....	71
Figura 20: O efeito do pH da solução sobre a adsorção de corante preto remazol B 133% (massa de adsorvente: 10 g, concentração inicial do corante: 5 mg/L, tamanho de partícula: 1,68 mm, temperatura: 30 ° C) .....	73
Figura 21: O efeito da massa de adsorvente sobre a adsorção de corante preto remazol B 133%, (concentração inicial do corante: 5 mg/L, tamanho de partícula: 1,68 mm, temperatura: 30 °C) .....	75
Figura 22: Influência da temperatura sobre a adsorção de corante preto remazol B 133%, (pH: 2, concentração inicial do corante: 5 mg/L, tamanho de partícula: 1,68 mm, massa de adsorvente: 10 g) .....	76
Figura 23: Efeito da temperatura sobre a quantidade adsorvida de corante preto remazol B 133%, (pH: 2, concentração inicial do corante: 5 mg/L, tamanho de partícula: 1,68 mm, massa de adsorvente: 10 g) .....	78
Figura 24: Influência do tempo de contato sobre a adsorção de corante preto remazol B 133%, (pH: 6, concentração inicial do corante: 25 mg/L, tamanho de partícula: 1,68 mm, massa de adsorvente: 30 g) .....	79
Figura 25: Linearização do modelo de equilíbrio de Langmuir. Condições operacionais: pH: 6, tamanho de partícula: 12 mesh, massa de adsorvente: 10 g. ....	94
Figura 26: Isoterma do modelo de equilíbrio de Langmuir .....	95
Figura 27: Linearização do modelo de equilíbrio de Freundlich. Condições operacionais: pH: 6, tamanho de partícula: 12 mesh, massa de adsorvente: 10 g .....	96
Figura 28: Isoterma do modelo de equilíbrio de Freundlich .....	97
Figura 29: Linearização do modelo de equilíbrio de Temkin. Condições operacionais: pH: 6, tamanho de partícula: 12 mesh, massa de adsorvente: 10 g. ....	98
Figura 30: Isoterma do modelo de equilíbrio de Dubinin–Radushkevich .....	99
Figura 31: Cinética de adsorção, modelo de pseudo-primeira ordem, nas condições de processo de 80 RPM de agitação, pH 6, tamanho de partícula de 12 mesh e massa de adsorvente de 10 g .....	81
Figura 32: Cinética de adsorção, modelo de pseudo-segunda ordem, nas condições de processo de 80 RPM de agitação, pH 6, tamanho de partícula de 12 mesh e massa de adsorvente de 10 g .....	82
Figura 33: Cinética de adsorção, modelo de Ritchie, nas condições de processo de 80 RPM de agitação, pH 6, tamanho de partícula de 12 mesh e massa de adsorvente de 10 g .....	83

Figura 34: Cinética de adsorção, modelo de Elovich, nas condições de processo de 80 RPM de agitação, pH 6, tamanho de partícula de 12 mesh e massa de adsorvente de 10 g .....	84
Figura 35: Cinética de adsorção, modelo de Difusão Intraparticular de Weber e Morris, nas condições de processo de 80 RPM de agitação, pH 6, tamanho de partícula de 12 mesh e massa de adsorvente de 10 g .....	85
Figura 36: Determinação de parâmetros termodinâmicos.....	102
Figura 37: Comparação entre as concentrações experimentais de corante e as calculadas a partir da equação do modelo matemático. Condições Operacionais: [Preto Remazol] <sub>0</sub> =5mg/L; Adsorvente utilizado, Carvão Ativado; T=30 <sup>0</sup> C; tempo máximo de operação = 180 min; pH=6,0; V <sub>sol</sub> =500mL; Velocidade de agitação= 80 rpm; M <sub>ads</sub> =10 g. ....	88
Figura 38: Comparação entre as concentrações experimentais de corante e as calculadas a partir da equação do modelo matemático. Condições Operacionais: [Preto Remazol] <sub>0</sub> =10mg/L; Adsorvente utilizado, Carvão Ativado; T=30 <sup>0</sup> C; tempo máximo de operação = 180 min; pH=6,0; V <sub>sol</sub> =500mL; Velocidade de agitação= 80 rpm; M <sub>ads</sub> =10 g. ....	89
Figura 39: Comparação entre as concentrações experimentais de corante e as calculadas a partir da equação do modelo matemático. Condições Operacionais: [Preto Remazol] <sub>0</sub> =15mg/L; Adsorvente utilizado, Carvão Ativado; T=30 <sup>0</sup> C; tempo máximo de operação = 180 min; pH=6,0; V <sub>sol</sub> =500mL; Velocidade de agitação= 80 rpm; M <sub>ads</sub> =10 g. ....	90
Figura 40: Comparação entre as concentrações experimentais de corante e as calculadas a partir da equação do modelo matemático. Condições Operacionais: [Preto Remazol] <sub>0</sub> =20mg/L; Adsorvente utilizado, Carvão Ativado; T=30 <sup>0</sup> C; tempo máximo de operação = 180 min; pH=6,0; V <sub>sol</sub> =500mL; Velocidade de agitação= 80 rpm; M <sub>ads</sub> =10 g. ....	91
Figura 41: Comparação entre as concentrações experimentais de corante e as calculadas a partir da equação do modelo matemático. Condições Operacionais: [Preto Remazol] <sub>0</sub> =25mg/L; Adsorvente utilizado, Carvão Ativado; T=30 <sup>0</sup> C; tempo máximo de operação = 180 min; pH=6,0; V <sub>sol</sub> =500mL; Velocidade de agitação= 80 rpm; M <sub>ads</sub> =10 g. ....	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Planejamento Fatorial 1 .....	53
Tabela 2: Planejamento Fatorial 2 .....	53
Tabela 3: Distâncias Interplanares para o Carvão Ativado na condição de tratamento da solução do corante para pH = 2, 6 e 10, respectivamente .....	61
Tabela 4: Especificações Técnicas do Carvão Ativado da Marca Carbomafra 119.....	62
Tabela 5: Concentrações e Absorbâncias para Corante .....	63
Tabela 6: Parâmetros analisados na primeira parte do Planejamento Fatorial .....	65
Tabela 7: Melhores valores obtidos nos parâmetros analisados na primeira parte do planejamento fatorial .....	68
Tabela 8: Parâmetros analisados na segunda parte do Planejamento Fatorial .....	69
Tabela 9: Melhores valores obtidos nos parâmetros analisados na segunda parte do planejamento fatorial .....	71
Tabela 10: Influência do pH na adsorção do corante Preto Remazol B 133%.....	72
Tabela 11: Influência da massa do adsorvente na adsorção do corante Preto Remazol B 133%.....	74
Tabela 12: Influência da temperatura na adsorção do corante Preto Remazol B 133%. 77	
Tabela 13: Parâmetros de isoterma para adsorção de preto remazol em carvão ativado .....	100
Tabela 14: Parâmetros para os Modelos Cinéticos.....	86
Tabela 15: Parâmetros termodinâmicos determinados com a variação de temperatura	102
Tabela 16: Valores determinados a partir da otimização do modelo de Langmuir-Freundlich. Condições Operacionais: Adsorvente= Carvão Ativado; T=30 <sup>0</sup> C; tempo máximo de operação = 180 min; pH= 6,0; V <sub>sol</sub> = 500mL; Velocidade de agitação= 80 rpm; M <sub>ads</sub> = 10 g. ....	93

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$Q$  = capacidade de adsorção

$C_0$  = concentração inicial

$C_t$  = concentração no tempo  $t$

$C_{eq}$  = concentração no equilíbrio

$M_{ads}$  = massa de adsorvente

$V_{sol}$  = volume de solução

UV-VIS = ultravioleta-visível

MEV = microscopia eletrônica de varredura

DRX = difração de raio x

CA = carvão ativado

RPM = rotação por minuto

$K$  = constante de adsorção

$K_{eq}$  = constante de equilíbrio

RMSE = root mean square error (raiz quadrada do erro quadrático)

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	18
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1.	Água.....	21
2.2.	Indústria Têxtil.....	23
2.3.	Corante.....	25
2.4.	Adsorção.....	27
2.4.1.	Adsorventes.....	28
2.4.2.	Carvão Ativado.....	28
2.4.3.	Modelagem no Processo de Adsorção.....	30
2.4.4.	Estudo de Equilíbrio.....	31
2.4.4.1.	Langmuir.....	33
2.4.4.2.	Freundlich.....	35
2.4.4.3.	Temkin.....	35
2.4.4.4.	Dubinin - Radushkevich.....	36
2.4.5.	Estudo Cinético.....	37
2.4.5.1.	Modelo de Pseudo-primeira Ordem.....	37
2.4.5.2.	Modelo de Pseudo-segunda Ordem.....	38
2.4.5.3.	Modelo de Ritchie.....	38
2.4.5.4.	Modelo de Elovich.....	39
2.4.5.5.	Modelo de Difusão Intrapartícula.....	39
2.4.5.6.	Modelo de Sips (Langmuir-Freundlich).....	40
2.5.	Tratamento de Efluentes Têxteis por Adsorção.....	44
2.6.	Planejamento Fatorial.....	46
2.6.1.	Método do Valor P.....	48
2.6.2.	Metodologia da superfície de resposta.....	49
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1.	Caracterização de Carvão Ativado.....	51
3.1.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	51
3.1.2.	Difração de Raio X.....	51
3.2.	Caracterização do Corante Preto Remazol B.....	52
3.2.1.	Materiais.....	52
3.2.2.	Método.....	52
3.3.	Planejamento Fatorial.....	53
3.3.1.	Método.....	53
3.4.	Estudo do Sistema Batelada.....	54
3.4.1.	Materiais.....	54
3.4.2.	Método.....	55
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1.	Caracterização do Adsorvente.....	58
4.1.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	59
4.1.2.	Difração de Raios X (DRX).....	60
4.1.3.	Especificações Técnicas do Carvão Ativado Granular da Casca de Coco 119 Carbomafra®.....	61
4.2.	Calibração do Espectrofotômetro.....	62
4.3.	Estudo do Planejamento Fatorial.....	65
4.3.1.	Primeira Parte.....	65
4.3.2.	Segunda Parte.....	69

4.4.	Estudo do Sistema: Batelada .....	72
4.4.1.	Influência do pH na Capacidade de Adsorção do Carvão Ativado .....	72
4.4.2.	Influência da massa de adsorvente sobre a capacidade de adsorção e percentagem de remoção do carvão ativado .....	74
4.4.3.	Influência da temperatura sobre a capacidade de adsorção e a percentagem de remoção do carvão ativado .....	76
4.4.4.	Influência do tempo de contato sobre a capacidade de adsorção e a percentagem de remoção do carvão ativado .....	78
4.4.5.	Estudo Cinético Preliminar.....	79
4.4.5.1.	Modelo Cinético de Pseudo Primeira Ordem.....	80
4.4.5.2.	Modelo Cinético de Pseudo Segunda Ordem.....	81
4.4.5.3.	Modelo Cinético de Ritchie.....	82
4.4.5.4.	Modelo Cinético de Elovich.....	83
4.4.5.5.	Difusão Intraparticula.....	84
4.4.6.	Estudo da Adsorção Associada à Modelagem Cinética (Modelo de SIPS ou de Langmuir-Freundlich) .....	86
4.4.7.	Estudo de Equilíbrio .....	93
4.4.7.1.	Modelo de Langmuir .....	94
4.4.7.2.	Modelo de Freundlich.....	95
4.4.7.3.	Modelo de Temkin .....	97
4.4.7.4.	Dubinin – Radushkevich .....	98
4.4.8.	Estudo Termodinâmico .....	101
5.	CONCLUSÕES .....	105
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	108
	<b>APÊNDICE</b> .....	122

---

---

# Introdução

---

---

## 1. INTRODUÇÃO

No Brasil, tradicionalmente, o controle da qualidade da água potável esteve sempre ligado a eliminação de bactérias e outros micro-organismos, desconsiderando o real risco da contaminação química, a exemplo da contaminação da água por corantes utilizados nas indústrias têxteis, alimentícias e automotivas, entre outras (RUMMENIGGE, 2013).

Em geral, os poluentes lançados nos rios são de fontes artificiais e naturais. As fontes artificiais incluem o esgoto doméstico, água residual industrial (que inclui a água de restaurantes, escritórios, hotéis etc.) e água residual de criação de animais. As fontes naturais incluem os poluentes derivados dos fenômenos ecológicos e outros (formações minerais venenosas, colônias de micro-organismos venenosos etc.). Outra atividade econômica que compromete a qualidade das águas é a agricultura, que utiliza uma grande quantidade de insumos (pesticidas, herbicidas, fertilizantes e adubos químicos) produzindo substâncias que não são biodegradáveis e podem permanecer no solo durante anos. Além da contaminação dos solos, esses elementos contaminam as águas superficiais e subterrâneas, carregando toxinas para outros ecossistemas (SILVA, 2013).

Um problema enfrentado pela população refere-se ao tratamento de água contaminada com corante têxtil, dado ao aumento dessa atividade industrial e à importância do tratamento do efluente resultante do processo industrial, tendo em vista um alto nível de impacto ao ambiente por parte desse corante (NEVES, 2008).

O setor têxtil apresenta um especial destaque, devido a seu grande parque industrial instalado gerar grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento (KUNZ et. al., 2002).

A interação entre as atividades industriais e o meio ambiente tem sido tema de maior relevância política e social na atualidade. Os processos têxteis são grandes consumidores de água, geradores de efluentes volumosos e de complexa composição com elevada carga orgânica e elevado teor de sais inorgânicos. Os corantes empregados na indústria têxtil podem não representar um problema ecológico, desde que sejam tomadas medidas adequadas no sentido de proteção ao meio ambiente. A preocupação

com a estética e a qualidade do meio ambiente atingido por efluentes coloridos leva à busca de alternativas de descoloração, especialmente dos corantes têxteis (QUADROS, 2005).

O tratamento da água tem como objetivo assegurar a sua potabilidade que protegerá a saúde pública. Surge claramente, então, a necessidade de adequar-se as ETEs brasileiras com processos que levem a distribuição de águas livres de contaminação, ou dentro dos níveis de padrões estabelecidos, de poluentes orgânicos, inorgânicos e microbiológico (LENZI et al., 2012).

Necessita-se, portanto, degradar os poluentes das águas, assim como desinfetá-las. Processos diversos são utilizados para tratamento de água, dentre eles temos os processos químicos, como os processos de oxidação avançada (POA), e os processos físicos como os adsorptivos (CLARK, 2010).

Os processos envolvendo adsorção podem ser utilizados como tratamento e como pós-tratamento de águas poluídas, como nas indústrias por exemplo, dependendo das características da água tratada e do equipamento (VEIGA, 2013).

A adsorção sólido/líquido é uma das técnicas mais efetivas na remoção de corantes solúveis e com alta estabilidade molecular, como é o caso dos corantes reativos. A adsorção com carvão ativado ainda é a mais utilizada em função das características que conferem ao carvão boas propriedades de adsorção (BALDISSARELLI, 2006).

Este trabalho teve por objetivo analisar o processo de remoção de corante têxtil de um efluente sintético contendo o corante reativo Remazol Black B, também chamado de Preto Remazol, simulando um efluente industrial para obtenção de água tratada para reutilização industrial por meio do Processo de Adsorção. Tendo como adsorvente carvão ativado comercial, fazer um estudo do equilíbrio e cinético do processo adsorptivo, bem como a caracterização do adsorvente utilizado. Para estes estudos, teve-se que estudar as influências dos parâmetros pH, temperatura, granulometria de carvão ativado, massa de carvão e concentração da solução de corante, na eficiência do tratamento, para tanto aplicando-se o método de planejamento fatorial e análise de superfície de resposta.

---

---

# **Revisão Bibliográfica**

---

---

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Água

Cuidados com as fontes de águas são uma preocupação em todo o mundo. As Nações Unidas e a Organização Mundial de Saúde alertaram a comunidade internacional acerca da crescente escassez de água e da deficiência de cuidado com a poluição das fontes disponíveis. A falta de infraestrutura para o saneamento básico contribui anualmente para a morte de milhões de pessoas, principalmente crianças com diarreia (MANGRICH, 2014).

O abastecimento com água de boa qualidade é um dos fatores mais importantes para o desenvolvimento das sociedades modernas, estando diretamente relacionado ao controle e eliminação de doenças, bem como ao aumento da qualidade de vida das populações. O baixo custo da água permite que indivíduos e comunidade se beneficiem e usem a água para diversos fins, inclusive como um veículo carreador dos despejos domésticos. (MIRANDA, 2007).

O uso da água refere-se à retirada da mesma do ambiente para suprir as necessidades humanas e esse termo implica que uma parte do que é aproveitado volta para o ambiente. Já o consumo refere-se à parcela que não retorna de modo direto ao ambiente (como a água da irrigação). O uso excessivo pode acarretar a diminuição do volume, ou o esgotamento dos aquíferos subterrâneos e estas questões são cruciais, pois grande parte da população mundial depende desta fonte de abastecimento (GOELLNER, 2013).

Na maioria dos países, o maior consumo de água ocorre no campo. A agricultura intensiva consome mais de quinhentos litros por pessoa ao dia. Em segundo lugar, vem o uso da água pelas indústrias e em terceiro lugar o uso doméstico. Água potável é a água boa para o uso humano, própria para beber. As águas de nascentes não poluídas, às fontes de águas minerais, às águas que brotam de pedras, nas montanhas são, portanto, fontes de água potável. Água pura não existe no ambiente, pois água pura é constituída exclusivamente por moléculas formadas de oxigênio e hidrogênio, de fórmula  $H_2O$ . A água pura não pode ter nenhum outro material dissolvido nela. Isto não acontece no ambiente, pois toda água de fontes naturais contém materiais dissolvidos. Devido à sua

capacidade de dissolver substâncias, a água pode, facilmente, se tornar poluída no ambiente. (DAVID, 2010).

Apesar de ser, de longe, o setor que mais consome água, a agricultura de irrigação tende a crescer algo em torno de 15% a 20% nos próximos 30 anos. Atendendo à demanda por mais alimentos, de uma população projetada em 8 bilhões de pessoas, além de responder à demanda econômica por produtos agrícolas de maior valor agregado. Uma pessoa adulta precisa de 4 litros de água por dia para beber, mas para produzir seu alimento diário são necessários de 2 a 5 mil litros, daí a importância de se controlar a poluição da água. Assim como melhorar cada vez mais o tratamento da água e desenvolver tecnologias mais eficientes e eficazes (RUMMENIGGE, 2013).

A Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 do CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA dispôs sobre a classificação dos corpos hídricos e diretrizes ambientais para o seu enquadramento como águas doces, salobras e salinas, de modo a estabelecer a defesa de seus níveis de qualidade. Avaliando parâmetros e indicadores específicos, assegurando seus usos preponderantes, da mesma forma, previu que a qualidade da saúde e o bem-estar humano, e o equilíbrio ecológico aquático não podem ser afetados como consequência da deterioração da qualidade das águas (BRASIL, 2005).

A mesma resolução classificou as águas doces, mais consumidas pelo ser humano, como destinadas: ao abastecimento para consumo humano com desinfecção ou após tratamento convencional ou avançado, proteção ou a preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas, águas destinadas à recreação, à irrigação de hortaliças, frutas, parques, jardins, aquicultura e atividade de pesca, dessedentação de animais, navegação, bem como harmonia paisagística (BRASIL, 2005).

Já a Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, do CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA, dispôs sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, estabelecendo quais parâmetros devem ser levados em consideração no tratamento de efluentes despejados nos corpos receptores, bem como os valores aceitáveis destes parâmetros. Dentre estes parâmetros tem-se: pH, parâmetros inorgânicos, orgânicos, temperatura e outros (BRASIL, 2011).

O sistema utilizado habitualmente para águas e efluentes prevê o tratamento preliminar, constituído gradeamento, sedimentação ou desarenação (remoção de areia de tamanho de partícula menor), pré-cloração (tratamento de água para consumo humano); seguindo-se a este tratamento, há o tratamento primário, onde ocorre mistura

(tratando-se basicamente de correção de pH), em seguida há coagulação, floculação, decantação e filtração; há o tratamento secundário que consiste em desinfecção por adição de cloro, pode ocorrer a utilização de tratamento aeróbico e/ou anaeróbico, para posterior cloração, em seguida ocorre a correção de pH para distribuição da água para consumo humano ou destinação do efluente no corpo receptor; dependendo da aplicação, utilização da água, pode-se ter o tratamento terciário, com o objetivo de se ter uma água com melhor qualidade, os métodos mais utilizados nesta etapa são a filtração, ozonização para remoção de bactérias, eletrodialise, osmose reversa, troca iônica, remoção de cor, cheiro e sabor, utilizando-se, por exemplo, adsorção e radiação ultravioleta (CARVALHO, 1999; MIRANDA, 2007; DAVID, 2010; LENZI et al., 2012).

Uma das operações unitárias utilizadas no tratamento de água, mais especificamente no tratamento terciário, é o processo adsorptivo, normalmente com emprego de carvão ativado (LENZI et al., 2012).

Os poluentes ou contaminantes mais comuns da água são os poluentes orgânicos biodegradáveis, como exemplo, gorduras; também há os poluentes orgânicos recalcitrantes ou refratários (não são biodegradáveis), a exemplo dos defensivos agrícolas; os metais, como no caso do cromo, chumbo e mercúrio; nutrientes em excesso, como o fósforo; poluentes inorgânicos, tendo como exemplo corantes têxteis, organismos patogênicos, sendo as bactérias, vírus, protozoários, fungos e, por último, os sólidos em suspensão (BRAGA, 2005).

## **2.2. Indústria Têxtil**

O setor têxtil apresenta um especial destaque, devido a seu grande parque industrial instalado gerar grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento (KUNZ et. al., 2002).

A indústria têxtil brasileira iniciou sua implantação por volta de 1844 muito incipientemente e se estendeu até 1914 após a 1ª Guerra Mundial, quando então, houve uma pequena fase de consolidação. Após a 2ª Guerra Mundial em meados dos anos 50, ocorreu o início da fase industrial brasileira num processo acelerado, com ênfase aos setores mais dinâmicos e não tradicionais de nossa economia. No entanto, somente a

partir de 1970, o setor têxtil nacional e principalmente a região Nordeste se consolidou como um dos mais importantes da indústria brasileira. Tanto pela grande oferta de empregos quanto ao volume de receitas e impostos gerados por ele, graças à SUDENE – Superintendência de Desenvolvimento do Nordeste criada em 1959 que deu prioridade à indústria têxtil na aprovação de seus projetos de ampliação, modernização e de implantação (JUNIOR, 2014).

Na década de 90 a cadeia têxtil foi exposta à concorrência internacional e o setor sofreu um forte impacto, quando muitas empresas menos preparadas para competir com fornecedores externos foram obrigadas a abandonar suas atividades. Aqueles que investiram fortemente em sua modernização, compensando a capacidade produtiva perdida e ampliando bastante a produção brasileira, para preservar a sua participação no suprimento do mercado interno brasileiro que é muito forte (SENGIL; OZACAR, 2005).

O setor têxtil é um dos segmentos de maior tradição dentre os industriais, contando com uma posição de destaque na economia dos países mais desenvolvidos e, também, como a principal atividade de desenvolvimento de muitos dos chamados países emergentes. No Brasil a indústria têxtil e de confecções, ou seja, a Cadeia Têxtil produziu em 2012 US\$ 58,4 bilhões o que equivale a 5,5% do valor total da indústria brasileira de transformação. Em termos de pessoal ocupado, sua participação foi altamente significativa, atingindo e contribuindo com 15,2% do total de empregos da indústria de transformação nacional. Sendo 1,640 milhão de empregados diretos, dos quais 75% foram de mão-de-obra feminina, sendo o 5º maior produtor têxtil do mundo, contando com um parque industrial de 33.114 empresas (com mais de cinco funcionários) (BRUNELLI et. al., 2009).

As indústrias têxteis são conhecidas como uma das principais fontes poluidoras da água, pois seus efluentes são um dos principais contaminantes em águas residuais, Por esta razão, este setor está entre aqueles que contribuem para a busca de um tratamento eficiente para seus efluentes e procuram fazer com que haja uma redução da quantidade de água utilizada no processamento têxtil (ROBISON et al., 2011).

Verifica-se que, uma vez lançados nos cursos d'água, os efluentes têxteis podem interferir nos processos biológicos próprios do corpo hídrico, além de trazerem consequências maléficas à saúde, uma vez que algumas substâncias presentes têm caráter carcinogênico e mutagênico. Devido a isso, vários tratamentos de efluentes viáveis e eficientes têm sido estudados (GUILARDUCI et. al., 2013).

O processamento têxtil é composto de várias etapas, até a obtenção dos produtos finais, ou seja, há uma transformação, desde o tecido cru até seu acabamento (LEÃO, 2012).

O tingimento é a etapa que confere cor aos tecidos e nela é utilizada enorme variedade de compostos corantes e produtos químicos auxiliares. Outra etapa muito importante é a de acabamento na qual são realizadas as lavagens dos tecidos, em que também são adicionados à água vários produtos químicos auxiliares (na tabela 2 estão relacionados alguns desses produtos). Pode-se dizer que é nessas etapas que se obtém a maior quantidade de efluentes líquidos da indústria têxtil (BROADBENT, 2001; LEÃO, 2012).

Até concluir cada etapa do processo têxtil e obter o produto final, há necessidade da utilização de vários produtos químicos e estes, por sua vez, geram uma grande quantidade de efluentes com diferentes substâncias. No final do processo há também uma considerável perda de corantes (cerca de 20% são descartados) e, caso não haja um tratamento adequado para esses efluentes, os riscos de contaminação podem surgir (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005).

Esses efluentes caracterizam-se por serem altamente coloridos, pois apresenta corantes que não se fixam à fibra durante o processo de tingimento. A forte coloração dos efluentes têxteis é devida aos compostos orgânicos e inorgânicos que os constituem, os quais tornam o efluente resistente ao ataque microbiano e aos processos físico-químicos (IDRIS *et al.*, 2007).

Esta coloração deve ser removida antes da disposição final do efluente no corpo coletor. A presença de pequenas quantidades de corante (menos de 1 mg/L para alguns compostos), embora não contribua consideravelmente para o aumento da carga orgânica do efluente, pode alterar significativamente a cor, transparência e solubilidade dos gases na água residual (KARP *et al.* 2007).

### **2.3. Corante**

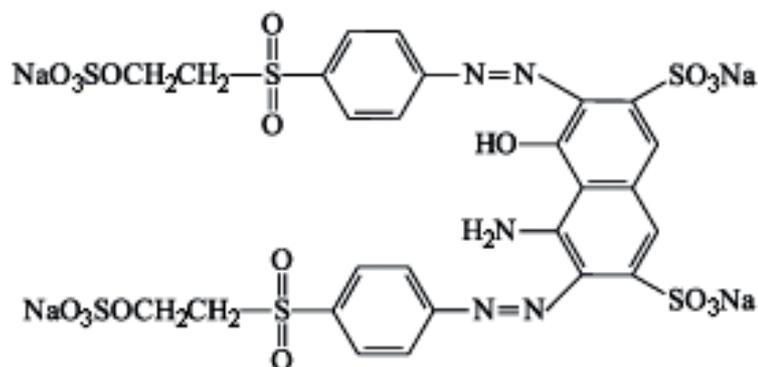
Muitos corantes utilizados em diversos tipos de indústrias são causadores de poluição de água, largamente utilizados na indústria têxtil, são compostos químicos que possuem a propriedade de absorver luz visível de forma seletiva, possuem grupos nitro, nitroso, azo e carbonila (CONCEIÇÃO *et al.*, 2013).

A cor destes compostos é intensificada ou modificada por grupos auxocromos tais como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo (ISENMANN, 2013).

Os efluentes coloridos estão particularmente associados com alguns corantes azos reativos, que são utilizados nas indústrias têxteis. Estes corantes representam aproximadamente 40% do total do mercado de corantes. As propriedades interessantes destes corantes incluem o fato de que eles estabelecem um amplo alcance de tonalidades (PEIXOTO et al., 2013).

Os corantes reativos são compostos que contêm grupos químicos que formam ligações covalentes entre carbono ou fósforo de sua estrutura com oxigênio, enxofre ou nitrogênio do substrato. Os problemas destes corantes durante o processo de tingimento são reação do grupo eletrofilico com a água, o corante hidrolisado não reage com a fibra, a afinidade deve ser ajustada às condições de aplicação, a resistência à lavagem depende da estabilidade da ligação do corante com a fibra (MORAES, 2010).

Um grupo de corantes representativo e bastante utilizado é o grupo dos corantes reativos azos, se caracterizam por apresentarem um ou mais grupos azo com  $-N=N-$ , nitrogênios ligados a grupos aromáticos, constituindo 50 % dos corantes utilizados na indústria têxtil, na Figura 1, há a fórmula estrutural do corante Preto Remazol B (ISENMANN, 2013)



**Figura 1: Corante Remazol Preto B**

Fonte: ISENMANN, 2013

Os corantes têxteis não são biodegradáveis nos processos convencionais de tratamento aeróbico de efluentes industriais. Alguns corantes demonstram alguma degradação no processo de tratamento aeróbico, com contato a alguns tipos específicos de microrganismos, porém não sendo viável esta aplicação, por ser dispendiosa

financeiramente, bem como tratar-se de sistema de operacionalidade complexa (SAGGIORO et al., 2012).

Por ser um corante resistente à degradação biológica, o corante Remazol Preto B, assim como outros corantes azos têm características físico-químicas específicas, que devem ser levadas em consideração no momento do tratamento dos efluentes têxteis que os contenham, pois suas estruturas influenciarão no tratamento, sofrendo influência da temperatura, pH do meio no processo de tratamento do efluente, assim como a concentração de corante no meio e se há ou não no efluente algum elemento e microrganismo que proporcione a sua biodegradação (CONCEIÇÃO et al., 2013).

A maior preocupação com a poluição dos corpos hídricos, com este tipo de corante, se dá pela sua alta utilização, desperdício no processo de tingimento e redução de diversos elementos constituintes da água, que são necessários para a sobrevivência dos seres aquáticos. Assim como o contato do homem com este corpo receptor poluído que poderá contaminar plantações e o próprio homem de forma direta, causando dentre outras patologias, o câncer de intestino, estômago, fígado, dentre outras (ISENMANN, 2013).

Cerca de 5 a 20% do corante é perdido no processo de tingimento. Se essa perda for descartada diretamente no meio ambiente, poderá gerar sérios problemas nos processos biológicos aquáticos fundamentais (BAIG, 2012).

#### **2.4. Adsorção**

A adsorção é um processo de separação em que um componente de uma fase fluida se transfere para a superfície de um adsorvente sólido. Geralmente as pequenas partículas de adsorvente se mantem em um leito fixo enquanto que o fluido passa continuamente através do leito fixo se aderindo à superfície do material sólido, chamado de adsorvente. A adsorção ocorre, como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito. Os fenômenos de adsorção podem ser classificados quanto à natureza das interações adsorvente-adsorvato, em dois tipos: adsorção química e adsorção física (MCCABE, 1998).

Na adsorção química ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando a formação de uma única camada sobre a superfície sólida, e

liberação de uma quantidade de energia considerável (da mesma ordem de grandeza da energia de uma reação química). Por este motivo este tipo de adsorção é favorecido por uma diminuição de temperatura e também por um aumento de pressão. A adsorção química forma ligações relativamente fortes, sendo dependente da natureza dos sólidos e, geralmente, é irreversível (GEANKOPLIS, 1998).

Já na adsorção física, ocorre o princípio da maioria dos processos de purificação e separação. É causada por forças de interação molecular do tipo daquelas envolvidas em processos de condensação. É um fenômeno reversível no qual se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, do tipo Van der Waals, que atuam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e o equilíbrio é atingido rapidamente (GOMIDE, 1988).

#### **2.4.1. Adsorventes**

Muitas espécies de adsorventes são utilizadas para tratar água poluída, dentre estes, os mais utilizados são o carvão ativado de natureza vegetal e alguns biossorventes, adsorventes naturais, dos quais, os mais utilizados são de sabugo de milho e bucha vegetal (ALVES, 2012).

