



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

MÁRCIO FELIPE DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE CINZAS DE BAGAÇO DE
CANA NA REMOÇÃO DOS CORANTES *TURQUESA*
REATIVO QG 125% E *AMARELO REATIVO BF-3R 200%* EM
SOLUÇÕES AQUOSAS PELO PROCESSO DE ADSORÇÃO**



MÁRCIO FELIPE DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE CINZAS DE BAGAÇO DE
CANA NA REMOÇÃO DOS CORANTES *TURQUESA*
REATIVO QG 125% E AMARELO REATIVO BF-3R 200% EM
SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof^ª Dr^a Valdinete Lins da Silva

Co-Orientador: Prof. Dr. Joan Manuel Rodriguez Diaz

Recife
2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Elaine Freitas CRB4-1790

O48a Oliveira, Márcio Felipe de
 Avaliação da utilização de cinzas de bagaço de cana na remoção dos
 corantes turquesa reativo QG 125% e amarelo reativo BF-3R 200% em
 soluções aquosas/ Márcio Felipe de Oliveira . – 2016.
 84 f.

 Orientadora: Valdinete Lins da Silva.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
 Química fundamental. Recife, 2016.
 Inclui referências.

 1. Adsorção. 2. Termodinâmica. 3. Corante. 4. Cinética. I. Silva,
 Valdinete Lins da (Orientadora). II. Título

 541.335 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-70

MARCIO FELIPE DE OLIVEIRA

**“AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA NA REMOÇÃO
DOS CORANTES TURQUESA REATIVO QG 125% E AMARELO REATIVO BF-3R
200% EM SOLUÇÕES AQUOSAS PELO PROCESSO DE ADSORÇÃO”**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química Fundamental
da Universidade Federal de Pernambuco
como requisito para obtenção do título de
Mestre em Química.

Aprovado em: 30/03/2016.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Valdinete Lins da Silva
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Engenharia Química

Profa. Ana Paula Silveira Paim
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Profa. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Engenharia Química

Às Marias da minha vida, mãe, tias a quem devo boa parte da minha vida e formação e em especial à memória da minha amada avó, Maria Albertina de Oliveira, que conduziu a nossa família e minha educação com mãos delicadas e, infelizmente, nos deixou antes da conquista destas glórias.

AGRADECIMENTOS

Não há como, nesses parágrafos, atender a todos que estiveram presentes e que participaram dessa conquista. Portanto, àqueles que não puderam ser lembrados aqui, saibam que estarão sempre em meus pensamentos.

Primeiramente à Deus, aquele que tudo criou e que é a força que me guia, em minha fé e na esperança de um futuro melhor para todos, e que Sua poderosa mão sempre esteve acima da minha cabeça a me ajudar.

À minha querida Prof^a. Dra. Valdinete Lins da Silva, que mais uma vez, como uma mãe, que se preocupa com seus filhos, me cedeu não só o laboratório para os experimentos, como seu nome e confiança. Também, a essa importância, agradeço ao Dr. Joan Manuel Rodríguez Díaz, um grande amigo, que me ajudou durante todo o processo de elaboração desta dissertação, acreditando em mim mesmo nos momentos mais difíceis. E também a professora Ana Paula Paim pela sua colaboração na execução deste trabalho.

Aos meus nobres companheiros de laboratório, em especial ao aluno de Mestrado Julio Ferreira Junior, amigo e colega de sala de aula, que esteve sempre dividindo ideias e experiências. Também ao Professor Sávio, que com sua grande sabedoria e bom humor, também participou dessa grande conquista, muitas vezes como válvula de escape do estresse relativo ao trabalho de pesquisa.

Ao corpo técnico do laboratório de Engenharia Ambiental e de Qualidade, em nome dos técnicos de laboratório Chesque Cavassano e Ana Maria Barros, pela ajuda, além da Dra. Lea Zaidan, que também em muito contribuiu para a elaboração desta pesquisa.

Aos membros da minha família, em especial à minha mãe, guerreira e batalhadora, que me ajudou e com grande esforço me levou a essas vitórias, como não só uma mãe, mas também como pai. À minhas tias e tios, que sempre tinham uma palavra de incentivo, aos seus modos, e também, às vezes, palavras de rara sabedoria vindas de pessoas que já passaram por diversos percalços da vida. E também ao meu avô, patriarca, que me deu proteção e afeto desde a infância. A esses só me resta agradecer infinitamente por sua ajuda.

À minha namorada, que suportou minhas mudanças de humor, preocupações, afastamentos e teve que ouvir tantos problemas, quanto pôde durante esse maçante período de mais de dois anos. Agradeço pelo carinho, afeto e até por tentar me ajudar no laboratório, e por estes, reconheço intensamente seus esforços. Grato pelas suas palavras e também, muitas vezes pelo seu silêncio.

Aos meus novos/velhos amigos, conhecidos como ogros, que são como uma grande família e estão sempre presentes nos momentos felizes e de grandes dificuldades, apesar de interiorizar problemas, com bons papos de mesa de bar ou na casa de alguns de vocês, pude externar minhas aflições. A vocês minha eterna gratidão.

Aos meus companheiros de música da Banda Genos, que com entretenimento e conversas de primeira qualidade me ajudaram a suportar as pressões do cotidiano, e com a força dos decibéis dos caixas amplificadores fizeram dos meus dias mais atribulados, um momento de paz.

Ao corpo administrativo da minha *alma mater* Universidade Federal de Pernambuco, e aos técnicos e professores do Departamento de Química Fundamental, exemplo de grande seriedade com a pesquisa não só para Recife, mas também para todo o Brasil. Agradecimento também ao CNPq/MCT, que com seu programa de bolsas beneficiou não só a mim, mas a outros pesquisadores em todo o Brasil.

*"A sabedoria humana está nessas palavras: Esperar e ter
esperança."*
(DUMAS, 2012, p. 1662)

RESUMO

Tratamento de efluentes contendo corantes advindos de indústrias têxteis é uma preocupação para a comunidade e órgãos ambientais, principalmente se tratando da Região Nordeste do Brasil, onde há um grande movimento fabril na área de tecidos. A importância na eliminação deste tipo de resíduo leva a comunidade científica à busca de novas formas de tratamento de efluentes têxteis, assim as cinzas de bagaço de cana (CBC), resíduo comum de atividades sucroalcooleiras na mesma região, podem ser utilizadas como material sorvente para remoção de poluentes. O estudo a seguir trata dos estudos cinéticos, em condições estáticas e dinâmicas, aspectos termodinâmicos, e utilizando esses dados para determinar possíveis mecanismos que determinem a velocidade do processo. Além de todos os aspectos pertinentes ao processo adsorptivo em estudos univariáveis, como pH e dosagem do adsorvente, nos sistemas: corantes Amarelo Reativo BF-3R 200% (YRD) e Turquesa Reativo QG 125% (TRD), em solução aquosa, e cinzas de bagaço de cana. A CBC adsorveu melhor ambos corantes em condições ácidas. Segundo o estudo cinético, os dois sistemas possuem três etapas difusivas, ambos tiveram melhores correlações com os modelos de Elovich e Bangham, além disto, fora constatado que a difusão intrapartícula não é a única etapa determinante da cinética. Já para o estudo termodinâmico, em ambos os sistemas, obteve-se maior correlação com a isoterma de Freundlich em todas as temperaturas, entre 298 e 330 K, além disso foi constatado o caráter favorável, endotérmico e com diferença de entropia maior que zero, nos dois sistemas. E por fim, o estudo cinético em condições dinâmicas, para a corrente contendo YRD, resultou na melhor vazão de 2 mL.min⁻¹, com menor Zona de Transferência de Massa (ZTM) e maior capacidade adsorptiva total, 3,6 mg.L⁻¹. Já para o TRD, o tempo de residência maior na vazão em 1 mL.min⁻¹, fez a diferença e a capacidade a adsorptiva até a exaustão foi de aproximadamente 8,0 mg.L⁻¹.

Palavras-Chave: Adsorção. Termodinâmica. Corante. Cinética. Cinza de Bagaço de Cana.

ABSTRACT

Treatment of wastewater containing large amounts of dyes from textile industries is a concern for the scientific community and environmental organizations, especially in the Northeast of Brazil, where there is a large factory movement in the tissue area. The value of elimination of this kind of waste leads the scientific community to seek new ways to textile wastewater treatment, so the sugarcane bagasse fly ash (CBC), it is a common waste of sugarcane activities in the same region, can be used as material sorbent for removal of contaminants. This review presents the kinetic studies in static and dynamic conditions, thermodynamic aspects, and using this data to determine possible mechanisms to determine the processing speed. In addition to all relevant aspects of adsorptive process in univariate studies, such as pH and dosage of adsorbent, in the systems: dyes Yellow Reactive BF-3R 200% (YRD) and Turquoise Reactive QG 125% (TRD) in aqueous solution, in sugarcane bagasse fly ash. CBC adsorbed both dyes better adsorption under acidic conditions. According to the kinetic, the two systems have three diffusive steps, both systems had better correlation with models Elovich and Bangham, moreover, it found out that the intraparticle diffusion is not the only determining step kinetics. For the thermodynamic study, in both systems gave the highest correlation with the Freundlich isotherm at all temperatures between 298 and 330 K, in addition it was found favorable character, endothermic and entropy difference bigger than zero in two systems. Finally, the kinetic study in dynamic conditions for the stream containing YRD showed that the best flow was 2 ml min^{-1} , with less Mass Transfer Zone (ZTM) and higher total capacity of adsorption, 3.6 mg L^{-1} . Moreover, for the TRD, the greater residence time in flow rate at 1 mL min^{-1} , made the difference and the adsorptive capacity and to the exhaust was approximately $8,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

Keywords: Adsorption. Thermodynamics. Dye. Kinetics. Sugarcane Bagasse Fly Ash.

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>	<i>Unidade</i>
<i>Letras do Alfabeto Latino</i>		
a	Constante empírica de Redlich-Peterson	L.mg^{-1}
A	Coeficiente linear da regressão linear	-
B	Coeficiente angular da regressão linear, Constante de Boyd	-
b_T	Calor de adsorção da isoterma de Temkin	J.mol^{-1}
C	Constante da equação cinética de difusão intrapartícula	mg.g^{-1}
C_0	Concentração inicial	mg.L^{-1}
C_e	Concentração no equilíbrio	mg.L^{-1}
D_e	Difusividade efetiva	$\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
ΔG	Energia Livre de Gibbs	J.mol^{-1}
ΔG_{ads}	Energia livre de Gibbs de adsorção	J.mol^{-1}
ΔH	Entalpia	J.mol^{-1}
ΔH_{ads}	Calor de adsorção	J.mol^{-1}
ΔS	Entropia	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\Delta S'$	Entropia de ativação	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
ΔS_{ads}	Entropia de adsorção	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
E	Energia livre média	$\text{mg}^{0,5}.\text{L}^{-0,5}$
E_a	Energia de ativação	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
F	Alcance da adsorção	adimensional
h	Número de Planck	J.s
H_u	Altura útil	cm
k	Constante de Boltzman	$\text{m}^2.\text{kg.s}^{-2}.\text{K}^{-1}$
k_1	Constante cinética de pseudo-primeira ordem ou de Lagergren	min^{-1}
k_2	Constante cinética de pseudo-segunda ordem	$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
k_B	Constante cinética de Bangham	L.g^{-1}
K_{DR}	Constante de equilíbrio de Dubinin-Radushkevich	L.mg^{-1}
K_F	Constante de equilíbrio de Freundlich	L.mg^{-1}
k_{it}	Constante cinética de difusão intrapartícula	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir	L.mg^{-1}
K_{RP}	Constante empírica de Redlich-Peterson	L.g^{-1}
K_T	Constante de equilíbrio de Temkin	L.mg^{-1}
μ	Potencial químico	adimensional
m	Massa de adsorvente	g
n	Índice da isoterma de Freundlich	adimensional
P	Pressão	Pa
q	Capacidade adsorptiva, Capacidade adsorptiva ao longo do tempo t	mg.g^{-1}

Q	Vazão volumétrica	$L.min^{-1}$
q_e	Capacidade adsortiva no equilíbrio	$mg.g^{-1}$
q_m	Capacidade adsortiva máxima de Langmuir	$mg.g^{-1}$
q_s	Capacidade de adsorção máxima de Dubinin-Radushkevich	$mg.g^{-1}$
q_t	Capacidade adsortiva total	$mg.g^{-1}$
q_u	Capacidade adsortiva útil	$mg.g^{-1}$
R	Constante universal dos gases ideais	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
r	Raio da partícula de adsorvente	μm
R^2	Coefficiente de determinação	adimensional
R_L	Parâmetro de equilíbrio de Langmuir	adimensional
s	Desvio Padrão	adimensional
SQ_R	Soma quadrática dos resíduos	adimensional
SQ_T	Soma quadrática total	adimensional
T	Temperatura	K
t	Tempo	min
t_t	Tempo total	min
t_u	Tempo útil	min
V	Volume do reator	L
x	Massa de adsorvato na fase sólida	mg
ZTM	Zona de transferência de massa	adimensional
Ht	Altura total da Coluna	cm
trp	Tempo de ruptura	min
te	Tempo de exaustão	
<i>Letras do Alfabeto Grego</i>		
ε	Potencial de adsorção de Polanyi	-
α	Velocidade inicial de Elovich	$mg.g^{-1}.min^{-1}$
β	Constante empírica de Redlich-Peterson	adimensional
λ	Constante da equação de Bangham	adimensional
ω	Cobertura da superfície da equação de Elovich	$g.mg^{-1}$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	A Indústria Têxtil no Brasil	16
2.2	Corantes	17
2.2.1	<i>Corantes Reativos</i>	19
2.3	Tratamento de Efluentes	19
2.3.1	<i>Emprego de Cinzas como Adsorvente</i>	22
2.3.2	<i>Características Físico-Químicas das Cinzas de Bagaço de Cana</i>	22
2.4	Adsorção	23
2.4.1	<i>Equilíbrio de Adsorção</i>	26
2.4.2	<i>Cinética de Adsorção</i>	31
2.4.3	<i>Processo Adsorativo em Condições Dinâmicas</i>	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	Método Analítico	40
3.2	“Efeito de Filtração” e Branco Analítico	41
3.3	Dosagem do Adsorvente	41
3.4	Estudo do efeito do pH	42
3.5	Cinética e Isoterma de Adsorção a 300 K	43
3.6	Isoterma de Adsorção em outras Temperaturas	46
3.7	Estudos em Condições Dinâmicas	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	Dosagem do Adsorvente	48
4.2	Efeito do pH	49
4.3	Cinética de Adsorção a 300 K	50
4.3.1	<i>Cinética de Adsorção do YRD em CBC</i>	51
4.3.2	<i>Cinética de Adsorção do TRD em CBC</i>	57
4.4	Isoterma de Adsorção a 300 K	63
4.4.1	<i>Isoterma de Adsorção do YRD em CBC</i>	64
4.4.2	<i>Isoterma de Adsorção do TRD em CBC</i>	67
4.5	Parâmetros Termodinâmicos na Adsorção em CBC	69

4.5.1	<i>Estudo do Efeito da Temperatura na Adsorção do YRD em CBC</i>	69
4.5.2	<i>Estudo do Efeito da Temperatura na Adsorção do TRD em CBC</i>	73
4.6	Estudo da Adsorção em condições Dinâmicas	76
5	CONCLUSÃO	79
	REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

Com o crescente aumento da força industrial em diversos ramos e segmentos da estrutura financeira global, além da forma de vida da maioria dos habitantes em vários locais da Terra, aumentou, com o passar dos anos, a preocupação com a situação ambiental, principalmente em grandes áreas industriais (ARAMI et al., 2005). Nesses vários braços da indústria internacional, os corantes são compostos bastante aplicados, seja em indústrias farmacêuticas, alimentícias, ou de plásticos e borrachas. O descarte de efluentes com cor pode causar significativos problemas ao meio ambiente, entre eles o aumento da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e da toxicidade em corpos hídricos como leitos de rios (ARAMI et al., 2005; MAHMOUD et al., 2016)).

Entre as indústrias que descartam efluentes com cor podemos citar as indústrias têxteis, que geram uma grande quantidade de contaminantes em elevado volume. Por terem um alto grau de estabilidade química e à ação fotocatalítica, os corantes preocupam a sociedade por ter características mutagênicas e carcinogênicas, portanto perigosos e que demandam bastante atenção (LIU et al., 2016). Regionalmente, em Pernambuco, a indústria têxtil tem uma grande importância para a indústria do Agreste local, porém, há uma enorme preocupação devido a quantidade de empresas localizadas nas redondezas de rios nesta região. Portanto, várias formas de tratamento para esse tipo de descarte são estudadas nos últimos anos, para melhor convivência entre as indústrias que o utilizam e o meio ambiente (ROYER, 2008)

Dentre os muitos meios de tratamento de efluente, coagulação e floculação, membranas, processos de eletrólise do corante, lodos ativados, reações fotoquímicas e processos oxidativos avançados, como exemplos, a adsorção pode ser destacada como um método eficaz na remoção de corantes em fases aquosas (SPELLMAN, 2009).