#### **2.4.2. Carvão Ativado**

O carvão Ativado é um material que apresenta alta capacidade de adsorção, sendo eficiente e amplamente utilizado para o tratamento de água e efluentes. Entretanto, a fabricação desses adsorventes por vezes é de alto custo devido à origem e o valor da matéria-prima (BACCAR *et al.*, 2009).

Aliado a isso, tem-se também perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, tornando sua utilização, muitas vezes, onerosa. Nesse sentido, existe um crescente interesse na busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados na produção de carvão ativado (HAMEED, 2012).

O carvão ativado é produzido a partir da desidratação de matérias-primas e carbonização seguida de ativação. Suas características são influenciadas, sobretudo, pelo material precursor e pelo método utilizado na sua preparação. Além disso,

geralmente tem uma estrutura muito porosa com grande área superficial e grupos funcionais na superfície do material adsorvente (WERLANG et al., 2013).

A alta capacidade de adsorção do carvão ativado é atribuída à grande área de superfície, estrutura de microporos e sua distribuição, alto grau de reatividade superficial, que surge da complexidade dos grupos químicos de superfície. A área de superfície deste material varia de 800 a 1200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (VERLA et al., 2012).

Nos processos de adsorção sólido-líquido, a capacidade do carvão ativado para combinações aromáticas depende de fatores como a natureza física da estrutura do adsorvente (poros, grupos funcionais), da natureza do adsorvato, presença de grupos funcionais, polaridade, peso molecular e ainda de condições como pH, força iônica e concentração do adsorvato. Importante também é a natureza do precursor do carvão ativado, solubilidade. Em particular, na adsorção de corantes, a capacidade do carvão ativado é maior quanto maior for a aromaticidade e o tamanho molecular e quanto menor a polaridade da cadeia do corante (GUAN et al., 2013).

Entre as características do carvão ativado, a heterogeneidade superficial é um dos fatores que contribuem para as ótimas propriedades de adsorção e pode ser classificada em geométrica e química. A heterogeneidade geométrica é o resultado de diferentes tamanhos e formas dos poros e a heterogeneidade química é associada à presença de impurezas e aos diferentes grupamentos funcionais presentes, principalmente aqueles que contêm oxigênio (HESAS et al., 2013).

Dependendo da natureza da matéria-prima e por ajuste das condições reacionais no processo de ativação, diferentes tamanhos de poros podem ser obtidos. A União Internacional de Química Pura e Aplicada classifica os poros em três grupos de acordo com o tamanho: microporos (< 2 nm), mesoporos (entre 2-50 nm) e macroporos (> 50 nm) (KONG et al., 2013).

As propriedades de adsorção do carvão ativado são determinadas primeiramente em função da estrutura química. A presença de microporos influencia substancialmente as propriedades de adsorção porque a quantidade adsorvida na superfície de macroporos é desprezível em comparação aos microporos. A determinação do tamanho e volume dos poros é importante, pois indica a quantidade de poros disponíveis para a adsorção de moléculas com tamanho conhecido (HIRUNPRADITKOON et al., 2011).

Há estudos para a utilização de carvão ativado como adsorvente para diferentes espécies de adsorvato, dentre os quais se descreve a adsorção de determinados corantes ácidos e básicos utilizados pela indústria têxtil em carvão ativado, enfatizando a relação

entre a quantidade adsorvida e o potencial zeta do carvão. As propriedades da adsorção de solventes orgânicos, utilizando dois tipos de carvão ativado: Carvão GF-40 quimicamente ativado e carvão RB1 ativado com vapor foram investigados através de cromatografia gasosa. A utilização de carvão ativado foi utilizada na remoção do corante azul de metileno de efluentes têxteis (GAO et al., 2013).

Para valores de pH mais baixos (ácido), o adsorvente apresenta uma carga superficial positiva. O corante Remazol Black B dissolvido apresenta carga negativa em soluções aquosas. A adsorção do corante RB ocorre quando o adsorvente apresenta uma carga superficial positiva. Ocorre interação eletrostática entre adsorvente e adsorvato, o que propicia a adsorção eletrostática, física e não específica do corante em carvão ativado, estando relacionada à presença de íons indiferentes, positivos e negativos, na fase líquida. Os íons adsorvidos mantêm-se a uma determinada distância da superfície, podendo situar-se na camada de Stern (camada fixa) ou na camada de Gouy (camada dispersa). Na camada de Stern os contra íons perdem o movimento Browniano devido à intensidade da atração elétrica que aumenta com a aproximação da superfície, por sua vez, na camada dispersa os íons se movimentam, aleatoriamente, em função da energia molecular (movimento Browniano) e das forças eletrostáticas. Esta adsorção é reversível, podendo ser desfeita com a simples quebra do equilíbrio do sistema, pouco seletiva, ocorrendo em qualquer superfície, desde que apresente um excesso de carga elétrica de sinal contrário (ROYER et al., 2009; PINTO, 2012; SCHONS, 2014).

### **2.4.3. Modelagem no Processo de Adsorção**

Nos últimos anos, a adsorção vem sendo aceita como um dos processos mais apropriados para a purificação de água e de descartes aquosos (ASHRAFI et al., 2014).

A cinética descreve a velocidade de remoção do soluto da solução que, por sua vez, controla o tempo de residência para a acumulação do adsorvato na interface sólido/líquido (MATOS et al., 2013).

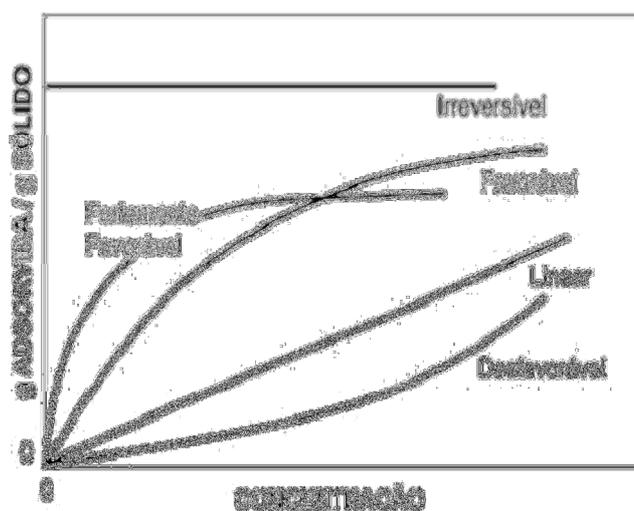
Isto é importante para prever a velocidade com que o poluente é removido da solução aquosa, visando o desenvolvimento de sistemas adequados de tratamento (GOMIDE, 1988).

Os dados obtidos no estudo da cinética de adsorção podem ser usados na determinação do tempo necessário para atingir o equilíbrio e conhecer as variáveis que influenciam o processo (BOPARAI et al., 2010).

#### 2.4.4. Estudo de Equilíbrio

Os dados de adsorção são comumente representados por uma isoterma de adsorção que mostra a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração na fase fluida em temperatura constante. Os estudos de equilíbrio demonstram a capacidade do adsorvente e descrevem a isoterma de adsorção por constantes, cujos valores expressam as propriedades da superfície e afinidade do adsorvente (CARVALHO, 2010).

As isotermas se comportam de acordo com as formas de suas curvas, como observado na Figura 2. Os dados de equilíbrio de adsorção relacionam a quantidade de adsorvato adsorvida no sólido e sua concentração no fluido. A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas côncavas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto no fluido. As isotermas convexas são desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações (MCCABE, 1998).

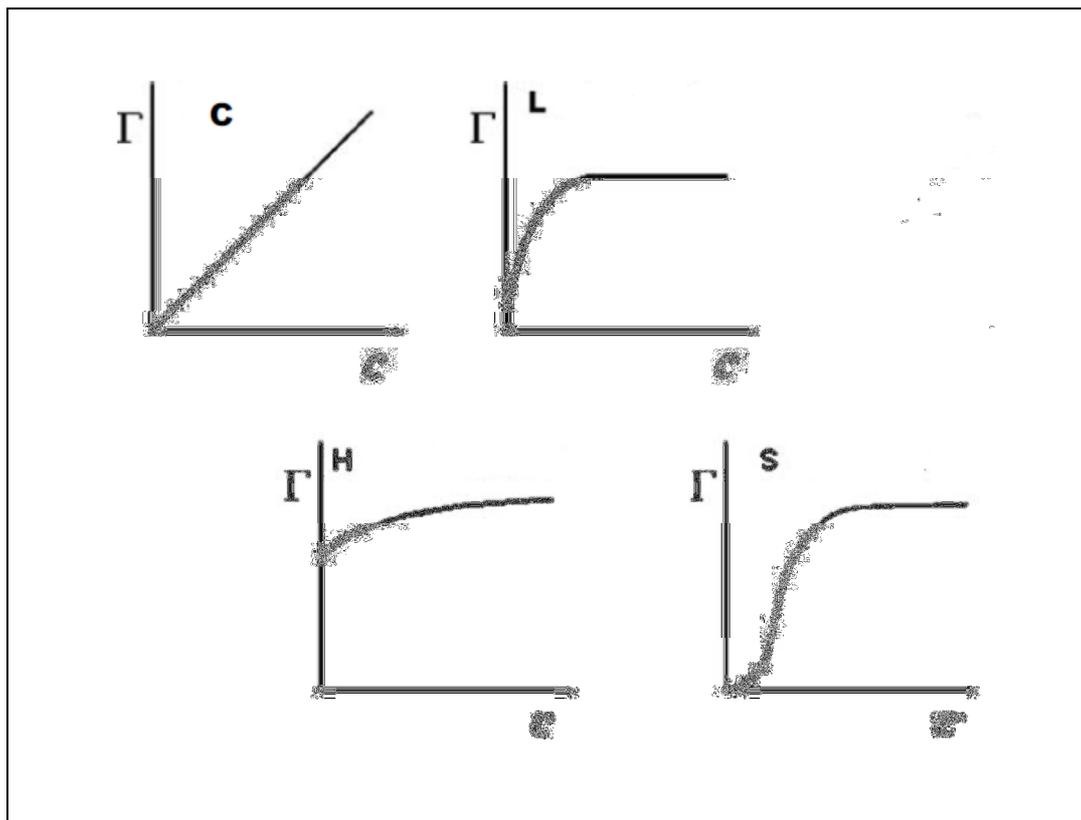


**Figura 2: Tipos de Isotermas**

Fonte: MCCABE, 1998

Pela forma da curva da isoterma, pode-se também determinar o mecanismo de adsorção e indicar o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato. A isoterma de adsorção para solução pode ser classificada em quatro principais classes, conforme Figura 3, relacionadas de acordo com suas formas como S, L, H e C, de subgrupos 1, 2, 3, 4 ou máx (GEANKOPLIS, 1998).

As quatro classes de isotermas foram nomeadas como sendo do tipo S ("Spherical"), L ("Langmuir"), H ("High affinity") e C ("Constant partition"). A isoterma S é caracterizada por uma inclinação inicial que aumenta com a concentração do soluto em solução, o que sugere que a afinidade relativa entre o adsorvente e o soluto a baixas concentrações é menor que a afinidade entre adsorvente e solvente. A isoterma L (Langmuir) é caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração do soluto em solução, o que indica a alta afinidade relativa do adsorvente pelo soluto a baixas concentrações e a diminuição da superfície livre do adsorvente. A isoterma H (high affinity) apresenta uma inclinação inicial muito grande seguida por uma região quase horizontal, o que indica alta afinidade do adsorvente pelo soluto. A isoterma tipo C (partição constante) exibe uma inclinação inicial que permanece constante. O tipo C ocorre em sistema em que o soluto é adsorvido mais rapidamente que o solvente (FALONE et al., 2004; AMGARTEN, 2006; ZUIM, 2010).



**Figura 3: Classificação das isothermas (C, L, H, S). c representa a concentração de soluto em solução e  $\Gamma$  representa a quantidade adsorvida por quantidade de adsorvente**

Fonte: ZUIM, 2010

Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais frequentemente usados e suas equações podem ser linearizadas, permitindo que as constantes sejam determinadas por regressão linear (ISENMANN, 2012).

#### 2.4.4.1. Langmuir

O modelo de adsorção de Langmuir, baseia-se na suposição de que as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados e que a adsorção máxima corresponde à monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente, sem que haja qualquer interação lateral entre as moléculas adsorvidas. Considera-se que as moléculas serão adsorvidas apenas nos sítios livres (GEANKOPLIS, 1998).

Assim, o modelo de Langmuir pressupõe que todos os sítios de ligação no adsorvente são sítios livres, prontos para receber o adsorvato da solução. Pode-se dizer

que uma reação de adsorção está ocorrendo, podendo ser descrita como (CARVALHO, 2010):



L – representa os sítios de ligação livres

S – é o adsorvato na solução

LS – é o adsorvato S adsorvido em L

Teoricamente, alcança-se um valor de saturação além do qual não ocorre mais a adsorção. As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície adsorvente em monocamada.

A isoterma de Langmuir é dada pela Equação (1):

$$q = \frac{Q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

Invertendo os termos da equação, temos uma opção de linearização:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q_{max} \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (2)$$

Ou multiplicando a equação (2) por  $C_e$ , tem-se a forma linearizada mais frequentemente usada para a equação de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{Q_{max}} \cdot C_e + \frac{1}{Q_{max} \cdot b} \quad (3)$$

Considerando  $C_e/q$  como variável dependente e  $C_e$  como variável independente, obtêm-se os valores de  $Q_{max}$  e  $b$ , onde  $1/b$  é o coeficiente angular e  $1/Q_{max} \cdot b$  é o coeficiente linear da reta. O gráfico linear confirma a validade do modelo.

A característica essencial da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio, seu valor correspondendo ao grau de adsorção (MCCABE, 1998), que é definida como:

$$Rl = \frac{1}{1 + b \cdot C_e} \quad (4)$$

Onde  $C_e$  é a concentração de equilíbrio mais alta do adsorvato (mg/L) e  $b$  é a constante de Langmuir.

#### 2.4.4.2. Freundlich

Um dos primeiros modelos de adsorção foi proposto por Freundlich para equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material que não foi adsorvido e permanece na solução (concentração no equilíbrio). É notadamente um modelo de características empíricas. Este modelo considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de valores de adsorção a partir da monocamada adsorvida e propõe a Equação 5 para descrevê-lo. O modelo de Freundlich apresenta limitações quando aplicado a sistemas de adsorção submetidos à alta pressão e concentração do adsorvato. O modelo empírico de Freundlich é usado para descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas. Para sistemas que seguem esse modelo, ocorre a formação de multicamadas (CARDOSO, 2014).

O modelo matemático de Freundlich é dado pela equação:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Onde  $n$  indica, qualitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do adsorvente (intensidade de adsorção) e  $K_f$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) uma medida da tendência de adsorção do íon na interface do adsorvente (capacidade de adsorção).

A linearização da equação fornece a expressão:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

A isoterma de Freundlich linearizada é obtida com a construção da curva  $\log q_e$  x  $\log C_e$ , onde o coeficiente angular da equação da reta obtida corresponderá a  $1/n$  e o coeficiente linear corresponderá a  $\log K_f$ . O valor de  $K_f$  assim obtido é uma indicação da capacidade do material adsorvedor em estudo.

#### 2.4.4.3. Temkin

A equação da isoterma de Temkin considera que o calor de adsorção de todas as moléculas contidas na camada diminui linearmente com a sua cobertura devido às interações adsorvente-adsorvato. E que a adsorção é caracterizada pela distribuição

uniforme de sítios de energia de ligação, até uma energia máxima de ligação (DENIZ; KARAMAN, 2011).

O potencial adsorptivo pode ser avaliado através da isoterma de Temkin, que assume uma queda linear no calor de adsorção em vez de logarítmica, como está implícito na equação de Freundlich, como observado na equação abaixo (DENIZ; KARAMAN, 2011).

$$q_{eq} = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_{eq} \quad (7)$$

Em que:

$q_{eq}$  = é a quantidade de adsorvato adsorvido (mg/g)

$C_{eq}$  = é a concentração do adsorvato em solução aquosa no equilíbrio (mg/L)

$A_T$  = é a constante de equilíbrio da ligação (L/mol)

$b_T$  = está relacionado com o calor de adsorção (J/mol).

#### 2.4.4.4. Dubinin - Radushkevich

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) é aplicado para distinguir se o processo de adsorção é de natureza física ou química (ALVES, 2013).

A isoterma de D-R é mais geral que a isoterma de Langmuir, uma vez que ela não assume uma superfície homogênea ou uma potência de adsorção constante (FOO; HAMEED, 2010). A equação abaixo representa o modelo de D-R:

$$\ln q_{eq} = \ln q_{max} + B\varepsilon^2 \quad (8)$$

$$\varepsilon = RT \left( 1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \quad (9)$$

Em que:

$q_{eq}$  = quantidade em massa de adsorvato adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{max}$  = capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$B$  = constante relacionada com a energia livre média de adsorção por cada mol de adsorvato em que é transferida para a superfície do sólido a partir de uma distância infinita na solução

$\mathcal{E}$  = é o potencial de adsorção de Polanyi, resultante da diferença entre a energia livre na fase adsorvida e na fase líquida

$R$  = é a constante dos gases ( $8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

$T$  = é a temperatura em Kelvin

$C_{eq}$  = é a concentração no equilíbrio do adsorvato em solução

### 2.4.5. Estudo Cinético

Diversos modelos cinéticos são utilizados no estudo dos processos adsorptivos, entretanto, os mais utilizados são os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Ritchie, Elovich, Difusão Intraparticular e Langmuir-Freundlich, isso porque estes modelos representam de forma ampla e complementar os fenômenos físico-químicos que ocorrem em tal processo unitário.

#### 2.4.5.1. Modelo de Pseudo-primeira Ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, descrito por Langergren (1898) baseia-se na capacidade de adsorção do sólido (adsorvente) em que na forma linearizada é representada abaixo (ALVES, 2012):

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln q_{eq} - K_1 t \quad (10)$$

Em que:

$K_1$  = constante de velocidade ( $\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ );

$q_t$  = capacidade de adsorção no tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{eq}$  = capacidade de adsorção no equilíbrio

#### 2.4.5.2. Modelo de Pseudo-segunda Ordem

O mecanismo da cinética de pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente e assume que a adsorção química controla o processo de adsorção. A equação linearizada é a seguinte (RIBAS et al., 2014):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} \quad (11)$$

$K_2$  = constante de velocidade ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ );

$q_t$  = capacidade de adsorção no tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{eq}$  = capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

#### 2.4.5.3. Modelo de Ritchie

A equação proposta por Ritchie (1997) surge como uma alternativa à equação de Elovich na descrição de cinética de adsorção, baseando-se na velocidade de adsorção para um sítio de adsorvente preenchido por uma partícula do adsorvato, sendo representado pela equação abaixo (LOPES, 2014):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_r q_{eq}} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (12)$$

Em que:

$k_r$  = constante de velocidade ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ );

$q_t$  = capacidade de adsorção no tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{eq}$  = capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

#### 2.4.5.4. Modelo de Elovich

Este modelo é baseado no princípio cinético assumindo que os sítios de adsorção aumentam exponencialmente com a adsorção, o que implica em uma adsorção química, multicamada, sendo representado pela equação seguinte (CARDOSO et al., 2011):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (13)$$

Em que:

$\alpha$  = é a taxa de adsorção inicial (mg/g.min)

$\beta$  = é a constante de desorção e está relacionada com a extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação para a quimissorção (g/mg)

#### 2.4.5.5. Modelo de Difusão Intrapartícula

O mecanismo de adsorção do sistema adsorvente/adsorvato pode envolver várias etapas, como, por exemplo, o transporte das moléculas de adsorvato até a superfície do adsorvente e a difusão das moléculas de adsorvato da superfície do adsorvente para o interior de macro, meso e microporos. A difusão intrapartícula pode ser avaliada pela equação abaixo (BHATNAGAR et al., 2013):

$$q = K_p t^{0,5} + C \quad (14)$$

Em que:

$q$  = representa a capacidade de adsorção (mg g<sup>-1</sup>)

$K_p$  = coeficiente intrapartícula (mg/g.min<sup>0,5</sup>)

$C$  = efeito da camada limite no processo adsortivo

### 2.4.5.6. Modelo de Sips (Langmuir-Freundlich)

O modelo cinético de Langmuir-Freundlich é um dos mais usados atualmente, tendo em vista sua aplicabilidade eficaz nos casos de estudo e análise da cinética do processo de adsorção, em especial processo adsorptivo de tratamento de efluente industrial têxtil com corante.

Este modelo une a equação de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich para tentar representar da melhor forma os dados experimentais. O modelo de Langmuir assume cobertura da monocamada na superfície do adsorvente. Este contém várias considerações importantes, as quais podem ser destacadas que todas as moléculas são adsorvidas em sítios definidos na superfície do adsorvente; cada sítio pode ser ocupado por uma única molécula; a energia de adsorção é igual em todos os sítios e quando as moléculas adsorvidas ocupam sítios vizinhos, estas não interagem entre si. (CARVALHO, 2010).

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Os sistemas reais podem ser bem representados por este tipo de isoterma. A interação contaminante-adsorvente pode ser descrita por uma equação de adsorção de equilíbrio exponencial (HO, 2004).

A equação (15) abaixo representa tal modelo de Langmuir-Freundlich:



Para tanto, há:

$$[Taxa\ de\ adsorção] = K_{ads} C_{Bi} (1 - \theta)^n \quad (16)$$

$$[Taxa\ de\ dessorção] = K_d (\theta)^n \quad (17)$$

No equilíbrio, tem-se:

$$\frac{dq}{dt} = [Taxa\ de\ adsorção] - [Taxa\ de\ dessorção] = 0 \quad (18)$$

Com isso, tem-se:

$$K_{ads} C_{Bi}(1 - \theta)^n = K_d(\theta)^n \quad (19)$$

Rearrmando esta equação, obtém-se:

$$K_{ads} C_{Bi} \left(1 - \frac{q}{q_m}\right)^n = K_d \left(\frac{q}{q_m}\right)^n \quad (20)$$

Em que  $C_{Bi}$  é a concentração do adsorvato na fase líquida no sistema em batelada (mg/L),  $K_{ads}$  é a constante de adsorção (L/g.min),  $K_d$  é a constante de dessorção (mg/g.min),  $\theta$  é a fração de cobertura,  $q$  é a capacidade de adsorção do adsorvato (mg/g),  $n$  é a ordem do processo de adsorção e  $q_m$  é a concentração máxima de adsorvato retido pelo adsorvente (mg/g).

A equação (20) pode ser rearranjada de modo a se ter:

$$\frac{q_m}{q} = \frac{1}{(K_{eq})^{\frac{1}{n}}(C_{Bi})^{\frac{1}{n}}} + 1 \quad (21)$$

Em que  $K_{eq}$  vem a ser a constante de equilíbrio de adsorção (L/mg).

Expressando a equação (21) na forma linear, tem-se:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m (K_{eq})^{\frac{1}{n}} (C_{Bi})^{\frac{1}{n}}} + \frac{1}{q_m} \quad (22)$$

Então, fazendo-se um gráfico de  $1/q$  versus  $1/C_{Bi}$ , pode-se obter o valor de  $1/q_m$ , e de  $K_{eq}$ , por serem os coeficientes linear e angular respectivamente da reta obtida no gráfico.

Para prever a característica da isoterma de Langmuir pode-se utilizar o fator adimensional de separação do soluto na fase fluida RL, definindo-se para tanto:

$$RL = \frac{X(1 - Y)}{Y(1 - X)} \quad (23)$$

Onde, pode-se considerar as seguintes relações:

$$X = \frac{C_{Bi}}{C_{Bi0}} \quad 0 \leq X \leq 1 \quad (24)$$

$$Y = \frac{q}{q_0} \quad 0 \leq Y \leq 1 \quad (25)$$

Sendo que  $C_{Bi0}$  representa a concentração inicial do adsorvato na fase líquida no sistema em batelada,  $q_0$  vem a ser a capacidade inicial de adsorção do adsorvato,  $X$  é a concentração reduzida do soluto na fase fluida e  $Y$  é a concentração reduzida do soluto na fase adsorvida.

Fazendo-se um arranjo destas equações, pode-se ter:

$$Y = \frac{X}{RL + (1 - RL)X} \quad (26)$$

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_{eq}C_{Bi}}{1 + K_{eq}C_{Bi}} \quad (27)$$

$$\frac{q_0}{q_m} = \frac{K_{eq}C_{Bi0}}{1 + K_{eq}C_{Bi0}} \quad (28)$$

Em seguida dividindo-se (27) por (28) e fazendo-se a substituição de (16) e (17) nesta divisão, tem-se:

$$Y = \frac{(1 + K_{eq}C_{Bi0})X}{1 + K_{eq}C_{Bi}X} \quad (29)$$

Fazendo-se o arranjo adequado, pode-se obter:

$$Y = \frac{X}{\frac{1}{(1 + K_{eq}C_{Bi0})} + \left[1 - \frac{1}{(1 + K_{eq}C_{Bi0})}\right]} \quad (30)$$

Com isso chegamos ao fator adimensional de separação de adsorvato RL:

$$RL = \frac{1}{(1 + K_{eq}C_{Bi0})} \quad (31)$$

Esta relação pode mostrar se é ou não possível que ocorra adsorção em determinado processo, mostrando se a adsorção é favorável ou não, conforme pode ser observado abaixo:

RL > 1 (Isoterma Não Favorável)

RL = 1 (Isoterma Linear)

RL < 1 (Isoterma Favorável)

RL = 0 (Isoterma Irreversível)

No caso da cinética de adsorção de Langmuir ser aplicada para a remoção de adsorvato de um determinado efluente, mais especificamente retirada do corante da mistura do efluente, usando-se as equações (18), (19) e (20), tem-se:

$$\frac{dq}{dt} = K_{ads}C_{Bi} \left(1 - \frac{q}{q_m}\right)^n - K_d \left(\frac{q}{q_m}\right)^n \quad (32)$$

Onde q (capacidade de adsorção) é dada por:

$$q = \frac{(C_{B0} - C_{Bi})}{M_{ad}} V_S \quad (33)$$

$V_S$  é volume de solução e  $M_{ad}$  é massa de adsorvente.

Fazendo-se um balanço de massa, obtêm-se:

$$-V_S \frac{dC}{dt} = M_{ad} \frac{dq}{dt} \quad (34)$$

Onde  $dC/dt$  representa a variação (redução) de concentração no tempo e  $dq/dt$  representa o aumento da capacidade adsorptiva no tempo.

O modelo que representa a taxa de remoção de corante do efluente têxtil pode ser expresso pela seguinte equação:

$$-\frac{dC}{dt} = K_{ads} \frac{M_{ads}}{V_S} \left[ C_{Bi} \left( 1 - \frac{(C_{B0} - C_{Bi})}{M_{ad} q_m} V_S \right)^n - \frac{1}{K_{eq}} \left( \frac{(C_{B0} - C_{Bi})}{M_{ad} q_m} \right)^n \right] \quad (35)$$

## 2.5. Tratamento de Efluentes Têxteis por Adsorção

O agravamento dos problemas ambientais em virtude do aumento da atividade industrial tem despertado na sociedade a demanda de novas tecnologias para lidar com os resíduos gerados. Neste âmbito inclui-se a indústria têxtil, cujos rejeitos de corantes são potencialmente poluidores aos ecossistemas, conduzindo ao comprometimento da qualidade da água e do solo (LEÃO, 2012).

A remoção de corantes de efluentes têxteis por adsorção tem sido relatada em vários trabalhos. A grande vantagem deste processo é a possibilidade de recuperação do corante na forma concentrada e a reutilização do adsorvente no processo. Uma variedade de adsorventes tem sido empregada, destacando-se carvão ativo, turfa, sílica, alumina, celulose e, mais recentemente, quitina e quitosana (PEIXOTO et al., 2013).

Yoshida et al. (1993), estudaram a adsorção de corante ácido alaranjado II sobre fibras de quitosana reticuladas. Em  $\text{pH} \leq 4,0$  foi observado que a capacidade de saturação da fibra era próxima da concentração de grupos amino do polímero.

Kim et al. (1997), relataram o efeito do grau de desacetilação da quitina na adsorção de quatro corantes, ácido azul 193, ácido azul 40, direto amarelo 44 e azul direto 78. A quitina foi preparada com grau de desacetilação variando de 10,7% a 67,2%, sendo que as amostras com grau de desacetilação de 36,30 % e 46,86% foram as mais efetivas na remoção em  $\text{pH} = 3,0$  e  $\text{pH} = 4,0$ . As quitinas com 46,8 % e 67,2 % eram dissolvidas parcialmente em solventes aquosos ácidos.

Diversas técnicas vislumbram a remoção de corantes dos efluentes da indústria têxtil que em geral apresentam custos elevados, enquanto que os bioadsorventes caminham na proposta sustentável de aproveitamento de fibras vegetais e outros

materiais renováveis para a parcial ou completa eliminação dos materiais poluentes nestes rejeitos (MATTAR et al., 2012).

A casca de banana foi utilizada para remover corantes presentes em efluentes de indústrias têxteis. Este bioadsorvente é útil principalmente devido ao seu reduzido custo e abundância. Os dados demonstraram que a casca de banana conseguiu remover cerca de 90% do corante Vermelho Congo e 82% da mistura de corantes presentes no efluente da indústria Blink Jeans. Essa elevada adsorção do vermelho congo foi possível devido à combinação dos seguintes parâmetros otimizados: pH da solução do corante vermelho congo – pH 8; tempo de contato de 35 minutos, 2g de massa do adsorvente e concentração de vermelho congo 42 mg/L. Já para a mistura de corantes do efluente industrial, a melhor combinação dos parâmetros otimizados foi: pH da solução do efluente – pH 6, 14g de massa do adsorvente, concentração de vermelho congo de 7mg/L (BELISÁRIO et al., 2010).

A remoção do corante azul remazol foi feita usando como adsorvente o pecíolo (caule) do buriti. A partir do espectro de infravermelho, foram identificados os principais grupos funcionais do adsorvente. A capacidade de adsorção do corante é maior em pH's mais baixos. Os modelos cinéticos de adsorção que apresentaram os melhores ajustes foram os de pseudo-segunda ordem para a menor concentração ( $R^2 \approx 93\%$ ) e Elovich para as concentrações de 400 e 800  $\text{mg.L}^{-1}$  ( $R^2 \approx 97\%$ ). Os modelos isotérmicos utilizados foram os de Freundlich, Sips e Multicamada. Os modelos de Sips e Multicamada foram os que ajustaram melhor os dados de equilíbrio ( $R^2 > 96\%$ ). A quantidade máxima adsorvida estimada pelo modelo de Sips foi 33  $\text{mg.g}^{-1}$ . Essa capacidade de adsorção relativamente alta torna o pecíolo do buriti um adsorvente com potencial para remover corantes (SANTANA et al., 2012).

A casca de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) foi empregada como adsorvente para a remoção do corante têxtil turquesa remazol a partir de efluentes aquosos. O adsorvente foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e pH no ponto zero de carga ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ). Os grupamentos superficiais do adsorvente foram compatíveis com os de demais materiais lignocelulósicos e o valor estimado para o  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  foi 6,0. Foram determinados o tempo de contato (240 min) e o efeito do pH na adsorção, sugerindo um mecanismo eletrostático predominante para remoção do corante, já que pH ácidos favoreceram à adsorção. Os dados cinéticos foram modelados segundo Lagergren, Ho e Avrami, sendo que este último explicou melhor os dados experimentais. A quantidade máxima adsorvida encontrada para as

condições otimizadas de adsorção (pH 2,0,  $t_e = 240$  min e  $T = 25$  °C) foi  $30 \text{ mg.g}^{-1}$ . Os resultados experimentais foram modelados pelas equações de Freundlich, Langmuir, Sips e Tóth. Os modelos de Langmuir, Sips e Tóth são os que melhor explicam os resultados. Os dados experimentais indicaram que a casca de mandioca pode ser perfeitamente utilizada como adsorvente para a remoção de corantes têxteis em efluentes industriais (SANTANA et al., 2013).

A utilização de resíduos de materiais cerâmicos como agentes de adsorção de corantes tem sido aplicada em indústrias têxteis. Resíduos de materiais cerâmicos, oriundos de quebras de tijolos, azulejos e pisos foram selecionados, triturados e moídos a uma granulometria adequada, o que possibilitou o estudo da influência do tipo de material cerâmico (resíduo) e da sua granulometria sobre a adsorção do corante azul de metileno (DOMINGUINI et al., 2014).

As indústrias têxteis e de papel também têm sido os principais causadores da poluição do meio ambiente através de sua descarga indiscriminada de soluções de corantes. Estes corantes são cancerígenos, mutagênicos e geralmente prejudiciais a todo o eco-sistema; este tem suscitado um grande desafio para a população em geral. O carvão ativado tem sido utilizado como adsorvente para a adsorção do Corante Cibacron amarelo (CBY). A superfície de resposta usada na metodologia é uma ferramenta de planejamento do composto central que foi utilizado para otimizar os parâmetros de tratamento de água contaminada com corante: temperatura, taxa de impregnação química e tempo de ativação com respostas-alvo de rendimento e o percentual remoção do corante. Sobre rendimentos de 21,30% e remoção de CBY de 95,07% foram obtidos em condições ótimas de preparação  $760^\circ\text{C}$ , 1,8 IR e 135 min. Isotérmicas de Langmuir foi o modelo mais adequado para o processo de adsorção, melhor do que o modelo de Freundlich. Os estudos cinéticos mostraram que a cinética de pseudo-segunda ordem descrito no processo de adsorção é melhor do que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (AULA, 2012).

## **2.6. Planejamento Fatorial**

O planejamento de experimentos deve-se a Ronald A. Fisher, que durante alguns anos foi responsável pela estatística e análise de dados na estação agrícola experimental em Londres. Fisher foi quem desenvolveu e usou pela primeira vez a técnica da

variância como ferramenta primária para a análise estatística do projeto experimental. Apesar de ser o pioneiro, existem muitos outros autores que contribuíram de maneira significativa nas publicações sobre o projeto de experimentos (GALDAMEZ, 2010).

Antes de se iniciar a experimentação, é importante estabelecer o planejamento dos experimentos para que o processo seja cuidadosamente monitorado, e garantir que tudo seja feito de acordo com os planos, pois erro no procedimento experimental muito provavelmente invalidará o resultado do experimento. Com a aplicação das técnicas de planejamento de experimentos e análise estatística de dados, procura-se obter a maior precisão das conclusões tiradas a partir da análise dos resultados, reduzir o número de testes e reduzir os custos da experimentação (MONTGOMERY, 2004).

O planejamento e análise de experimentos são procedimentos nos quais alterações propositalmente são feitas nas variáveis de entrada de um processo ou sistema, de modo que se avaliem as possíveis alterações sofridas pela variável resposta, como também as razões destas alterações (SALLES et al., 2010).

Nos experimentos que são realizados nas indústrias é comum encontrar a necessidade de estudar o efeito de um ou mais fatores. Com isso, observa-se que o número de testes do experimento tende a crescer à medida que os fatores vão aumentando, tornando-se inviável em termos de custo para as empresas. Por outro lado, existe a necessidade de analisar todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores do experimento para poder realizar as conclusões (MASON et al., 2003).

Uma das soluções para este tipo de experimento é aplicar a técnica de planejamento fatorial fracionado 2k-p. Com essa técnica, é possível analisar os efeitos sobre uma resposta de interesse, de 2k fatores em 2k-p combinações de teste. Ou seja, com essa técnica, realiza-se apenas parte do experimento, sem comprometer significativamente a precisão das conclusões decorrentes da análise de resultados. Simultaneamente, os custos e o tempo de duração dos testes são significativamente reduzidos (MONTGOMERY, 2004).

Na análise dos resultados dos experimentos, busca-se identificar o efeito produzido na resposta quando da variação dos níveis dos fatores de controle do experimento. Os efeitos são classificados como principal, que representa a variação média da resposta resultante da mudança de nível de um fator, mantendo-se os outros fatores fixos, ou de interação, quando a variação da resposta é decorrente da mudança combinada dos níveis de dois ou mais fatores (CALADO, 2003).

Planejamento de Experimento, embora muito úteis, são frequentemente esquecidos em aplicações de serviços. Pressupõe-se que na economia competitiva atual a utilização de uma ferramenta para tomada de decisão empresarial, por meio de procedimentos estatísticos, pode tornar-se uma solução de apoio para gestão (LOPES et al., 2010).

Um experimento planejado é um teste, ou uma série de testes, nos quais fatores de entrada são variados para compreender seu impacto sobre variáveis de saída. Num ambiente de serviços, as respostas dos processos podem ser receita, retorno sobre o capital investido, tempo de ciclo, satisfação de clientes (MONTGOMERY, 2004).

Algumas vantagens para quem faz planejamento experimental, como: a diminuição dos números de ensaios, estudo de um número considerável de fatores, detecção das interações entre os fatores, definição dos níveis ótimos; melhoria e precisão de resultados e otimização dos resultados (PIMENTA et al., 2007).

O tipo mais simples de planejamento fatorial  $2^k$  é o  $2^2$  — isto é, dois fatores, A e B cada um com dois níveis. Em geral, consideram-se esses níveis como: baixo (-) e alto (+). Quando há vários fatores para executar um planejamento fatorial é necessário definir os níveis em que cada fator será pesquisado, isto é, os valores das variáveis que serão combinadas em todas as suas possibilidades nos experimentos. Por exemplo, caso haja a necessidade de fazer experimentos com dois fatores, sendo um com quatro níveis e o outro com três níveis, tem-se um planejamento fatorial  $4 \times 3$  e serão necessários 12 ensaios ou experimentos diferentes (BARROS NETO et al., 2001).

### **2.6.1. Método do Valor P**

Na análise de um determinado fenômeno, em que existe uma coleção de dados estatísticos, sob a forma de uma lista de resultados de um experimento ou de observações relacionadas ao experimento, quando se deseja saber se o fenômeno pode ser adequadamente descrito através de um modelo teórico, envolvendo probabilidades, considera-se a hipótese de que o modelo sugerido seja adequado. Nesta hipótese, podem-se computar as probabilidades dos vários eventos relacionados com o experimento. Os autores denominam hipótese nula, denotada pelo símbolo  $H_0$ , como a hipótese a ser validada pelo teste, pois a atenção deve ser orientada em relação a ela, conduzindo-se o raciocínio para tal. A hipótese contrária a  $H_0$  é denominada de hipótese

alternativa, representada por  $H_1$ . Aceitar  $H_0$  significa rejeitar  $H_1$ , enquanto que rejeitar  $H_0$  significa aceitar  $H_1$  (LEVINE et al., 2005).

### **2.6.2. Metodologia da superfície de resposta**

A metodologia da superfície de resposta é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais. A metodologia das superfícies de respostas é composta de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Estas etapas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem é o ajustamento dos modelos lineares ou quadráticos aos resultados experimentais obtidos. O deslocamento dá-se ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo. Na metodologia das superfícies de resposta nem o número de variáveis nem o número de respostas constituem uma restrição. Uma superfície de resposta é a figura obtida quando uma variável resposta é representada graficamente em função de dois ou mais fatores do processo. Outra representação é através da curva de nível que identifica os valores dos fatores para os quais a variável resposta é constante (ROCHA, 2010).

---

---

# **Materiais e Métodos**

---

---

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Caracterização de Carvão Ativado**

##### **3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura**

A técnica possibilita investigar a superfície de amostras com magnificações da ordem de centenas de milhares de vezes. Além disso, a técnica permite a realização de microanálises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que possibilita a identificação e mapeamento dos elementos químicos presentes no material. Fundamento da Técnica: Um feixe de elétrons varre a superfície da amostra e sua interação com o material analisado gera diversos tipos de sinal que são utilizados para a formação de imagens ou análise da composição da amostra. As imagens podem fornecer informações referentes à morfologia e topografia, e a composição química pode ser determinada por detecção de raios-X. Microscópio eletrônico de varredura ambiental, modelo Quanta 200 FEG que opera em 3 modos de vácuo: alto vácuo; baixo vácuo; e modo ambiental. Acessórios: espectrômetro de dispersão de energia (EDS); controle de aquecimento da amostra até 1500 °C; modo STEM (CETENE, 2015).

##### **3.1.2. Difração de Raio X**

A difração de raios-X (DRX) é o principal método usado para identificar as fases cristalinas presentes e possíveis modificações estruturais e morfológicas, assim como as distâncias interplanares entre as estruturas cristalinas, mostrando os espaços entre elas. O difratograma de Raios X foi obtido em um difratômetro, marca Siemens, modelo D5000, utilizando como fonte de radiação o  $\text{CuK}\alpha$  (1,537 Å). A região analisada foi de  $2\theta = 5$  a  $80^\circ$ , em uma velocidade de  $4^\circ \cdot \text{s}^{-1}$  (CETENE, 2015b).

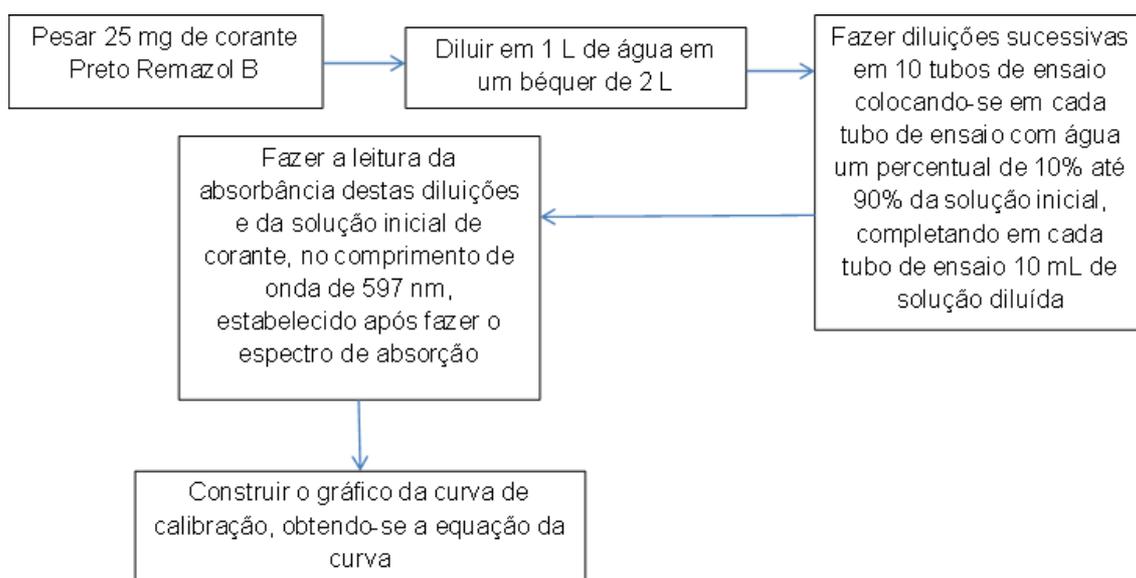
## 3.2. Caracterização do Corante Preto Remazol B

### 3.2.1. Materiais

Foi utilizada uma solução de corante Remazol Preto B com a concentração inicial de 25mg/L, um volume de 500 mL, 11 tubos de ensaio para serem feitas as diluições da solução e 01 béquer de 2 L para preparar a solução de corante.

### 3.2.2. Método

O esquema abaixo, Figura 4, descreve a metodologia utilizada para determinação da curva de calibração obtendo-se as absorvâncias conforme as variações de concentração da solução preparada:



**Figura 4:** Esquema para Curva de Calibração

### 3.3. Planejamento Fatorial

#### 3.3.1. Método

Foram estabelecidos alguns parâmetros que seriam analisados para se observar as suas influências no tratamento da água com o corante, tais parâmetros foram: concentração da solução de corante, massa de adsorvente (carvão ativado), granulometria do adsorvente, pH e temperatura.

Com estes parâmetros, fez-se o seguinte planejamento fatorial, apresentado na Tabela 1:

**Tabela 1:** Planejamento Fatorial 1

	Concentração de Solução de Corante (mg/L)	Massa de Adsorvente (g)	Granulometria do Adsorvente (Mesh)	Granulometria do Adsorvente (mm)
(-)	5	10	8	2,38
(0)	15	20	10	2,00
(+)	25	30	12	1,68

Fez-se este primeiro planejamento fatorial com uma agitação de 80 rpm, fixando-se a temperatura de 30°C e pH 6,0.

Após se obter a melhor condição de operação do sistema com os parâmetros deste planejamento fatorial, repetiu-se este procedimento usando a melhor massa de adsorvente e melhor granulometria, porém com as concentrações de solução de corante variando de 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L 20 mg/L e 25 mg/L, em seguida, fez-se um segundo planejamento fatorial, agora variando apenas a temperatura e o pH, fixando-se as melhores condições do primeiro planejamento, obtendo-se o seguinte planejamento expresso na Tabela 2 a seguir:

**Tabela 2:** Planejamento Fatorial 2

	pH	Temperatura (°C)
(-)	2,0	40
(0)	6,0	50
(+)	10,0	60

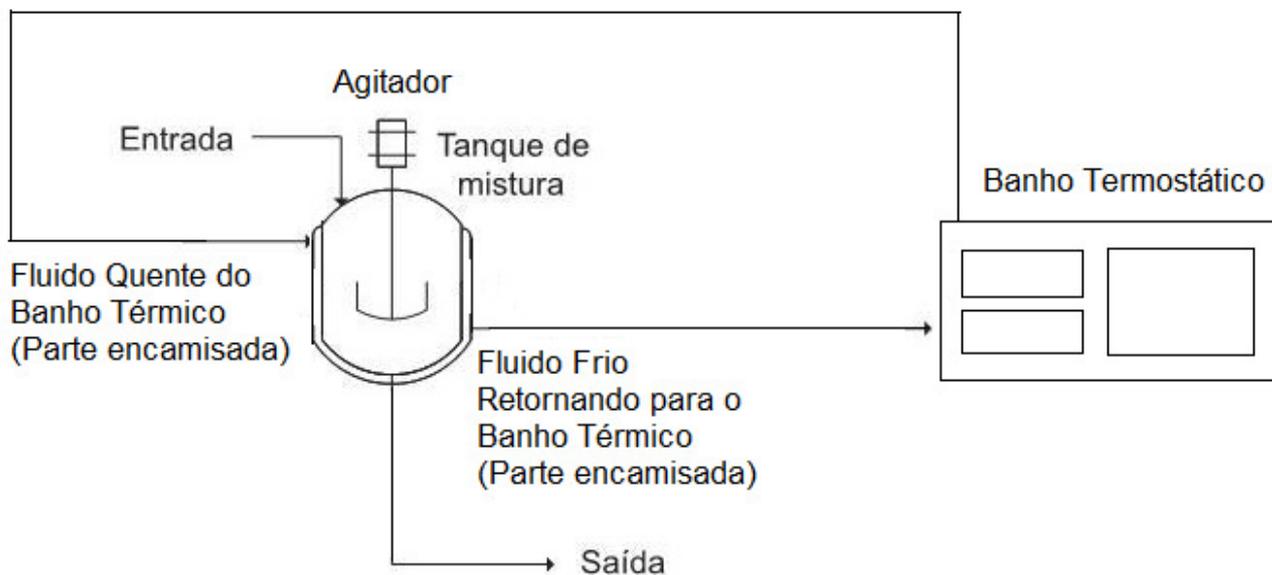
Obtendo-se assim, a melhor condição de tratamento da água com corante, observando-se os melhores valores ou condições dos parâmetros estudados.

### 3.4. Estudo do Sistema Batelada

#### 3.4.1. Materiais

Foi utilizado Carvão Ativado 119 da Carbomafra S.A., assim como solução de corante Remazol Black B, agitador, reator encamisado e banho termostático, para se fazer os estudo do sistema em batelada.

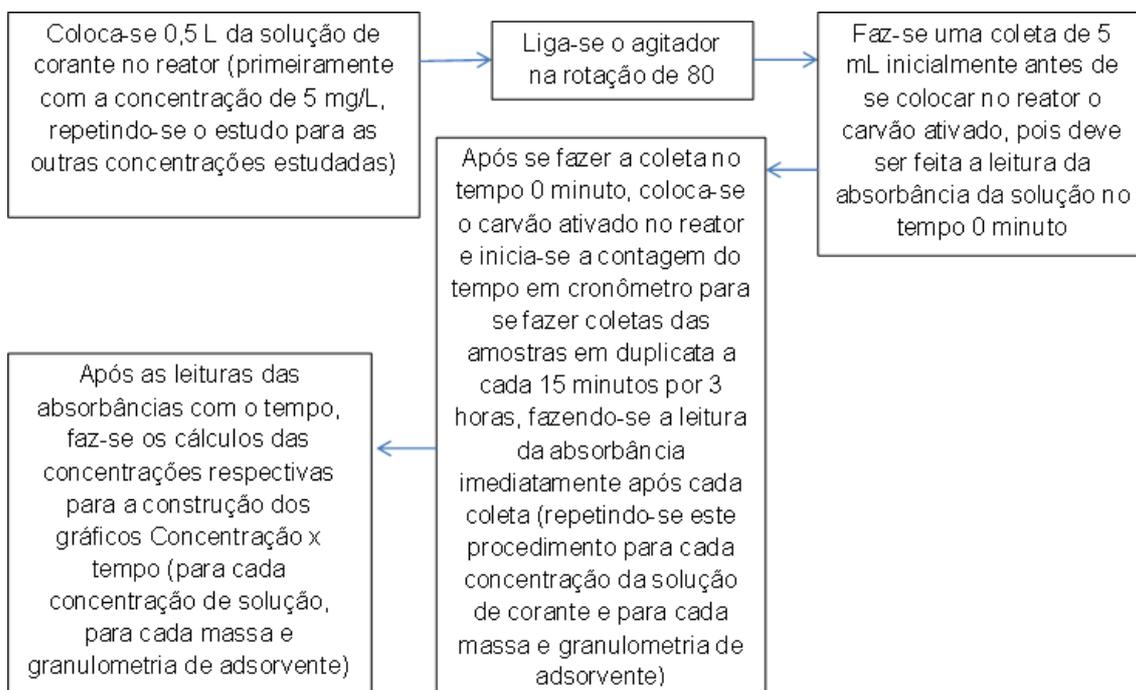
A Figura 5 mostra o esquema do reator utilizado no presente estudo. Trata-se de um reator de vidro, encamisado, em que há agitação da solução mecanicamente, operando-se em batelada.



**Figura 5:** Esquema do Sistema Batelada

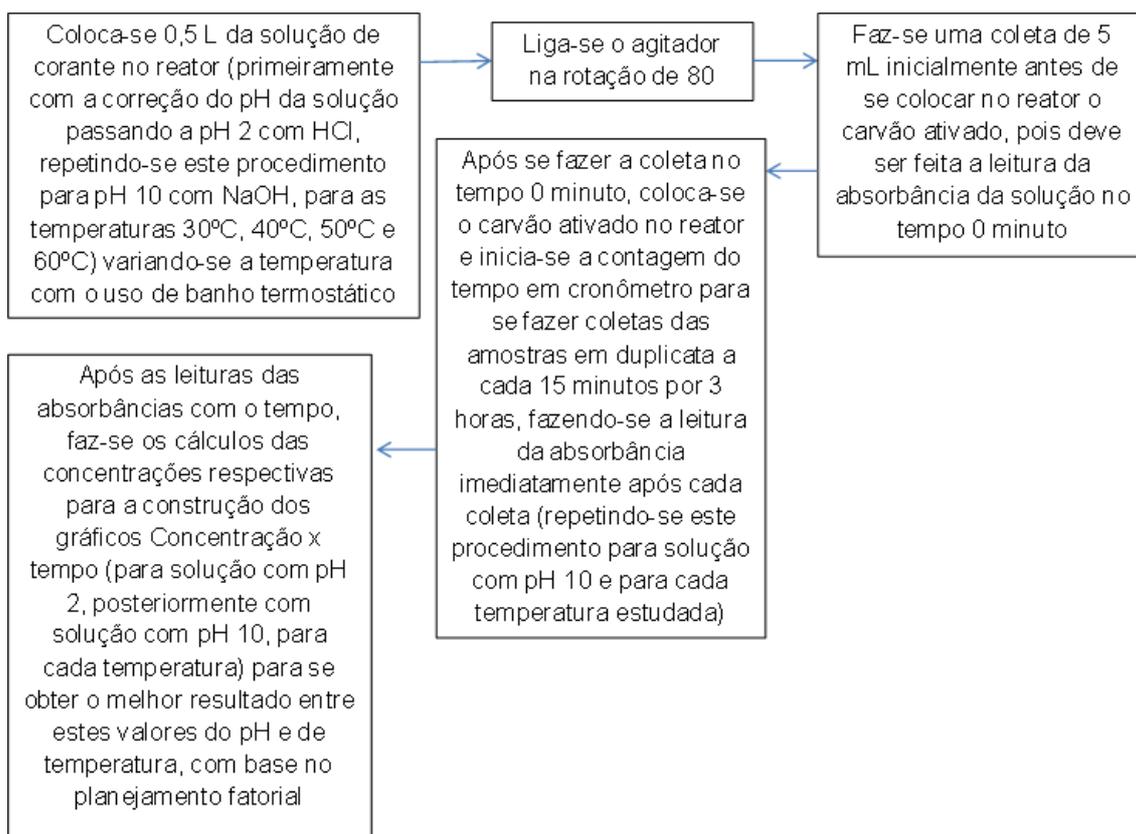
### 3.4.2. Método

No estudo da influência da concentração da solução de corante, massa de adsorvente e granulometria de adsorvente, fez-se o seguinte procedimento, apresentado na Figura 6:



**Figura 6:** Esquema de Tratamento da Água com Corante

Após se obter, pelo planejamento fatorial, a melhor condição de tratamento da água com corante, fez-se a segunda parte do experimento, com a variação dos parâmetros pH e temperatura, usando os melhores valores dos parâmetros do primeiro planejamento. Conforme esquema apresentado na Figura 7:



**Figura 7:** Esquema de Tratamento da Água com Corante, variando pH e Temperatura

Com os resultados obtidos no estudo do sistema em batelada, fez-se o estudo de equilíbrio cinético, cinética da reação e o estudo termodinâmico do tratamento da água contaminada com corante Remazol Black B pelo processo adsortivo.

---

---

# **Resultados e Discussão**

---

---

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir das análises do processo de adsorção, que entre as tecnologias de tratamento, ainda é o método mais eficiente para a remoção de corantes sintéticos de efluentes aquosos. Como adsorvente utilizou o carvão ativado cedido pela empresa CARBOMAFRA S.A, num reator considerado perfeitamente agitado. Os parâmetros avaliados foram os associados à cinética e ao equilíbrio de adsorção, determinados através de vários modelos de equilíbrio testados e do tipo cinético-equilíbrio de Langmuir-Freundlich, quantificados a partir da percentagem de remoção da cor  $PR = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$  e da capacidade de adsorção

$q = \frac{C_0 - C_{eq}}{M_{ads}} \times V_{sol}$ , medidas pela concentração inicial do corante ( $C_0$ ), concentração do corante no equilíbrio ( $C_{eq}$ ) e concentração do corante no tempo ( $C_t$ ), a partir do método colorimétrico, utilizando um Espectrofotômetro UV-VIS e dos parâmetros massa de adsorvente ( $M_{ads}$ ) e volume de solução aquosa ( $V_{sol}$ ).

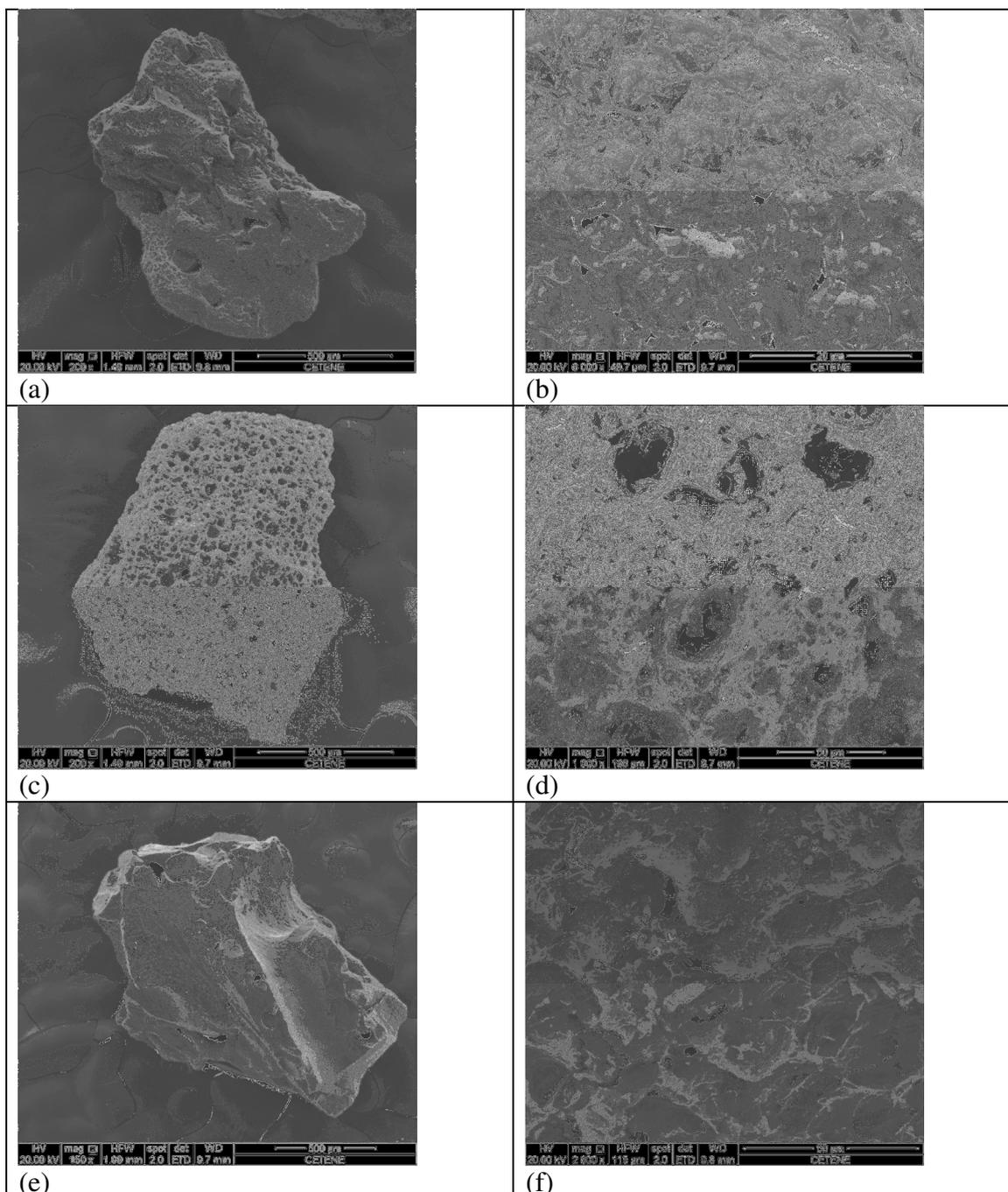
Inicialmente tendo-se feito a caracterização do adsorvente, Carvão Ativado, para em seguida se fazer os estudos do processo.

### 4.1. Caracterização do Adsorvente

Foi realizada a caracterização do adsorvente carvão ativado com granulometria de 12 mesh, a partir das condições de operação do sistema, ou seja, tratamento de água com corante Remazol Black B, pH = 6, correção de pH da solução de corante com ácido, tendo a solução um pH = 2 e tratado com base, pH = 10. A primeira análise foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e posteriormente a difração de raios X (DRX).

#### 4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para o Carvão ativado, as imagens obtidas foram as seguintes, como se observa na Figura 8:

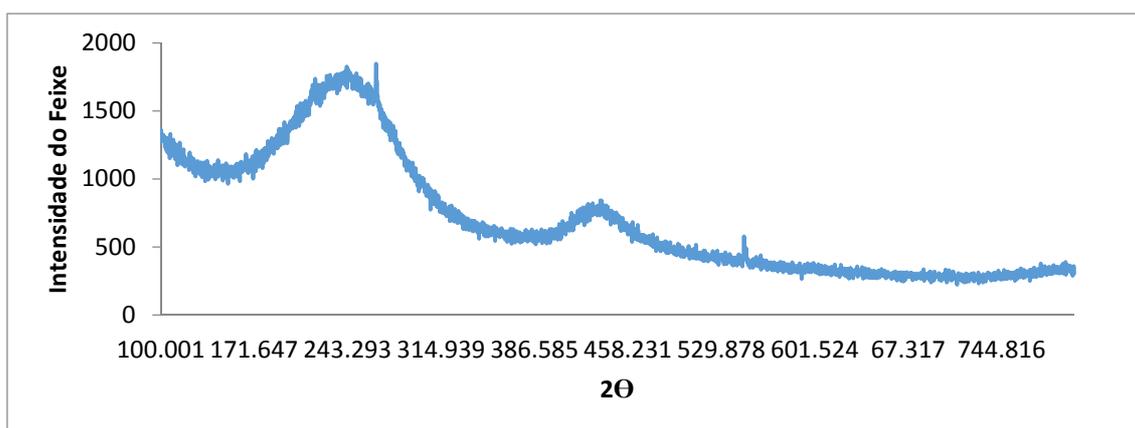


**Figura 8:** Microscopia Eletrônica de Varredura do Carvão Ativado: (a) carvão com pH = 6, (b) detalhe dos poros do carvão com pH = 6; (c) carvão meio ácido com pH = 2, (d) detalhe dos poros do carvão em meio ácido com pH = 2; (e) carvão em meio básico com pH = 10, (f) detalhe dos poros do carvão em meio básico com pH = 10.

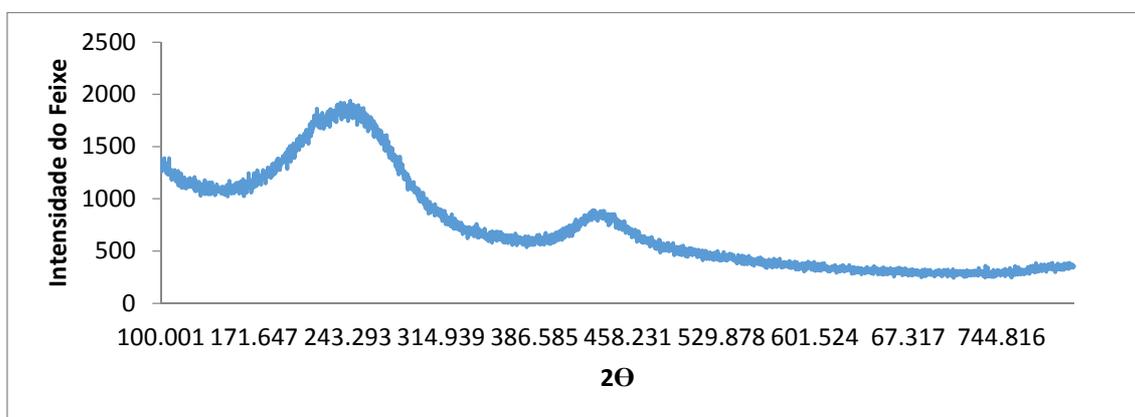
Pelos detalhes dos poros, pode-se perceber que o carvão ativado com  $\text{pH} = 6$  tem os poros obstruídos, quase que fechados, enquanto que o carvão ativado após tratamento da água em meio ácido tem os poros mais abertos favorecendo uma melhor adsorção do corante.