A escolha de materiais adsorventes mais eficazes, para a reatores adsorvivos, é a uma busca constante da indústria e da academia para tratamento de efluentes. Deste modo, alguns materiais são desenvolvidos ou vem sendo empregados para o processo adsorvivo. Materiais como: grafenos, carvão ativado de várias fontes, biossorventes em geral são comumente estudados para a remoção de diversos contaminantes. No processo de adsorção, além da eficácia, também é importante os custos de manutenção da coluna, e os custos de obtenção do próprio adsorvente, que será trocado regularmente, portanto, adsorventes baratos, quiçá rejeitos de outros setores industriais, são uma alternativa interessante para a utilização industrial. Neste panorama, um rejeito de unidades sucroalcooleiras, as cinzas, vem se mostrando um eficaz

adsorvente para utilização na área ambiental (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2006; KOSHY; SINGH, 2016).

A procura por novos materiais adsorventes mais eficazes e mais baratos vêm sendo largamente estudado para diversos solutos. Neste cenário, o presente trabalho tem como objetivo o estudo em condições estáticas e dinâmicas e estabelecer um mecanismo aproximado da adsorção de corantes utilizados em indústrias têxteis do Polo de Confeccões do Nordeste Brasileiro, são estes: Amarelo Reativo BF-3R 200% e o do Turquesa Reativo QG 125%, em cinzas de bagaço de cana - resíduo proveniente de indústria sucroalcooleira, atividade típica da mesma região.

O estudo fora realizado a partir com os seguintes objetivos específicos:

- Otimização dos experimentos em banho finito para a adsorção dos corantes Amarelo Reativo e Turquesa Reativo em Cinza de Bagaço de Cana;
- Avaliação do processo de adsorção dos corantes, em sistemas monocomponente, Amarelo Reativo e Turquesa Reativo em Cinza de Bagaço de Cana, em banho finito, na variável tempo, afim de determinar os principais parâmetros cinéticos acerca deste ensaio;
- Ajuste a modelos cinéticos mecanísticos e a modelos difusivos para a determinação dos parâmetros matemáticos acerca dos ensaios de adsorção;
- Avaliar o equilíbrio do processo de adsorção, em sistemas monocomponentes, dos corantes Amarelo Reativo e Turquesa Reativo em Cinza de Bagaço de Cana, em banho finito, determinando os principais parâmetros em temperatura constante;
- Ajuste a modelos matemáticos de isotermas de adsorção para a determinação dos parâmetros acerca dos ensaios de adsorção;
- Avaliação do processo adsortivo com variação de temperatura e cálculo dos principais parâmetros termodinâmicos;
- Otimização e avaliação cinética da adsorção dos corantes, em sistemas monocomponente, Amarelo Reativo e Turquesa Reativo em Cinza de Bagaço de Cana em sistemas abertos (em coluna);
- Utilização destes parâmetros para avaliação dos possíveis mecanismos de adsorção.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados o estado da arte, histórico e outros aspectos relevantes ao tratamento de efluentes contendo corantes por adsorção com cinzas de bagaço de cana. Os tópicos remetem às justificativas traçadas anteriormente, mostrando a importância do tratamento a partir de embasamento histórico da importância da indústria têxtil no cenário local e dos problemas ambientais e de saúde humana causadas pela má disposição de efluentes, assim como aspectos técnicos do processo de tratamento destes, focando especialmente na operação de adsorção.

2.1 A Indústria Têxtil no Brasil

As primeiras indústrias têxteis no Brasil remontam o período colonial, mais precisamente no século XVIII, quando houve investimentos, devido ao grande aumento na produção de algodão, para a construção de fábricas no interior do País. Porém, os produtores dos demais setores produtivos embargaram o crescimento do setor, por temer a migração dos trabalhadores para as atividades têxteis. Logo após a Independência, foram instaladas várias fábricas espalhadas por todo o Brasil. (ARAGÃO et al., 2002).

A partir de 1879, o Governo Imperial iniciou uma campanha para o desenvolvimento da indústria manufatureira local. Sendo assim, as medidas foram efetivas e a partir deste ano, o Brasil passou por um surto industrial, e um aumento de aproximadamente 500% no número de fábricas instaladas no País entre 1866 e 1882, muitas destas localizadas no Nordeste brasileiro (ARAGÃO et al., 2002).

Após a instalação das primeiras fábricas, aos poucos o setor foi se consolidando. Com a Guerra da Secessão nos Estados Unidos, em meados do século XIX, o algodão teve uma alta de preços, o que alavancou a indústria têxtil no Brasil. Neste período a exportação de algodão teve quase a mesma importância da exportação de açúcar, que era o principal produto do Estado de Pernambuco nesta época. A partir de então houve o início de abertura de diversas fábricas no que hoje é chamado de Região Metropolitana do Recife, a Fábrica da Madalena, no Recife, em 1876, a Companhia de Fiação e Tecidos de Pernambuco. Também em Recife, a Fábrica de Tecidos Paulista, em 1891 e a Companhia Industrial Pernambucana, em Camaragibe, também em 1891, além de fábricas de tecidos em Goiana e Apipucos e uma fábrica de malhas na Várzea (VILAR et al., 2014).

No início do século XX, a indústria têxtil já era a segunda maior indústria do Estado, chegando a 95 unidades instaladas e que atingia cerca de 8% da produção têxtil do País. No fim

da década de 30 o setor chegou a liderar o mercado do Estado, acompanhando o ritmo dos demais ramos industriais, o setor têxtil teve um crescimento importante. No início deste século já haviam 61 empresas nesta região. Após a interiorização da indústria na década de 50, deu-se início ao enfraquecimento da indústria no Estado, após a industrialização nacional, a participação brasileira no cenário mundial começou a declinar, mesmo após o crescimento nos anos anteriores (VILAR et al., 2014).

Na segunda década do século XXI, a indústria têxtil em Pernambuco é uma das mais importantes no cenário Nacional, com uma forte participação em mercado – cerca de 3% de todos os ramos da indústria de transformação nacional, como mostra a, a indústria têxtil passa por uma queda na participação industrial nos últimos dez anos segundo o IBGE (BRASIL, 2012). Com ênfase nos polos industriais da Região Nordeste, a redução da produção nesta região foi de aproximadamente 40 % para a indústria têxtil e cerca de 70 % para a indústria de vestuário, entre os anos de 2002 e 2012. Em Pernambuco, neste mesmo período, a indústria têxtil caiu cerca de 10 % em sua produção (BRASIL, 2012).

2.2 Corantes

Corantes industriais são utilizados em diversos ramos industriais, tais como: indústrias têxteis, de borracha, papel, impressão, farmacêuticas e cosméticos. Nos últimos 100 anos cerca de 20.000 corantes foram sintetizados, a importância desse tipo de composto faz esse número crescer a cada dia. Só na indústria têxtil são estimados a utilização de cerca de 8.000 corantes (ROYER, 2008; JOSHI et al., 2013).

Os corantes utilizados são compostos orgânicos formados basicamente por duas partes principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, responsável pela fixação no tecido, este último grupo deve ser pensado mediante o substrato a qual o corante será impregnado e o veículo, que geralmente é água (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A fixação no tecido é uma das principais questões do processo têxtil, a fixação se dá a partir de interações fortes eletrostáticas ou covalentes (ROYER, 2008), são classificados em:

- Interações iônicas – a cadeia do corante troca elétrons com grupos funcionais do tecido (Figura 2.1);
- Interações de Van der Waals – a cadeia do corante liga-se à fibra a partir de interações eletrostáticas de nuvens eletrônicas provenientes de ligações π ;
- Interações de Hidrogênio – a cadeia do corante se une à fibra a partir de pontes de hidrogênio (Figura 2.2);

- Interações covalentes – a cadeia do corante liga-se à fibra a partir de ligações covalentes (Figura 2.3).

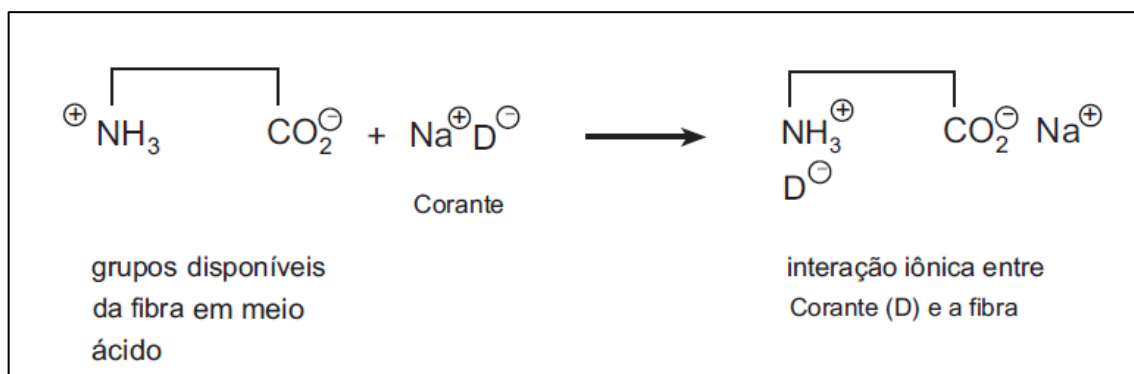


Figura 2.1 – Exemplo de mecanismo de interação iônica entre o corante e a fibra.

Fonte: Guaratini; Zanoni (2000)

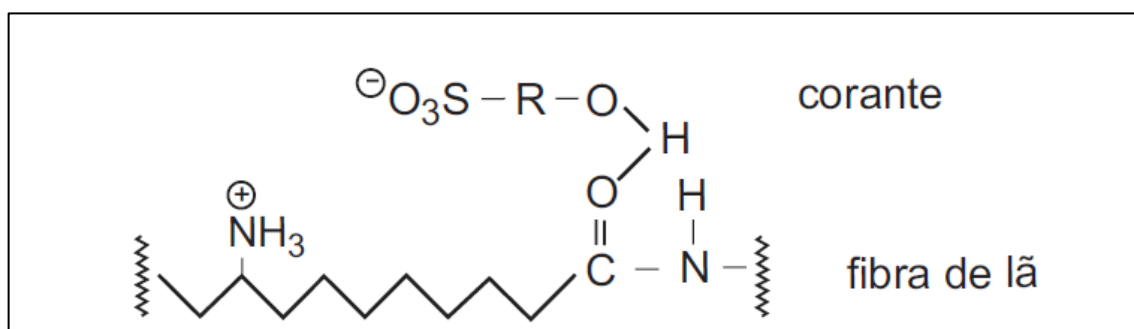


Figura 2.2 – Exemplo de mecanismo de uma ligação de hidrogênio entre o corante e o grupo carbonila da fibra.

Fonte: Guaratini; Zanoni (2000)

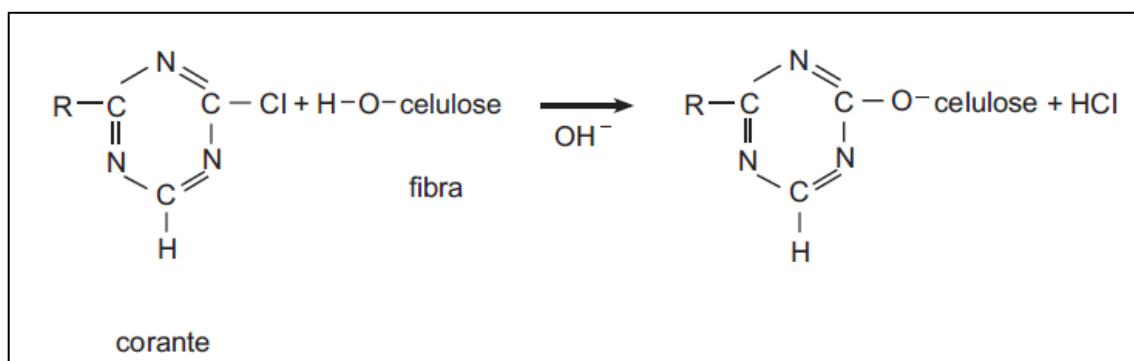


Figura 2.3 – Exemplo de ligação covalente entre a fibra celulósica e o corante.

Fonte: Guaratini; Zanoni (2000)

Além da interação responsável pela ligação do corante à fibra, os corantes se classificam de duas formas. A primeira é relativa à sua estrutura, antraquinonas, azo-compostos, Oxazina, Tiazina entre outros, e também em relação a como os corantes se fixam ao tecido (GUARATINI; ZANONI, 2000; ROYER, 2008) os principais grupos são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Classificação de alguns corantes segundo seu mecanismo de fixação à fibra do tecido.

Corantes	Fixação
<i>Corantes Reativos</i>	São corantes com grupos eletrofílicos capazes de formar ligação covalente com fibras celulósicas.
<i>Corantes Diretos</i>	Corantes com grandes grupos conjugados que se ligam com a fibra (e.g. algodão), a partir de interações de Van de Waals
<i>Corantes Azóicos</i>	Impregna-se na fibra a partir de uma reação entre um composto solúvel em água, como o naftol, que possui alta afinidade com a fibra e um sal de diazônio. Formando um corante insolúvel em água e de alta fixação e resistência a luz.
<i>Corantes Ácidos</i>	Corantes que possuem grupos aniônicos, que são utilizados para impregnação em fibras proteicas (lã e seda) e em poliamidas.

Dentre os corantes apresentados na Tabela 2.1, serão destacados os corantes reativos, que é a classe dos corantes Amarelo Reativo BF-3R 200% e o do Turquesa Reativo QG 125%, onde a remoção destes é o objeto de estudo desta pesquisa.

2.2.1 Corantes Reativos

Vários destes corantes são largamente utilizados na indústria têxtil. Aproximadamente 700.000 toneladas destes são utilizadas em todo o mundo. Em média, cerca de 10 a 15% de todos os corantes que são utilizados em pigmentação são lançados em efluente (AL-GHOUTI et al., 2003). Com uma maior preocupação com a causa ambiental e um uso da sustentabilidade como ferramenta de *marketing* empresarial, além de pressão dos governos de vários países em melhorias nas condições fabris, a remoção destas espécies é de total relevância na engenharia química se tratando de tratamento de efluentes. A USEPA (*United States Environmental Protection Agency* – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), a agência responsável pelas normas de proteção ambiental nos Estados Unidos, classifica, dentre seus grupos de classificação, os efluentes têxteis como dispersivo, difícil tratamento, alto volume e efluentes perigosos e tóxicos, devido exatamente a solubilidade dos corantes e sua resistência à degradação (TSUI; ROY; A COLE, 2003). São encontrados em vários artigos métodos físico-químicos de tratamento desse tipo de efluente. No próximo item, serão abordados e classificados alguns deles.

2.3 Tratamento de Efluentes

Como citado no item anterior, corantes são um grupo problemático de compostos presentes em efluentes de diversos ramos da indústria. Os corantes sintéticos são formados por estruturas complexas e produzidas especificamente para serem estáveis do ponto de vista físico-

químico. Devido a esta estabilidade torna-se ainda mais difícil uma forma de tratamento para esse tipo de efluente (MALL et al., 2005;). Serão detalhados neste item, métodos de tratamento de efluentes.

O tratamento de efluentes é utilizado para reestabelecimento dos parâmetros físico-químicos mais próximos do natural em corpos hídricos. Por parâmetros físico-químicos entende-se quaisquer dados analíticos estabelecidos em regulamentação executiva local vigente. Alguns parâmetros são os seguintes: temperatura, cor, turbidez e compostos orgânicos totais. Portanto, o tratamento é designado para remoção de contaminantes que não estão presentes normalmente em processos naturais (SPELLMAN, 2009; BRASIL, 2011).

Questionamentos acerca dos teste e níveis de tratamento necessários à proteção do meio ambiente e, por conseguinte, da vida humana. O tratamento e reuso de águas de despejos têm crescido com a evolução das informações sobre microrganismos patógenos e químicos tóxicos, da detecção de compostos químicos e microrganismos e também da efetividade dos processos de tratamento (METCALF; EDDY, 2003; SPELLMAN, 2009). Uma planta de tratamento de águas residuais deve ser desenhada para alcançar, principalmente, determinadas propostas:

- a) Proteger a saúde pública;
- b) Proteger as reservas de águas;
- c) Proteger a vida marinha;
- d) Preservar o bom uso da água;
- e) Proteger as áreas terrestres próximas.

Para atingir estas propostas, o tratamento de efluentes tem uma série de etapas para o provimento de águas que atendam as demandas públicas, passível, no não cumprimento destas, de multas ou outras diversas punições aos que lançam águas residuais fora dos padrões vigentes (BRASIL, 2011)

Os métodos de remoção de contaminantes aplicam em suas plantas métodos físicos de separação, conhecidos como operações unitárias, como por exemplo: adsorção, filtração e decantação, ou reações químicas, ou biológicas. Essas reações ou operações são agrupadas em vários níveis. Estes níveis são designados como: preliminar, primário, secundário e terciário, em alguns casos há também etapas intermediárias como etapas de remoção específica de orgânicos e a remoção de nutrientes como nitrogênio e fósforo (Tabela 2.2) (METCALF; EDDY, 2003; SPELLMAN, 2009).

Tabela 2.2 - Características das principais etapas de tratamento de efluentes.

Etapas de Tratamento	Características
<i>Preliminar</i>	Remove materiais que podem causar danos em equipamentos da planta de tratamento.
<i>Primário</i>	Remoção de parte dos sólidos suspensos e de matéria orgânica do efluente
<i>Secundário</i>	Remove os orgânicos biodegradáveis (dissolvidos ou coloidais). Orgânicos são tipicamente convertidos em sólidos estáveis. A desinfecção também pode ser incluída nesta etapa.
<i>Terciário</i>	Remoção de sólidos suspensos após tratamento secundário. Desinfecção pode também ser incluída nesta etapa. Remoção de nutrientes pode ser incluso nesta etapa.
<i>Avançado</i>	Remoção de materiais suspensos ou dissolvidos resistentes a ação biológica. Pode ser encontrada em várias plantas para reuso de águas residuais.

Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy (2003).

Dentre os métodos avançados de tratamento de compostos persistentes destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), que utilizam reagentes oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio, com ou sem catalisador; A biodegradação, que utilizam reações biológicas na remoção de contaminantes. O agente que interage com o soluto do efluente pode ser, geralmente, uma bactéria ou um fungo; Além destes dois, deve-se destacar a adsorção, que é empregada desde o século XIX como uma operação para a remoção de impurezas e também pode ser utilizado em diversas aplicações na área de tratamento de efluentes a depender da sua especificidade (RUTHVEN, 1984; LIU et al., 2016; MARCELINO et al., 2016; SEN et al., 2016; FAOUZI et al., 2016).

Para a adsorção é imprescindível a escolha correta do adsorvente para o seu determinado substrato, desta forma, vários novos materiais com capacidade de adsorver compostos contaminantes são estudados, destacando os biosorventes. Estes são materiais, geralmente rejeitos, com baixo custo e que podem ter uma grande valia no tratamento de efluentes (LAUFENBERG, 2009). Dentre os biomateriais adsorventes é destaque as cinzas de bagaço de cana, que são bastante utilizadas nesta área com inúmeros substratos, desde metais à compostos orgânicos, como é o caso deste trabalho (AHMARRUZZAMAN, 2010;

SUBRAMANIAN et al., 2013, KOSHY; 2016). No website *Science Direct*, há cerca de 400 artigos para a busca cinzas de bagaço de cana em adsorção (SCIENCE... 2016).

2.3.1 Emprego de Cinzas como Adsorvente

O pesquisador indiano Ahmarruzzaman cita, em seu artigo de 2010, diversas possíveis utilizações da cinza de bagaço de cana. Entre estes ele cita a utilização deste material como adsorvente para correntes gasosas e também para fase líquida, em efluentes industriais, na construção civil, como material para fabricação de cimentos Portland e, também, na síntese de zeólitas (AHRMARRUZZAMAN, 2010).

Se tratando de adsorção, vários autores destacam a utilização das cinzas de bagaço de cana como um bioadsorvente promissor na remoção de metais pesados, compostos orgânicos voláteis – como pesticidas e na remoção de corantes, todos em soluções aquosas. Mostrando a versatilidade desse material para uso na área de meio ambiente (KELLEHER et al., 2002; BABEL; KURNIAWAN, 2003; AKHTAR et al., 2007; MANE; MALL; SRIVASTAVA, 2007; AHMARRUZZAMAN, 2010; SUBRAMANIAN et al., 2013, KOSHY; 2016; MAHMOUD et al., 2016)

2.3.2 Características Físico-Químicas das Cinzas de Bagaço de Cana

Na tese de Rodriguez Diaz (2012), foram apresentados resultados da caracterização de CBC provenientes de uma usina brasileira e uma cubana. Frisando as características da cinza de origem brasileira, a mesma que é utilizada para esse trabalho, tem-se um sólido mesoporoso, com diâmetro de poros entre 20 e 130 Å e com predominância cristalográfica da espécie Cristobalita (cúbica de faces centradas), mineral formado por dióxido de Silício, que é predominante na estrutura da CBC. Outros metais encontrados, na estrutura química da cinza brasileira são: Cálcio, Potássio, Alumínio e Ferro, a partir de análise de Fluorescência de Raios-X.

Outra característica interessante é a presença de vários grupos polares como hidroxilas, carbonilas e carboxilas, que podem contribuir para um possível fluxo de elétrons em ligações químicas ou interações físicas, além desses grupos, também foram encontrados grupos de aluminossilicatos, ligações carbono-carbono típicas de compostos aromáticos e hidrogênios livres. Todas essas características são provenientes do estudo de grupos, a partir da análise de espectrometria na região do infravermelho. Além disso, também é proposto pelo potencial de carga zero – pH no qual o número de cargas se anulam na superfície do sólido – da CBC, que o material possui uma concentração maior de sítios negativos. Por fim, vê-se na Figura 2.4a,

uma variedade de formas de partículas da cinza, ou seja, possui uma morfologia heterogênea, proveniente, provavelmente, da queima irregular na geração destas. E foram divididas pelo autor como: fibrosas (Figura 2.4b) e irregulares (Figura 2.4c), formados majoritariamente por espécies orgânicas e silício e seus derivados, respectivamente (RODRÍGUEZ-DÍAZ, 2012).

Segundo o autor, as CBC possuem resultados promissores acerca da remoção de íons metálicos, porém, há estudos que demonstram um alto potencial deste material na adsorção de compostos orgânicos, como é o caso dos corantes têxteis (RODRÍGUEZ-DÍAZ et al., 2015).

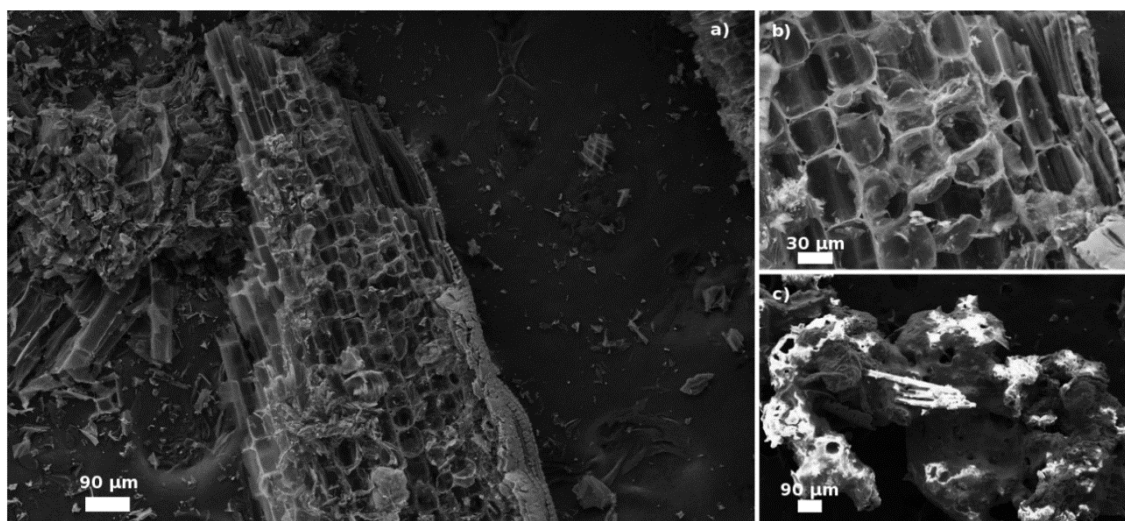


Figura 2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura da Cinza de Bagaço de Cana
Fonte: Rodriguez-Diaz (2012).

2.4 Adsorção

A habilidade de superfícies porosas em adsorver reversivelmente grandes volumes de vapor ou compostos em fase líquida, são conhecidas desde o século XVIII, porém a utilização desse tipo de processo se intensificou a partir de meados do século XX. (RUTHVEN, 1984). Segundo McCabe et al. (2004): “Adsorção é o processo de separação em que componentes de uma fase fluida são transferidas para a superfície de uma fase sólida”.

Uma operação similar seria a absorção, este é um processo no qual as moléculas ou átomos de uma fase absorvida se misturam de maneira quase uniforme na rede de átomos de uma fase absorvente, constituindo em uma solução. Ainda podemos citar a troca iônica, operação que ocorre fundamentalmente pela difusão de íons desde a solução eletrolítica diluída até o interior de um sólido adsorvente cristalino (Figura 2.5) (APPELO; POSTMA, 1993 apud RODRÍGUEZ-DÍAZ, 2012).

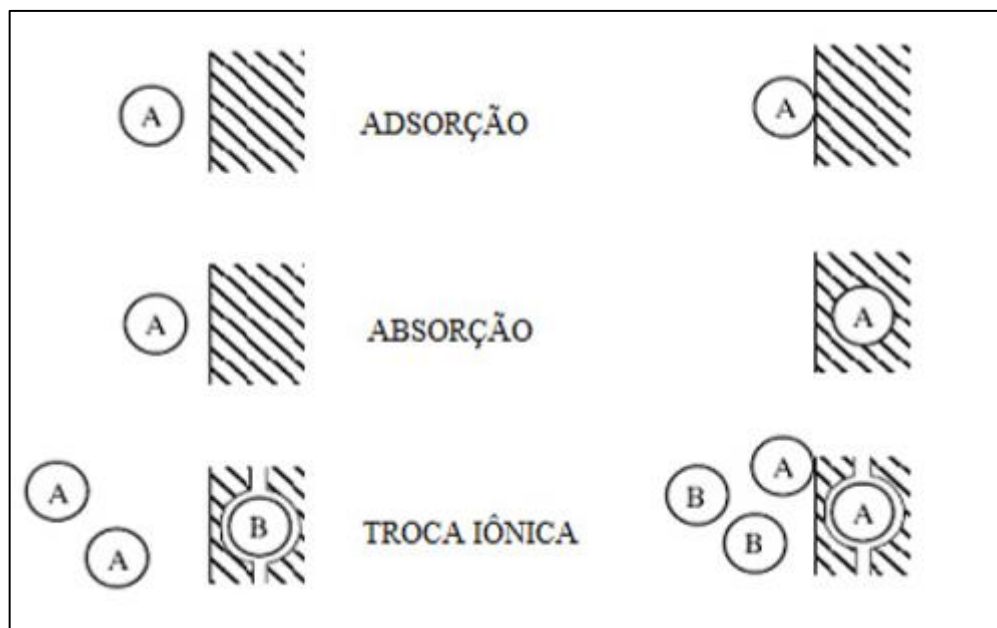


Figura 2.5 - Esquema com os mecanismos da adsorção, absorção e troca iônica

Fonte: Rodriguez-Diaz (2012).

A utilização mais comum do processo adsorativo é a utilização de adsorventes hidrofílicos como desumidificadores em linhas de gás ou correntes líquidas. Também é muito comum o uso em linhas de gás natural para remoção de H_2S e a remoção de poluentes orgânicos em água. Esses processos são identificados como um processo de purificação devido a baixa concentração do adsorvido (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é comumente distinguida em duas classes: adsorção física e adsorção química. Esta depende exatamente da natureza das forças de superfície envolvidas no processo de sorção. As forças presentes no processo de adsorção física consistem das forças de Van der Waals complementadas por várias contribuições eletrostáticas (polarização, interações campo-dipolo e interações campo-quadrupolo), que podem ser importantes e até dominantes para adsorventes polares (RUTHVEN, 1984). As forças envolvidas no processo de adsorção química são mais fortes (Figura 2.6) e envolvem um grau substancial de transferência de elétrons ou compartilhamento destes, como na formação das ligações químicas. Como resultado, a adsorção química é altamente específica e a energia de adsorção é, geralmente, maior que a da adsorção física (RUTHVEN, 1984; RODRÍGUEZ-DÍAZ, 2012). Outras diferenças são mostradas na Tabela 2.4 abaixo:

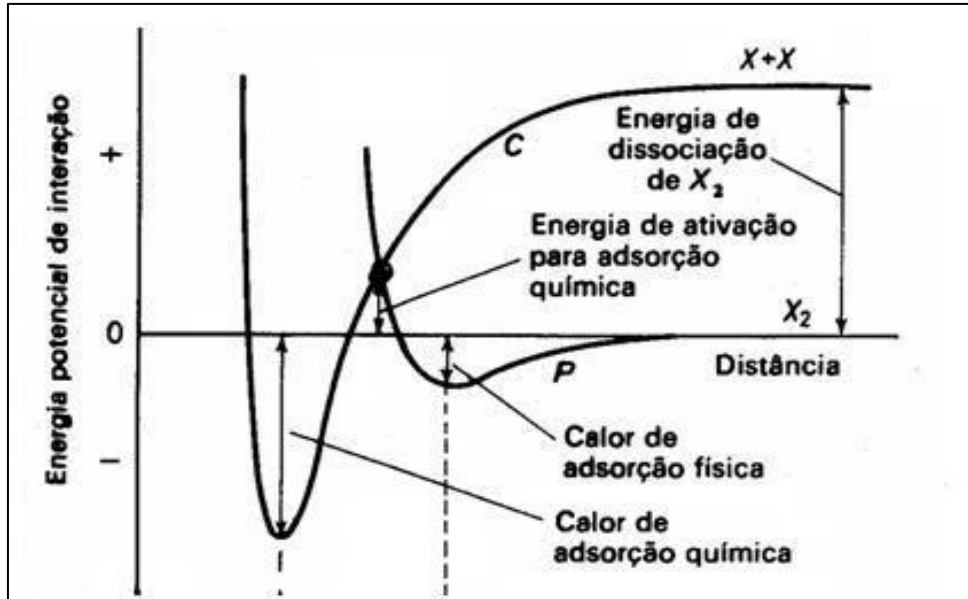


Figura 2.6 - Gráfico da energia potencial em relação à distância das partículas de adsorvente e adsorvato em adsorção química e física.

Fonte: Ruthven (1984).

Tabela 2.3 - Principais diferenças entre a adsorção química e adsorção física.

Adsorção Física	Adsorção Química
Não específica.	Altamente específica.
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Monocamada ou multicamadas.	Apenas monocamada.
Sem dissociação das espécies adsorvidas.	Pode envolver dissociação.
Significante apenas a temperaturas relativamente baixas.	Possível em várias temperaturas.
Rápido, não ativado, reversível. Não há troca de elétrons embora possa haver polarização.	Ativado, pode ser lento e irreversível. Há troca de elétrons na formação da ligação entre adsorvato e a superfície.

Fonte: Ruthven (1984).

Dentre ambos os tipos de adsorção, a física é a única levada em consideração às operações unitárias. O calor de adsorção provém da ligação/interação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. A fisissorção é exotérmica e isso pode ser provado facilmente a partir de um argumento termodinâmico simples, a partir da Equação da Energia Livre de Gibbs (Equação 2.1).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

Na fase fluída as moléculas, átomos ou íons possuem um maior grau de liberdade em relação aos mesmos na fase sólida do leito poroso, considerando que há apenas processos físicos. Desta forma a variação de entropia (ΔS) é negativa no sistema. Para ser um processo

representativo este deve ser espontâneo, temos na Equação 2.1 o termo da variação da energia livre de Gibbs da adsorção (ΔG) negativo, portanto, para satisfazer a essas condições a variação entalpia de adsorção (ΔH) deve ser negativo (RUTHVEN, 1984).

2.4.1 Equilíbrio de Adsorção

No processo de adsorção existem diversas equações que descrevem o equilíbrio entre as fases, porém a condição principal de equilíbrio entre as fases, em qualquer processo termodinâmico envolvendo duas fases, exemplificado abaixo como um sistema gás-sólido, está descrita pela Equação 2.2.

$$\mu_g = \mu_s \quad (2.2)$$

O μ é o potencial químico e os índices g e s são, respectivamente, indicativos da fase gasosa e fase sólida, na camada limite. Para isso devem ser satisfeitos outras condições como: $T_s = T_g$ e $P_s = P_g$ (Figura 2.7) (RUTHVEN, 1984).