#### 4.1.2. Difração de Raios X (DRX)

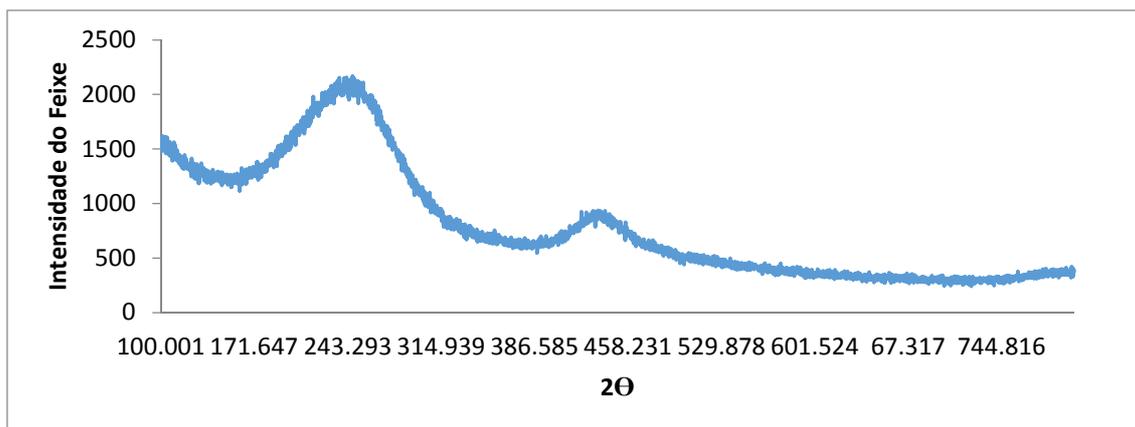
A análise ocorreu com o carvão ativado, para o tratamento da água com corante em  $\text{pH} = 2$ ,  $\text{pH} = 6$  e  $\text{pH} = 10$ , respectivamente nas Figuras 9, 10 e 11:



**Figura 9:** Difratograma do Carvão Ativado utilizado para remoção do corante em  $\text{pH} = 2$



**Figura 10:** Difratograma do Carvão Ativado no utilizado para remoção do corante em  $\text{pH} = 6$



**Figura 11:** Difratograma do Carvão Ativado utilizado para remoção do corante em pH = 10

Pode-se observar que entre os difratogramas no meio ácido e básico não houve diferença significativa quanto ao comportamento da curva, contudo, houve diferença na intensidade do feixe, o que pode-se verificar que isso representa uma diferença na distância interplanar para meio ácido e meio básico.

Com base nestes difratogramas, as distâncias interplanares obtidas foram expressas nas Tabela 3 abaixo:

**Tabela 3:** Distâncias Interplanares para o Carvão Ativado na condição de tratamento da solução do corante para pH = 2, 6 e 10, respectivamente

pH	DISTÂNCIA INTERPLANAR (Å)
2	1,04755
6	0,91459
10	0,92446

Com estes resultados pode-se perceber que a distância interplanar foi aumentada no tratamento da água com corante Remazol Black B usando carvão ativado como adsorvente na condição ácida, pH = 2, o que propiciou um aumento dos espaços entre as estruturas cristalinas constituintes do carvão ativado, aumentando a adsorção do corante.

#### 4.1.3. Especificações Técnicas do Carvão Ativado Granular da Casca de Coco 119 Carbomafra®

Especificações fornecidas pelo fabricante do carvão ativado utilizado no estudo são expressas na Tabela 4 abaixo:

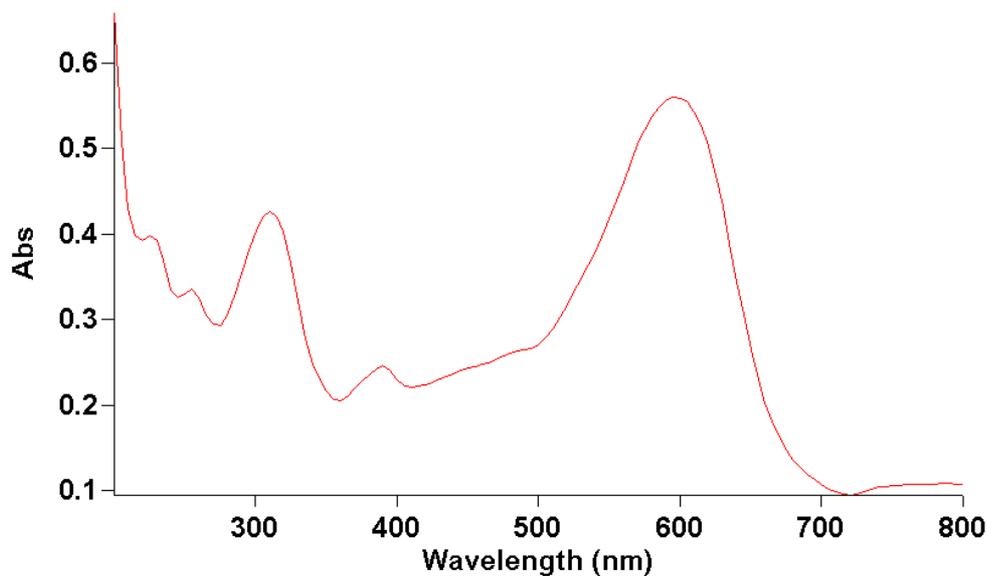
**Tabela 4: Especificações Técnicas do Carvão Ativado da Marca Carbomafra 119**

CARACTERÍSTICAS	VALORES
Número de Iodo ( mg I <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> carvão, AWWA B 600/78	Mín. 850
Cinzas (% , ASTM D 2866/83)	Máx. 10
Umidade (% , ASTM D 2867/70)	Máx. 10
Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> , ASTM D 2854/70)	0,50±0,05
Granulometria (Normal, ASTM D 2862/70)	6 a 60 mesh
Dureza (% , ASTM D 3802/79)	Mín. 90
pH	Alcalino
Carbono Fixo	Mín. 80 %
BET (m <sup>2</sup> /g)	719
Volume do Poro (cm <sup>3</sup> /g)	0,35
Tamanho do Poro (A°)	19,61

#### 4.2. Calibração do Espectrofotômetro

Todas as amostras foram analisadas com um Espectrometro UV-VIS NIR VARIAN CARY 50. Foram preparados padrões para obtenção de uma curva de calibração, antes de começar o processo de adsorção, para encontrar a relação entre concentração e absorbância seguindo a lei Beer-Lambert ( $Abs = f(C)$ ) para cada solução preparada do preto remazol B.

Quando realizada as análises, coloca-se o comprimento de onda máximo de detecção do corante. A Figura 12 representa a análise realizada para encontrar o comprimento máximo de onda do corante, neste caso o espectro de absorção.



**Figura 12:** Espectro de absorção de análise do corante preto remazol B no Espectrofotômetro UV-VIS

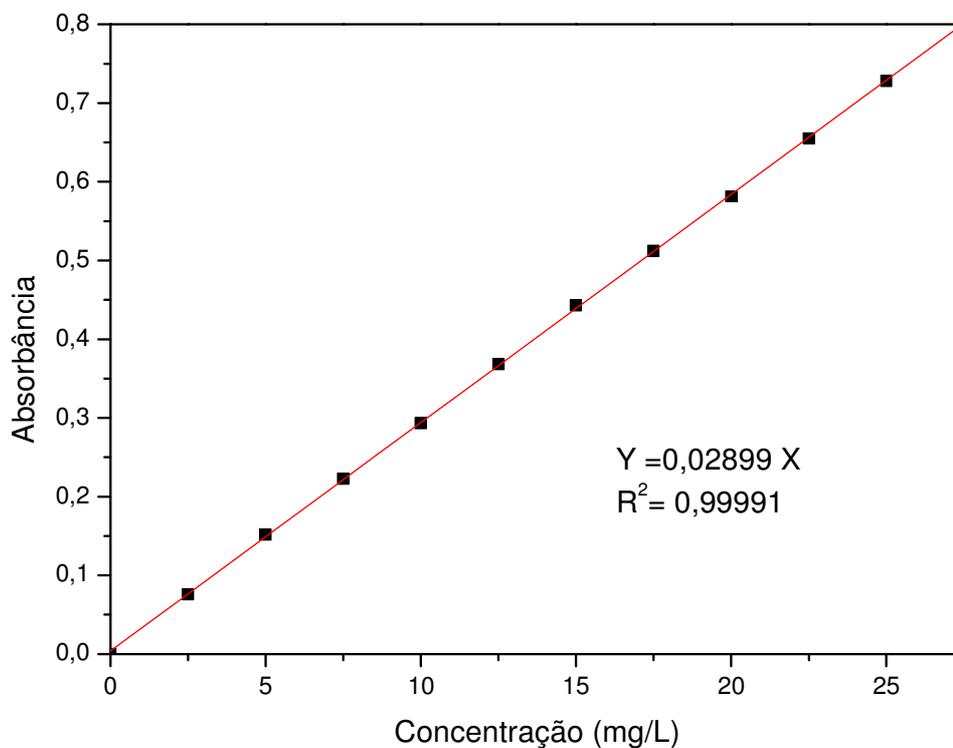
Mostrando que para este corante têxtil o comprimento de onda específico é de 597 nm.

Conforme metodologia citada, as concentrações e absorbâncias obtivas podem ser expressas na Tabela 5.

**Tabela 5:** Concentrações e Absorbâncias para Corante

CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE REMAZOL BLACK B				
QUANTIDADE DE AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÃO PREPARADA (mg/L)	ABSORBÂNCIA LIDA	CONCENTRAÇÃO CALCULADA (mg/L)	
1	0,0	0,0000	0,0000	
2	2,5	0,0759	2,6199	
3	5,0	0,1519	5,2397	
4	7,5	0,2226	7,6802	
5	10,0	0,2934	10,1207	
6	12,5	0,3681	12,6986	
7	15,0	0,4428	15,2765	
8	17,5	0,5122	17,6676	
9	20,0	0,5815	20,0586	
10	22,5	0,6548	22,5871	
11	25,0	0,7281	25,1156	

Com esses dados, pôde-se construir a curva de calibração abaixo, Figura 13, que serviu de referência para todos os cálculos das concentrações durante os experimentos:



**Figura 13:** Curva de Calibração do Corante preto remazol B

Uma vez obtida a relação concentração e absorbância, programou-se as condições de análise no Espectrofotômetro UV-VIS, para obtenção do valor da concentração das amostras de corante.

### 4.3. Estudo do Planejamento Fatorial

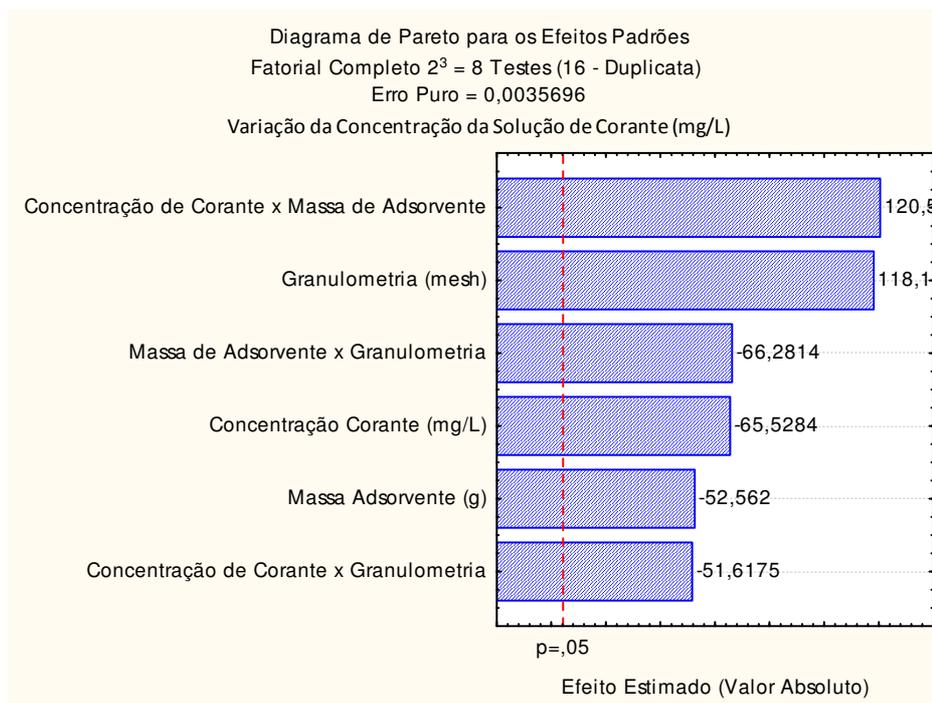
#### 4.3.1. Primeira Parte

O estudo estatístico através do planejamento fatorial possibilitou avaliar os parâmetros empregados no processo de remoção de cor, como a variação da concentração da solução de corante, a massa de adsorvente, bem como a variação da granulometria do material adsorvente, conforme Tabela 6.

**Tabela 6:** Parâmetros analisados na primeira parte do Planejamento Fatorial

Evento	Concentração de Corante (mg/L)	Massa de Adsorvente (g)	Granulometria (mesh)
( - )	5	10	8
( 0 )	15	20	10
( + )	25	30	12

Por meio do Diagrama de Pareto, conforme apresentado na Figura 14, pode-se observar a influência da concentração da solução de corante, da massa do adsorvente e da granulometria deste, na qualidade do tratamento pelo processo adsorativo.



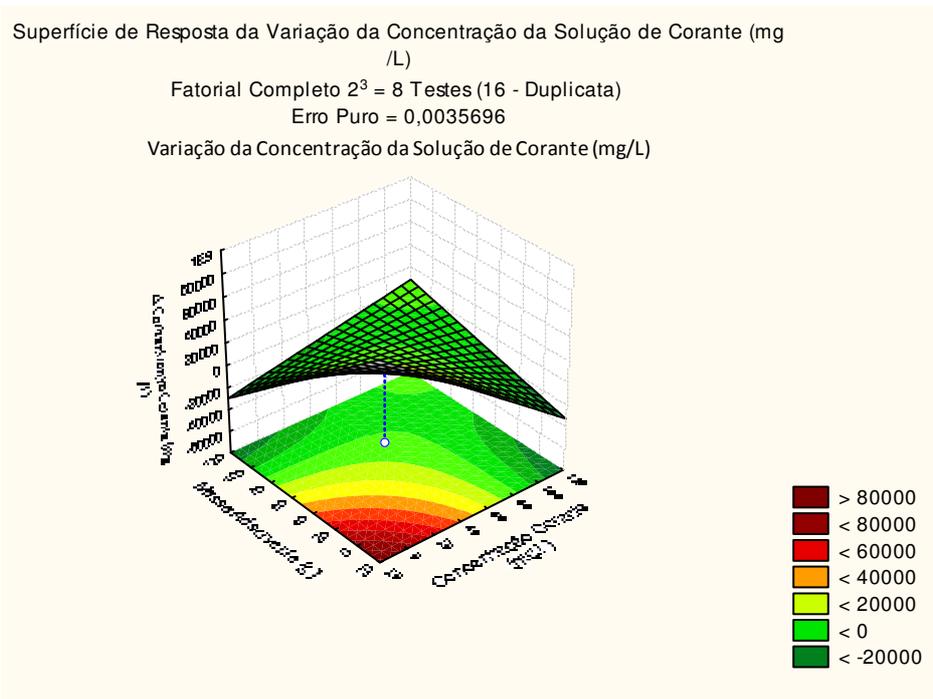
**Figura 14:** Diagrama de Pareto para Análise dos Parâmetros que Influenciam a Remoção do Corante Remazol Black B por adsorção

Pode-se observar que tanto a concentração inicial de corante quanto a massa de adsorvente, além de sua granulometria influenciam na remoção de cor do efluente têxtil sintético por adsorção. Assim pode-se verificar uma influência negativa à medida que a concentração do corante inicial aumenta, comprovando a limitação pela concentração do já conhecido processo adsortivo.

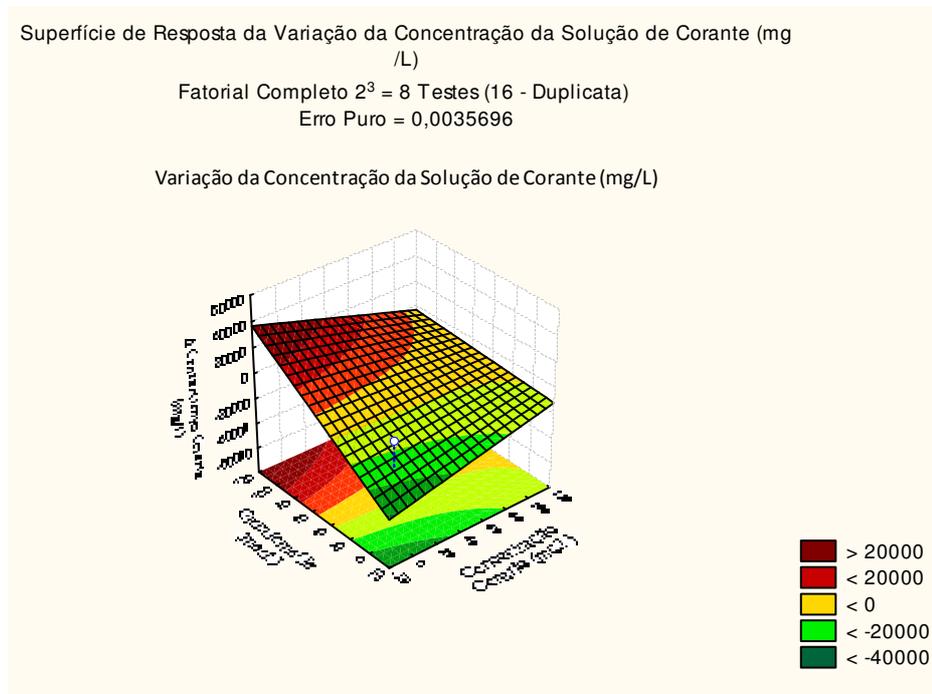
No que se refere à influência da massa de adsorvente, utilizou-se um valor já significativo de 10 g do adsorvente carvão ativado (CA), verificando uma influência contrária (negativa) correspondente ao aumento da massa do adsorvente. Isto pode ser atribuído talvez à fraca agitação das partículas de carvão ativado, dada à velocidade de agitação e ao tipo de paleta agitadora colocada no sistema.

Quanto à granulometria, este parâmetro tem um efeito positivo relacionado ao menor tamanho dos grãos de carvão. Portanto, à medida que diminui o tamanho dos grãos (aumenta a medida em mesh) aumenta a adsorção do corante.

As superfícies de resposta são mostradas nas Figuras 15, 16 e 17, confirmando os resultados observados no Diagrama de Pareto, analisando-se as interações colocadas.



**Figura 15:** Superfície de Resposta para a Relação entre Massa de Adsorvente e Concentração Inicial da Solução de Corante



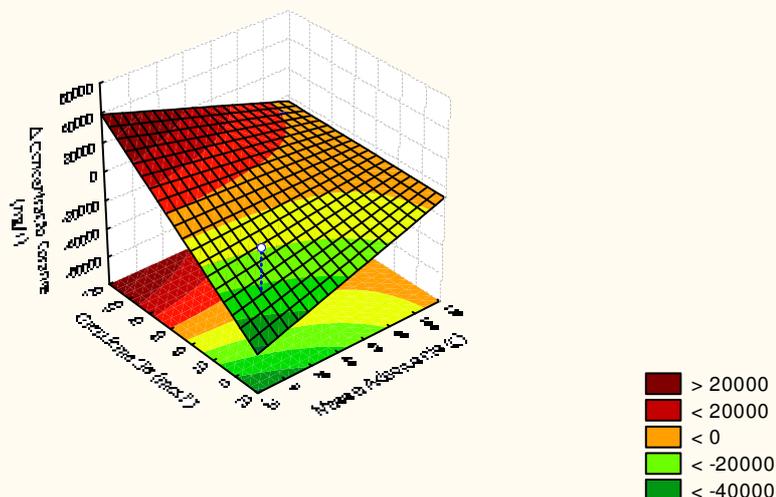
**Figura 16:** Superfície de Resposta para a Relação entre Granulometria (mesh) de Adsorvente e Concentração Inicial da Solução de Corante (mg/L)

Superfície de Resposta da Variação da Concentração da Solução de Corante (mg/L)

Fatorial Completo  $2^3 = 8$  Testes (16 - Duplicata)

Erro Puro = 0,0035696

Variação da Concentração da Solução de Corante (mg/L)



**Figura 17:** Superfície de Resposta para a Relação entre Granulometria (mesh) de Adsorvente e Massa de Adsorvente (g)

Na Figura 15, verifica-se que a região mais vermelha comprova a condição de que há maior remoção de cor do efluente têxtil sintético para menor massa de adsorvente (10 g), e que quanto menor a concentração inicial do corante, maior será a percentagem de remoção, confirmando o resultado verificado no Diagrama de Pareto.

Os melhores valores obtidos são apresentados na Tabela 7, confirmando assim os resultados do Diagrama de Pareto, e de suas superfícies de resposta.

**Tabela 7:** Melhores valores obtidos nos parâmetros analisados na primeira parte do planejamento fatorial

Parâmetro	Valor
Concentração do corante inicial	5 mg/L (menor valor)
Massa de adsorvente	10 g (menor valor)
Granulometria	12 mesh (maior valor) 1,68 mm

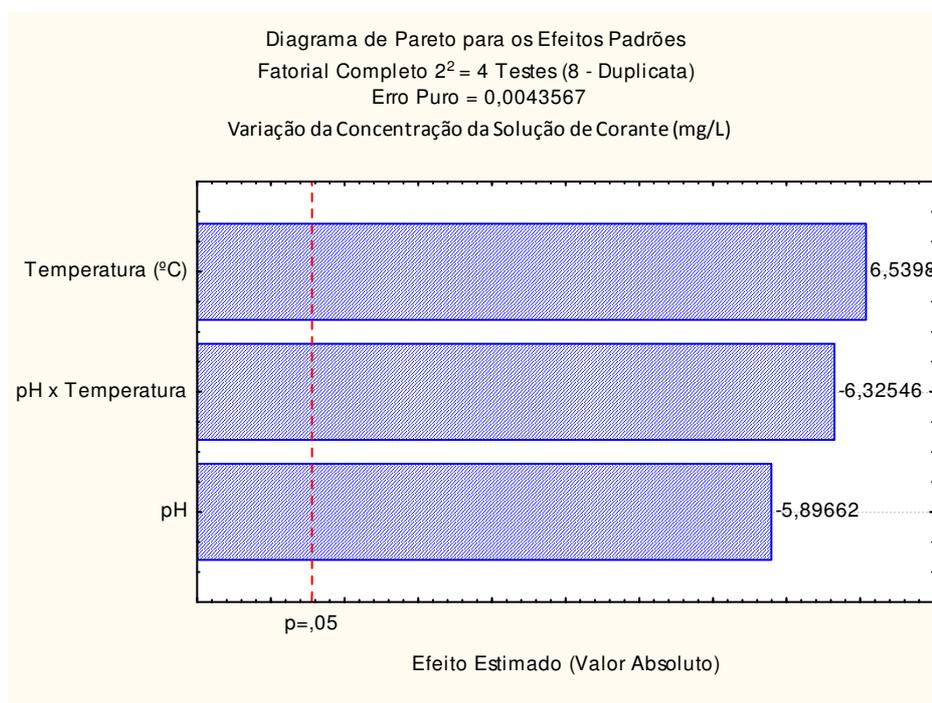
### 4.3.2. Segunda Parte

A segunda parte da avaliação do planejamento fatorial possibilitou verificar as influências ligadas diretamente aos parâmetros pH e temperatura aplicados ao processo de adsorção, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8:** Parâmetros analisados na segunda parte do Planejamento Fatorial

Evento	pH	Temperatura (°C)
( - )	2,0	40
( 0 )	6,0	50
( + )	10,0	60

Pelo Diagrama de Pareto, pode-se perceber a significância destes parâmetros estudados, pH e temperatura, conforme verificado na Figura 18:

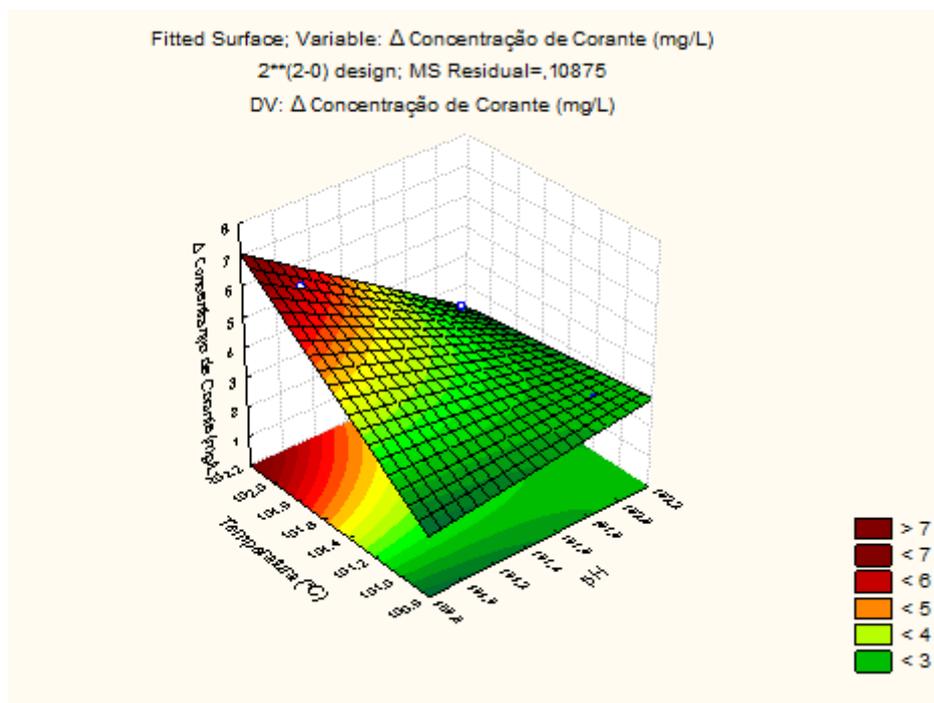


**Figura 18:** Diagrama de Pareto para Análise dos Parâmetros que Influenciam o A remoção do Corante Remazol Black B

Pode-se observar que o pH e a temperatura influenciam diretamente na remoção de cor do corante têxtil preto remazol B por adsorção. Este fato foi ainda mais acentuado uma vez que o valor do pH no meio era próximo a 2. De forma geral, soluções com pH ácido, diminui a porcentagem de remoção de corante corantes catiônicos, em virtude da repulsão eletrostática entre a carga positiva da superfície protonada e a carga positiva do corante, já a porcentagem de remoção de aniônico, direto e reativo aumenta devido a interação eletrostática por atração entre a carga positiva da superfície protonada do adsorvente e a carga negativa do corante (GAVIN et al, 2008; JING et al, 2009). O corante preto remazol B tem dois grupos sulfonado e outros dois grupos sulfatoetilsulfona, com cargas negativas, mesmo em soluções altamente ácidas (LIMA et al., 2008).

Apesar de verificar uma influência negativa à medida que aumentava o pH, realizamos estudos em pH= 5,6 que é o pH natural do efluente têxtil. Com relação à temperatura, percebe-se geralmente que o aumento da temperatura leva a uma diminuição na adsorção do corante, no entanto o observado foi o favorecimento da remoção com o aumento da temperatura.

Fazendo-se uma análise na superfície de resposta para a relação entre os parâmetros pH e temperatura, obteve-se o resultado apresentado na Figura 19.



**Figura 19:** Superfície de Resposta para a Relação entre pH e Temperatura

A superfície de resposta confirma o resultado obtido no Diagrama de Pareto, pela região vermelha, que representa maior remoção do corante no pH ácido e a temperatura mais elevada, conforme apresentado na Tabela 9, que apresenta os melhores valores para o processo de adsorção como: a influência da protonação (pH) a temperatura ótima, a massa de adsorvente, granulometria e a concentração inicial do corante.

**Tabela 9:** Melhores valores obtidos nos parâmetros analisados na segunda parte do planejamento fatorial

Parâmetro	Valor
Concentração do corante inicial	5 mg/L (menor valor)
Massa de adsorvente	10 g (menor valor)
Granulometria	12 mesh (maior valor) 1,68 mm
pH	2 (menor valor)
Temperatura	60°C (maior valor)

#### 4.4. Estudo do Sistema: Batelada

Os resultados obtidos para o equilíbrio e o estudo cinético de adsorção do corante sobre o adsorvente mostra uma boa capacidade adsortiva e percentagem de remoção.

##### 4.4.1. Influência do pH na Capacidade de Adsorção do Carvão Ativado

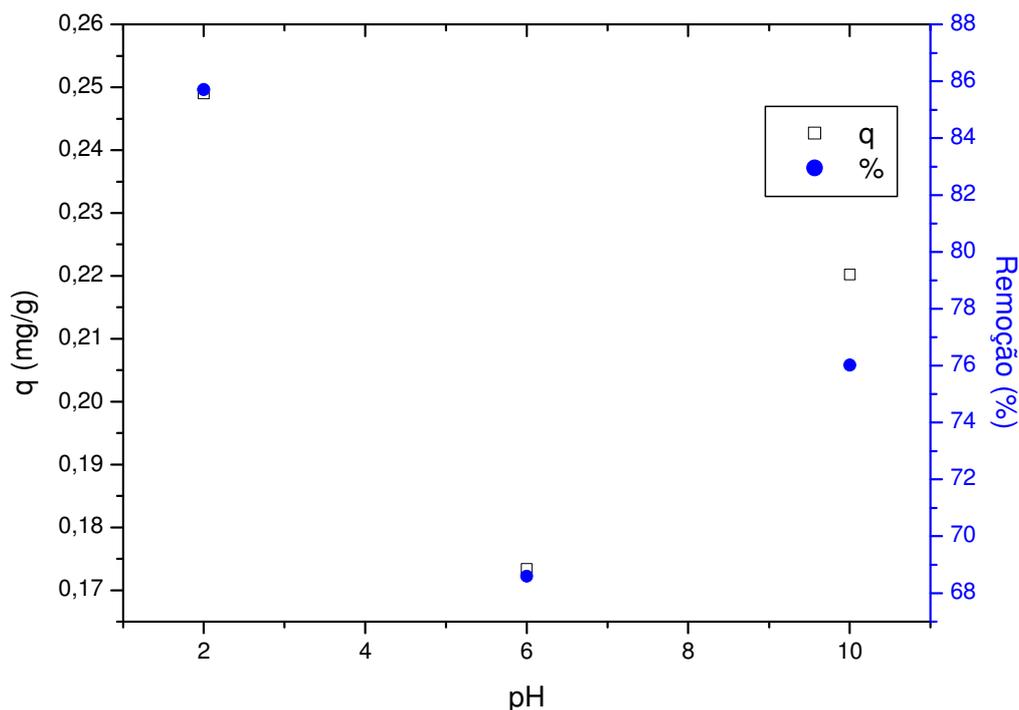
A Tabela 10 apresenta à influência do pH na adsorção do corante Preto Remazol B 133%, a 30°C.

**Tabela 10:** Influência do pH na adsorção do corante Preto Remazol B 133%

pH	Capacidade de Adsorção
	(mg/g)
2	0,2490
6	0,1734
10	0,2202

Na condição de pH 2 o adsorvente apresenta uma maior capacidade de adsorção utilizando-se uma concentração inicial de 5mg/L como referência e uma massa fixa de carvão ativado de 10g, volume da solução de corante de 0,5L, velocidade de agitação de 80rpm e temperatura de 30°C.

Estudando a influência do pH sobre a capacidade de adsorção e a percentagem de remoção do corante, verifica-se que o pH da solução aquosa desempenha um papel importante na capacidade de adsorção do adsorvente em grande parte devido à sua influência sobre as características de superfície do adsorvente e ionização/dissociação da molécula corante. A Figura 20 apresenta o perfil da capacidade de adsorção e da percentagem de remoção com o tempo, sob a superfície do carvão ativado, considerando soluções de corante em função do pH.



**Figura 20:** O efeito do pH da solução sobre a adsorção de corante preto remazol B 133% (massa de adsorvente: 10 g, concentração inicial do corante: 5 mg/L, tamanho de partícula: 1,68 mm, temperatura: 30 ° C)

Observou-se que a diminuição do pH da solução de corante proporcionou uma maior capacidade de adsorção, a hipótese de formação de camadas de adsorção na superfície do carvão ativado pode ter sido um fator relevante para explicar a alta capacidade de adsorção e da percentagem de remoção.

Neste trabalho, observou-se que na condição de pH próximo ao neutro a solução de corante teve uma menor adsorção sobre o carvão ativado, isto pode ser explicado devido as presenças dos cátions  $H^+$  e ânions  $OH^-$ , em pH próximo do neutro, competirem juntos com o corante pelos sítios carboxílicos e carbonílicos disponíveis na superfície do carvão. Para o caso específico dos íons  $H^+$ , estes são ligados aos grupos que contém oxigênio dentro do carvão e proporcionam sítios ideais para a formação de aglomerados adsorvidos de água por pontes de hidrogênio, melhorando assim a adsorção do corante, nos sítios disponíveis. Em pH próximo do neutro estes efeitos são minimizados pela menor quantidade destes íons que favorecem a competição por sítios

ativos do carvão ativado. Tendências de pH semelhantes foram relatadas por outros autores para carvão ativado.