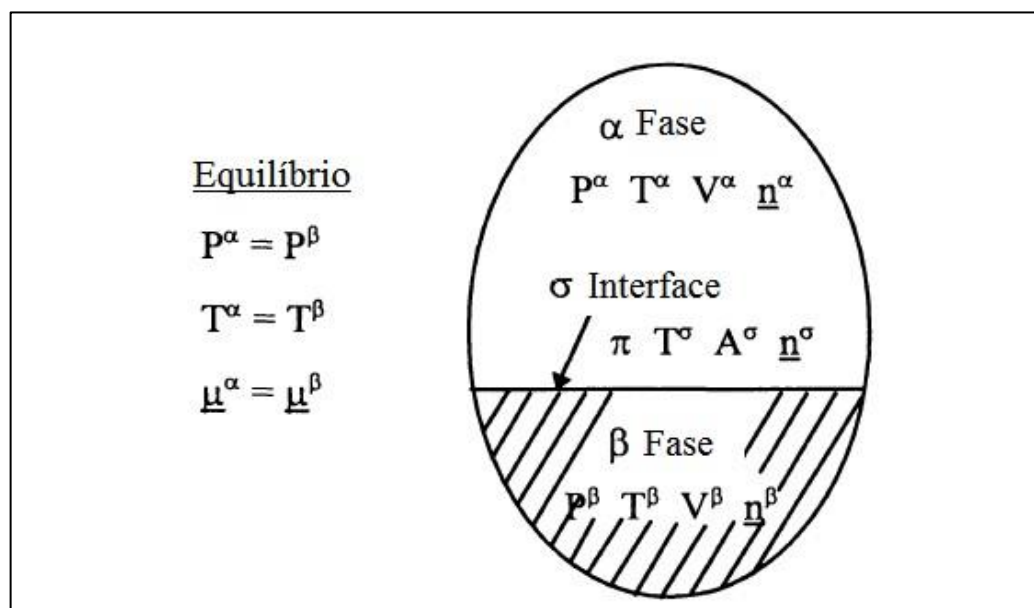


Figura 2.7 - Interface e dados termodinâmicos no equilíbrio de fases.
Fonte: Ruthven (1984).

Obedecendo essas condições, a partir de uma maneira prática e usual de se quantificar a adsorção é por meio da construção de isotermas de adsorção. Essas são constituídas de curvas para descrever a dependência da quantidade de adsorvato concentrada na superfície sólida em função da quantidade remanescente em solução na condição de equilíbrio. Esses dados experimentais podem ser obtidos a partir da aquisição de pontos de equilíbrio em diferentes concentrações iniciais (LIU, 2016).

A partir dessas curvas algumas conclusões podem ser tiradas. A classificação dos principais tipos de isotermas foram descritas por McCabe (2004) e são mostrados na Figura 2.8 abaixo:

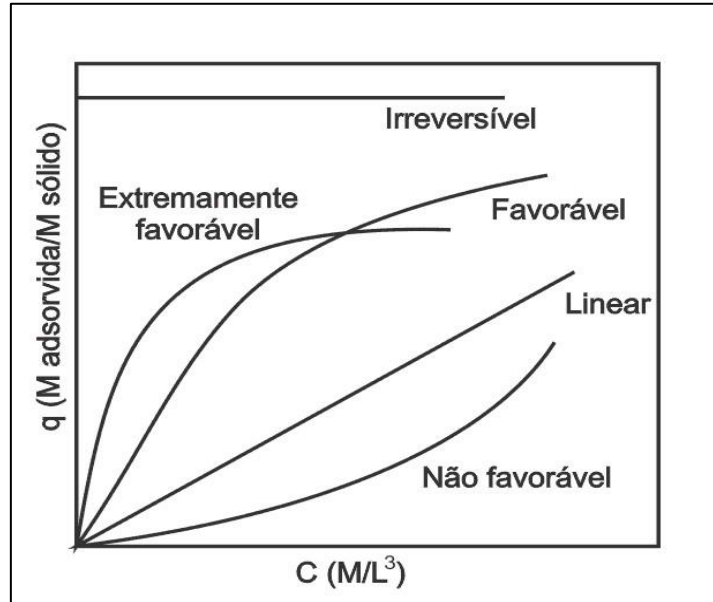


Figura 2.8 - Classificação de Isotermas de adsorção.
Fonte: McCabe et al. (2004).

São consideradas isotermas favoráveis aquelas com concavidade para baixo, pois mesmo em baixas concentrações, já é adsorvida uma quantidade apreciável de adsorvato (McCABE et al., 2004).

Essa quantidade adsorvida, por massa de adsorvente mostrada na Figura 2.8, q , é um parâmetro largamente utilizado na demonstração da efetividade da adsorção. Este é o quociente entre a massa do adsorvato na fase sólida e a massa de adsorvente, e está descrita na Equação 2.3, para adsorção de compostos em fase líquida:

$$q = \frac{x}{m} = (C_0 - C_e)V/m \quad (2.3)$$

Para, C_0 e C_e sendo as concentrações inicial e de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, V sendo o volume em uso do reator e m a massa de adsorvente adicionada em banho finito. A seguir serão apresentadas as equações desenvolvidas para explicar o fenômeno da adsorção, que foram utilizados para a elaboração deste presente trabalho.

Isoterma de Langmuir

A Isoterma apresentada por Irving Langmuir, é considerada a primeira proposição pertinente acerca do equilíbrio de adsorção. A Equação 2.4 é a representação matemática desta famosa isoterma (DO, 1998).

$$q = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (2.4)$$

Em que: q é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio, K_L é a constante de equilíbrio da Equação de Langmuir, q_m é a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio e C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida. Esta isoterma descreve curvas do tipo favorável. Quando a constante é grande, $K_L \gg 1$, a isoterma é muito favorável, quando a constante é menor que 1, a curva se aproxima da linearidade (McCABE et al., 2004). A proposição de Langmuir sugere a formação de uma monocamada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente (DO, 1998). As principais hipóteses utilizadas nesta teoria são:

- 1) Todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente;
- 2) Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula;
- 3) A energia de adsorção de cada sítio é igual;
- 4) Quando moléculas ocupam sítios vizinhos a outras moléculas adsorvidas, não há interações entre as moléculas adsorvidas.

Outra característica do modelo de Langmuir é a constante adimensional, chamada de parâmetro de equilíbrio, R_L (Equação 2.5).

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)} \quad (2.5)$$

Um valor entre 0 e 1 nesta função, indica uma adsorção favorável (NAMASIVAYAM; KAVITHA, 2002). Mesmo sendo baseada em hipóteses ideais, a relação funciona, e descreve bem diversos processos de adsorção (KELLEHER et al., 2002; GUPTA, 2009; SOCO; KALEMBKIEWICZ, 2013).

Isoterma de Freundlich

A *Isoterma de Freundlich* é uma isoterma empírica e corresponde à adsorção em sítios não uniformes. Nesse caso o calor de adsorção frequentemente diminui com o aumento da cobertura na superfície. A falta de uniformidade, todavia, pode existir previamente nos diferentes sítios de adsorção ou ser causada pelas forças repulsivas entre átomos ou moléculas adsorvidas. Especialmente, no caso da ligação entre a superfície e o adsorvato ser parcialmente iônico, as repulsões podem se tornar grandes, diminuindo notadamente o calor de adsorção em coberturas mais elevadas (GUPTA, 2009).

A isoterma derivada do modelo de Freundlich com frequência é descrita como a equação clássica dos processos de sorção, e é usada em forma extensa, particularmente dentro

da faixa de concentrações baixas até intermediárias (RODRÍGUEZ-DIAZ, 2012). Essa equação clássica é mostrada a seguir (Equação 2.6).

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.6)$$

O q é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio, K_F é a constante de equilíbrio da Equação de Freundlich, C_e é a concentração de equilíbrio e n é o índice da isoterma de Freundlich.

O expoente $1/n$ é adimensional e menor que 1 e representa a intensidade com a qual ocorre a adsorção. Quanto menor seja o valor de $1/n$, mais heterogênea será a superfície (RODRÍGUEZ-DIAZ, 2012).

Isoterma de Temkin

Temkin estudou os efeitos das interações indiretas entre as camadas de adsorvato no processo de adsorção. Após observações experimentais, Temkin observou que os calores de adsorção geralmente diminuem com o aumento da adsorção sobre a superfície do sólido. Sendo assim, a Isotherma de Temkin considera que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente (DOTTO et al., 2011; GÜNAY et al., 2007; FOO; HAMEED, 2010). A Equação 2.7 é a expressão do modelo descrito acima.

$$q = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (2.7)$$

Em que: q é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio, R é a constante universal dos gases ideais, T é a temperatura no reator, K_T é a constante de equilíbrio da Isotherma de Temkin, C_e é a concentração de equilíbrio no leito fluido e b é termo que representa o calor de adsorção (ALLEN et al., 2003; DOTTO et al., 2011).

Isoterma de Dubinin-Radushkevich

A isoterma de Dubinin e Radushkevich (D-R) é uma equação empírica concebida inicialmente para a adsorção de vapores subcríticos em sólidos microporosos, assumindo, geralmente, uma distribuição de energia Gaussiana e superfície heterogênea dos sítios do adsorvente. Porém, à baixas pressões o modelo não descreve a Lei de Henry (FOO; HAMEED, 2010; GÜNAY; ARSLANKAYA; TOSUN, 2007; GRAVILESCU, 2004). Esta é expressa pela Equação 2.8, abaixo:

$$q = q_s \cdot \exp(-K_{DR} \cdot \varepsilon^2) \quad (2.8)$$

Em que, o parâmetro K_{DR} é a constante da isoterma de Dubinin e Radushkevich e q_s é a capacidade de adsorção máxima. E o ε , o potencial de adsorção de Polanyi (MEMON et al, 2008), pode ser definido a partir da Equação 2.9.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.9)$$

A partir da constante da isoterma de D-R, pode-se calcular a energia livre média, E , por molécula de adsorvato, esta é equivalente a energia necessária para remover uma molécula do sítio ao infinito (REDLICH; PETERSON, 1958; FOO; HAMEED, 2010). Esta relação é descrita abaixo (Equação 2.10).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (2.10)$$

Isoterma de Redlich-Peterson (R-P)

As Isothermas citadas acima, apontando principalmente as duas mais clássicas – de Freunlich e de Langmuir, são conhecidas por representarem bem diversos processos adsortivos. Porém, já em 1958, era visto que, o modelo de Freundlich não era razoável em concentrações mais baixas e em concentrações mais altas havia alguns problemas na representação com o modelo de Langmuir (Figura 2.9). Por isso, Redlich e Peterson (1958) desenvolveram um modelo a partir da combinação destes dois modelos como limites para altas concentrações, isoterma de Freundlich, e baixas concentrações, isoterma de Langmuir. Sendo assim, se chegou ao modelo apresentado na Equação 2.11, de três parâmetros apresentado a seguir (REDLICH; PETERSON, 1958; FOO; HAMEED, 2010).

$$q = \frac{(K_{RP} \cdot C_e)}{(1 + a \cdot C_e^\beta)} \quad (2.11)$$

Neste modelo temos, K_{RP} , a e β como as constantes empíricas da equação de Redlich e Peterson.

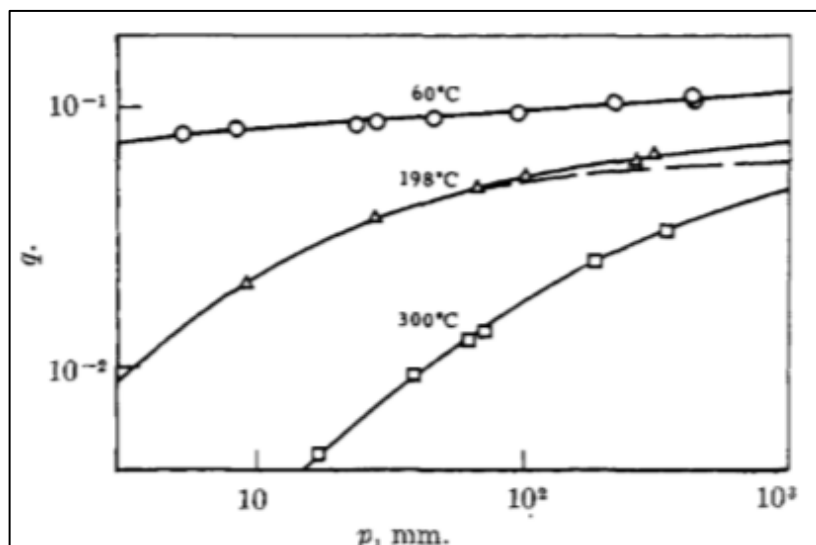


Figura 2.9 - Gráfico do trabalho de Redlich e Peterson (1958). Isotermas de Adsorção de n-pentano em peneiras moleculares. A linha tracejada representa a isoterma de Langmuir e a linha cheia, a isoterma de Freunlich.

Fonte: Redlich; Peterson (1958)

2.4.2 Cinética de Adsorção

Uma parte muito importante do estudo de processos químicos ou físicos é o estudo cinético, e na adsorção, não é diferente. Determinar a etapa determinante do processo e outras características como: velocidade do processo e a constante cinética, além de determinar, do ponto de vista cinético, a influência da concentração inicial, todas estas são de grande valia na elaboração de equipamentos adsorvedores (KALAVATHY et al., 2005).

O desenvolvimento da adsorção no domínio do tempo foi estudado por vários anos e é descrita por diversas equações como as descritas abaixo.

Equação Cinética de Pseudo-Segunda Ordem

A discussão da cinética de adsorção se inicia com a proposta de uma equação química, simples, que descreva o processo, que seria a Equação 2.12.



Sendo, o S os sítios ativos do material adsorvente, o L o adsorvato ou sítios do adsorvato, o SL corresponde ao complexo adsorvato-adorvente, o k é a constante de velocidade da adsorção e k' é a constante de velocidade da dessorção. Para derivar esta equação são assumidas algumas condições (KRISHNAN; ANIRHUDAN, 2002):

- A adsorção ocorre em sítios localizados e não há interação entre íons adsorvidos;

- A energia de adsorção é independente da cobertura do adsorvente
- A adsorção máxima é alcançada com a saturação da monocamada de adsorvente;
- O processo de adsorção é de natureza química, quimiossorção;
- A velocidade da dessorção é bem menor que a velocidade da adsorção, $k \gg k'$.

Este processo é dependente da quantidade de sítios ativos na superfície do adsorvente, portanto pode-se escrever o processo a partir da Equação 2.13.

$$\frac{d(S)_t}{dt} = k[(S)_0 - (S)_t]^2 \quad (2.13)$$

Para, t sendo a variável tempo.

Esta equação também pode ser escrita em função da capacidade adsorptiva (q), a partir da Equação 2.14, a seguir:

$$\frac{dq}{dt} = k_2[q_e - q]^2 \quad (2.14)$$

Sendo, q_e e q (mg.g^{-1}) são as capacidades adsorptivas no equilíbrio e ao longo do tempo, e k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) é a constante cinética da equação de pseudo-segunda ordem. A partir desta equação, pode-se notar que a velocidade é proporcional aos sítios ativos disponíveis (QIU et al., 2009). A equação 2.13 pode ser integrada, tomando as condições de contorno, $q(t = 0) = 0$, e q igual a q em $t = t$. O resultado desta integração está apresentada na Eq. 2.15, abaixo:

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.15)$$

Rearranjando esta equação, temos a Equação 2.16.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.16)$$

A partir desta última equação pode-se determinar as constantes, q_e e k_2 plotando um gráfico do tipo $t/q \times t$. O termo, $k_2 \cdot q_e^2$, é a velocidade inicial de adsorção, em $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$, a equação cinética de segunda ordem de Ho, como também é conhecida, é bem aplicada em vários processos de adsorção, como: corantes, metais, herbicidas entre outros (QIU et al, 2009; MALL et al., 2005).

Equação Cinética de Pseudo-Primeira Ordem

Após a discussão da equação cinética de segunda-ordem de Ho, é ainda mais simples o entendimento da equação de primeira-ordem. A equação proposta por Lagergren, possui as mesmas considerações da mostrada no item anterior, porém a relação entre a velocidade e o número de sítios é de primeira ordem, portanto, temos a Equação 2.17, abaixo:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (2.17)$$

Para, k_1 sendo a constante cinética de adsorção de primeira ordem (min^{-1}). Esta equação pode ser integrada, utilizando a condição de contorno inicial, $q(t = 0) = 0$, resultando na Equação 2.18 (MANE; MALL; SRIVASTAVA, 2007).

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q}\right) = k_1 t \quad (2.18)$$

Essa equação pode ser linearizada, resultando na Equação 2.19.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - k_1 \cdot t / 2,303 \quad (2.19)$$

Ao plotar um gráfico do $\log(q_e - q) \times t$, e com o ajuste linear, pode-se calcular a constante k_1 .

Equação Cinética de Elovich

A equação cinética de quimiossorção foi estabelecida por Zeldowitsch e foi utilizada primeiramente para estudar a velocidade da reação do dióxido de carbono em dióxido de magnésio. Havendo uma reação de quimiossorção entre duas fases, sem dessorção, a velocidade do processo decresce exponencialmente com a redução de sítios ativos disponíveis (QIU et al., 2009). Esta equação, que é conhecida como modelo de Elovich, é representada pela expressão (Equação 2.20) abaixo:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\omega q} \quad (2.20)$$

Nesta função tem-se α como a velocidade inicial da adsorção, $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$, tomando em consideração que: $\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dq}{dt} = \alpha$. Já o ω é relativo à cobertura da superfície, portanto espera-se, que com o aumento da massa de adsorvato haja uma possível diminuição nesta constante, já que haverá uma redução no número de sítios disponíveis (GÜNAY et al., 2007).

A Equação 2.19, pode ser integrada utilizando a condição de contorno inicial, $q = 0$ quando $t = 0$, e toma a forma da Equação 2.21, a seguir:

$$q = \frac{1}{\omega} \ln(t - t_0) - \frac{1}{\omega} \ln(t_0) \quad (2.21)$$

Nesta equação é inserida a variável t_0 , que é igual ao valor do quociente $1/(\alpha\omega)$. Considerando que, o produto $\alpha.\omega$ é muito maior que 1, temos então a equação linearizada apresentada na Equação 2.22.

$$q = \frac{1}{\omega} \ln(\alpha\omega) + \frac{1}{\omega} \ln t \quad (2.22)$$

A partir do próximo item serão dispostos os modelos cinéticos difusivos, que discutem o mecanismo difusivo que controla a velocidade da adsorção.

Equação Cinética de Difusão Intrapartícula de Weber e Morris

Segundo Cheung e seus colaboradores (2007), os mecanismos de adsorção são compreendidos, geralmente, em três possíveis passos. Uma dessas, ou uma combinação desses passos, pode ser a etapa controladora da adsorção (Figura 2.10). Os possíveis mecanismos descritos são: (1) transferência de massa no contorno do filme líquido, que envolve o adsorvente; (2) adsorção no sítio na superfície, a energia depende da natureza da adsorção (química ou física); e por fim, (3) a difusão de uma molécula em um sítio adsorativo através de um micro canal preenchido com líquido ou por um outro mecanismo de difusão na superfície do sólido. A etapa 2, é, geralmente negligenciada, por ser muito rápida, portanto, não deve ser a etapa limitante (KALAVATHY et al., 2005; CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2007).

Na Figura 2.11 podem ser observados, como exemplo, as três etapas, que pode ser

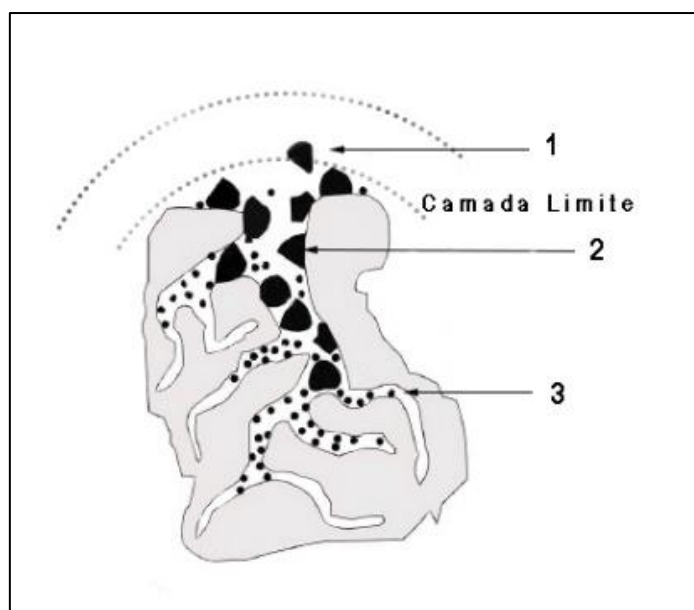


Figura 2.10 – Ilustração dos mecanismos de adsorção em um sólido. São estes: (1) difusão na camada limite; (2) difusão num sítio na superfície; (3) difusão através de um poro preenchido.

visto mais claramente na menor concentração. As três etapas que foram citadas anteriormente são visíveis, a primeira reta é relativa a adsorção nos sítios mais externos ou na camada limite, a segunda etapa é relativa a adsorção no sítio, e a última, já com velocidade mais reduzida (inclinação da reta), é a etapa mais lenta, pois há uma diminuição de sítios ativos livres e uma

concentração menor do adsorvato (CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2007; KALAVATHY et al., 2005).

A Equação 2.23 é a expressão matemática do modelo de Weber e Morris (QIU et al., 2009).

$$q = k_{it}t^{0,5} + C \quad (2.23)$$

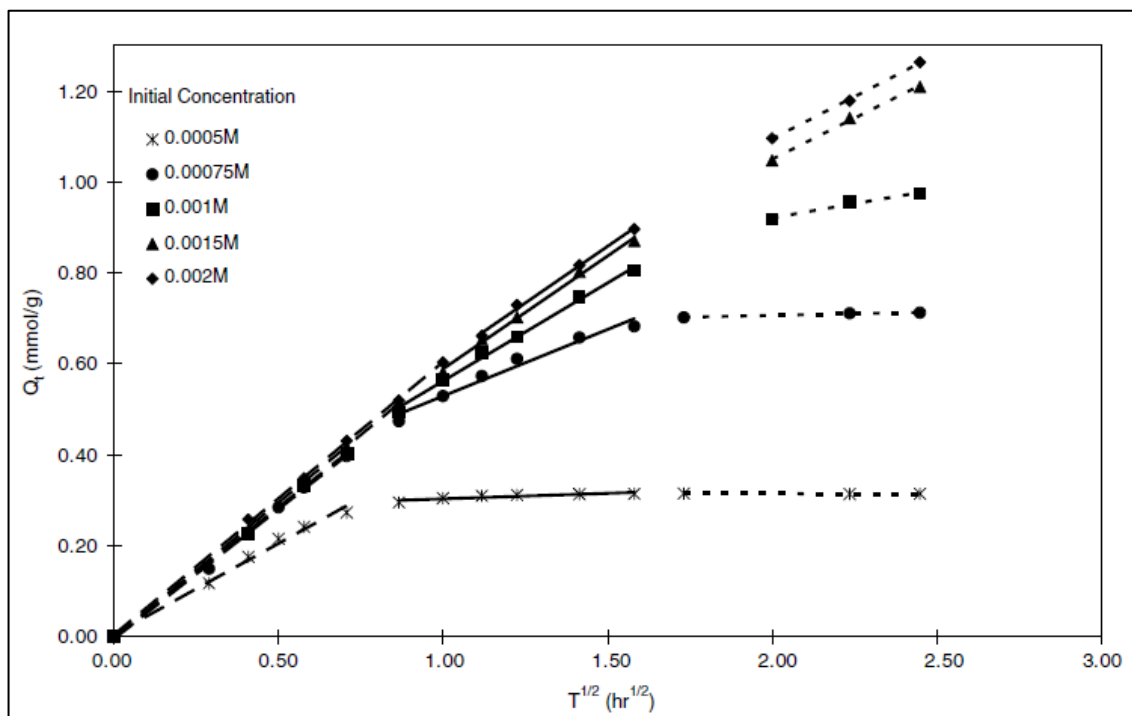


Figura 2.11 – Gráfico da plotagem do modelo de difusão intrapartícula do corante ácido AO12 em quitosana com diferentes concentrações iniciais.

Fonte: CHEUNG; SZETO; MCKAY. (2007)

Para, k_{it} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$) sendo a constante cinética de Weber e Moris e o C é a constante relacionada à camada limite, este fator é adicionado por autores para representar exatamente a possível diferença apresentada na regressão à origem do gráfico (MANE; MALL; SRIVASTAVA, 2007). Um gráfico do tipo $q \times t^{0,5}$ pode ser utilizado para calcular as constantes. Se em alguma parte do gráfico não for linear, indica que há mais de um tipo de mecanismo controlando a cinética de adsorção. Caso a parte linear passe pela origem do gráfico, a difusão intrapartícula é a etapa limitante do processo de adsorção, caso contrário, a difusão na camada limite é a etapa controladora da velocidade. A inclinação da reta indica a velocidade da adsorção, ou seja, uma inclinação alta significa uma velocidade maior na porção linear (CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2007).

Equação Cinética de Bangham

Uma alternativa para propor se a difusão no interior do poro é a única etapa controladora da adsorção ou não, é proposta pela equação de Bangham (Equação 2.24).

$$\log \left[\log \left(\frac{C_0}{C_0 - q \cdot m} \right) \right] = \log \left(\frac{k_B \cdot m}{2,303 \cdot V} \right) + \lambda \cdot \log t \quad (2.24)$$

Tem-se, k_B e λ as constantes empíricas da equação. Caso os pontos experimentais se comportem segundo a equação 2.24, então há a indicação que a difusão no poro é a etapa controladora do processo (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2006).

Equações de Reichenberg e Boyd: Mecanismo e Difusividade Efetiva

A efetividade da difusão de um adsorvato em partículas adsorventes e a etapa controladora da adsorção foram propostas por Reichenberg, em forma de sua equação (Equação 2.25). Sua proposição principal é descobrir se a etapa controladora da adsorção é a difusão no poro ou a difusão através do filme líquido, camada limite.

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[\frac{-D_e t \pi^2 n^2}{r^2} \right] \quad (2.25)$$

Temos também:

$$B = \frac{-D_e \pi^2}{r^2} \quad (2.26)$$

Substituindo a Equação 2.26 em 2.25, temos:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp[-n^2 B t] \quad (2.27)$$

Com essas equações adicionamos novas constantes, são elas: B , min^{-1} , que é conhecida como a constante de Boyd, o quociente F , também conhecido como alcance da adsorção, já que é a divisão entre a quantidade do adsorvato na fase sólida e na fase líquida após o equilíbrio, o r , que é o raio da partícula e o termo D_e , $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, que é a difusividade efetiva. Além do n , que é o número de termos para a solução da série. O termo Bt , correlaciona com F a partir da Equação 2.28.

$$Bt = \ln(1 - F) \quad (2.28)$$

Sendo assim, calculando-se a partir da equação 2.28, cada um dos valores possíveis, pode-se plotar o gráfico de Boyd de $Bt \times t$. Desta forma, é possível analisar se a difusão no poro

é a etapa controladora do processo, isto, caso o gráfico passe pela origem, ou, no caso contrário, a etapa controladora seria a difusão no filme líquido (MEMON et al. 2008; ZOLGHARNEIN; SHAHMORADI; GHASEMI, 2011; SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2006).

2.4.3 Processo Adsorativo em Condições Dinâmicas

Experimentos em condições estáticas são eficazes para a determinação de vários parâmetros, devido ao seu controle de temperatura e volume e simplicidade de execução em laboratório. A partir destes tem-se informações quanto as variações termodinâmicas, de equilíbrio e tantas outras informações. Porém, não é viável para fins industriais. Portanto, é de suma importância a execução de estudos cinéticos em leito fixo (RODRÍGUEZ-DIAZ, 2012).

Um ensaio em coluna deve objetivar a otimização da vazão da alimentação da coluna. Este pode ser determinada partir da curva de concentrações pelo tempo chamado de curva de ruptura, como mostra a Figura 2.12. Para isto, o parâmetro a ser calculado como qualitativo da adsorção em leito fixo que é a Zona de Transferência de Massa (ZTM). A ZTM é a porção do leito onde há a transferência do corante do seio do líquido para a superfície do sólido. O método para cálculo deste parâmetro foi desenvolvido por Geankopolis (1993), para isto calcula-se o tempo de ruptura (t_{rp}) ou tempo útil (t_u), que corresponde ao tempo em que a concentração diminui em 5 % da concentração inicial e o tempo até a exaustão (t_e) ou tempo total (t_t), que corresponde ao tempo em que a concentração diminui em 95 % da concentração inicial, a partir de balanço de massa (GEANKOPLIS, 1993; RODRÍGUEZ-DIAZ, 2012). Estes tempos são calculados a partir das Equações 2.29 e 2.30.

O comportamento curvilíneo da curva de ruptura demonstra a região do leito na qual está ocorrendo a adsorção. Como mostrado na Figura 2.12, a diferença entre a idealidade e o comportamento encontrado, quando a concentração sai do ponto de exaustão à concentração no ponto de ruptura é definida como a ZTM. Considerando a vazão e concentração de alimentação constante, a ZTM também se comporta de forma constante. Sendo assim, quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando que a adsorção possui maior performance (GEANKOPLIS, 1993).

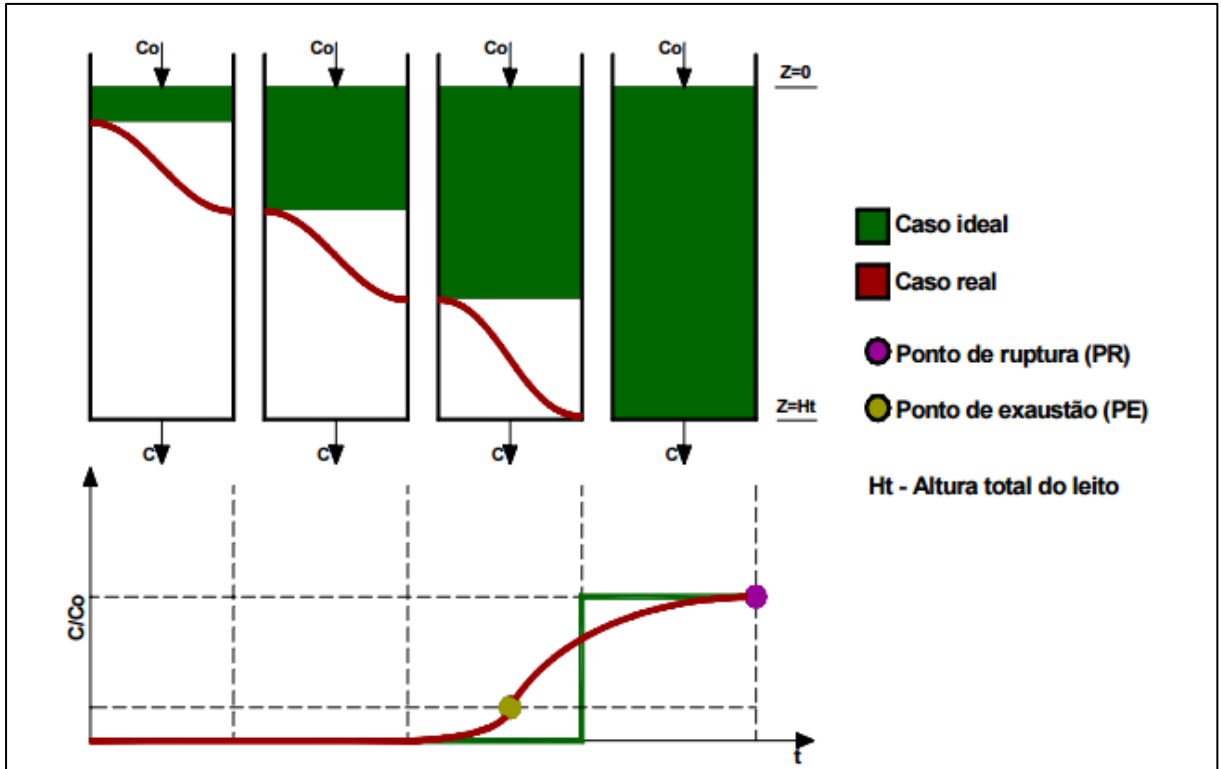


Figura 2.12 – Representação da curva de ruptura ideal e não-ideal.
Fonte: Rodriguez-Diaz (2012)

$$t_u = \int_{t=0}^{t_{rp}} \left(1 - \frac{C_{z=H_t}}{C_0} \right) dt \quad (2.29)$$

$$t_t = \int_{t=0}^{t_e} \left(1 - \frac{C_{z=H_t}}{C_0} \right) dt \quad (2.30)$$

Para estas equações tem-se, t_u e t_t são os tempos útil e total em minutos, t_{rp} e t_e são os tempos de ruptura e de exaustão, também em minutos. C_0 e $C_{z=H_t}$ são as concentrações na altura 0 cm e na altura máxima do leito fixo (H_t).