#### 4.4.2. Influência da massa de adsorvente sobre a capacidade de adsorção e percentagem de remoção do carvão ativado

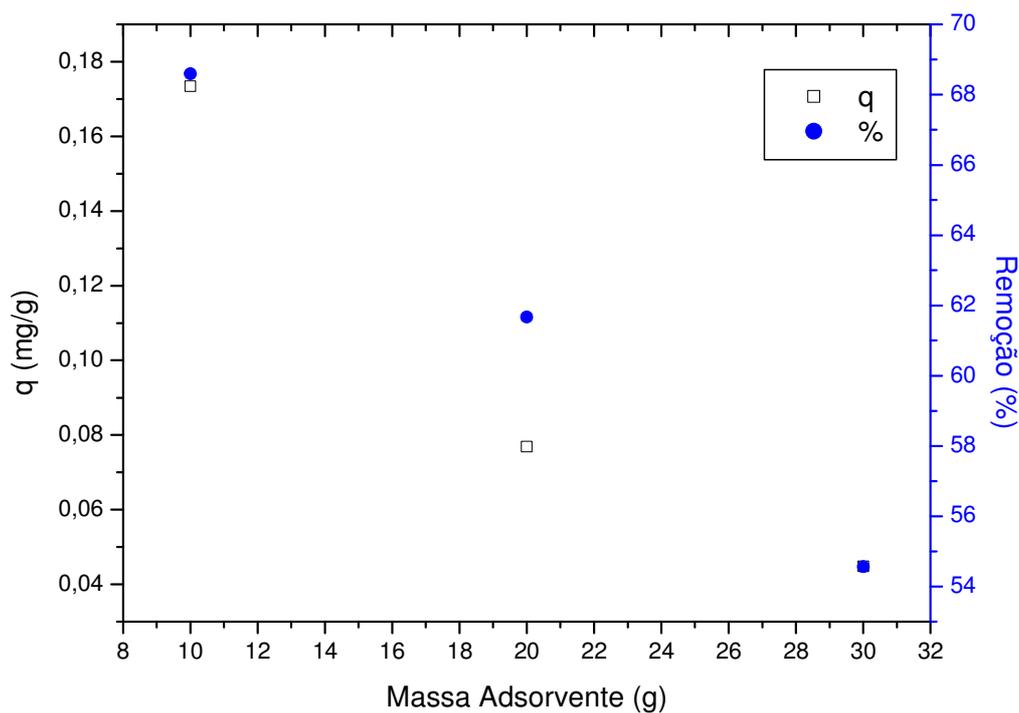
Avaliando-se a massa de adsorvente sobre a capacidade de adsorção e a percentagem de remoção do carvão ativado, verifica-se que o carvão ativado utilizado desempenhou um papel importante no processo de adsorção, como pode ser observado na Figura 21, a partir dos dados da Tabela 11.

**Tabela 11:** Influência da massa do adsorvente na adsorção do corante Preto Remazol B 133%

$M_{ads}$	Capacidade de Adsorção (mg/g)
10g	0,1734
20g	0,0769
30g	0,0448

O efeito da massa do adsorvente, na capacidade de adsorção do corante preto Remazol B 133%, possui condição de máxima adsorção em 10 g para as condições operacionais de pH = 6, concentração inicial de corante de 5mg/L, volume da solução de corante de 0,5 L, velocidade de agitação de 80 rpm, temperatura de 30°C e tempo de contato de 180 min.

A maior massa de corante removido foi obtida para a massa do adsorvente de 10g conforme visto na Figura 21.

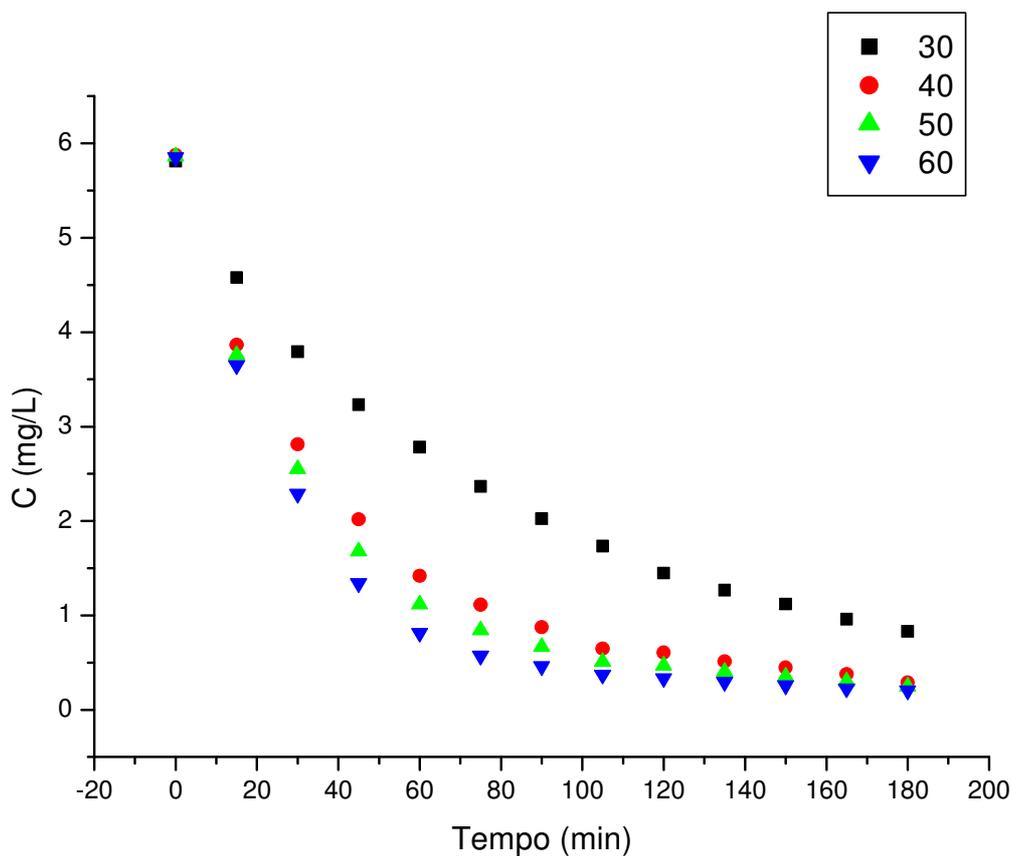


**Figura 21:** O efeito da massa de adsorvente sobre a adsorção de corante preto remazol B 133%, (concentração inicial do corante: 5 mg/L, tamanho de partícula: 1,68 mm, temperatura: 30 °C)

Para quantidades de adsorventes superiores a esses valores, o percentual de remoção foi reduzido. O aumento na massa de adsorvente promove uma diminuição notável na quantidade de adsorção do corante por grama de adsorvente ( $q$ ). A explicação se dá por dois fatores. primeiro pelo aumento da massa de adsorvente com a concentração do corante e o volume fixos levará a uma insaturação de sítios de adsorção através deste processo e, segundo, a redução da capacidade adsortiva pode ser devida à agregação das partículas, resultantes da alta massa de adsorvente. Esta agregação conduziria a uma diminuição na área total da superfície do adsorvente e um aumento no comprimento difusional (OLADOJA et al., 2009).

#### 4.4.3. Influência da temperatura sobre a capacidade de adsorção e a percentagem de remoção do carvão ativado

O efeito da temperatura na faixa de 30°C à 60°C sobre o carvão ativado foi investigado, conforme apresentado na Figura 22.



**Figura 22:** Influência da temperatura sobre a adsorção de corante preto remazol B 133%, (pH: 2, concentração inicial do corante: 5 mg/L, tamanho de partícula: 1,68 mm, massa de adsorvente: 10 g)

É sabido que a temperatura desempenha um papel importante no processo de adsorção. Na Figura 22, observa-se que a adsorção do corante aumentou com o aumento da temperatura, indicando que o sistema de adsorção é um processo endotérmico. Isto pode ser explicado devido ao aumento da mobilidade do corante penetrando no interior dos poros do carvão ativado, fato este também verificado nos estudos de Chowdhury *et*

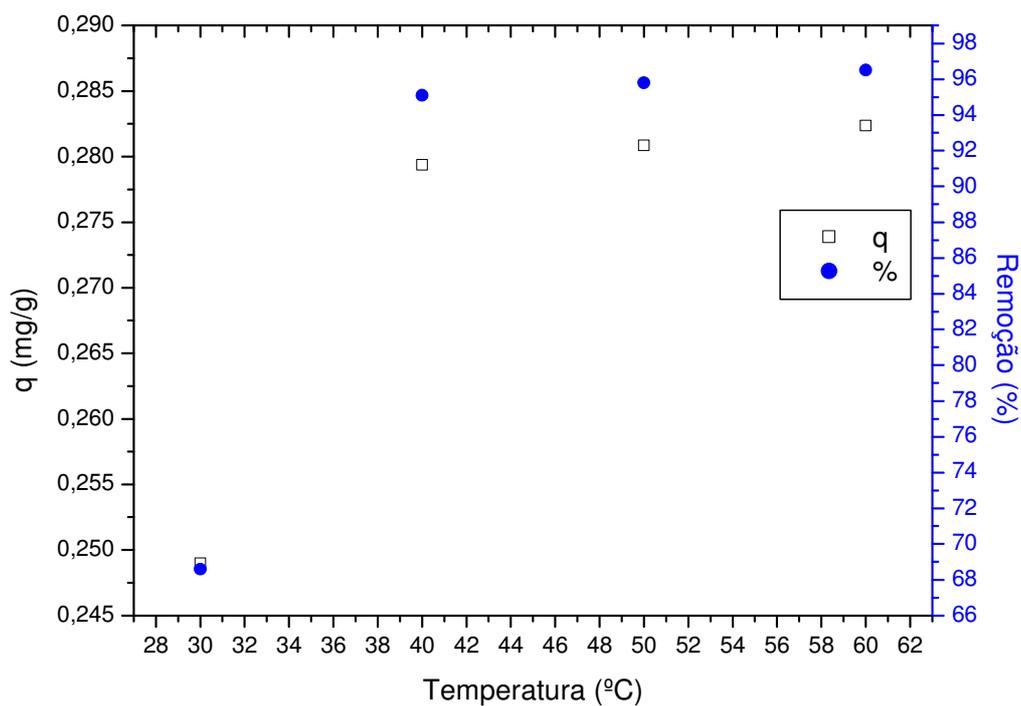
*al.*, 2010. Também constatado e relatado por Saeed et al., 2010 para estudos com a casca de toranja como adsorvente.

As capacidades adsorptivas podem ser expressas na Tabela 12 a seguir para a condição ótima de operação do sistema, qual seja, pH 2, massa de adsorvente de 10g, concentração de solução de corante de 5mg/L, granulometria de 1,68 mm, por 180 minutos e agitação de 80 rpm:

**Tabela 12:** Influência da temperatura na adsorção do corante Preto Remazol B 133%

<i>Temperatura</i>	Capacidade de Adsorção
<i>°C</i>	(mg/g)
30	0,2490
40	0,2794
50	0,2809
60	0,2824

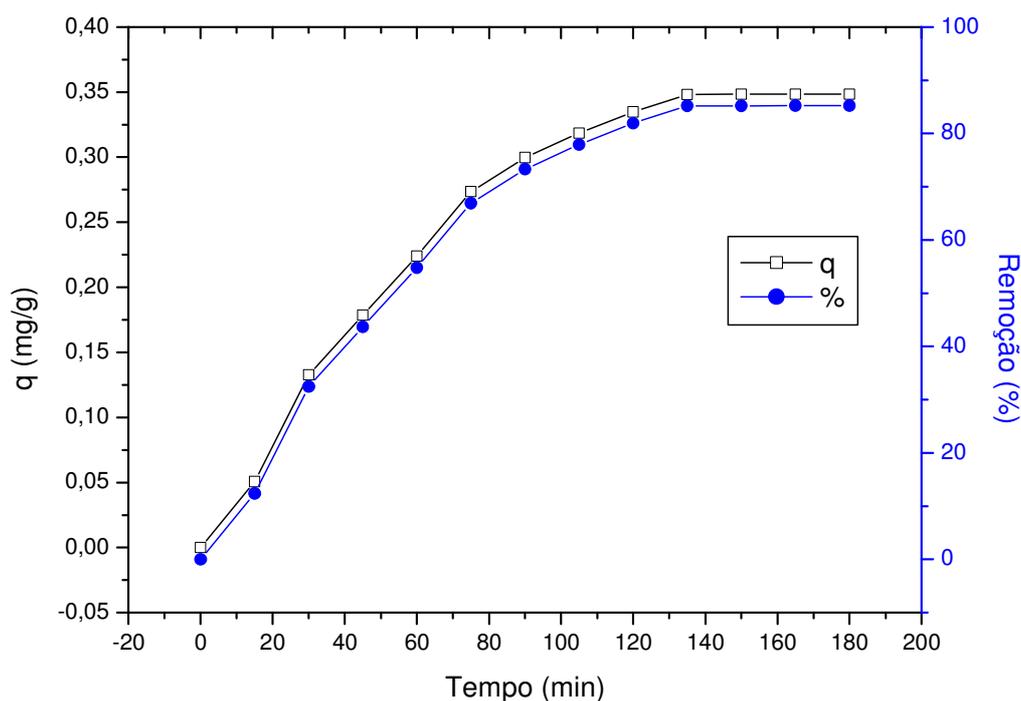
Verificando-se uma maior capacidade de adsorção para a maior temperatura, 60°C, mostrando o que esperava-se ao tomar por base a literatura já mencionada, em que mostra que para o aumento da temperatura há um aumento da capacidade de adsorção tendo em vista que há um favorecimento das interações eletrostáticas entre os íons em solução do corante em estudo com os íons da superfície do adsorvente utilizado neste estudo, como o aumento da capacidade de adsorção é baixa com o aumento da temperatura, não poderia se afirmar que estaria ocorrendo uma adsorção química, observando-se tal resultado na Figura 23 a seguir:



**Figura 23:** Efeito da temperatura sobre a quantidade adsorvida de corante preto remazol B 133%, (pH: 2, concentração inicial do corante: 5 mg/L, tamanho de partícula: 1,68 mm, massa de adsorvente: 10 g)

#### 4.4.4. Influência do tempo de contato sobre a capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção do carvão ativado

O tempo de equilíbrio é um dos parâmetros mais importantes na concepção de sistemas de tratamento de águas residuais econômicos (Zhang et al., 2011). A Figura 24 mostra que o efeito do tempo de contato sobre a adsorção de preto remazol B pelo carvão ativado.



**Figura 24:** Influência do tempo de contato sobre a adsorção de corante preto remazol B 133%, (pH: 6, concentração inicial do corante: 25 mg/L, tamanho de partícula: 1,68 mm, massa de adsorvente: 30 g)

A taxa de adsorção do corante foi muito alta durante os primeiros 60 min, e finalmente o equilíbrio foi estabelecido após cerca de 180 min. A adsorção rápida do corante na fase inicial poderia ser atribuída à disponibilidade abundante dos sítios ativos na superfície do carvão ativado. Depois com a ocupação gradual desses sítios, a adsorção tornou-se menos eficiente.

#### 4.4.5. Estudo Cinético Preliminar

Os estudos cinéticos fornecem dados úteis sobre a eficiência do processo de adsorção e viabilidade de operações (Calvete *et al.*, 2009). Vários modelos cinéticos estão disponíveis para descrever a cinética de adsorção, principalmente modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Ritchie, difusão de Elovich e intrapartícula foram aplicados aos dados experimentais para avaliar a cinética de adsorção do preto remazol B pelo carvão ativado (Lagergren *et al.*, 1989 e Weber *et al.*, 1963). Neste trabalho, os estudos cinéticos foram realizados em pH igual a 6, massa de

adsorvente de 10 g, tamanho de partícula de 12 mesh, concentração inicial do corante de 5 mg/L, temperatura de 30 °C e contato de tempo de 180 min.

#### 4.4.5.1. Modelo Cinético de Pseudo Primeira Ordem

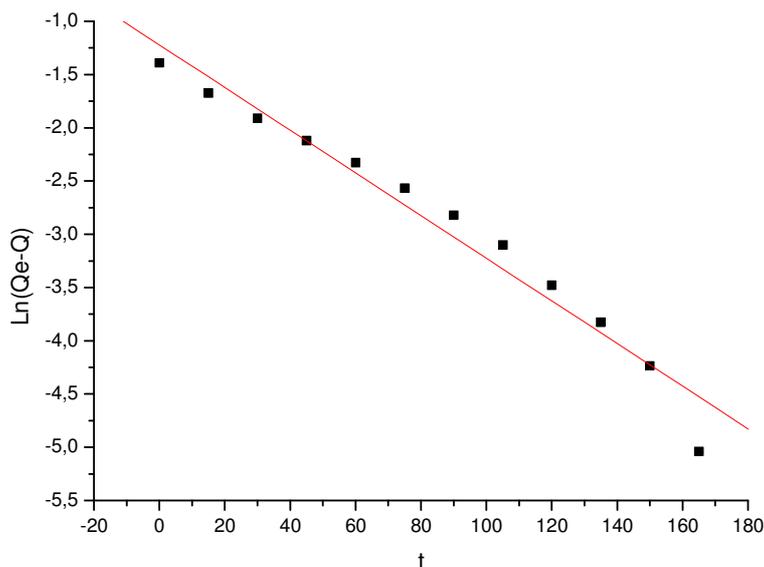
A equação abaixo foi a primeira proposta por Langergren para a velocidade de adsorção de um sistema liquido/sólido baseado na capacidade do sólido. Esta é uma das equações mais usadas para calcular a velocidade de adsorção de soluto, em solução líquida.

A cinética de adsorção descreve a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, peso molecular, solubilidade e etc...), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). O modelo de cinética de pseudo-primeira ordem pode ser definida pela equação 46.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (46)$$

Onde  $Q_e$  e  $Q_t$  são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo  $t$  dado em mg/g,  $K_1$  é a constante da velocidade de adsorção de Pseudo-primeira ordem (L/min) e  $t$  é o tempo da adsorção em minutos.

Estes parâmetros foram obtidos a partir da construção do gráfico expresso na Figura 25.



**Figura 25:** Cinética de adsorção, modelo de pseudo-primeira ordem, nas condições de processo de 80 RPM de agitação, pH 6, tamanho de partícula de 12 mesh e massa de adsorvente de 10 g

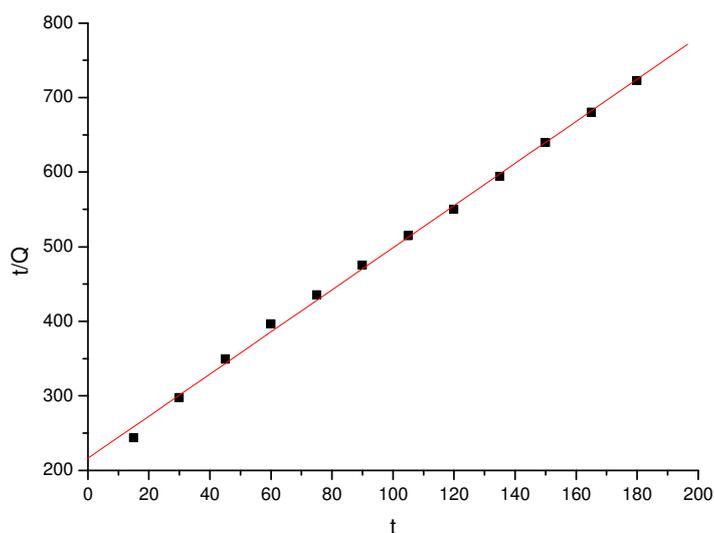
Para estas condições, linearizado do modelo de pseudo-primeira ordem, os parâmetros obtidos para este modelo foram explicitados na Tabela 13, tendo-se um coeficiente de correlação da ordem de 0,9642, a princípio um resultado não sugere ser muito satisfatório como modelo para ajuste ao processo devido ao fato dos pontos não estarem mais ajustados juntos ao modelo teórico representado pela reta.

#### 4.4.5.2. Modelo Cinético de Pseudo Segunda Ordem

Baseado na adsorção de equilíbrio, escreve-se a equação matemática da cinética de pseudo-segunda ordem, conforme a equação 47.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (47)$$

onde  $k_2$  é a constante da velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem (g/mg min),  $q_{eq}$  e  $q_t$  são as quantidades de adsorvato adsorvido no equilíbrio e no tempo dados em mg/g. Os valores de  $k_2$  e  $q_{eq}$  podem ser obtidos do gráfico de  $t/q_t$  versus  $t$ , o que foram obtidos na Figura 26.



**Figura 26:** Cinética de adsorção, modelo de pseudo-segunda ordem, nas condições de processo de 80 RPM de agitação, pH 6, tamanho de partícula de 12 mesh e massa de adsorvente de 10 g

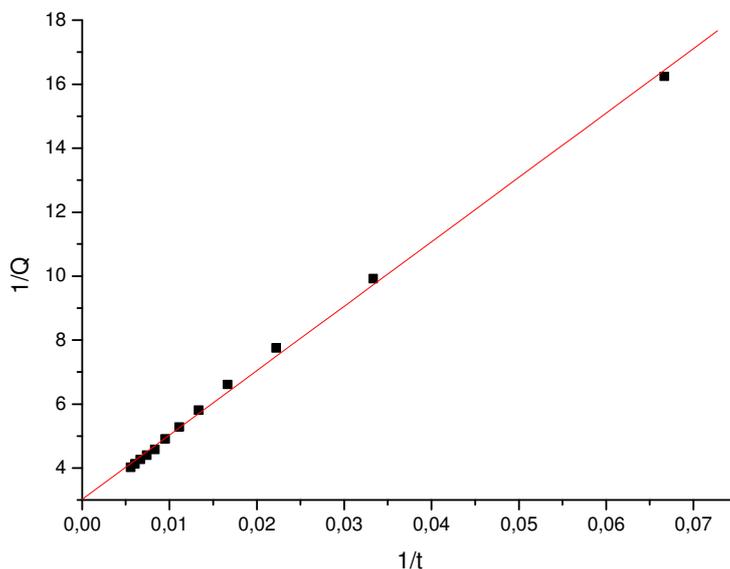
A partir deste gráfico, obteve-se os parâmetros cinéticos deste processo para este modelo, tendo-se um fator de correlação da ordem de 0,9980, podendo-se perceber que este modelo demonstra se ajustar melhor ao processo em estudo, sugerindo-se assim que o processo em estudo é melhor representado de forma satisfatória com este modelo cinético, por ter os dados experimentais mais bem ajustados, próximos da reta que representa o modelo teórico, levando a acreditar que a adsorção que ocorreu no processo foi rápida e entrando em equilíbrio rapidamente o processo de adsorção e desorção, demonstrando que pode estar ocorrendo uma adsorção física.

#### 4.4.5.3. Modelo Cinético de Ritchie

O modelo cinético proposto por Ritchie (1977), parte do princípio da adsorção de fluidos na superfície de sólidos. A equação 48 representa a forma linear.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_r q_{eq}} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (48)$$

onde o  $k_r$  é a constante de velocidade. Plotando  $t/q_t$  versus  $t$ , é possível determinar as constantes envolvidas no processo adsorptivo da fase fluida, Figura 27.



**Figura 27:** Cinética de adsorção, modelo de Ritchie, nas condições de processo de 80 RPM de agitação, pH 6, tamanho de partícula de 12 mesh e massa de adsorvente de 10 g

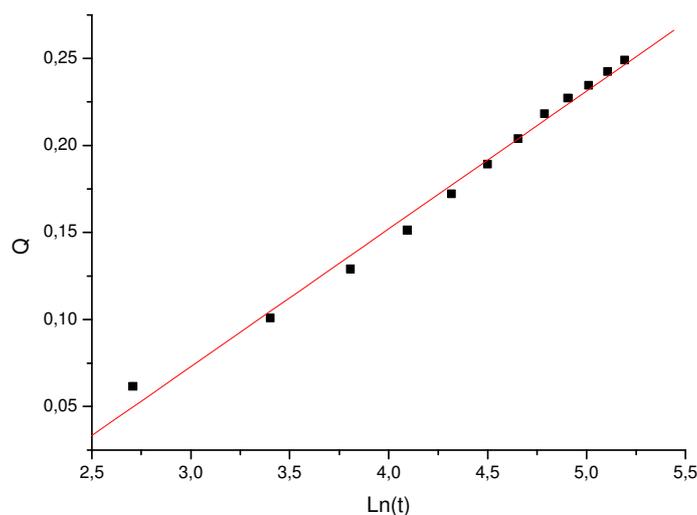
Neste resultado pode-se observar que no caso da menor concentração, ponto no extremo direito do gráfico, a adsorção ocorre rapidamente na superfície do carvão ativado, nas outras concentrações, a adsorção ocorre de modo semelhante na superfície do adsorvente, tendo em vista que os pontos estão mais próximos, nestas condições, conforme um bom ajuste observado dos pontos experimentais com o modelo teórico representado pela reta, percebe-se que este modelo pode mostrar bem que realmente ocorre adsorção na superfície do sólido, do carvão ativado.

#### 4.4.5.4. Modelo Cinético de Elovich

O modelo cinético proposto por Elovich é frequentemente válido para sistemas em que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas. A equação 49, representa a forma linear.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (49)$$

onde  $\alpha$  é a taxa de adsorção inicial (mg/g.min) e  $\beta$  é a constante de dessorção e está relacionada com a extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação para a quimissorção (g/mg). Plotando  $q_t$  versus  $\ln t$  é possível determinar as constantes envolvidas no processo adsorptivo ( $1/\beta$ ) e  $\ln(\alpha\beta)$ , Figura 28.



**Figura 28:** Cinética de adsorção, modelo de Elovich, nas condições de processo de 80 RPM de agitação, pH 6, tamanho de partícula de 12 mesh e massa de adsorvente de 10 g

Este modelo mostra com este resultado que os pontos experimentais se ajustam bem ao modelo teórico representado pela reta, demonstrando que está ocorrendo adsorção multicamada, sugerindo que a adsorção ocorrida neste processo vem a ser adsorção física, atingindo rapidamente o equilíbrio na adsorção e desorção.

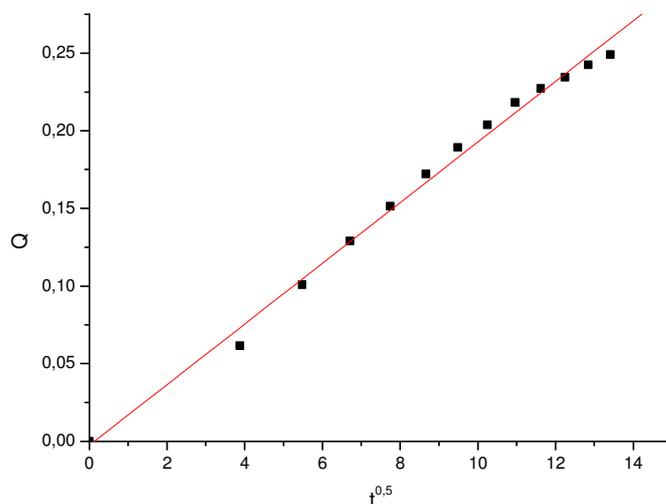
#### 4.4.5.5. Difusão Intrapartícula

O processo de adsorção do adsorvato em solução até o interior do adsorvente, em geral, ocorre através das seguintes etapas: difusão externa, difusão na superfície e difusão nos poros. De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do

tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula ( $K_p$ ) pode ser definido pela equação 50.

$$q_t = K_p t^{0,5} + C \quad (50)$$

Sendo  $q_t$  a quantidade de adsorvato adsorvida no tempo (mg/g) e  $t$  o tempo de agitação ( $\text{min}^{0,5}$ ) e  $C$  representa o efeito da camada limite, se tiver o valor zero, a camada limite não influenciará na adsorção, porém se seu valor for diferente de zero, quanto maior for seu valor, maior será a espessura da camada limite e ela influenciará no processo adsorvativo. Este é um dos modelos de difusão intrapartícula mais utilizado, e se este fenômeno for a etapa limitante que determina a velocidade de adsorção, a representação da quantidade de adsorvato adsorvido,  $q_t$ , em função da raiz quadrada do tempo de adsorção dará uma linha reta que passa na origem, cujo valor de  $K_p$  (mg/g  $\text{min}^{0,5}$ ) pode ser obtido da inclinação da curva e  $C$  do coeficiente linear caso a reta não passe na origem, que significará que a adsorção sofre influência da camada limite e não da difusão intrapartícula. A Figura 29 mostra os parâmetros cinéticos obtidos para este modelo.



**Figura 29:** Cinética de adsorção, modelo de Difusão Intraparticular de Weber e Morris, nas condições de processo de 80 RPM de agitação, pH 6, tamanho de partícula de 12 mesh e massa de adsorvente de 10 g

Pode-se verificar que como não apareceu neste gráfico uma linha reta paralela ao eixo x, significa que neste processo não há influência da camada limite na adsorção e como apresentou um bom ajuste entre os dados experimentais e os dados teóricos

representados pela reta, sugere-se que ocorre uma rápida adsorção e na superfície do adsorvente e em multicamadas que se formam no processo adsorptivo, característico de uma adsorção física.

A avaliação da aplicabilidade dos modelos cinéticos com seus respectivos parâmetros, interpretados para cada um deles são mostrados na Tabela 13.

**Tabela 13:** Parâmetros para os Modelos Cinéticos

MODELOS	PARÂMETROS		R <sup>2</sup>	RMSE
Pseudo-Primeira Ordem	K <sub>1</sub> = 0,0164 (min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> = 0,8200 (mg/g)	0,9642	0,0171
Pseudo-Segunda Ordem	K <sub>2</sub> = 0,0369 (g/mg.min)	Q <sub>e</sub> = 0,3538 (mg/g)	0,9980	0,0022
Ritchie	K <sub>r</sub> = 0,0150 (min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> = 0,3309 (mg/g)	0,9980	0,0044
Elovich	α = 0,0098 (mg/g.min)	β = 12,6326 (g/mg)	0,9909	0,0054
Difusão Intraparticular	K <sub>p</sub> = 0,0195 (mg/g.min <sup>0,5</sup> )	C = 0 (mg/g)	0,9932	0,0063

Os testes dos modelos sugeriram resultados semelhantes constituindo somente ajustes matemáticos, porém mostrando que o modelo cinético que melhor pode representar o processo em estudo é o de pseudo-segunda ordem, ou seja, uma adsorção rápida, mostrando ainda que ocorre uma adsorção já na superfície do adsorvente, em multicamada e sem influência da camada limite, podendo caracterizar uma adsorção física.

#### 4.4.6. Estudo da Adsorção Associada à Modelagem Cinética (Modelo de SIPS ou de Langmuir-Freundlich)

Para o sistema corante-adsorvente aplicou-se o modelo de equilíbrio de adsorção do tipo Langmuir, assumindo que a energia de adsorção mantém uniforme na superfície e que a adsorção ocorre em uma camada simples. O modelo de equilíbrio proposto tomou como base as hipóteses de um modelo híbrido do tipo Langmuir-Freundlich:

As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície que são camadas de sítios de adsorção.

Cada ponto pode ter apenas uma molécula de adsorvato.

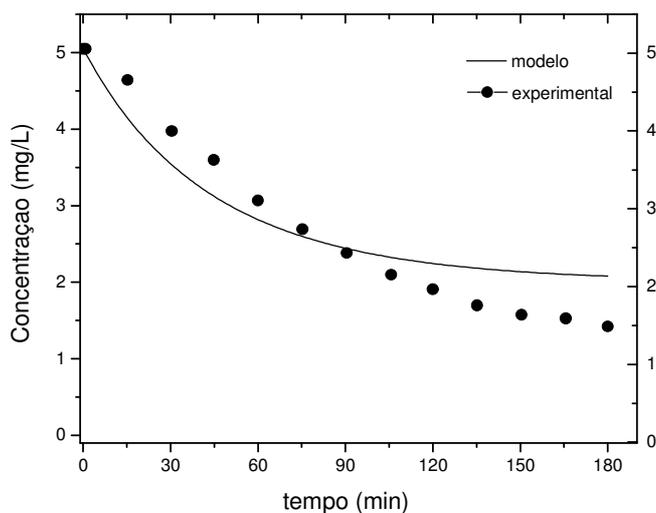
Não há interação entre moléculas adsorvidas em pontos vizinhos, sendo a adsorção localizada e ocorrendo através de colisão de moléculas com sítios vazios.

A adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de moléculas do adsorvato à superfície do adsorvente.

A energia de adsorção é constante em qualquer ponto da superfície e independente da presença de moléculas adsorvidas na vizinha, sendo todos os pontos equivalentes energeticamente.

Para o sistema corante-adsorvente foi aplicado o modelo de equilíbrio de adsorção do tipo Langmuir-Freundlich, associado a sua evolução cinética em batelada. Os valores encontrados foram utilizados para ajuste do modelo matemático baseado na solução numérica. A partir do método de integração do tipo Runge-Kutta de 4ª ordem, seguido de um método de otimização não linear com restrição nos parâmetros segundo método do complexo BOX (1965), objetivando-se a minimização da função objetivo, ( $f_0 = \sum [C_{i_{exp}} - C_{i_{in}}]^2$ ), representada pelo somatório dos quadrados dos resíduos entre os valores calculados através do modelo proposto e os valores experimentais obtidos das concentrações do adsorvato.

Os cálculos foram efetuados utilizando-se como ferramenta computacional o Fortran da Microsoft Developer Studio versão 8.0, proporcionando a resolução da equação diferencial elaborada. Os resultados da modelagem matemática cuja função objetivo apresentou uma faixa 0,01 - 0,03 para o sistema estudado estão apresentados nas Figuras 3, 31, 32, 33 e 34, para as respectivas concentração iniciais do corante de 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L e 25 mg/L.

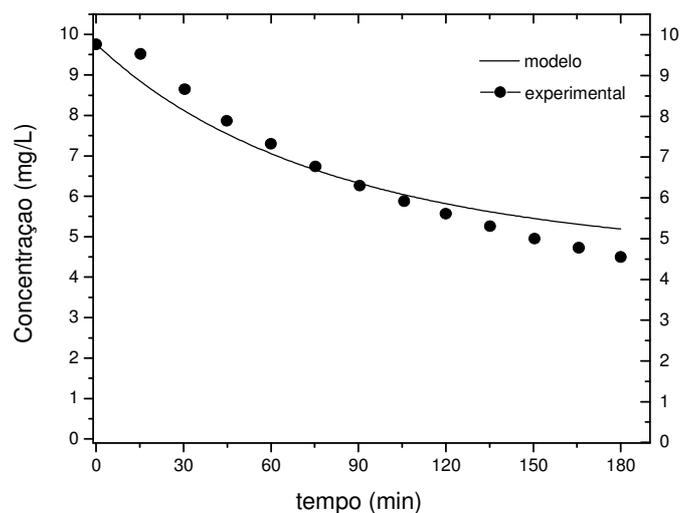


**Figura 30:** Comparação entre as concentrações experimentais de corante e as calculadas a partir da equação do modelo matemático. Condições Operacionais:  $[\text{Preto Remazol}]_0 = 5 \text{ mg/L}$ ; Adsorvente utilizado, Carvão Ativado;  $T = 30^\circ\text{C}$ ; tempo máximo de operação = 180 min;  $\text{pH} = 6,0$ ;  $V_{\text{sol}} = 500 \text{ mL}$ ; Velocidade de agitação = 80 rpm;  $M_{\text{ads}} = 10 \text{ g}$ .

Verifica-se que neste primeiro momento, com concentração inicial da solução de corante de 5 mg/L, não ocorre um bom ajuste entre os dados experimentais e o modelo teórico, representando que esta concentração é a condição limite da menor concentração para o processo em estudo, representando um erro de aproximadamente 8,1 %, porém da ordem de  $10^{-5}$ , relativamente baixo, tendo uma ordem de reação de aproximadamente 1, característico de uma adsorção com modelo de Langmuir.

Apresentou uma constante de adsorção de aproximadamente  $13 \times 10^{-5} \text{ L/g.min}$ , uma constante de equilíbrio de aproximadamente  $1,89 \times 10^{-1}$ , mostrando que ocorre uma rápida adsorção, assim como um equilíbrio rápido entre a adsorção e a desorção.

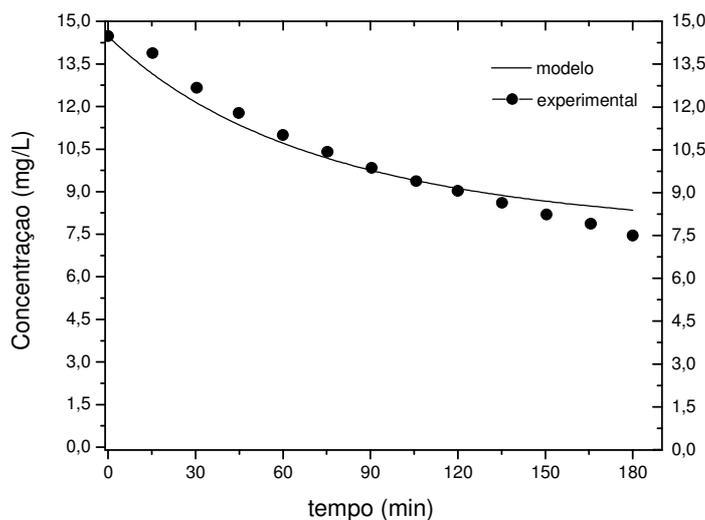
Na figura 31 abaixo, tem-se a modelagem para a concentração da solução de corante de 10 mg/L.



**Figura 31:** Comparação entre as concentrações experimentais de corante e as calculadas a partir da equação do modelo matemático. Condições Operacionais: [Preto Remazol]<sub>0</sub>=10mg/L; Adsorvente utilizado, Carvão Ativado; T=30<sup>0</sup>C; tempo máximo de operação = 180 min; pH=6,0; V<sub>sol</sub>=500mL; Velocidade de agitação= 80 rpm; M<sub>ads</sub>=10 g.

Neste caso em estudo, pode-se verificar um melhor ajuste entre os dados experimentais e o modelo teórico, com conseqüente redução do erro estimado, que foi da ordem de aproximadamente 5,41 %, com parâmetros cinéticos e de equilíbrio de  $9,99 \times 10^{-5}$  L/g.min e  $1,89 \times 10^{-1}$ , respectivamente, com uma ordem de reação de aproximadamente 1, demonstrando que a velocidade de adsorção é um pouco menor do que a solução de corante com concentração de 5 mg/L, contudo tendo a mesma condição de equilíbrio e mesma ordem de reação.

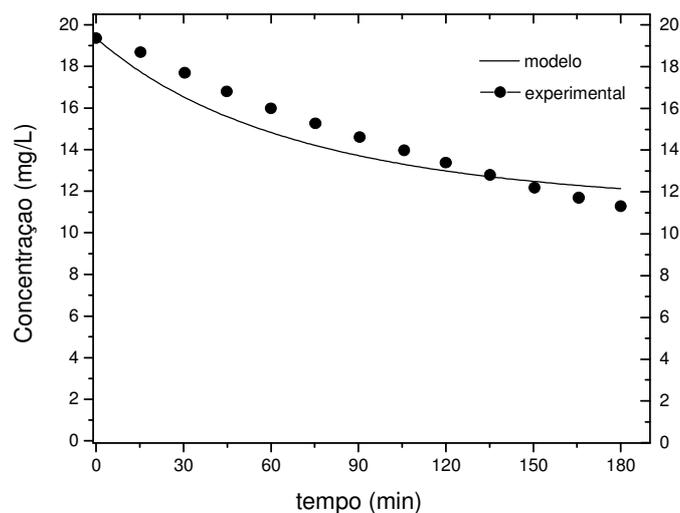
Na figura 32, tem-se o gráfico da condição de estudo com a concentração da solução de corante de 15 mg/L.



**Figura 32:** Comparação entre as concentrações experimentais de corante e as calculadas a partir da equação do modelo matemático. Condições Operacionais:  $[\text{Preto Remazol}]_0 = 15 \text{ mg/L}$ ; Adsorvente utilizado, Carvão Ativado;  $T = 30^\circ \text{C}$ ; tempo máximo de operação = 180 min;  $\text{pH} = 6,0$ ;  $V_{\text{sol}} = 500 \text{ mL}$ ; Velocidade de agitação = 80 rpm;  $M_{\text{ads}} = 10 \text{ g}$ .

Neste caso, percebe-se um melhor ajuste entre os dados experimentais e o modelo teórico, conseqüentemente reduzindo o erro para aproximadamente 3,59 %, a constante de adsorção ficou próxima ao experimento na condição anterior, com valor aproximado de  $9,81 \times 10^{-5} \text{ L/g.min}$ , enquanto que a constante de equilíbrio e a ordem da reação tiveram os mesmos valores que nas condições anteriores,  $1,89 \times 10^{-1}$  e 1, respectivamente.

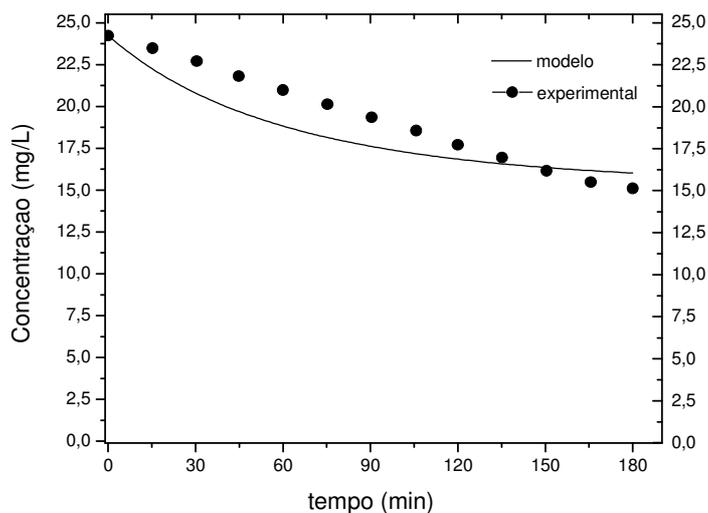
Na figura 33, tem-se o gráfico para o processo com concentração de solução de corante de 20 mg/L.



**Figura 33:** Comparação entre as concentrações experimentais de corante e as calculadas a partir da equação do modelo matemático. Condições Operacionais:  $[\text{Preto Remazol}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; Adsorvente utilizado, Carvão Ativado;  $T = 30^\circ \text{C}$ ; tempo máximo de operação = 180 min;  $\text{pH} = 6,0$ ;  $V_{\text{sol}} = 500 \text{ mL}$ ; Velocidade de agitação = 80 rpm;  $M_{\text{ads}} = 10 \text{ g}$ .

Neste caso, com a solução de corante na concentração de 20 mg/L, também pode-se perceber um bom ajuste entre os dados experimentais e os dados do modelo teórico, com um erro de 4,78 %, a ordem da reação foi de aproximadamente 1, a constante de adsorção foi de  $9,01 \times 10^{-5} \text{ L/g.min}$ , valor bem próximo das condições anteriores e constante de equilíbrio próxima das anteriores,  $1,9 \times 10^{-1}$ .

Na figura 34, encontra-se o gráfico referente ao experimento com a concentração da solução de corante de 25 mg/L.



**Figura 34:** Comparação entre as concentrações experimentais de corante e as calculadas a partir da equação do modelo matemático. Condições Operacionais:  $[\text{Preto Remazol}]_0=25\text{mg/L}$ ; Adsorvente utilizado, Carvão Ativado;  $T=30^\circ\text{C}$ ; tempo máximo de operação = 180 min;  $\text{pH}=6,0$ ;  $V_{\text{sol}}=500\text{mL}$ ; Velocidade de agitação= 80 rpm;  $M_{\text{ads}}=10\text{ g}$ .

Pode-se verificar que houve um ajuste um pouco menor entre os dados experimentais e o modelo, apresentando um erro de 6,02 %, verificando-se que este aumento no erro houve na concentração maior, mais extrema, levando-se a crer que esta concentração se aproxima da condição limite do processo, assim como a menor concentração, sugerindo-se que os experimentos foram realizados dentro de uma faixa limite para o estudo, a ordem da reação foi de aproximadamente 1, a constante de adsorção foi de aproximadamente  $9,0 \times 10^{-5}\text{ L/g}\cdot\text{min}$ , constante de equilíbrio de  $1,90 \times 10^{-1}$ , representando valores próximos das condições anteriores.

Os resultados obtidos a partir da otimização do modelo matemático proposto são apresentados na Tabela 14, permitindo avaliar a evolução dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos: a constante de equilíbrio  $K_{eq}$ , a constante de adsorção  $k_{ads}$  e ordem da reação em função do aumento da concentração inicial de corante, mantendo-se a massa de adsorvente constante e o tempo máximo de saturação de 180 minutos, com as avaliações realizadas em intervalos de tempo iguais de 15 minutos.

**Tabela 14:** Valores determinados a partir da otimização do modelo de Langmuir-Freundlich. Condições Operacionais: Adsorvente= Carvão Ativado; T=30°C; tempo máximo de operação = 180 min; pH= 6,0; V<sub>sol</sub>= 500mL; Velocidade de agitação= 80 rpm; M<sub>ads</sub>= 10 g.

Parâmetros Otimizados	5 mg/L	10 mg/L	15 mg/L	20 mg/L	25 mg/L
<b>n</b>	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93
<b>k<sub>ads</sub> (L/g.min)</b>	13,00x10 <sup>-5</sup>	9,99x10 <sup>-5</sup>	9,81x10 <sup>-5</sup>	9,01x10 <sup>-5</sup>	9,00x10 <sup>-5</sup>
<b>K<sub>eq</sub></b>	1,89x10 <sup>-1</sup>	1,89x10 <sup>-1</sup>	1,89x10 <sup>-1</sup>	1,90x10 <sup>-1</sup>	1,90x10 <sup>-1</sup>
<b>Erro Médio (%)</b>	8,13	5,41	3,59	4,78	6,02

Os resultados obtidos, evidenciam que para a faixa de concentração inicial de 5 a 25 mg/L do corante estudada, as constantes de equilíbrio e adsorção têm seus valores praticamente constantes, havendo uma pequena diferença para a concentração de solução de corante mais baixa, 5 mg/L, representando o limite da faixa de operação deste sistema, os erros foram um pouco altos, contudo tendo representatividade significativa tendo em vista a sua ordem de grande, de 10<sup>-5</sup>, a ordem da adsorção ficou próximo de 1, sugerindo que a adsorção pode ser melhor representada pelo modelo de Langmuir já que a ordem da reação foi de aproximadamente 1, contudo sendo necessário ainda se fazer o estudo de equilíbrio para se verificar tal comportamento, confirmando o resultado do estudo cinético preliminar, em que obteve-se uma reação regida pelo modelo de pseudo-2ª ordem, para a faixa de concentração em estudo, a constante de adsorção nos mostra uma rápida adsorção.

#### 4.4.7. Estudo de Equilíbrio

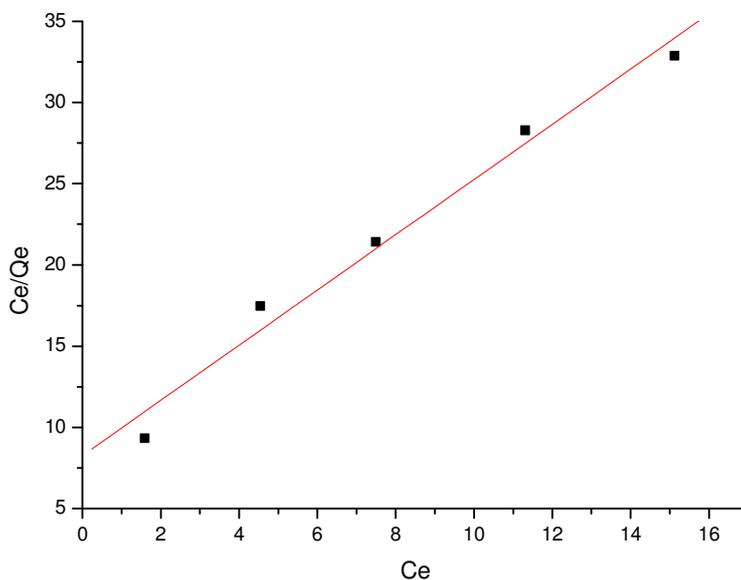
Os resultados para o equilíbrio de adsorção foram realizados visando à determinação da capacidade máxima de adsorção do carvão ativado. A isoterma de adsorção é de importância na concepção de sistemas adsorptivos. Na literatura, vários são os modelos propostos para se avaliar as isotermas de adsorção de solutos em uma fase líquida sobre uma superfície sólida (Mahmoodi *et al.*, 2011). Os modelos de Langmuir e

Freundlich são os mais utilizados, mas outros modelos têm sido utilizados para obtenção de mais informações do processo adsorptivo, sendo eles os modelos de isoterma de Temkin e de Dubinin-Radshkevich (D-R).

#### 4.4.7.1. Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir assume a hipótese de que o adsorvato ocorre em uma superfície homogênea por adsorção em monocamada sem qualquer interação entre os íons adsorvidos. Além disso, todos os locais de ligação da superfície têm energia igual de adsorção. Para tanto, se considera que a adsorção se dá mediante formação de uma monocamada na superfície do adsorvente, podendo as moléculas de adsorvato serem adsorvidas até o completo preenchimento dos sítios adsorptivos disponíveis no adsorvente.

Colocando-se  $C_{eq}/q_{eq}$  versus  $C_{eq}$  empregado para gerar o valor de interceptação de  $1/k_{eq}q_{max}$  e inclinação de  $1/q_{max}$ , conforme equação (3), obteve-se a Figura 35.

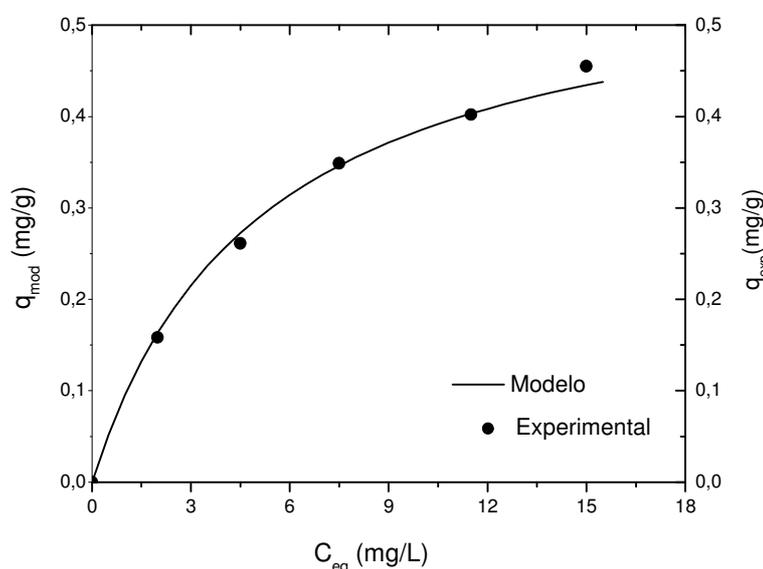


**Figura 35:** Linearização do modelo de equilíbrio de Langmuir. Condições operacionais: pH: 6, tamanho de partícula: 12 mesh, massa de adsorvente: 10 g.

Uma das características essenciais deste modelo pode ser expressa em termos do fator de separação adimensional para parâmetro de equilíbrio,  $R_L$ , definido segundo a equação 4

O valor de  $R_L$  indica o provável tipo de isoterma: se irreversível ( $R_L=0$ ), se favorável ( $0 < R_L < 1$ ), se linear ( $R_L=1$ ) e desfavorável ( $R_L > 1$ ). O valor encontrado neste trabalho foi 0,49, indicando que o processo de adsorção foi favorável. Para um  $q_{\infty}$  de 0,5886 mg/g e  $k_{eq}$  igual 0,2055 L/mg.

A isoterma de adsorção está apresentada na Figura 36, com o comportamento favorável, comprovando o valor de  $R_L$ .

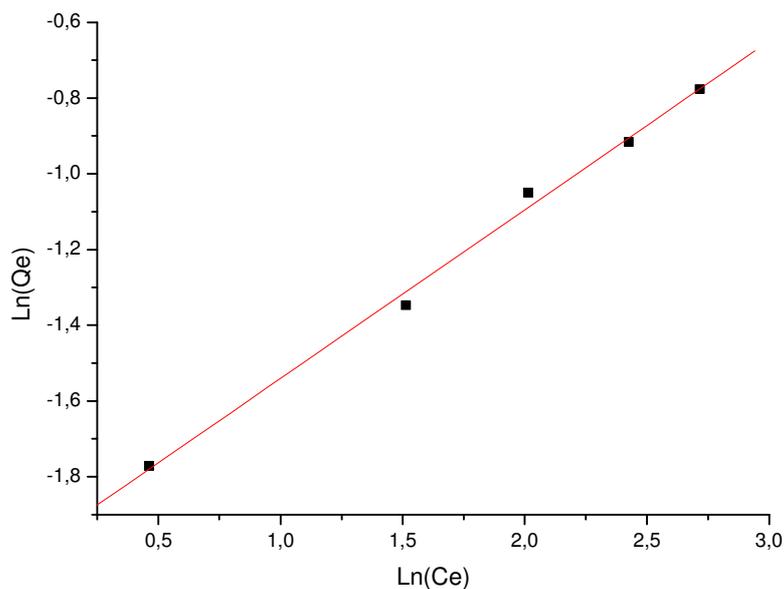


**Figura 36:** Isoterma do modelo de equilíbrio de Langmuir

#### 4.4.7.2. Modelo de Freundlich

Por outro lado a isoterma de Freundlich pressupõe uma superfície de adsorção heterogênea com sítios que tenham diferentes energias de adsorção. O modelo de Freundlich é um modelo de potência e não linear representado pela equação 5 e sua forma linearizada pela equação 6.

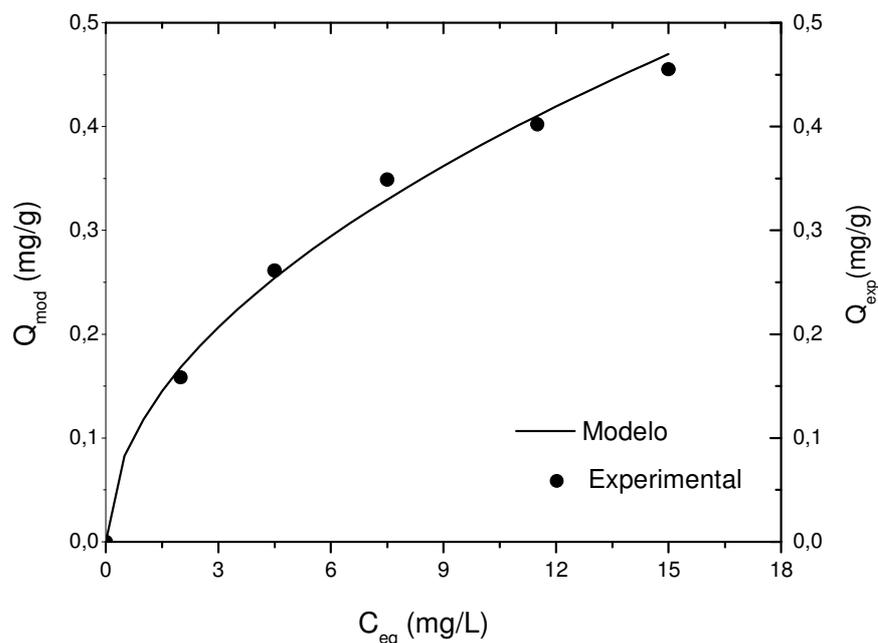
A Figura 37 representa a isoterma de Freundlich linearizada, para obtenção dos parâmetros necessários para estudo.



**Figura 37:** Linearização do modelo de equilíbrio de Freundlich. Condições operacionais: pH: 6, tamanho de partícula: 12 mesh, massa de adsorvente: 10 g

Com isso, o valor  $n$  encontrado no presente trabalho foi igual à 2,25, que para valores entre 1 e 10, a adsorção é favorável, o que vem a ser o caso em estudo, representando a intensidade da adsorção. Para um  $K$  encontrado igual a 0,7323 mg/L.

A Figura 38, apresenta a isoterma de Freundlich, após obtenção dos parâmetros necessários para tal.



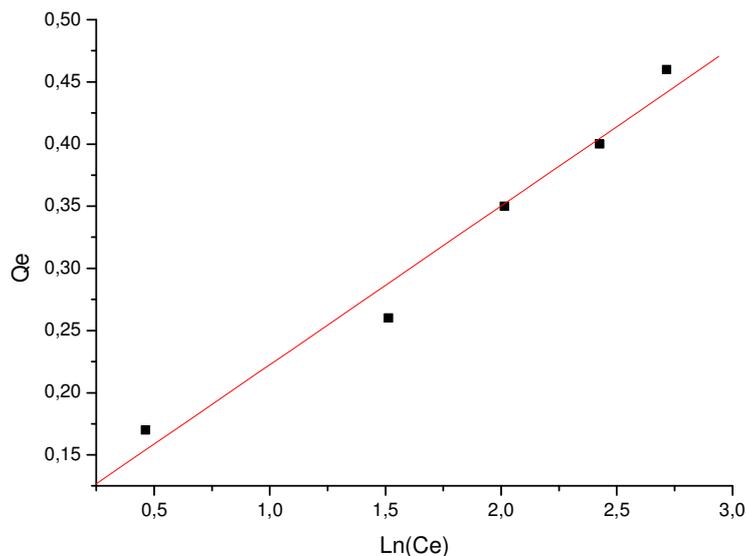
**Figura 38:** Isoterma do modelo de equilíbrio de Freundlich

Podendo ser verificado que esta isoterma não é tão favorável quanto a isoterma de Langmuir, pois esta aparenta um leve comportamento linear, o que significa uma interação adsorvente e adsorvato relativa, mostrando que pode ocorrer dessorção no processo de tratamento.

#### 4.4.7.3. Modelo de Temkin

Outros modelos foram avaliados no intuito da comprovação de um melhor ajuste para o equilíbrio. O modelo de Temkin considera os efeitos das interações indiretas adsorvato – adsorvente no processo de adsorção. Temkin observou experimentalmente que os calores de adsorção geralmente diminuem com o aumento da adsorção sobre a superfície do sólido. Sendo assim, Tenkim derivou um modelo assumindo que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente.

A Figura 39 apresenta a isoterma de Temkin, para a obtenção dos parâmetros do modelo.



**Figura 39:** Linearização do modelo de equilíbrio de Temkin. Condições operacionais: pH: 6, tamanho de partícula: 12 mesh, massa de adsorvente: 10 g.

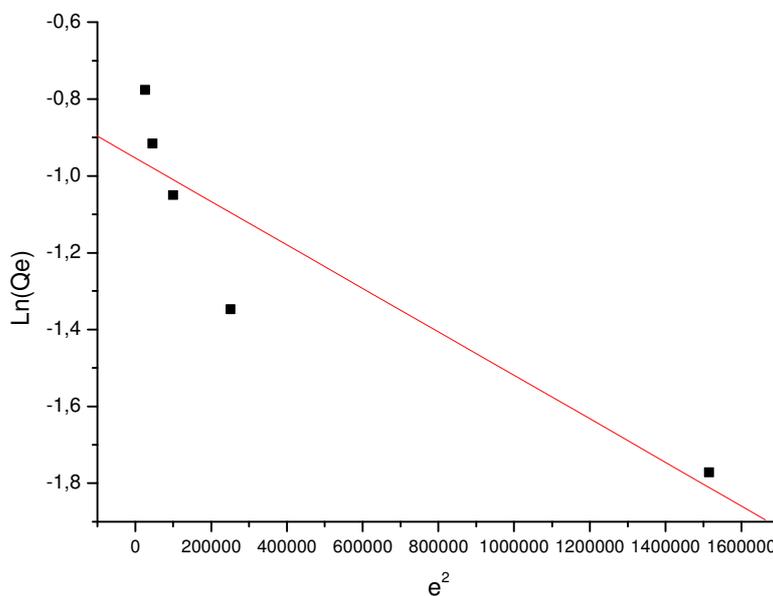
O valor obtido de  $b_T$  foi 18949,15 J/mol, que mostra uma alta afinidade entre adsorvente e adsorvato, para um  $A_T$  igual a 2,0767 L/mol, indicando que o processo de adsorção apresenta um comportamento isotérmico favorável.

#### 4.4.7.4. Dubinin – Radushkevich

O modelo de Dubinin – Radushkevich (D-R) é de grande importância, pois com a aplicação deste modelo, pode-se distinguir entre adsorção física e adsorção química, pode-se determinar a porosidade característica do adsorvente e a energia livre de adsorção. A isoterma de D-R é mais geral que a adsorção de Langmuir, uma vez que ela não assume uma superfície homogênea ou uma potência de adsorção constante.

A magnitude de  $E$  determina o tipo de processo de adsorção. Se a energia  $E$  se situa entre 8 e 16 kJ/mol, o processo de adsorção ocorre quimicamente, uma vez que neste tipo de adsorção envolvem energias de ligação mais fortes (ligação covalente), em quanto que para  $E$  menor que 8 kJ/mol o processo de adsorção física predomina, já que a fisissorção envolve ligações mais fracas (do tipo de Van der Waals).

A Figura 40 mostra a isoterma de D-R, onde foram obtidos valores dos parâmetros para determinação de uma adsorção favorável ou não, conforme o valor de  $B$  a energia de transferência de adsorvato para o adsorvente, assim como o valor de  $E$  para determinar se a adsorção é física ou química.



**Figura 40:** Isoterma do modelo de equilíbrio de Dubinin–Radushkevich

Na isoterma de D-R, o valor de  $E$  (energia média de adsorção) entre 2 e 8, a adsorção é física, o que vem a sugerir tratar-se do caso em estudo, conforme verificado na tabela 15.

Este modelo assume a existência de um potencial de adsorção, e a energia livre de adsorção está relacionada com o grau de preenchimento dos poros. A aplicação destes modelos matemáticos às isotermas experimentais demonstra que a natureza do adsorvato afeta o processo de adsorção. Este modelo descreve o processo como um efeito de preenchimento de poros mais que uma solução camada-camada, de forma que a exatidão da equação D-R varia para diferentes sistemas adsorvato-adsorvente e diferentes faixas de concentração do corante.

O coeficiente de correlação linear,  $R^2$ , mostra que os dados de equilíbrio poderiam ser bem interpretados pela isoterma de Langmuir. Utilizando estatística clássica, pode-se calcular a raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) para avaliar a extensão de

quanto os dados variam da mesma. Para cada ponto de dados, a fórmula do RMSE equação (51) calcula a diferença entre o valor real do ponto e o valor do mesmo na curva de melhor ajuste.

$$RMSE = \left[ \frac{1}{N} \sum (q_p - q_{obs})^2 \right]^{0,5} \quad (51)$$

onde  $q_p$  é a capacidade de adsorção previsto (mg/g),  $q_{obs}$  é a capacidade de adsorção observada (g/mg) e N é o número de amostras.

Para avaliar a aplicabilidade dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich e Temkin para a adsorção de preto remazol pelo carvão ativado, todos os parâmetros calculados destes modelos são mostrados na Tabela 15.

**Tabela 15:** Parâmetros de isoterma para adsorção de preto remazol em carvão ativado

ISOTERMA	PARÂMETROS		R <sup>2</sup>	RMSE
Langmuir	$q_{max} = 0,5886$ mg/g	$R_L = 0,49$ $k_{eq} = 0,2056$ L/mg	0,9984	0,0181
Freundlich	$K_f = 0,1372$ mg/L	$n = 2,25$	0,99533	0,0076
Temkin	$b_T = 18,9491$ kJ/mol	$A_T = 2,0767$ L/mol	0,97322	0,0169
D-R	$q_{max} = 0,3857$ mg/g	$B = 5,67 \times 10^{-8}$ mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> $E = 2,97$ kJ/mol	0,82941	0,0497

Os dados experimentais obtidos, para o corante preto remazol B, sugerem que se ajustaram bem aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. Contudo, o melhor ajuste, pelo coeficiente de correlação, foi para o modelo de Langmuir, verificado pelo comportamento das isotermas em que há uma adsorção favorável, com boa afinidade entre adsorvente e adsorvato, em conformidade com o resultado da modelagem Langmuir-Freundlich, já que a ordem da reação, neste caso, foi próximo de 1, se adequando ao modelo de Langmuir. Verificando-se ainda, conforme o modelo de Dubinin–Radushkevich, que ocorre uma adsorção física, tendo em vista que há um preenchimento dos poros.

#### 4.4.8. Estudo Termodinâmico

O estudo termodinâmico permitiu determinar as grandezas como: a variação de entalpia ( $\Delta H$ ), a variação da entropia ( $\Delta S$ ) e a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ). A estimativa desses parâmetros termodinâmicos da adsorção é importante, pois permite avaliar a espontaneidade do processo, se o processo é exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorvato. Além disso, esses parâmetros podem fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o processo envolve adsorção física ou química.

A partir da determinação da constante de equilíbrio de adsorção, pode-se calcular  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta G$ . Os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  são dados por meio da equação 52, que é a equação de Van't Hoff.

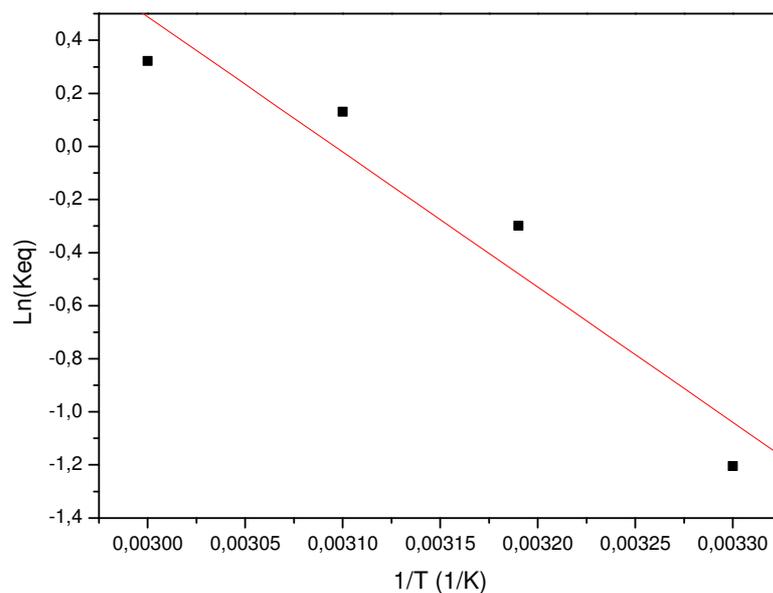
$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (52)$$

Em que R é a constante universal dos gases ideais, cujo valor é  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , e T é a temperatura em Kelvin.

Plotando-se  $\ln K_{eq}$  em função de  $1/T$  e linearizando a curva, obtém-se uma reta, obtendo-se os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$ , com os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  calculados, pode-se calcular o valor da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para uma dada temperatura, utilizando a equação 53.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (53)$$

O valor de  $\Delta G$  indica a espontaneidade do processo de adsorção e seu valor negativo implica que a adsorção é espontânea. A entalpia descreve a natureza da adsorção como sendo endotérmica ou exotérmica. Valores positivos de  $\Delta H > 0$  implicam em natureza endotérmica e valores de  $\Delta H < 0$ , indicam adsorção de natureza exotérmica. Em um processo exotérmico a adsorção do componente diminui com o aumento da temperatura, enquanto que no processo endotérmico ocorre o contrário. A Figura 41 mostra o gráfico para se obter os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$ :



**Figura 41:** Determinação de parâmetros termodinâmicos

Considerando as soluções definidas pelo modelo de Langmuir,  $q_{eq} = q_{eqmax} k C_{eq}$ , ou seja:  $q_{eq} = k_{eq} C_{eq}$ . Assim, dos valores de  $C_{eq}$  e  $q_{eq}$ , tem-se os valores de  $k_{eq}$  mostrados na Tabela 16, em que apresenta os valores obtidos para os parâmetros termodinâmicos em função da variação de temperatura do processo.

**Tabela 16:** Parâmetros termodinâmicos determinados com a variação de temperatura

T (K)	ln K <sub>eq</sub>	$\Delta G^0$ (kJ/mol)
303	-1,20431	-4,19824
313	-0,2992	-4,36178
323	0,1315	-4,52531
333	0,32185	-4,68885

Obteve-se os seguintes valores para os parâmetros termodinâmicos:

$$\Delta H = 40,27 \text{ kJ; (reação endotérmica)}$$

$$\Delta S = 125,15 \text{ J/mol.K};$$

Para todas as temperaturas, os valores de  $\Delta G$  foram negativos, mostrando que o processo adsorptivo em estudo é espontâneo.

A magnitude da entalpia é compatível com uma interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato, como já relatado na literatura por Kuo et al. (2008), o tipo de interação pode ser classificado a partir da magnitude da variação de entalpia, processos com o  $\Delta H$  entre 20 e 80 kJ mol<sup>-1</sup>, caracterizam-se como processos de adsorção física como, por exemplo, interações do tipo van der Waals, ou seja, interação eletrostática, que são frequentemente classificadas como fisissorção, enquanto maiores valores de  $\Delta H$ , entre 80 e 450 kJ mol<sup>-1</sup>, sugerem adsorção química (quimissorção) (KUO et al., 2008).

---

---

# **Conclusões**

---

---

## 5. CONCLUSÕES

Os estudos realizados sobre o processo de tratamento de água contaminada com corante remazol black B, por adsorção, usando como adsorvente o carvão ativado, foi realizado com o objetivo de se avaliar o seu desempenho com base nos valores dos parâmetros tamanho da partícula de adsorvente (granulometria), bem como concentração da solução de corante, pH do meio, temperatura e massa de adsorvente. Encontrada a condição ótima de operação do sistema, tendo sido estabelecida pelos resultados do planejamento fatorial, foram feitas avaliações de equilíbrio, aplicando-se os modelos de Langmuir, Freudlich, Temkin e Dubinin – Radushkevich. O estudo cinético do processo adsorptivo foi desenvolvido aplicando-se os modelos de Pseudo Primeira Ordem, Pseudo Segunda Ordem, Ritchie, Elovich e Difusão Intrapartícula. Aspectos termodinâmicos do processo envolveram os efeitos devidos ao aumento da temperatura. Uma modelagem aplicando o modelo de Sips, incluindo parâmetros de equilíbrio e cinético, seguindo a abordagem de Langmuir – Freudlich, foi concebida e aplicada aos resultados experimentais.

O conjunto de resultados foi analisado e deu origem às seguintes conclusões:

- Na verificação da influência dos parâmetros massa de adsorvente, concentração da solução de corante, granulometria do adsorvente, pH do meio e temperatura, a remoção do corante remazol black B pelo processo adsorptivo utilizando o carvão ativado teve como melhor condição para tratamento uma menor massa de adsorvente, uma menor concentração de corante, um menor tamanho da partícula de adsorvente, um menor pH e uma maior temperatura, ou seja, massa de 10 g, concentração de 5 mg/L, granulometria de 12 mesh, pH 2 e temperatura de 60 °C;
- No equilíbrio, o modelo da isoterma que melhor se aplicou ao tratamento foi aquela isoterma do modelo de Langmuir.
- As avaliações cinéticas preliminares indicaram que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem se aplicou no tratamento da água usando carvão, caracterizando uma adsorção rápida;
- Do ponto de vista termodinâmico, foi verificado experimentalmente que aumentando-se a temperatura o processo foi favorecido e indicado como

endotérmico, aumentando-se a temperatura houve um favorecimento à remoção do corante por adsorção com carvão ativado.

---

---

# Referências

---

---

**REFERÊNCIAS**

AKSU, Zümriye; TEZER, Sevilay. Equilibrium and Kinetic Modelling of Biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch System: Effect of Temperature. *Process Biochemistry*, v. 36, p. 431-439, 2000

AL-DEGS, Y.; ALLEN, Stephen; KHRAISHEH, M. Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent. *Water Research*, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000

ALMEIDA, Wagner Moreira. Síntese e Avaliação da Atividade Fotocatalítica do Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> na Degradação de Corante. Campina Grande: UEPB, 2012

ALTMANN, K., WESTERMANN, B. Role of essential genes in mitochondrial morphogenesis in *Saccharomyces cerevisiae*. *Mol. Biol. Cell*, 2005, 16: 5410-5417

ALVES, Cibele Cristina de Oliveira. Remoção de Aminoácidos Aromáticos de Soluções Aquosas por Adsorbente Preparado de Resíduo Agrícola. Belo Horizonte: UFMG, 2012

ALVES, F. C. Estudo dos Processos de Adsorção Utilizando Argilas como Adsorventes para Remoção do Corante Verde Malaquita. Lavras: UFLA, 2013

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington: APHA, AWWA, 1998.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). Water Quality and Treatment. 4. ed. [S.l.: s.n], 1990.

AMGARTEN, D. R. Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso. UEC: Campinas, 2006

APHA - American Public Health Association Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19. WASHINGTON: APHA, AWWA, WPCF, 2005

ARRUDA, Érico A. G. Infecção hospitalar por *Pseudomonas aeruginosa* multi-resistente: análise epidemiológica no HC-FMUSP. São Paulo: Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical, 2005.

ASHRAFI, F.; GHADIKOLAEI, N. J.; JAVIDAN, A. Studying Kinetics and Isothermal equilibrium of Synthesized NH<sub>2</sub> – MCM – 41 Nano Mesoporous Adsorbent. Vol.6, No.1, pp 816-822, Jan-March, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Citações em documentos, NBR 10520. Rio de Janeiro, 2002.

\_\_\_\_\_. Referências bibliográficas, NBR 6023. Rio de Janeiro, 2002.

AUTA, M. Otimização do processo de remoção de corante amarelo cibracon de águas residuais têxteis usando carvão ativado por processo de adsorção. IJAERS/Vol. II/ Issue IV/July-Sept., 2012. p. 50-56

AVOM, J.; KBTCHA MBADCAM, J.; NOUBACTEP, C.; GERMAIN, P. Adsorption of Methylene Blue from an Aqueous Solution on to Activated Carbons from Palm-Tree Cobs. Carbon, v. 35, n. 3, p. 365-369, 1997

AWORN A.; THIRAVETYAN P.; NAKBANPOTE W. Preparation of CO<sub>2</sub> activated carbon from corncob for monoethylene glycol adsorption, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 333, Issues 1-3, p. 19-25, 2009

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. J. Colloid Interface Sci.,v. 276, p. 47-52, 2004

BACCAR, R BOUZID, J.; FEKI, M.; MONTIEL, A. A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. Journal of Hazardous Materials, v. 162, p. 1522-1529, 2009.

BAGBY, M.O.; WINDSTROM, N.W. Biomass uses and conversions In: WATSON, S.A.; RAMSTAD, P.E. Corn: Chemistry and Technology, Ed. St. Paul: The American Association of Cereal Chemists, 1984

BAGHERI, N. ABEDI, J. Adsorption of methane on corn cobs based activated carbon, Chemical Engineering Research and Design, v. 89, p. 2038-2043, 2011

BAIG, G. A. Effect of pH on the coloration of synthetic fibres with indigo blue. Indian Journal of Fibre & Textile Research vol 37, September, p. 265-277, 2012

BALDISSARELLI, V. Z. Estudo da Adsorção do Corante Reativo Preto 5 sobre Carvão Ativado: Caracterização do Adsorvente e Determinação de Parâmetros Cinéticos e Termodinâmicos. Blumenal: Ed.URB, 2006

BARBOSA, F A.. Alimentos na Nutrição de Bovinos. Salvador: UFBA, 2004 p.1, Disponível em: [www.agronomia.com.br/conteudo/artigos](http://www.agronomia.com.br/conteudo/artigos). Acesso 10/08/2012

BARNETT, J. A., PAYNE, R. W. & YARROW, D. YEASTS, Characteristics and Identification, 2<sup>nd</sup> Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 467-469, 1990

BARROS NETO, B. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., Como Fazer Experimentos Pesquisa E Desenvolvimento Na Ciência E Naindústria. São Paulo: Ed. Unicamp, 2001

BAUMAN, R.P. Introdução ao equilíbrio termodinâmico. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1972

BELISÁRIO, M.; ZANAROTTO, R.; RAYMUNDO, A. S.; RIBEIRO, J. N.; RIBEIRO, A. V. F. N. A Casca de Banana como Bioadsorvente na Remoção de Corantes Tóxicos Presentes em Efluentes Industriais. Revista Analytica, São Paulo, Agosto/Setembro 2010, n°48, p. 95-101

BERLOT, M.; REHAR, M.; FEFER, D.; BEROVIC, M. The Influence of Treatment of *Saccharomyces cerevisiae* Inoculum with a Magnetic Field on Subsequent Grape Must Fermentation. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 27 (4) 423–429, 2013

BHATNAGAR, A.; HOGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPAA, M. A overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*. v.219, p.499-511, 2013

BHATNAGAR, Amit; JAIN, A. K. A Comparative Adsorption Study with Different Industrial Wastes as Adsorbents for the Removal of Cationic Dyes From Water. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 281, p. 49-55, 2005.

BIRD, R. Byron ; STEWART, Warren E ; LIGHTFOOT, Edwin N ; TELES, Affonso Silva. *Fenômenos de transporte*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004

BLACKBURN, R. S.; BECHTOLD, T.; e JOHN, P. The Development of Indigo Reduction Methods and Pre-Reduced Indigo Products. *Coloration Technology*. doi: 10.1111/j.1478-4408.00197.x, 2009

BOPARAI, H.K.; JOSEPH,M.; O'CARROLL, D.M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.029, 2010

BORZANI, Válter. *Engenharia bioquímica*. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. 3. v.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER,S. *Introdução à Engenharia Ambiental*. São Paulo: Pearson Prentice Hall. 2ª ed. 2005

BRASIL Resolução nº 274, de 29 de novembro de 2000. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 30 de novembro de 2000

BRASIL. Circular Técnica nº 116, março de 2013. *Irrigação na Cultura da Bucha Vegetal*, Brasília, DF, março de 2013

BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 18 de março de 2005

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 16 de maio de 2011

BROADBENT, A. D. *Basic principles of textile coloration*. Bradford: Society of Dyes and Colourists, 2001. 592 p

BRUNELLI T. F. T.; GUARALDO T. T.; PASCHOAL F. M. M.; ZANONI M. V. B. Photoelectrochemical degradation of disperse dyes in textile effluent on photoanodes of Ti/TiO<sub>2</sub>, *Química Nova*, vol.32, no.1, São Paulo, 2009.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. Planejamento de experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003

CAMPBELL, M. M.; ROGERS, L. A. The genetic control of lignin deposition during plant growth and development. *New Phytologist*. [S.l.: s.n.], 2004. v.1. p. 164.

CAO, Q; XIE, K.C; L. V., Y. K; BAO, W.R. Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob, *Bioresource Technology* , v. 97, p. 110–115, 2006

CAO, Y.; TAN, H.; SHI, T.; TANG, T.; Li, J. Preparation of Ag-Doped TiO<sub>2</sub> Nano Particles of Photocatalytic Degradation of Acetamiprid in Water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. v. 83, p. 546-552, 2008

CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; PINTO, I.S.; AMAVISCA, C.V.; ROYER, B.; PINTO, R.B. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*. Vol. 92, p. 1237-1247, 2011.

CARDOSO, V. M. M. Adsorção Simultânea do Cu (II), Zn (II) e Ni (II) em Argilas da Formação Solimões. *Rev. Virtual Quim.* 6 (2), 169-189, 2014

CARVALHO, A. R. P. Etapas do Tratamento de Efluentes. São Paulo: (S. n.), 1999

CARVALHO, Terezinha Elizabeth Mendes. Adsorção de Corantes Aniônicos de Solução Aquosa em Cinza Leve de Carvão e Zeólita de Cinza Leve de Carvão. IPEN: São Paulo, 2010

CETENE – PERNAMBUCO. Microscopia eletrônica de varredura. Disponível em: <https://www.cetene.gov.br/pdf/mev.pdf>. Acessado em: 10 de março de 2015a

CETENE – PERNAMBUCO. Microscopia eletrônica de varredura. Disponível em: <https://www.cetene.gov.br/nanocetene/#topo>. Acessado em: 10 de março de 2015b

CHANG, C-H; CHANG C-Y; TSAI, W-T. Effects of Burn-off and Activation Temperature on Preparation of Activated Carbon from Corn Cob Agrowaste by CO<sub>2</sub> and Steam, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 232, p. 45–49, 2000

CHOY, Keith K. H.; McKAY, Gordon; PORTER, John F. Sorption of Acid Dyes from Effluents Using Activated Carbon. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 27, p. 57-71, 1999.

CLARK, H. L. M. Remoção de Fenilalanina por Adsorvente Produzido a Partir da Torta Prensada de Grãos Defeituosos de Café. UFMG: Belo Horizonte, 2010

CONCEIÇÃO, V.; FREIRE, F. B.; QUERNE DE CARVALHO, K. Treatment of textile effluent containing indigo blue dye by a UASB reactor coupled with pottery clay adsorption. Doi: 10.4025/actascitechnol.v35i1.13091, 2013

CONSELHO DA EUROPA. Carta Europeia da Água, de 06 de maio de 1968. Estrasburgo, Fr. 1968

CROW, D. R. Principles and applications of electrochemistry. Blackie Academic & Professional. London, 282p., 1994

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. Adv. Colloid Interface Sci., v. 93, p. 135–224, 2001

DADA, A.O.; OLALEKAN, A.P.; OLATUNYA, A.M.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of  $Zn^{2+}$  Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. Journal of Applied Chemistry. Volume 3, Issue 1(Nov. – Dec. 2012), PP 38-45

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para remoção de corantes em meio aquoso. Química Nova, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DAVID, M. A. O Uso Sustentável da Água. Belo Horizonte: SEE, 2010

DENIZ, F.; KARAMAN, S. Removal of an azo-metal complex textile dye from colored aqueous solutions using an agro-residue. Microchemical Journal. Vol. 99, p. 296–302, 2011.

DÍAZ, M.; FRANCISCO, D.; SERRANO, D. L. Desinfección de Agua com luz ultravioleta. Ciudad de México: [S.n.], 2005.

DOGAN, Mehmet; ALKAN, Mahir; ONGANER, Yavuz. Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution Onto Perlite. Water, Air, and Soil Pollution, v. 120, p. 229-248, 2000.

DOMINGUINI, L.; MENEGARO, D. A.; MIGUEL, T. F. Utilização de Resíduos de Materiais Cerâmicos na Adsorção de Corante Azul de Metileno. Revista Cerâmica, São Paulo, 2014, nº 60, p. 218-222

DOYLE, M. P.; BEUCHAT, L. R.; MONTVILLE, T. J. Food microbiology, fundamentals and frontiers. 2. ed. Washington : ASM Press, 2001.

ELIZALDE-GONZALEZ MARIA P., MATTUSCH J.; WENNRICH, R. Chemically modified maize cobs waste with enhanced adsorption properties upon methyl orange and arsenic, Bioresource Technology, v. 99, p. 5134–5139, 2008

FALONE, S. Z; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. Quím. Nova vol.27 no.6 São Paulo Nov./Dec. 2004

FAVERO, Aline. Saneamento Básico: Tratamento da Água no Município de Ipumirm – Santa Catarina. Florianópolis: SC, 2012

FINQUENEISEL, G.; ZIMNY, T.; WEBER, J. V. On the Prediction of Adsorption Isotherms of Methanol/Water Vapour Mixtures on Microporous Activated Carbon. Carbon, v. 43, p. 1084-1114, 2005

FOGLER, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas. 3ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

FOLEY, K. M.; VANDER HOOVEN, D. I. B. Properties and industrial uses of corncobs In: POMERANZ, Y.; MUNCK, L. Cereals – a renewable resource. The American Association of Cereal Chemists, St. Paul, 1981

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, Amsterdam, v. 156, n. 1, p. 2-10, Jan, 2010

FRANCA, A. S; OLIVEIRA, V. F. Estudo da cinética e da termodinâmica da torta prensada de Crambe (*Crambe Abissinica*) em sua aplicação como bisorvente em soluções aquosas de corante. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, MG, 2009

GALDAMEZ, E. V. C.; CARPINETTI, L. C. R. Aplicação Das Técnicas De Planejamento E Análise De Experimentos No Processo De Fabricação De Produtos Plásticos. São Paulo: USP, 2010

GAO, J.; QIN, Y.B.; ZHOU, T. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from tea (*Camellia sinensis* L.) seed shells: kinetics, equilibrium, and thermodynamics studies. Journal of Zhejiang University-SCIENCE B (Biomedicine & Biotechnology), Zhejiang Univ-Sci B (Biomed & Biotechnol) 14(7):650-658, 2013

GARG, U.; KAUR, M. P.; GARG, V. K.; SUD, D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. Journal of Hazardous Materials, v. 140, p. 60-68, 2007

GEANKOPLIS, C. J. Processos de Transporte y Operaciones Unitarias. 3ª ed. México: Ceca, 1998

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption - Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. J. Chem. Soc. London, p. 3973-3993, 1960

GOELLNER, C. O Uso da Água e a Agricultura. Passo Fundo: (S. n.), 2013

GOMIDE, R. Operações Unitárias. Vol. 4. São Paulo: (S. n.), 1988

GOMIDE, Reynaldo. Operações com fluidos. São Paulo: R. Gomide, 1997. 2. v.

GUAN, BILLY T. H.; ABDUL LATIF, PUZIAH; YAP, TAUFIQ YUN HIN. Physical Preparation Of Activated Carbon From Sugarcane Bagasse And Corn Husk And Its Physical And Chemical Characteristics. Int. J. Engg. Res. & Sci. & Tech. Vol. 2, No. 3, August 2013

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. Química Nova, Jan./Feb., vol.23, n.º.1, p.71-78, 2000

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F., Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino, *Química Nova*, v.29, p.1226, 2013.

GUILHERME, E. F. M.; SILVA, J. A. M. da; OTTO, S. S. *Pseudomonas aeruginosa* como indicador de contaminação hídrica. Rio de Janeiro: [S.n.], 2004.

HAMEED, B. H. Mesoporous activated carbon from wood sawdust by  $K_2CO_3$  activation using microwave heating, *Bioresource Technology* 111, 425–432, 2012

HESAS, R.H., ARAMI-NIYA, A.; DAUD, W.M.A.W.; SAHU, J.N. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Apple Waste by Microwave-Assisted Phosphoric Acid Activation: Application in Methylene Blue Adsorption. *Bio Resources* 8(2), 2950-2966, 2013

HIRUNPRADITKOON S.; NUTHITIKUL K.; SRIKHUM S. Adsorption Capacities of Activated Carbons Prepared from Bamboo by KOH Activation. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. Vol:54 06-25, 2011

HO, Y.S.; CHIANG, T.H.; HSUEH, Y.M. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as biosorbent. *Process Biochem.*, v. 40, p. 119-124, 2005

HO, Y.S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Trans IChemE*, v. 76, part B, p. 183-191, 1998

HO, Y.S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.*, v. 70, p. 115–124, 1998

HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 76, p. 822-827, 1998

HO, YUH-SHAN. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. Jointly published by Akadémiai Kiadó, Budapest Scientometrics, and Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Vol. 59, No. 1, 171.177, 2004

HO, YUH-SHAN. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials B136*, 681–689, 2006

HOWARD, G.; BARTRAM, J. Domestic water quantity, service level and health. Geneva: WHO/SDE/WSH, 2003.

IDRIS, A., HASHIM, R., RAHMAN, R. A., AHMAD, W. A., IBRAHIM, Z., ABDUL RAZAC, P. R., MOHD ZIM, H., BAKAR, I. Application of Bioremediation Process for Textile Wastewater Treatment Using Pilot Plant, *International Journal of Engineering and Technology*, 4(2), p. 228-234, 2007.

IOANNIDOU, O., ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 1966-2005, 2007

ISENMANN, A. F. *Corantes*. Timóteo: IFMG, 1ª ed., 2013

ISENMANN, A. F. Operações Unitárias na Indústria Química. Timóteo: IFMG, 2ª ed., 2012

JUANG, Ruey-Shin; TSENG, Ru-Ling; WU, FENG-CHIN. Role of Microporosity of Activated Carbons on Their Adsorption Abilities for Phenols and Dyes. *Adsorption*, v. 7, p. 65-72, 2001.

JUNIOR, S. S. C. Carvão Ativado Produzido a partir do Endocarpo de Coco da Baía (*Coccus nucifera*) Aplicado no Tratamento de Efluente Têxtil. João Pessoa: EdUFPB, 2014

KARP, S. G., WOICIECHOWSKI, A. L., SAAR, J. H. Isolamento e Identificação de Microrganismos Envolvidos na Descoloração Biológica de Corantes Têxteis. Simpósio Nacional de Bioprocessos (SINAFERM), Curitiba, PR, Brasil, 29-01, julho-agosto, 2007.

KUO, C.Y., WU, C.H., WU, J.Y. Adsorption of directdyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters, *J. Colloid Interface Sci.* 327 (2008) 308-315

KIM, Y. C.; CHOI, H.-M.; CHO, H.T. *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, p. 725 (1997).

KONG, D.; GAO, J.; WANG, Y. Production of Mesoporous Activated Carbon from Tea Fruit Peel Residues and Its Evaluation of Methylene Blue Removal from Aqueous Solutions. *Bio Resources* 8(2), 2145-2160, 2013

KUNZ, P. P. Z. A.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Química Nova*, Vol. 25, nº 1, p. 78-82, 2002.

LEÃO, M. D. Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas. Belo Horizonte: Segrac, v. 1, p. 356, 2012.

LENZI, E.; FAVERO, L.O.B. Introdução à Química da Água. Rio de Janeiro: LTC, 2012

LEVINE, D. M.; STEPHAN, D. F.; KREHBIEL, T. C. Estatística: teoria e aplicações usando Microsoft Excel em português. 3.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2005.

LIMA, Eder C.; ROYER, Betina; VAGHETTI, Julio C.P.; SIMON, Nathalia M.; CUNHA, Bruna M. da; PAVAN, Flavio A.; BENVENUTTI, Edilson V.; CATALUÑA-VESES, Renato; AIROLDI, Claudio. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution Kinetics and equilibrium study. *J. Hazard Mater.*, 155, 536-550, 2008.

LOPES, A. R. Adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio do diesel comercial por carvão ativado impregnado com paládio. Curitiba: UFPR, 2014

LOPES, C. P.; AKABANE, G. Z.; BARRETO, R. M.; SOARES, W. L. P. A Aplicação Do Lean Seis Sigma Como Método Para Redução De Custos Nos Serviços Logísticos Da Dhl Global Forwarding. E-Gesta, v. 6, n. 1, jan.-mar./2010

MANGRICH, A. S.; DOUMER, M. E.; MALLMANN, A. S.; WOLF, C. R. Química Verde no Tratamento de Água: uso de coagulante derivado de tanino de *Acacia mearnsii*. Rev. Virtual Quim. 3(1), 2-15, 2014

MASON, R.L.; GUNST, R.F.; HESS, J.L. Statistical Design and Analysis of Experiments With Applications to Engineering and Science. 2ª ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003

MATOS, T. T. S.; DE JESUS, A. M. D.; ARAÚJO, B. R.; ROMÃO L. P. C; SANTOS L. O.; SANTOS J. M. Aplicação de Subprodutos Industriais na Remoção de Corantes Reativos Têxteis. Rev. Virtual Quim., 5 (5), 840-852, 2013

MATTAR, M. S.; COSTA, H. B.; BELISÁRIO, M. Emprego de Bioadsorventes na Remoção de Corantes de Efluentes Provenientes de Indústrias Têxteis. Vitória: (S. n.), 2013

MATTAR, M. S.; COSTA, H. B.; BELISÁRIO, M. Emprego de bioadsorventes na remoção de corantes de efluentes provenientes de indústrias têxteis. Revista Analytica, São Paulo, ago./set./2012, n° 60, p. 2-6

MCCABE, W. L.; SMITH, J.C. Operaciones Unitárias em Ingenieria Quimica. 4ª ed. Madrid: McGraw-Hill, 1998

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. Units operations of chemical engineering. 5. ed. New York: McGraw Hill, 1993

MEDRADO, L. C. L. Adsorção de Íons Cromo (Vi) Proveniente de Efluentes de Curtumes em Bucha Vegetal (*Luffa Cylindrica*) Modificada com Ácido Cítrico. Anápolis: (S. n.), 2011

MIRANDA, L. A. S. Sistemas e Processos de Tratamento de Águas de Abastecimento. Porto Alegre: (S. n.), 2007

MONTGOMERY, D. C. Solutions, Design and Analysis of Experiments, Wiley, NY, 2004

MORAES, Cristina Martins. Estudo da Difusão de Corantes Reativos em Tecido de Algodão. Campinas: UNICAMP, 2010

NAGLIS & D'ALMEIDA, 1994; D'ALMEIDA et al, 2005; MAZALI & ALVES, 2005 apud MENESES, 2009

NCCLS. Método de Referência para Testes de Diluição em Caldo para a Determinação da Sensibilidade a Terapia Antifúngica das Leveduras; Norma Aprovada—Segunda Edição. NCCLS document M27-A2 [ISBN 1-56238-469-4]. NCCLS, 940 West Valley Road, Suite 1400, Wayne, Pennsylvania 19087-1898 Estados Unidos, 2002

NEVES, H. J. P. Desinfecção de Água Contaminada por *Pseudomonas aeruginosa* via Radiação Ultravioleta: Modelagem e Desenvolvimento Cinético. UFPE: Recife, 2008

NJOKU, V.O., HAMEED, B.H. Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption, *Chemical Engineering Journal*, v. 173, p. 391-399, 2011

OBOH, I. O.; ALUYOR, E. O. *Luffa cylindrica* - an emerging cash crop. *African Journal of Agricultural Research* Vol. 4 (8), pp. 684-688, August 2009

OLADOJA, N.A.; AKINLABI, A.K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 6188-6169, 2009.

OLLIS, D. F.; BAILEY, J. E. *Biochemical engineering fundamentals*, 2. ed. N.Y.: McGraw-Hill, 1986.

ORGANIZAÇÕES DAS NAÇÕES UNIDAS. Declaração Universal dos Direitos da Água, de 22 de março de 1992. Nova Iorque, EUA. 1992

ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, em solução. São Paulo. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisa Energética e Nucleares. Universidade de São Paulo. 176p. 2000

ÖZACAR, Mahmut; SENGÝL, I. Ayhan. Two-Stage Batch Sorber Design Using Second-Order Kinetic Model for the Sorption of Metal Complex Dyes Onto Pine Sawdust. *Biochemical Engineering Journal*, v. 21, p. 39-45, 2004

ÖZCAN, A. Safa; ÖZCAN, Adnan. Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions Onto Acid-Activated Bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 276, p. 39-46, 2004

OZISIK, N. M. *Transferência de calor: um texto básico*. Rio de Janeiro: Guanabara, c1990. 661 p.