Ainda se pode calcular as capacidades adsorptivas útil (q_u) e total (q_t) em mg.L^{-1} (Eqs. 2.31 e 2.32).

$$q_u = \frac{C_0 Q}{1000m} \int_{t=0}^{t_{rp}} \left(1 - \frac{C_{z=H_t}}{C_0} \right) dt \quad (2.31)$$

$$q_t = \frac{C_0 Q}{1000m} \int_{t=0}^{t_{rp}} \left(1 - \frac{C_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (2.32)$$

Para esta equação tem-se: Q a vazão volumétrica ($L \cdot \text{min}^{-1}$) e m a massa de adsorvente no leito fixo (g).

Calculados esses parâmetros, pode-se calcular também a altura útil da coluna (H_u) (Eq. 2.33) e a Zona de Transferência de Massa (Eq. 2.34).

$$H_u = \frac{t_u}{t_t} H_t \quad (2.33)$$

$$ZTM = H_t - H_u \quad (2.34)$$

Para estas tem-se: H_t como a altura total do leito (cm) e ZTM a zona de transferência de massa (cm).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados os materiais e as metodologias necessárias para a elaboração do estudo cinético, em condições estáticas e dinâmicas, construção de isotermas de adsorção, determinação de parâmetros termodinâmicos, fazendo assim uma investigação mecanística e termodinâmica do fenômeno adsorptivo entre os corantes *Turquesa Reativo QG 125% (TRD)* e *Amarelo Reativo BF-3R 200% (YRD)* e as cinzas de bagaço de cana (CBC) (Figura 3.1). Além de todos os materiais empregados nesta pesquisa.

Todos os estudos a seguir foram realizados, igualmente, com os corantes *TRD* e *YRD*. Quaisquer alterações nas metodologias entre os dois corantes serão destacadas durante este capítulo.

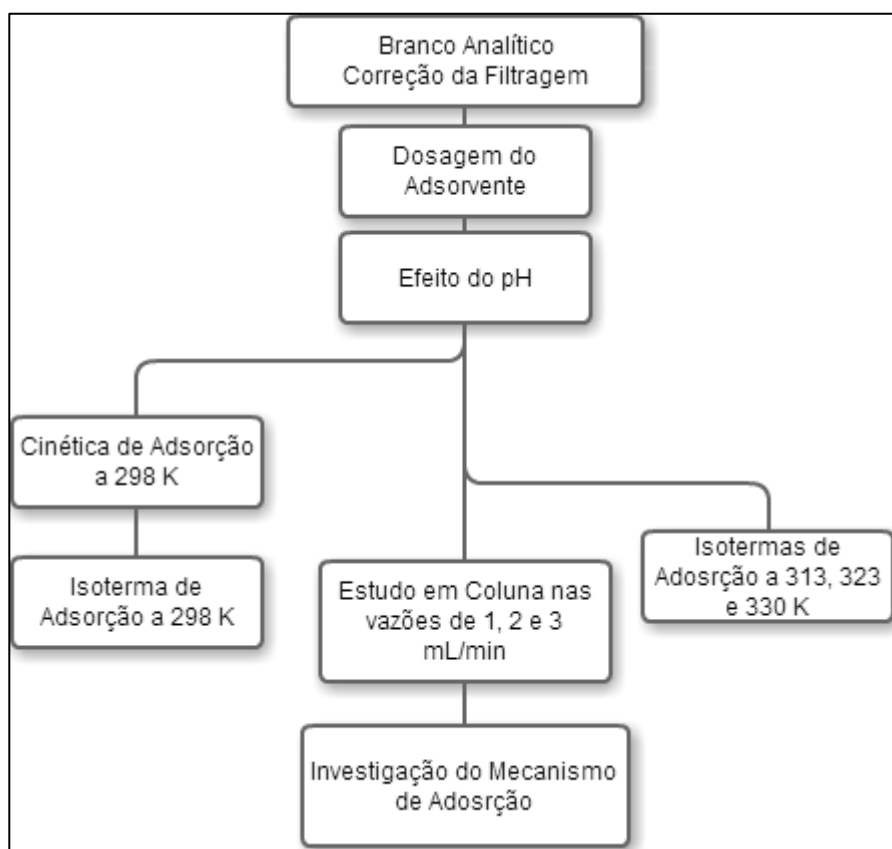


Figura 3.1 – Fluxograma das etapas dos experimentos na investigação do fenômeno adsorptivo entre os corantes TRD e YRD em CBC.

3.1 Método Analítico

Para todos os experimentos nos itens posteriores as amostras foram acomodadas e levadas a análise em espectrofotometria na região do visível, utilizando um espectrofotômetro *Thermo Scientific – Genesys 10S UV-Vis*, após a construção das curvas de calibração para cada um dos corantes. Os corantes absorvem fótons com maior intensidade nos comprimentos de

onda de 415 nm para o corante Amarelo Reativo e em 624 nm para o corante Turquesa Reativo. Para possíveis valores abaixo do Limite de Quantificação da curva de calibração, foi adicionado à amostra uma alíquota de solução à 20 mg.L⁻¹, método de adição de padrão, previamente mensurada em espectrofotômetro, numa fração de 1:1 em volume.

3.2 “Efeito de Filtração” e Branco Analítico

Corantes, por serem estruturas de tamanhos consideráveis, podem ser adsorvidos também pelos filtros, ou membranas, utilizadas na separação das soluções de adsorvato e o adsorvente.

Os testes denominados como Teste 1 (T1) e Teste 2 (T2) foram realizados da seguinte forma: Em tubos de ensaio foram vertidos 0,005 L de solução de corantes, em água deionizada, nas concentrações de 20, 40, 60, 100, 150 e 230 mg.L⁻¹ para o corante turquesa e nas concentrações de 40, 60, 80, 100, 150 e 200 mg.L⁻¹ para o corante amarelo. As soluções foram filtradas em membrana de filtragem e o filtrado foi disposto para o método quantitativo.

Em 6 Erlenmeyers, foram pesados 0,2 g de CBC e nestes foram vertidos 100 mL de água deionizada (2,0 g.L⁻¹), sob agitação de 300 rpm em uma mesa agitadora TE 0851 da Tecmal. Após duas horas, o conteúdo dos 6 Erlenmeyers foi filtrado em membrana e o mesmo foi disposto para o método quantitativo após a adição de padrão, conforme o item 3.2.

3.3 Dosagem do Adsorvente

Apesar de a massa de adsorvente estar contida na própria fórmula de capacidade adsorptiva (q), a relação entre massa de adsorvente e q pode ser acompanhada de distorções em relação a matemática, portanto, foi realizado um ensaio para a investigação da melhor concentração de adsorvente a ser utilizada durante as bateladas.

Este foi realizado em sistema estático, a 300 rpm, em temperatura de aproximadamente 300 K e concentração inicial de 100 mg.L⁻¹ dos corantes, interrompido após 2 h com filtragem em filtro faixa azul e analisado por espectrofotometria. Os experimentos foram enumerados seguindo a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Codificação dos experimentos de dosagem do adsorvente CBC no processo de adsorção dos corantes Amarelo e Turquesa Reativo.

<i>Experimento</i>	<i>Massa de Adsorvente (g)</i>
1	0,2
2	0,4
3	0,6
4	0,8
5	1,0
6	1,4
7	1,8
8	2,4
9	3,0

3.4 Estudo do efeito do pH

Fora investigado o comportamento da adsorção mediante a variação de pH da amostra de corante.

O adsorvente e a solução dos corantes foram postas em contato em um reator (Erlenmeyer de 0,125 L), com um volume de solução de 0,1 L e numa concentração de 100 mg.L⁻¹. Os reatores contendo as soluções de corantes foram numerados seguindo a codificação que se encontra na Tabela 3.2, estes tiveram seus pH corrigidos com soluções de HCl 0,4 mol.L⁻¹ e NaOH 0,1 mol.L⁻¹ para os seguintes pH de: 2, 4, 6, 8 e 10, estes sob agitação e com leituras feitas por pHmetro de marca Quimis. A estes recipientes foram adicionados 0,2 g da cinza de bagaço de cana, que após postos em contato por 2 h, em uma agitação constante a 300 rpm, foi filtrada em papel qualitativo faixa azul, diâmetro de poro, com a finalidade de interromper o processo de adsorção. O filtrado foi então direcionado ao método quantitativo descrito no item 3.2. A Tabela 3.2 abaixo mostra a decodificação dos experimentos.

Tabela 3.2 - Codificação dos experimentos de estudo do comportamento da adsorção em CBC dos corantes Amarelo e Turquesa Reativo em diferentes pHs.

<i>Experimento</i>	<i>pH</i>
1	2
2	4
3	6
4	8
5	10

3.5 Cinética e Isoterma de Adsorção a 300 K

Após estudar como o processo de adsorção se comporta mediante a mudança de pH, foi estudado o comportamento do processo ao longo do tempo com temperatura constante, e construção de isotermas. Neste item só serão relatados os tópicos relativos ao experimento em 298 K, as demais temperaturas serão citadas no item subsequente.

Para isto, foi utilizado um vaso de 2 L com agitação mecânica a 300 rpm contendo 500 mL de solução de corante com pH corrigido (o pH utilizado foi definido a partir da melhor resposta obtida no estudo mencionado no item anterior), com solução de HCl 0,4 mol.L⁻¹. Nesse recipiente, foi vertido 1,00 g de cinza. Após os tempos determinados de 0 (antes do contato com a cinza), 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180 min (para o corante amarelo até 120 min), foram retiradas alíquotas de 1 mL da solução no reator e filtradas em membranas, a fim de interromper o processo. Estas alíquotas foram reservadas em tubos numerados codificados e a elas adicionadas mais 2 mL de água deionizada. Esta amostra foi então destinada ao método quantitativo descrito no Item 3.2. O passo a passo do experimento está descrito na Figura 3.2 abaixo.

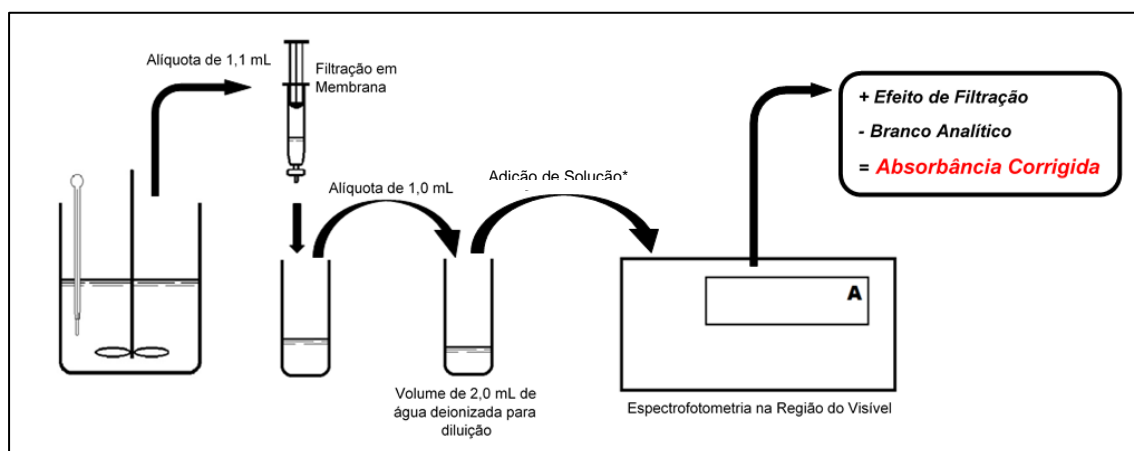


Figura 3.2 - Esquema de realização dos experimentos cinéticos em condições estáticas da adsorção dos corantes Turquesa e Amarelo Reativo em CBC.

*Adição de uma solução de corante foi realizada quando as concentrações poderiam se encontrar abaixo do limite de quantificação das curvas de calibração no espectrofotômetro.

Este processo foi repetido utilizando soluções dos corantes em diferentes concentrações: 20, 40, 60, 100, 150 e 230 mg.L⁻¹ para o corante Turquesa Reativo e 40, 60, 80, 100, 150 e 200 mg.L⁻¹, para o corante Amarelo Reativo

Com os dados obtidos de cada uma das cinéticas a partir de gráficos de concentração em mg.L⁻¹ contra o tempo em minutos, foram realizadas regressões aos modelos cinéticos linearizados, já explicados no Item 2.4.3 e expressos na Tabela 3.4, e plotados como segue a

instrução da Tabela 3.3 a partir dos aplicativos *Statistica 8.0* e *Microsoft Excel 16.0*, e a partir destes foram definidos as concentração e tempo de equilíbrio. Sendo assim, para cada uma das concentrações foram plotados gráficos do tipo $q_e \times C_e$, utilizando os dados de equilíbrio calculados a partir dos gráficos cinéticos. Feito isto, com os pontos obtidos foram realizadas regressões não-lineares à modelos matemáticos de isothermas, podendo assim calcular os parâmetros isotérmicos da adsorção na temperatura de 300 K. A curva que melhor se adequa aos dados experimentais foram escolhidas a partir dos valores da Análise de Variância (ANOVA), gráficos de resíduos e melhores valores do coeficiente de determinação (R^2) (Equações 3.1 e 3.2).

Tabela 3.3 – Codificação para os experimentos relativos ao estudo da influência da temperatura na adsorção de TRD e YRD em CBC, a partir das concentrações iniciais seguintes.

<i>Experimento</i>	<i>Concentração de TRD (mg.L-1)</i>	<i>Concentração de YRD (mg.L-1)</i>
1	20	40
2	40	60
3	60	80
4	100	100
5	150	150
6	230	200

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\sum (q_{e,exp,i} - \overline{q_{e,calc,i}})^2}{\sum (q_{e,exp,i} - \overline{q_{e,calc,i}})^2 + \sum (q_{e,exp,i} - q_{e,calc,i})^2} \quad (3.1)$$

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (3.2)$$

Tabela 3.4 - Modelos cinéticos utilizados no corrente trabalho, para regressão linear dos dados experimentais, a partir de gráficos com a plotagem descrita para cada modelo.

Modelo	Equação	Plotagem
<i>Pseudo Primeira Ordem</i>	$\log(q_e - q) = \log q_e - k_1 \cdot t / 2,303$	$\log(q_e - q) \times t$
<i>Pseudo Segunda Ordem</i>	$\frac{1}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$1/q \times t$
<i>Difusão Intrapartícula</i>	$q = k_{it} t^{1/2}$	$q \times \sqrt{t}$
<i>Elovich</i>	$q = A + B \cdot \ln t$ $A = \frac{1}{\omega} \ln(\alpha \cdot \omega)$ $B = 1/\omega$	$q \times \ln t$
<i>Bangham</i>	$\log \left[\log \left(\frac{C_0}{C_0 - q \cdot m} \right) \right]$ $= \log \left(\frac{k_B \cdot m}{2,303 \cdot V} \right)$ $+ \sigma \cdot \log t$	$\log \left[\log \left(\frac{C_0}{C_0 - q \cdot m} \right) \right] \times \log t$

Em que, SQ_r , a soma quadrática dos resíduos, SQ_R que é a soma quadrática relativo a regressão e SQ_T (Eq. 2.2) a soma quadrática total da ANOVA. E ainda, $q_{e,exp,i}$, $q_{e,calc,i}$ e $q_{e,calc,i}$ são relativos às i -ésimas capacidades adsorptivas no equilíbrio experimental, calculados a partir da correlação e seu valor médio, respectivamente (FOO; HAMEED, 2010; BARROS NETO et al., 2001). Também foram julgados os menores valores de Desvio Padrão Percentual de Marquadt (*MPSD*), dado pela Equação 3.3, ele leva em consideração não só os resíduos, mas também o número de parâmetros da equação. Ele tem sido utilizado para determinar a qualidade de regressões em diversos estudos (ALLEN et al., 2003).

$$MPSD = 100 \left(\sqrt{\frac{1}{n-p} \left(\sum_{i=1}^n \left(\frac{(q_{e,exp,i} - q_{e,calc,i})^2}{q_{e,exp,i}} \right) \right)} \right) \quad (3.3)$$

Nesta equação, n é o número de i valores experimentais, p é o número de parâmetros. Para elaboração deste trabalho também foram utilizados outros métodos de avaliação da melhor regressão não-linear.

Uma das mais utilizadas funções de erro é a Soma Quadrática dos Resíduos (SSE), esta aumenta com o valor dos erros associados à regressão e é representada pela Equação 3.4 (FOO; HAMEED, 2010).