PAÇO, Fernando Ribeiro; SILVA, Felipe Henriques Alves da; REIS, Eduardo; AMARAL, Vinicius. Infecção por *Saccharomyces cerevisiae* – uma infecção atípica em UTI. *Rev Bras Ter Intensiva*. 2011; 23(1):108-111

PASCHOAL, F. M. M.; FILHO, G. T. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo Blue a partir de efluentes industriais. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 5, 766-772, 2005

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. *Corantes Têxteis: uma revisão*. HOLOS, Ano 29, Vol. 5, 2013

PELEKANI, Costas; SNOEYINK, Vernon L. Competitive Adsorption Between Atrazine and Methylene Blue on Activated Carbon: the Importance of Pore Size Distribution. *Carbon*, v. 38, p. 1423-1436, 2000

PERRY, R. H.; CHILTON C. H. *Manual de engenharia química*. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

PETERNELE, W. S. COSTA, A. C. S.; SALLO, F. S. Remoção do corante reativo azul 5g por adsorção em diferentes materiais lignocelulósicos, *Biomassa & Energia*, v. 3, n. 1, p. 49-56, 2006

PIMENTA, C. D.; SILVA, M. B.; RIBEIRO, R. B.; RAMOS, A. W. Planejamento de Experimentos (DOE) Aplicado no Processo de Têmpera e Revenimento de Arames de Aço SAE9154. *Janus, Lorena*, v. 4, n. 5, p. 145-164, jan./jun., 2007

PINTO, Rodrigo Barbosa. Remoção do Corante Têxtil Preto Remazol B de Soluções Aquosas Usando Adsorventes a Base de Casca de Pinhão. UFRS: Porto Alegre, 2012

QUADROS, S. S. Tratamento e Reutilização de Efluentes Têxteis Gerados nos Tingimentos de Tecidos de Algodão. Blumenau: Ed.URB, 2005

RIBAS, M. C. et al. Remoção do corante têxtil violeta de remazol 5r de soluções aquosas utilizando como adsorvente carvão ativado produzido a partir de caroço de cacau. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá: São Paulo, 2014

RIBÉREAU-GAYON, P., DUBOURDIEU, D., DONÈCHE, B. LONVAUD, A. Handbook of Enology, Volume 1 (The Microbiology of Wine and Vinifications), 2ª edição, John Wiley & Sons, 2006

ROCHA, O. R. S. da Rocha. Tratamento de Borra de Petróleo Utilizando Processos Oxidativos Avançados, UFRN: Natal, 2010

ROYER, B.; CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; RUIZ, V. S. O.; MACEDO, T. R.; AIROLDI, C.; *J. Colloid Interface Sci.*; 2009, 336, 398–405

RUMMENIGE, K. A Utilização da Água no Mundo. Sete Lagoas: MG, 2013

SAGGIORO, E.; PAVESI, T.; FERREIRA, L. F. V.; MOREIRA, J.; OLIVEIRA, A. Fotocatálise solar na remediação de corantes indigoides usados no tingimento de fios de algodão. III Seminário de I&DT, organizado pelo C3i – Centro Interdisciplinar de Investigação e Inovação do Instituto Politécnico de Portalegre, realizado nos dias 6 e 7 de Dezembro, 2012

SALLES, C.A.; ZORTEA, RAFAEL BATISTA; FAGUNDES, E. C. M. Planejamento E Análise De Experimentos Para Avaliação De Resultados De Ensaios Mecânicos Em Blendas De Polipropileno E Polietileno De Alta Densidade. XXX ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. Maturidade e desafios da Engenharia de Produção: competitividade das empresas, condições de trabalho, meio ambiente. São Carlos, SP, Brasil, 12 a 15 de outubro de 2010.

SANTANA, S. A. A.; SILVA, D. S. A.; HOLANDA, C. A.; LEITE, C. M.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. DOS S. Adsorção do Corante Têxtil Azul Remazol por *Pecólo de Buriti (Mauritia flexuosa L.F.)*. *Cad. Pesq.*, São Luís, v. 19, n. especial, jul. 2012. p. 138-146

SANTANA, S. A. A.; SILVA, D. S. A.; HOLANDA, C. A.; LEITE, C. M.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. DOS S. Adsorção do Corante Turquesa Remazol por Casca de

Mandioca (*Manihot esculenta Crantz*). Cad. Pesq., São Luís, v. 20, n. especial, julho 2013. p. 44-52

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. DESEMPENHO DE BIOMASSAS NA ADSORÇÃO DE HIDROCARBONETOS LEVES EM EFLUENTES AQUOSOS, *Quim. Nova*, v. 30, n. 2, p. 327-331, 2007

SCHONS, Elenice. Fenômenos Interfaciais – adsorção: conceitos e classificações. UFG: Goiânia, 2014

ŠCIBAN M.; KLAŠNJA M.; ŠKRBIÆ B. Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products. *Desalination* 229, p.170–180,2008

SENGIL, I. A.; OZACAR, M. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust, *Process Biochemistry*, 40: 565, 2005.

SERRANO, NADJA F. G.; SOUSA, CRISTINA P. Incidência de coliformes, *Staphylococcus coagulase positivo* e *Pseudomonas spp*, em gelo produzido e comercializado na cidade de São Carlos – SP. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2004.

SILVA, E.F.da. Efeito da Qualidade da Água de Irrigação sobre os Atributos Físicos de um Neossoloflúvico do Município de Quixeré-CE. *R. Bras. Ci. Solo*, 36: 1778-1786, 2013

SILVA, S. S.; CARVALHO, R. R.; FONSECA, J. L. C.; GARCIA, R. B. Extração e Caracterização de Xilanas de Sabugos de Milho, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 24-33, 1998

SUN, Y.; WEBLEY, P. A. Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage, *Chemical Engineering Journal*, v. 162, p. 883-892, 2011

VEIGA, S. M. O. M.; COELHO, D. A.; SILVA, P. M. de F.; FIORINI, J. E. Qualidade Microbiológica da Água para Consumo Humano em Unidades de Alimentação Escolar. *Revista da Universidade Vale do Rio Verde, Três Corações*, v. 10, n. 1, p. 135 – 144, jan/jul. 2013

VERLA, A.W., HORSFALL, M., VERLA, E.N.; SPIFF, A.I. Preparation And Characterization Of Activated Carbon From Fluted Pumpkin (*Telfairia Occidentalis* Hook.F) Seed Shell. *Asian Journal Of Natural & Applied Sciences*, Vol. 1. No. 3. September 2012

VERSIANI, Luís César Freire. Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd(II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados da Moringa oleífera. UFOP: Ouro Preto, 2008.

VIANA, Tiago Monteiro Lomba. Caracterização Bioenergética de *Saccharomyces Cerevisiae* em Fermentação Vinária. UTL: Lisboa, 2009.

VOGEL, A. I. Análise química quantitativa, 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

WANG, Shaobin et al. The Physical and Surface Chemical Characteristics of Activated Carbons and the Adsorption of Methylene Blue from Wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, p. 440-446, 2005

WEBER, W.J. *Physicochemical processes for water quality control*. 2 ed. New York: Wiley-Interscience, 1972.

WEF: *Wastewater disinfection. Manual of practice FD – 10*. [S.l.]:Water Environment Federation, 1996.

WEI, Q. et al. Biofilm Matrix and Its Regulation in *Pseudomonas aeruginosa*. *Int. J. Mol. Sci.* 14, 20983-21005; doi:10.3390/ijms141020983, 2013

WERLANG, E. B. et al., Produção de Carvão Ativado a Partir de Resíduos Vegetais. *Revista Jovens Pesquisadores, Santa Cruz do Sul*, v. 3, n. 1, p. 156-167, 2013.

WHITAKER, S. *Fundamental Principles of Heat Transfer*. N.Y.: Pergamon Press, 1977.

WU, F.C.; WU P.H.; TSENG, R.L., JUANG, R.S. Preparation of novel activated carbons from H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Pretreated corncob hulls with KOH activation for quick adsorption of dye and 4-chlorophenol, *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 708-713, 2011.

XU, Z. et al. A Systems-Level Approach for Investigating *Pseudomonas aeruginosa* Biofilm Formation. *PLoS ONE* 8(2): e57050. doi:10.1371/journal.pone.0057050, 2013

Y.S. Ho, G. McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, 451–465, 1999

YANG, Xiao-Yan; AL-DURI, Bushra. Application of Branched Pore Diffusion Model in the Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 83, p. 15-23, 2001.

YOSHIDA, H; OKAMOTO, A.; KATAOKA, T. *Chem. Eng. Sci.*, 48, p. 2267 (1993).

ZHANG TY., WALAWENDERA, WP, FANA L.T., FAN MH, DAUGAARD D., BROWN R.C. Preparation Of Activated Carbon From Forest And Agricultural Residues Through CO<sub>2</sub> Activation. Iowa: (S. n.), 2011

ZUIM, D. R. Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção de café solúvel. UFPR: Curitiba, 2010

---

---

# Apêndice

---

---

## APÊNDICE

### Apêndice 1: Dados para curva de calibração, concentração inicial de solução de corante de 25 mg/L

(%)	Concentração de solução preparada	Absorbância Lida	Concentração Calculada
0	0	0	0
10	2,5	0,07595	2,61986892
20	5	0,1519	5,239737841
30	7,5	0,22265	7,680234564
40	10	0,2934	10,12073129
50	12,5	0,368133334	12,69863172
60	15	0,442866667	15,27653215
70	17,5	0,512183334	17,66758653
80	20	0,5815	20,05864091
90	22,5	0,6548	22,587099
100	25	0,7281	25,11555709

**Apêndice 2: Dados para primeira parte do planejamento fatorial, concentração de corante de 5 mg/L, 10g de massa de adsorvente e 8 mesh de granulometria**

MINUTO	COLETA	ABSORBÂNCIA	MÉDIA ABSORBÂNCIA	CONCENTRAÇÃO
0	1	0,1489	0,149	4,958402662
	2	0,1491		
15	3	0,1488	0,15035	5,003327787
	4	0,1519		
30	5	0,1468	0,1465	4,875207987
	6	0,1462		
45	7	0,1416	0,14145	4,707154742
	8	0,1413		
60	9	0,1271	0,1271	4,229617304
	10	0,1271		
75	11	0,1136	0,1133	3,770382696
	12	0,113		
90	13	0,102	0,10335	3,439267887
	14	0,1047		
105	15	0,0904	0,09	2,995008319
	16	0,0896		
120	17	0,0787	0,0791	2,632279534
	18	0,0795		
135	19	0,0707	0,0705	2,34608985
	20	0,0703		
150	21	0,0629	0,06305	2,098169717
	22	0,0632		
165	23	0,057	0,0569	1,893510815
	24	0,0568		
180	25	0,0515	0,0517	1,72046589
	26	0,0519		

**Apêndice 3: Dados para primeira parte do planejamento fatorial, concentração de corante de 5 mg/L, 30g de massa de adsorvente e 8 mesh de granulometria**

MINUTO	COLETA	ABSORBÂNCIA	MÉDIA ABSORBÂNCIA	CONCENTRAÇÃO
0	1	0,1489	0,149	4,958402662
	2	0,1491		
15	3	0,169	0,17055	5,675540765
	4	0,1721		
30	5	0,1362	0,13615	4,53078203
	6	0,1361		
45	7	0,1094	0,1097	3,650582363
	8	0,11		
60	9	0,0929	0,0926	3,081530782
	10	0,0923		
75	11	0,0832	0,08215	2,733777038
	12	0,0811		
90	13	0,0749	0,0737	2,452579035
	14	0,0725		
105	15	0,0726	0,07325	2,437603993
	16	0,0739		
120	17	0,0711	0,0703	2,339434276
	18	0,0695		
135	19	0,0667	0,0667	2,219633943
	20	0,0667		
150	21	0,0667	0,0667	2,219633943
	22	0,0667		
165	23	0,0667	0,0667	2,219633943
	24	0,0667		
180	25	0,0667	0,0667	2,219633943
	26	0,0667		

**Apêndice 4: Dados para primeira parte do planejamento fatorial, concentração de corante de 5 mg/L, 10g de massa de adsorvente e 12 mesh de granulometria**

MINUTO	COLETA	ABSORBÂNCIA	MÉDIA ABSORBÂNCIA	CONCENTRAÇÃO
0	1	0,1441	0,1519	5,054908486
	2	0,1597		
15	3	0,1602	0,1553	5,168053245
	4	0,1504		
30	5	0,1522	0,13985	4,65391015
	6	0,1275		
45	7	0,1271	0,12	3,993344426
	8	0,1129		
60	9	0,1132	0,10895	3,62562396
	10	0,1047		
75	11	0,0996	0,0933	3,104825291
	12	0,087		
90	13	0,0875	0,0822	2,735440932
	14	0,0769		
105	15	0,0777	0,07305	2,430948419
	16	0,0684		
120	17	0,0682	0,0646	2,149750416
	18	0,061		
135	19	0,0621	0,05905	1,965058236
	20	0,056		
150	21	0,0551	0,0527	1,75374376
	22	0,0503		
165	23	0,0503	0,0492	1,637271215
	24	0,0481		
180	25	0,0477	0,0477	1,587354409
	26	0,0477		

**Apêndice 5: Dados para primeira parte do planejamento fatorial, concentração de corante de 5 mg/L, 30g de massa de adsorvente e 12 mesh de granulometria**

MINUTO	COLETA	ABSORBÂNCIA	MÉDIA ABSORBÂNCIA	CONCENTRAÇÃO
0	1	0,1479	0,148	4,925124792
	2	0,1481		
15	3	0,2068	0,20365	6,77703827
	4	0,2005		
30	5	0,1637	0,16335	5,4359401
	6	0,163		
45	7	0,1302	0,1305	4,342762063
	8	0,1308		
60	9	0,1064	0,1083	3,603993344
	10	0,1102		
75	11	0,1142	0,1083	3,603993344
	12	0,1024		
90	13	0,094	0,09395	3,126455907
	14	0,0939		
105	15	0,0864	0,0867	2,885191348
	16	0,087		
120	17	0,0793	0,08035	2,673876872
	18	0,0814		
135	19	0,0775	0,0775	2,579034942
	20	0,0775		
150	21	0,0737	0,0733	2,439267887
	22	0,0729		
165	23	0,068	0,06905	2,297836938
	24	0,0701		
180	25	0,0673	0,06725	2,237936772
	26	0,0672		

**Apêndice 6: Dados para primeira parte do planejamento fatorial, concentração de corante de 25 mg/L, 10g de massa de adsorvente e 8 mesh de granulometria**

MINUTO	COLETA	ABSORBÂNCIA	MÉDIA ABSORBÂNCIA	CONCENTRAÇÃO
0	1	0,7423	0,74255	24,71048253
	2	0,7428		
15	3	0,6637	0,68055	22,64725458
	4	0,6974		
30	5	0,6708	0,66915	22,26788686
	6	0,6675		
45	7	0,6393	0,63925	21,27287854
	8	0,6392		
60	9	0,6164	0,6164	20,5124792
	10	0,6164		
75	11	0,5941	0,5942	19,77371048
	12	0,5943		
90	13	0,5789	0,57775	19,22628952
	14	0,5766		
105	15	0,5627	0,5624	18,71547421
	16	0,5621		
120	17	0,5452	0,5447	18,12645591
	18	0,5442		
135	19	0,5303	0,5295	17,62063228
	20	0,5287		
150	21	0,5135	0,5132	17,078203
	22	0,5129		
165	23	0,4978	0,49835	16,58402662
	24	0,4989		
180	25	0,4978	0,4978	16,56572379
	26	0,4978		

**Apêndice 7: Dados para primeira parte do planejamento fatorial, concentração de corante de 25 mg/L, 30g de massa de adsorvente e 8 mesh de granulometria**

MINUTO	COLETA	ABSORBÂNCIA	MÉDIA ABSORBÂNCIA	CONCENTRAÇÃO
0	1	0,7348	0,73475	24,45091514
	2	0,7347		
15	3	0,6189	0,6128	20,39267887
	4	0,6067		
30	5	0,5274	0,5268	17,53078203
	6	0,5262		
45	7	0,453	0,45335	15,08652246
	8	0,4537		
60	9	0,3858	0,3863	12,85524126
	10	0,3868		
75	11	0,332	0,3314	11,02828619
	12	0,3308		
90	13	0,282	0,28185	9,37936772
	14	0,2817		
105	15	0,2402	0,23965	7,975041597
	16	0,2391		
120	17	0,2038	0,20415	6,793677205
	18	0,2045		
135	19	0,1743	0,1739	5,787021631
	20	0,1735		
150	21	0,1478	0,14805	4,926788686
	22	0,1483		
165	23	0,1267	0,1264	4,206322795
	24	0,1261		
180	25	0,1261	0,1261	4,196339434
	26	0,1261		

**Apêndice 8: Dados para primeira parte do planejamento fatorial, concentração de corante de 25 mg/L, 10g de massa de adsorvente e 12 mesh de granulometria**

MINUTO	COLETA	ABSORBÂNCIA	MÉDIA ABSORBÂNCIA	CONCENTRAÇÃO
0	1	0,7277	0,7281	24,2296173
	2	0,7285		
15	3	0,7155	0,70555	23,47920133
	4	0,6956		
30	5	0,6956	0,6824	22,70881864
	6	0,6692		
45	7	0,6688	0,6553	21,80698835
	8	0,6418		
60	9	0,6435	0,63035	20,97670549
	10	0,6172		
75	11	0,6168	0,60505	20,13477537
	12	0,5933		
90	13	0,5951	0,5819	19,36439268
	14	0,5687		
105	15	0,5695	0,55765	18,55740433
	16	0,5458		
120	17	0,5451	0,5327	17,72712146
	18	0,5203		
135	19	0,5212	0,50975	16,96339434
	20	0,4983		
150	21	0,4963	0,48605	16,17470882
	22	0,4758		
165	23	0,4765	0,4661	15,51081531
	24	0,4557		
180	25	0,4545	0,4545	15,12479201
	26	0,4545		

**Apêndice 9: Dados para primeira parte do planejamento fatorial, concentração de corante de 25 mg/L, 30g de massa de adsorvente e 12 mesh de granulometria**

MINUTO	COLETA	ABSORBÂNCIA	MÉDIA ABSORBÂNCIA	CONCENTRAÇÃO
0	1	0,7405	0,7369	24,52246256
	2	0,7333		
15	3	0,6523	0,6455	21,48086522
	4	0,6387		
30	5	0,4961	0,49755	16,55740433
	6	0,499		
45	7	0,4135	0,4149	13,80698835
	8	0,4163		
60	9	0,3337	0,333	11,08153078
	10	0,3323		
75	11	0,2431	0,2437	8,109816972
	12	0,2443		
90	13	0,1957	0,19665	6,544093178
	14	0,1976		
105	15	0,1629	0,16275	5,415973378
	16	0,1626		
120	17	0,1336	0,1332	4,432612313
	18	0,1328		
135	19	0,1087	0,109	3,627287854
	20	0,1093		
150	21	0,0939	0,0939	3,124792013
	22	0,0939		
165	23	0,0808	0,0808	2,688851913
	24	0,0808		
180	25	0,0718	0,0712	2,369384359
	26	0,0706		

**Apêndice 10: : Dados para primeira parte do planejamento fatorial, concentração de corante de 15 mg/L, 20g de massa de adsorvente e 10 mesh de granulometria**

MINUTO	COLETA	ABSORBÂNCIA	MÉDIA ABSORBÂNCIA	CONCENTRAÇÃO
	1	0,4441		14,77870216
0	2	0,4432	0,442866667	14,74875208
	3	0,4413		14,68552413
	4	0,4176		
15	5	0,4153	0,415966667	13,8202995
	6	0,415		
	7	0,3641		
30	8	0,3635	0,363633333	12,09650582
	9	0,3633		
	10	0,3278		
45	11	0,3266	0,327133333	10,86855241
	12	0,327		
	13	0,2922		
60	14	0,2918	0,292433333	9,710482529
	15	0,2933		
	16	0,271		
75	17	0,2706	0,270666667	9,004991681
	18	0,2704		
	19	0,2532		
90	20	0,25	0,251033333	8,319467554
	21	0,2499		
	22	0,2278		
105	23	0,2292	0,228733333	7,627287854
	24	0,2292		
	25	0,2112		
120	26	0,2109	0,211266667	7,018302829
	27	0,2117		
	28	0,193		
135	29	0,1925	0,192966667	6,405990017
	30	0,1934		
	31	0,1771		
150	32	0,1769	0,177166667	5,886855241
	33	0,1775		
	34	0,166		
165	35	0,1664	0,175	5,537437604
	36	0,1667		
	37	0,1565		5,207986689
180	38	0,1563	0,174	5,201331115
	39	0,1571		5,227953411

**Apêndice 11: Dados para segunda parte do planejamento fatorial, concentração de corante de 5 mg/L, 10g de massa de adsorvente e 12 mesh de granulometria, pH do meio 2, 6 e 10**

5mg-10g-12mesh			
TEMPO (min)	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	CONCENTRAÇÃO (mg/L)
	pH 2	pH 6	pH 10
0	5,81031614	5,054908486	5,793677205
15	4,579034942	5,168053245	5,321131448
30	3,793677205	4,65391015	4,415973378
45	3,231281198	3,993344426	4,206322795
60	2,783693844	3,62562396	3,529118136
75	2,366056572	3,104825291	3,109816972
90	2,023294509	2,735440932	2,685524126
105	1,732113145	2,430948419	2,371048253
120	1,447587354	2,149750416	2,091514143
135	1,266222962	1,965058236	1,945091514
150	1,119800333	1,75374376	1,760399334
165	0,960066556	1,637271215	1,55906822
180	0,830282862	1,587354409	1,389351082

**Apêndice 12: Dados para segunda parte do planejamento fatorial, concentração de corante de 5 mg/L, 10g de massa de adsorvente e 12 mesh de granulometria, pH do meio 2, temperatura 30°C, 40°C, 50°C e 60°C**

5mg-10g-12mesh-pH 2				
TEMPO (min)	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	CONCENTRAÇÃO (mg/L)
	30°C	40°C	50°C	60°C
0	5,81031614	5,875207987	5,863560732	5,851913478
15	4,579034942	3,865224626	3,757903494	3,650582363
30	3,793677205	2,811980033	2,549916805	2,287853577
45	3,231281198	2,018302829	1,678868552	1,339434276
60	2,783693844	1,419301165	1,117304493	0,81530782
75	2,366056572	1,113144759	0,842762063	0,572379368
90	2,023294509	0,875207987	0,668053245	0,460898502
105	1,732113145	0,647254576	0,509151414	0,371048253
120	1,447587354	0,607321131	0,470049917	0,332778702
135	1,266222962	0,512479201	0,404326123	0,296173045
150	1,119800333	0,447587354	0,352745424	0,257903494
165	0,960066556	0,377703827	0,301164725	0,224625624
180	0,830282862	0,287853577	0,24625624	0,204658902

**Apêndice 13: Dados para Modelagem Cinética pelo Modelo Sips (Langmuir - Freudlich)**

10g - 12mesh - pH 6 - Temperatura 30°C					
Tempo (min)	Concentração (5mg/L)	Concentração (10mg/L)	Concentração (15mg/L)	Concentração (20mg/L)	Concentração (25mg/L)
0	5,054908486	9,763727121	14,47254576	19,35108153	24,2296173
15	5,168053245	9,525790349	13,88352745	18,68136439	23,47920133
30	4,65391015	8,662229617	12,67054908	17,68968386	22,70881864
45	3,993344426	7,888519135	11,78369384	16,7953411	21,80698835
60	3,62562396	7,321963394	11,01830283	15,99750416	20,97670549
75	3,104825291	6,763727121	10,42262895	15,27870216	20,13477537
90	2,735440932	6,298668885	9,861896839	14,61314476	19,36439268
105	2,430948419	5,915973378	9,400998336	13,97920133	18,55740433
120	2,149750416	5,604825291	9,059900166	13,39351082	17,72712146
135	1,965058236	5,301164725	8,637271215	12,80033278	16,96339434
150	1,75374376	4,992512479	8,231281198	12,20299501	16,17470882
165	1,637271215	4,770382696	7,903494176	11,70715474	15,51081531
180	1,587354409	4,542429285	7,49750416	11,31114809	15,12479201

---

**Apêndice 14: Dados para a Isoterma de Langmuir**


---

Langmuir							
Ce	Qe	Ce/Qe	Ce	y(ideal)	Q(ideal)	Resíduo	RMSE
1,5873544	0,17	9,337379	1,587354	10,8985	0,1456489	0,0243511	0,01808026
4,5424293	0,26	17,47088	4,542429	15,92213	0,2852903	-0,02529	
7,4975042	0,35	21,42144	7,497504	20,94576	0,3579486	-0,007949	
11,311148	0,4	28,27787	11,31115	27,42895	0,4123799	-0,01238	
15,124792	0,46	32,87998	15,12479	33,91215	0,4459993	0,0140007	
					Des.Pad	0,0016345	
					Des.Pad/5	0,0003269	

---



---

**Apêndice 15: Dados para a Isoterma de Freudlich**


---

Freudlich					
ln(Qe)	ln(Ce)	y(ideal)	Q(ideal)	Resíduo	RMSE
-	-	-	-	-	-
1,771957	0,462069	1,77415	0,1696278	0,000372153	0,007567
-	-	-	-	-	-
1,347074	1,513462	1,30575	0,2709685	-0,0109685	
-	-	-	-	-	-
1,049822	2,01457	1,08251	0,3387446	0,011255445	
-	-	-	-	-	-
0,916291	2,425789	0,89931	0,4068498	-0,00684985	
-	-	-	-	-	-
0,776529	2,716335	0,76987	0,463072	-0,00307204	
			Des.Pad	0,00028633	
			Des.Pad/5	5,72659E-05	

---

---

**Apêndice 16: Dados para Isoterma de Temkin**


---

Temkin					
Qe	ln(Ce)	y(ideal)	Q(ideal)	Resíduo	RMSE
0,17	0,462069	0,155069	0,155069	0,014931	0,016901
0,26	1,513462	0,29175	0,29175	-0,03175	
0,35	2,01457	0,356894	0,356894	-0,00689	
0,4	2,425789	0,410353	0,410353	-0,01035	
0,46	2,716335	0,448124	0,448124	0,011876	
			Des.Pad	0,001428	
			Des.Pad/5	0,000286	

---



---

**Apêndice 17: Dados para Isoterma Dubinin - Raduchkevich**


---

D-R						
ln(Qe)	$\varepsilon$	$\varepsilon^2$	y(ideal)	Q(ideal)	Resíduo	RMSE
-			-			
1,77196	1230,77	1514794,9	1,85888	0,1558476	0,014152	0,049678
-			-			
1,34707	501,23608	251237,6	1,10074	0,332624	-0,07262	
-			-			
1,04982	315,40239	99478,666	1,00969	0,3643329	-0,01433	
-			-			
0,91629	213,41265	45544,96	0,97733	0,3763157	0,023684	
-			-			
0,77653	161,2823	26011,981	0,96561	0,3807519	0,079248	
				Des.Pad	0,01234	
				Des.Pad/5	0,002468	

---

**Apêndice 18: Dados para Modelo Cinético de Pseudo Primeira Ordem**

Pseudo-Primeira					
ln(Qe-Q)	t	y(ideal)	Q(ideal)	Resíduo	RMSE
-1,3902957	0	-1,22066	-0,0460337	0,046034	0,017125
-1,6743093	15	-1,52111	0,0305324	0,031032	
-1,9093969	30	-1,82156	0,0872285	0,013603	
-2,1198476	45	-2,12201	0,1292111	-0,00026	
-2,3261552	60	-2,42246	0,1602985	-0,00897	
-2,566698	75	-2,72291	0,1833183	-0,01111	
-2,8192514	90	-3,02336	0,2003641	-0,01101	
-3,0990612	105	-3,32381	0,2129863	-0,00908	
-3,4781251	120	-3,62426	0,2223328	-0,0042	
-3,8259827	135	-3,92471	0,2292538	-0,00205	
-4,2352719	150	-4,22516	0,2343787	0,000147	
-5,0376184	165	-4,52561	0,2381736	0,004339	
#NÚM!	180				
		0,295035	Des.Pad	0,003519	
		0,218469	Des.Pad/12	0,000293	

**Apêndice 19: Dados para Modelo Cinético de Pseudo Segunda Ordem**

Pseudo-Segunda					
t/Q	t	y(ideal)	Q(ideal)	Resíduo	RMSE
#DIV/0!	0		0	0	0,002161
243,6486	15	258,4808	0,0580314	0,003532675	
297,5248	30	300,871	0,0997105	0,00112143	
348,9677	45	343,2611	0,1310955	-0,00214379	
396,4816	60	385,6513	0,155581	-0,00424986	
435,5072	75	428,0414	0,1752167	-0,00300371	
475,3076	90	470,4316	0,1913137	-0,00196261	
514,9327	105	512,8217	0,2047495	-0,00083937	
550,1144	120	555,2119	0,2161337	0,002002732	
594,178	135	597,602	0,2259029	0,001301808	
639,5885	150	639,9922	0,2343779	0,000147923	
680,3774	165	682,3823	0,2417999	0,000712545	
722,8867	180	724,7725	0,2483538	0,00064786	
			Des.Pad	5,60538E-05	
			Des.Pad/12	4,67115E-06	

---

**Apêndice 20: Dados para Modelo Cinético de Ritchie**


---

Ritchie					
1/Q	1/t	y(ideal)	Q(ideal)	Resíduo	RMSE
#DIV/0!	#DIV/0!			0	0 0,004417
16,24324324	0,066667	16,44194	0,06082007	0,00074399	-
9,91749175	0,033333	9,731735	0,1027566	0,00192465	-
7,754838709	0,022222	7,495	0,13342228	0,00447053	-
6,608026389	0,016667	6,376633	0,15682258	0,00549147	-
5,806763284	0,013333	5,705612	0,17526603	0,00305305	-
5,281195079	0,011111	5,258265	0,19017679	0,00082571	-
4,904120767	0,009524	4,938732	0,20248114	0,00142901	-
4,584286803	0,008333	4,699081	0,21280755	0,00532889	-
4,401318198	0,007407	4,512687	0,22159748	0,00560718	-
4,263923377	0,006667	4,363571	0,2291701	0,00535569	-
4,123499142	0,006061	4,241567	0,23576191	0,00675057	-
4,016037421	0,005556	4,139898	0,24155187	0,00744979	-
			Des.Pad	0,00023407	-
			Des.Pad/12	1,9506E-05	-

---



---

**Apêndice 21: Dados para Modelo Cinético de Elovich**


---

Elovich					
Q	ln(t)	y(ideal)	Q(ideal)	Resíduo	RMSE
0	#NÚM!		0	0	0 0,005464
0,061564	2,70805	0,049789254	0,049789254	0,011774746	-
0,100832	3,401197	0,104658785	0,104658785	-0,00382679	-
0,128952	3,806662	0,136755403	0,136755403	-0,0078034	-
0,151331	4,094345	0,159528316	0,159528316	-0,00819732	-
0,172213	4,317488	0,177192359	0,177192359	-0,00497936	-
0,189351	4,49981	0,191624934	0,191624934	-0,00227393	-
0,20391	4,65396	0,203827501	0,203827501	8,2499E-05	-
0,218136	4,787492	0,214397846	0,214397846	0,003738154	-
0,227205	4,905275	0,223721551	0,223721551	0,003483449	-
0,234526	5,010635	0,23206189	0,23206189	0,00246411	-
0,242512	5,105945	0,239606644	0,239606644	0,002905356	-
0,249002	5,192957	0,246494464	0,246494464	0,002507536	-
			Des.Pad	0,000358257	-
			Des.Pad/12	2,98548E-05	-

---

**Apêndice 22: Dados para Modelo Cinético de Difusão Intraparticular**

Difusão Intraparticular					
Q	$t^{0,5}$	y(ideal)	Q(ideal)	Resíduo	RMSE
0	0	-0,00247	0	0	0,0063
0,061564	3,872983	0,073131	0,07560063	-0,01403663	
0,100832	5,477226	0,104445	0,10691544	-0,00608344	
0,128952	6,708204	0,128474	0,13094414	-0,00199214	
0,151331	7,745967	0,148731	0,15120127	0,00012973	
0,172213	8,660254	0,166578	0,16904816	0,003164841	
0,189351	9,486833	0,182713	0,18518298	0,00416802	
0,20391	10,24695	0,19755	0,20002048	0,003889521	
0,218136	10,95445	0,211361	0,21383089	0,004305114	
0,227205	11,61895	0,224332	0,2268019	0,000403095	
0,234526	12,24745	0,2366	0,2390702	-0,0045442	
0,242512	12,84523	0,248269	0,25073894	-0,00822694	
0,249002	13,41641	0,259418	0,26188828	-0,01288628	
			Des.Pad	0,000476278	
			Des.Pad/12	3,96898E-05	

**Apêndice 23: Dados para Estudo Termodinâmico**

Temperatura °C	Capacidade de Adsorção	
	(mg/g)	%
30	0,249001664	68,59776
40	0,279367721	95,10054
50	0,280865225	95,80023
60	0,282362729	96,5027