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

E por último, também foram avaliadas a partir do teste não-linear Chi-Quadrado χ^2 (Equação 3.5). Este consiste no somatório do quociente entre o quadrado dos resíduos pelos valores experimentais. Como se pode ver, enquanto menor os valores de χ^2 , maior o ajuste e, portanto, a explicação da variação total (HO; CHIU; WANG, 2005; FOO; HAMEED, 2010).

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

Essa última foi utilizada para testar a qualidade, apenas, das regressões não-lineares.

3.6 Isoterma de Adsorção em outras Temperaturas

Concomitantemente a construção da isoterma de adsorção a 298 K, temperatura ambiente, a partir das concentrações de equilíbrio das cinéticas em diferentes concentrações iniciais, foram realizados experimentos na investigação do efeito da temperatura no equilíbrio da adsorção entre os corantes TRD e YRD em CBC.

Para cada corante, foram tomados seis Erlenmeyers de 125 mL, e estes codificados de 1 ao 6, na Tabela 2.4 encontra-se a codificação. Das soluções de corantes, com pHs corrigidos a partir da investigação do efeito do potencial hidrogeniônico, nas concentrações iniciais de 20, 40, 60, 100, 150 e 230 mg.L⁻¹ para o corante TRD e 40, 60, 80, 100, 150 e 200 mg.L⁻¹, para o corante YRD, foram tomados volumes de 75 mL e a esses adicionados a massa de 0,75 g, o equivalente a uma concentração de 2 g.L⁻¹, de CBC. Então, cada um desses Erlenmeyers foi colocado em um agitador com controle de temperatura, também conhecido como *Shaker* da marca SP Labor, na agitação de 300 rpm e nas temperaturas de 313, 323 e 330 K – pois acima desta temperatura observa-se evaporação do líquido, o que poderia provocar um possível efeito de aumento de concentração, durante o tempo de 3 horas. Após esse processo, o substrato desta operação foi filtrado em papel de filtro faixa azul e o filtrado foi reservado ao método quantitativo.

Com os dados em variadas temperaturas, pode-se calcular os principais parâmetros termodinâmicos, que seriam as variações da Energia Livre de Gibbs, da Entalpia e da Entropia no processo de adsorção, a partir da equação de Gibbs para temperatura constante (3.7) e para a equação de energia livre de Gibbs de Van't Hoff (3.6), abaixo:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K \quad (3.6)$$

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (3.7)$$

Somando-se essas duas equações temos a equação 3.8, abaixo:

$$\ln K = \frac{-\Delta G_{ads}}{RT} = \frac{\Delta S_{ads}}{RT} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \frac{1}{T} \quad (3.8)$$

Nessas equações (2.6 – 2.8) tem-se K como a constante de equilíbrio de adsorção dentre um dos modelos de adsorção utilizados no estudo de equilíbrio.

3.7 Estudos em Condições Dinâmicas

Após os estudos em condições estáticas e a determinação de diversos parâmetros físico-químicos relativos ao processo de adsorção, foi a vez dos estudos em coluna com ambos corantes em CBC, utilizando dos mesmos parâmetros de pH e concentração de adsorvente dos experimentos anteriores. O sistema montado para estes estudos está mostrado na Figura 3.3. O experimento foi realizado com um efluente modelo de uma concentração de corante intermediária aos estudos em condições estáticas, 100 mg.L^{-1} .

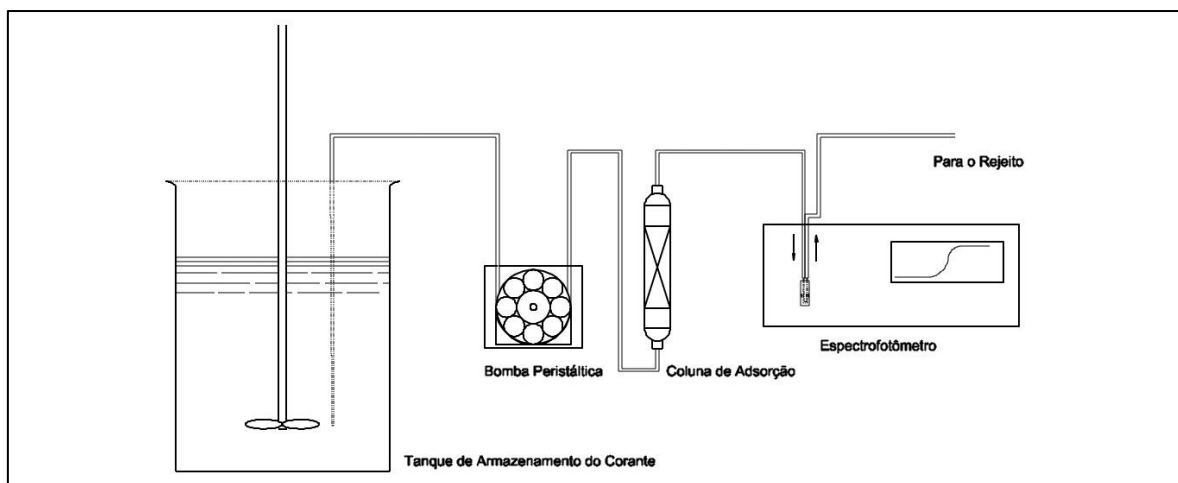


Figura 3.3 - Esquema do experimento em função do tempo em condições dinâmicas da adsorção de corantes Amarelo e Turquesa Reativo em CBC.

A coluna de 1,5 cm de diâmetro e uma altura de 15 cm foi recheada com CBC, com fluxo ascendente.

Foram realizados experimentos em três diferentes vazões, 1; 2 e 3 mL.min^{-1} . Por ter uma aquisição de dados *on line* a cada 5 minutos, a duração dos experimentos era variável até o equilíbrio estabelecido em aproximadamente concentração igual ou maior que 95 % (ponto de ruptura) da concentração inicial do efluente modelo.

A partir da curva de ruptura e das Equações 1.29 a 1.34, pôde-se otimizar a vazão de alimentação no processo dinâmico de adsorção a partir dos menores valores de ZTM .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão dispostos tabelas, tratamentos estatísticos e gráficos dos resultados obtidos durante os experimentos univariáveis relatados no capítulo anterior. Além disto, serão relatadas discussões pertinentes aos dados experimentais resultado da adsorção dos corantes Turquesa Reativo QG 125% (será citado apenas como TRD) e Amarelo Reativo BF-3R 200% (será citado apenas como YRD) em CBC, utilizando conceitos técnico-científicos encontrados em textos do estado da arte.

4.1 Dosagem do Adsorvente

O estudo em sistema estático foi realizado à mesma concentração inicial, temperatura e volume. Estes seguiram a ordem e as condições estabelecidas na Tabela 3.1. Os resultados estão dispostos no gráfico apresentado na Figura 4.1, para a adsorção do YRD e o corante TRD em CBC.

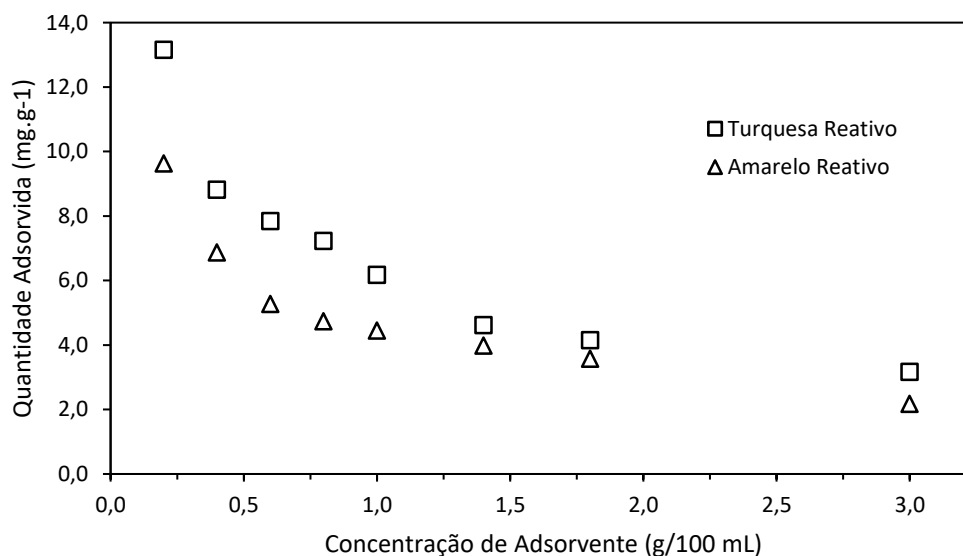


Figura 4.1 - Gráfico relacionando quantidade adsorvida e concentração do adsorvente. Onde o ■ são os valores experimentais da adsorção de Amarelo Reativo BF-3R em CBC e o ▲ relativo à adsorção de Turquesa Reativo QG em CBC.

Os dados mostram que o menor valor de concentração, o experimento 1, com massa de 0,2 g de CBC em 100 mL da solução de corante, este resultado é compatível com a Equação 1.2, onde o valor de q é inversamente proporcional à massa, ou concentração, de adsorvente. Portanto, a melhor concentração de adsorvente de trabalho em nossa faixa de concentrações, serão utilizados os valores de concentração de 0,2 g/ 100 mL do adsorvente CBC, para dar continuidade aos ensaios subsequentes.

4.2 Efeito do pH

Com o valor da concentração de adsorvente de melhor resposta no item anterior, foram realizados os experimentos variando apenas o pH. Os resultados dos experimentos, numerados na Tabela 2.2, estão apresentados no gráfico na Figura 4.2.

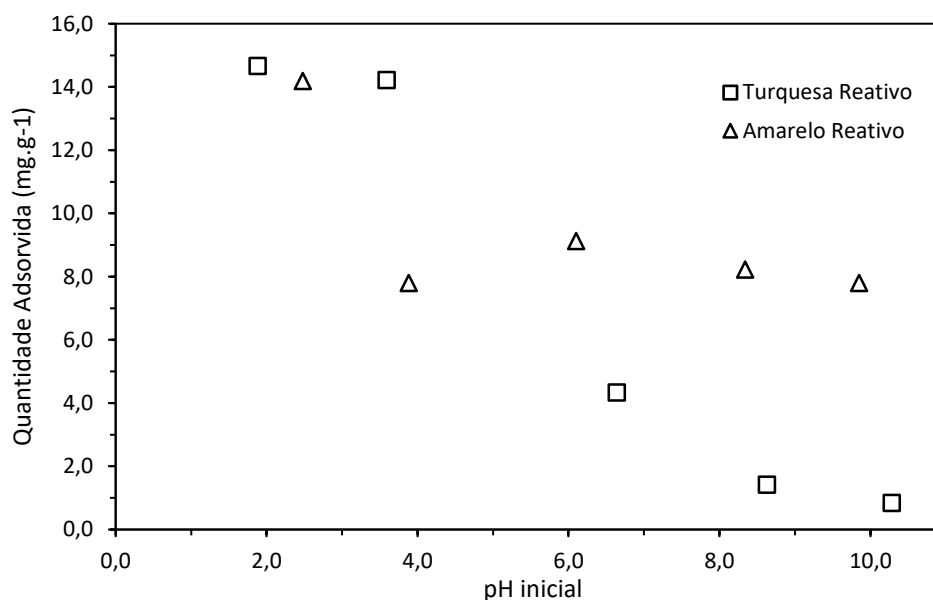


Figura 4.2 - Gráfico referente ao estudo do pH da adsorção de YRD (▲) e TRD (■) em CBC.

Observando o gráfico na Figura 4.2, para ambos os corantes há uma maior performance no rendimento da adsorção em relação aos pHs iniciais mais baixos, pH de aproximadamente 3 para o tratamento de YRD, há um aumento de cerca de 40% quanto há uma diminuição no pH do corante (5,8 – 6,4) até este potencial.

Já para a adsorção de TRD, a efetividade do contato entre a superfície da CBC e os corantes foi incrementado pela diminuição do pH inicial. Um aumento de mais de 300% no rendimento da remoção é observado na curva com este corante quando se acidifica o mesmo do seu pH natural (~ 6,0) para o pH 4,0, isto pode ser visto na Figura 4.2. Estes pH's com melhor resposta, pH 4,0 para a adsorção de TRD e 3,0 para o corante YRD – o valor do pH inicial de 2,48 foi aumentado para 3,0 com o objetivo de evitar um grande volume de ácido e não alterar o volume do reator. Estes valores de pH foram utilizados nos demais ensaios. Esta redução na capacidade adsorativa em pH's altos podem ser explicados por uma possível característica eletrofílica dos corantes, onde o corante reage com o excesso de OH^- , mudando sua estrutura e competindo com os sítios também nucleofílicos do adsorvente, quando em condições básicas.

4.3 Cinética de Adsorção a 300 K

Após encontrado os melhores pontos de concentração de adsorvente e o pH da solução dos corantes TRD e YRD em CBC, no intervalo de trabalho, foram realizados experimentos com ênfase na variável tempo (t). Desta feita, os resultados dos estudos cinéticos foram então comparados com os modelos cinéticos já descritos no Capítulo 2 e as equações são mostradas na Tabela 3.4.

Os dados experimentais, na concentração de 100 mg.L^{-1} (Figura 4.3 para o corante YRD e Figura 4.4 para o corante TRD), foram correlacionados com as equações cinéticas mostradas no item 2.3, a fim de calcularmos constantes pertinentes relacionados à velocidade e ao equilíbrio da adsorção. O método empregado foi o de regressão linear, com os gráficos plotados com as funções descritas na Tabela 3.4, a partir do software *Statistica*, onde os resultados estão apresentados na Tabela 4.1.

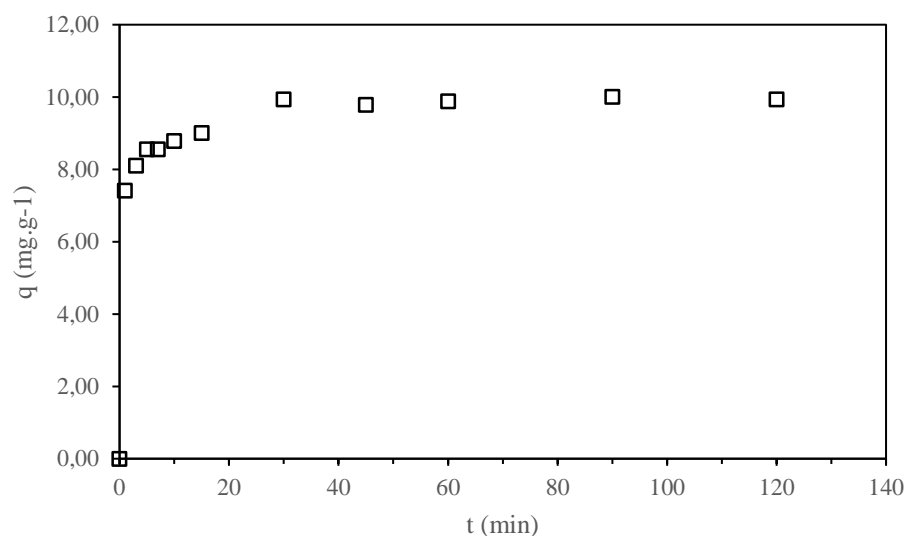


Figura 4.3 – Avanço cinético da adsorção do corante YRD em CBC até o tempo de 120 min, a 300 K.

Tabela 4.1 - Coeficiente de determinação entre os modelos cinéticos mostrados anteriormente e os dados cinéticos da adsorção em CBC dos corantes YRD e TRD à concentração de 100 mg.L^{-1} .

Modelo	Coeficiente de Correlação (R^2)	
	Amarelo Reativo	Turquesa Reativo
Pseudo Primeira Ordem	0,7916	0,9477
Pseudo Segunda Ordem	0,5503	0,4631
Elovich	0,9511	0,9474
Bangham	0,9483	0,9292

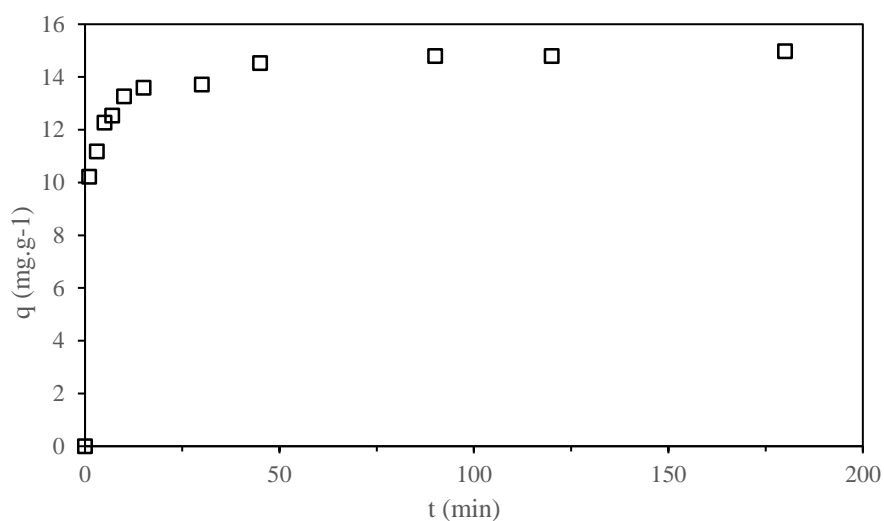


Figura 1 - Avanço cinético da adsorção do corante TRD em CBC até o tempo de 120 min, a 300 K.

Para uma melhor interpretação dos resultados da cinética de adsorção de cada corante em CBC, serão discutidos separadamente.

4.3.1 Cinética de Adsorção do YRD em CBC

Valores mais próximos de 1, do R^2 , demonstram maior explicação dos resíduos pela regressão (BARROS NETO et al., 2001). A partir dos valores mostrados na Tabela 3.1, pode-se inferir que, as melhores correlações para o perfil cinético da adsorção do YRD em CBC, foram observadas com os modelos cinéticos de Elovich e de Bangham, considerando a concentração média de 100 mg.L^{-1} como base para a comparação inicial do comportamento cinético e valores acima de 0,95 para o R^2 (BARROS-NETO et al., 2001).

Excluindo a partir de então os demais modelos para a análise, o processamento dos dados continuou com os modelos de Elovich e Bangham. Nas Figuras 4.5 e 4.6 são mostrados os gráficos cinéticos e as linhas de tendência que representam os dois modelos citados, respectivamente.

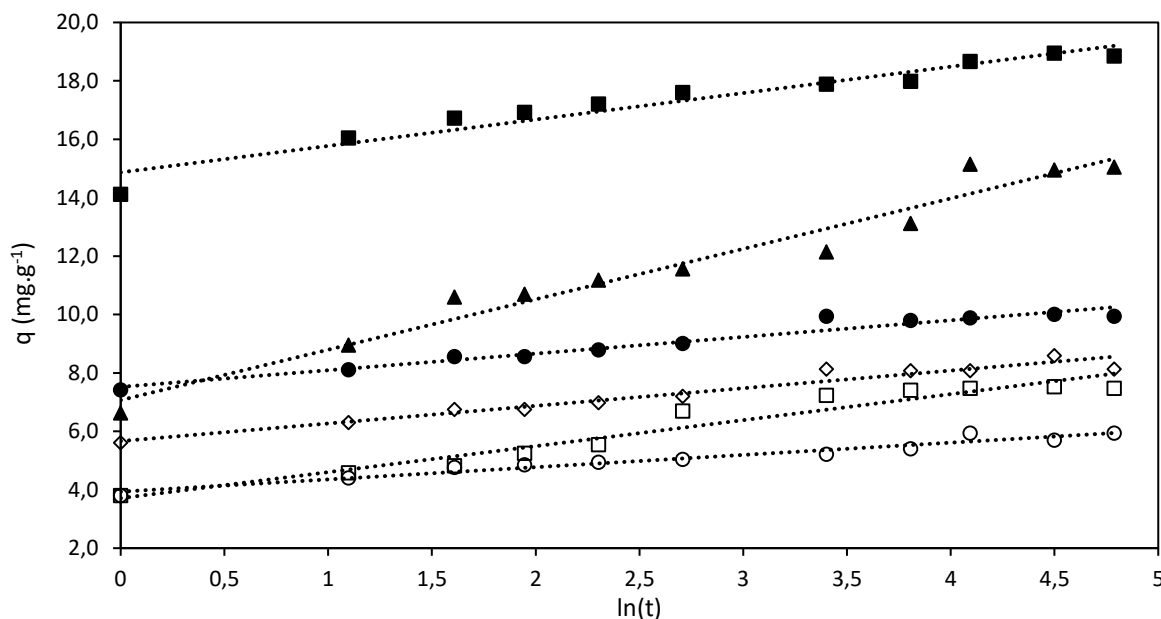


Figura 4.5 - Gráfico cinético relativo a adsorção do YRD em CBC nas concentrações iniciais: 40 mg.L⁻¹ (○), 60 mg.L⁻¹ (□), 80 mg.L⁻¹ (◇), 100 mg.L⁻¹ (●), 150 mg.L⁻¹ (▲), 200 mg.L⁻¹ (■). E as linhas de tendência linear, que representam a regressão ao Modelo Cinético de Elovich.

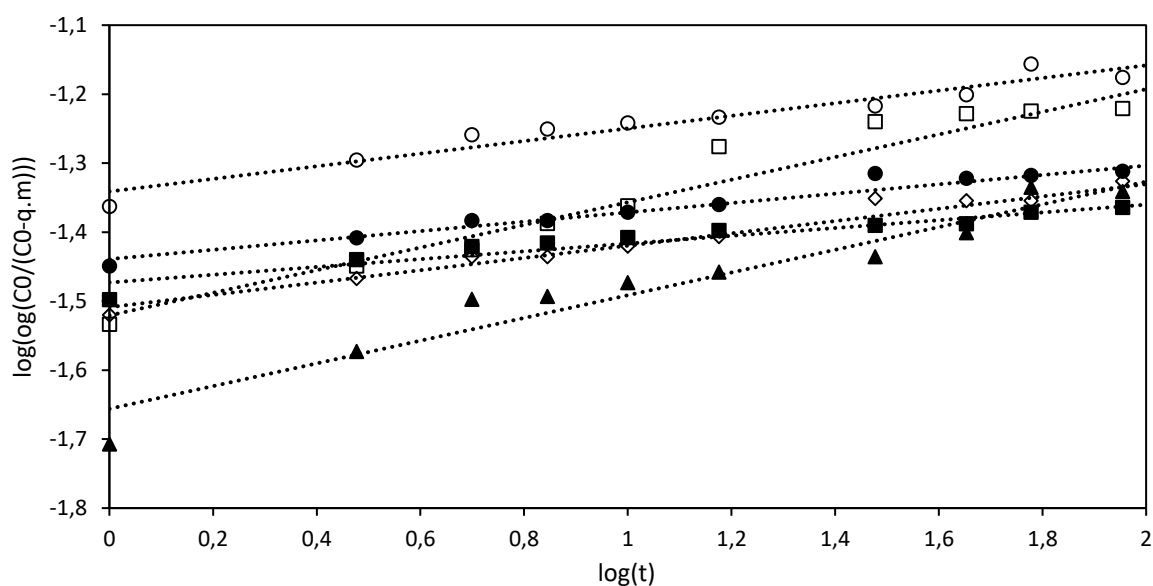


Figura 4.6 - Gráfico cinético relativo a adsorção do YRD em CBC nas concentrações iniciais: 40 mg.L⁻¹ (○), 60 mg.L⁻¹ (□), 80 mg.L⁻¹ (◇), 100 mg.L⁻¹ (●), 150 mg.L⁻¹ (▲), 200 mg.L⁻¹ (■). E as linhas de tendência linear, que representam a regressão ao Modelo Cinético de Bangham.

Quanto aos gráficos nas Figuras 4.5 e 4.6 pode-se ver que existem algumas diferenças nos ângulos das retas de correlação, o que indica diferentes velocidades de avanço da adsorção para concentrações diferentes. Seguindo com os estudos, foi realizada a análise das constantes concernentes aos modelos de Elovich e Bangham (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 - Constantes e o coeficiente de determinação calculadas a partir da regressão linear com as equações cinéticas já citadas, na adsorção do YRD em CBC.

Amarelo Reativo	Elovich					Bangham		
Concentração mg.L ⁻¹	A mg.g ⁻¹	B	α mg.g ⁻¹ .min ⁻¹	ω g.mg ⁻¹	R^2	k_B L.g ⁻¹	λ	R^2
40	3,934	0,420	4948,818	2,383	0,955	52,501	0,091	0,948
60	3,712	0,891	57,527	1,123	0,940	34,719	0,164	0,938
80	5,665	0,604	7169,333	1,656	0,949	35,683	0,089	0,978
100	7,522	0,570	308083,7	1,755	0,951	41,895	0,068	0,948
150	7,067	1,727	103,421	0,579	0,960	25,419	0,165	0,939
200	14,867	0,905	12354228	1,105	0,939	38,749	0,056	0,917

O termo α de Elovich é a velocidade inicial de adsorção, que mostra que com exceção das concentrações de 60 e 150 mg.L⁻¹ a velocidade inicial aumenta com o aumento de concentração. Os valores das constantes de determinação com média de $0,95 \pm 0,01$, mostrando uma boa explicação dos resíduos (BARROS-NETO et al., 2001). Já a partir do modelo de Bangham, pode-se observar que a constante de equilíbrio da adsorção é em média (38 ± 8) L.g⁻¹, esta alta variação sem nenhuma influência da concentração inicial, pode ser explicado, no caso deste estudo, pelo teor empírico da equação. Uma vez que este modelo teve um bom ajuste, segundo MALL et al. (2005), pode-se inferir que a etapa controladora do processo de remoção do corante YRD envolve a difusão nos poros de CBC.

A primeira ideia que há de se ter em relação aos possíveis mecanismos de adsorção é o modelo de Weber e Moris, conhecido também como o modelo de difusão intrapartícula. Este modelo propõe, como já foi explicado no item 2.4.3.4, que um ajuste linear num gráfico do tipo q versus $t^{0,5}$, pode indicar os mecanismos de adsorção, onde pode se propor uma difusão superficial ou a difusão no interior do poro como etapa limitante do processo.

Observando o gráfico para a concentração de 100 mg.L⁻¹ como exemplo (Figura 4.7) e a partir de valores de coeficiente de determinação, pôde-se observar que há um bom ajuste a partir do R^2 entre os tempos de 1 e 30 min. Já os valores acima destes tempos não demonstram correlação apreciável com o modelo de Weber e Moris (Figura 4.8). Portanto, infere-se que pode haver uma etapa da cinética de adsorção controlada pelo mecanismo de difusão intrapartícula entre estes tempos.

Feito isto, pode-se determinar também os parâmetros do modelo cinético de difusão intrapartícula. Estes estão mostrados na Tabela 4.3 e o gráfico em cada uma das concentrações entre os tempos de 1 e 30 minutos na Figura 4.8.

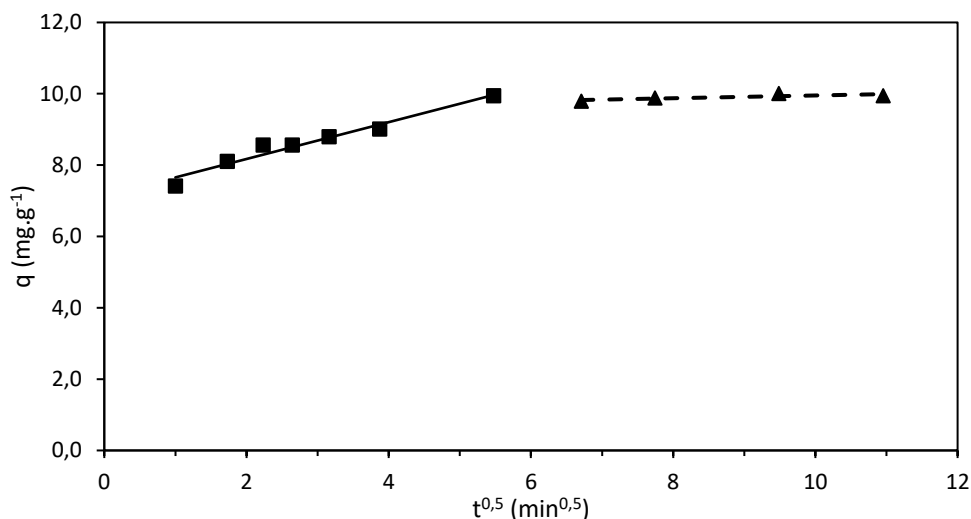


Figura 4.7 – Gráfico cinético da capacidade adsorptiva versus a raiz quadrada do tempo, na concentração inicial, de YRD, de 100 mg.L^{-1} com os ajustes lineares do modelo de difusão intrapartícula, com $R^2 = 0,9571$ para os pontos entre 1 e 30 minutos, e com $R^2 = 0,624$ para os pontos entre 45 e 120 minutos.

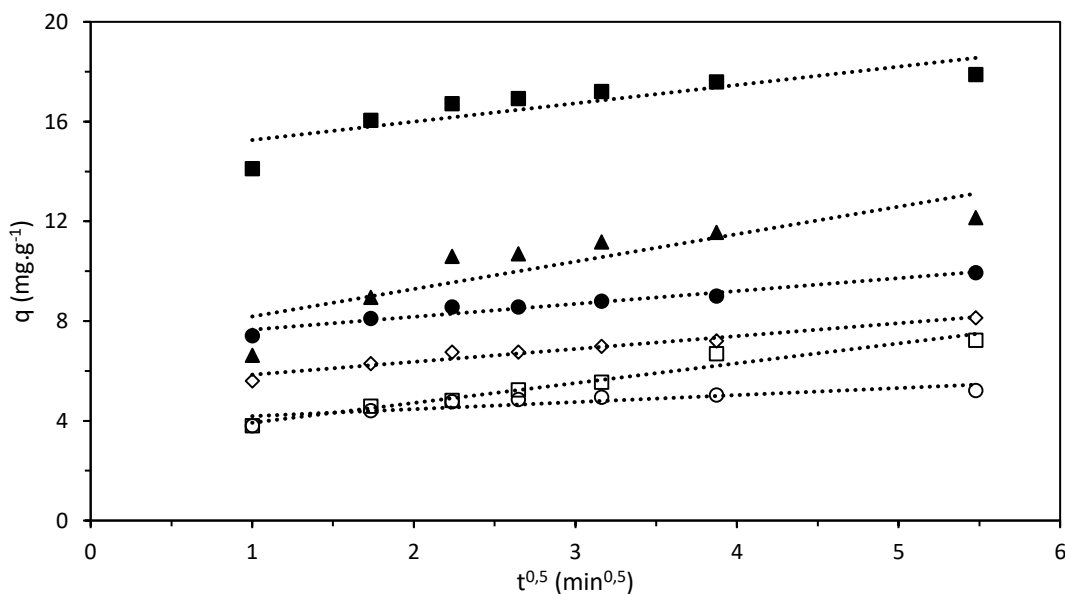


Figura 4.8 - Gráfico cinético relativo a adsorção do YRD em CBC nas concentrações iniciais: 40 mg.L^{-1} (○), 60 mg.L^{-1} (□), 80 mg.L^{-1} (◇), 100 mg.L^{-1} (●), 150 mg.L^{-1} (▲), 200 mg.L^{-1} (■). E as linhas de tendência linear, que representam a regressão ao Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula entre os tempos de 1 e 30 minutos.

Tabela 4.3 – Parâmetros calculados a partir dos pontos cinéticos entre os tempos de 1 e 30 min da adsorção do YRD em CBC.

Concentração inicial (mg.L ⁻¹)	K _{ip}	C	R ²
200	0,7355	14,525	0,7388
150	1,1011	7,0822	0,7477
100	0,5164	7,1389	0,9571
80	0,5164	5,3317	0,9571
60	0,7949	3,1275	0,9614
40	0,2816	3,9051	0,7642

Analisando o gráfico na Figura 4.8 e a Tabela 4.3, foi observado, que na faixa central de concentrações, entre 60 e 100 mg.L⁻¹, há uma boa correlação dos dados com o modelo cinético de difusão intrapartícula. O modelo propõe uma análise da etapa difusiva que controla a cinética de adsorção, pode ser visto que a primeira etapa não pôde ser notada, no intervalo de trabalho, já que esta etapa é muito rápida, entre 0 e 1 min, provavelmente é uma etapa de difusão na superfície do sólido. Entre os tempos de 1 e 30 min as retas de correlação não interceptam a origem do gráfico, com isto, o fenômeno de difusão no interior do poro, neste caso, possivelmente não é o mecanismo que pode determinar a etapa controladora da adsorção. Portanto, o mecanismo de difusão na camada limite deve ser a etapa controladora da adsorção, nesta faixa de tempo conforme MALL; SRIVASTAVA; AGARWAL (2006). Os valores de C, dão uma ideia da espessura da camada limite, quanto maior o valor, maior o efeito da camada limite na adsorção. Ou seja, há um algum obstáculo na adsorção na interface sólido-líquido, que diminui ou determina a velocidade da adsorção. Nas outras faixas de tempo e concentrações iniciais, outros mecanismos podem controlar a velocidade da adsorção.

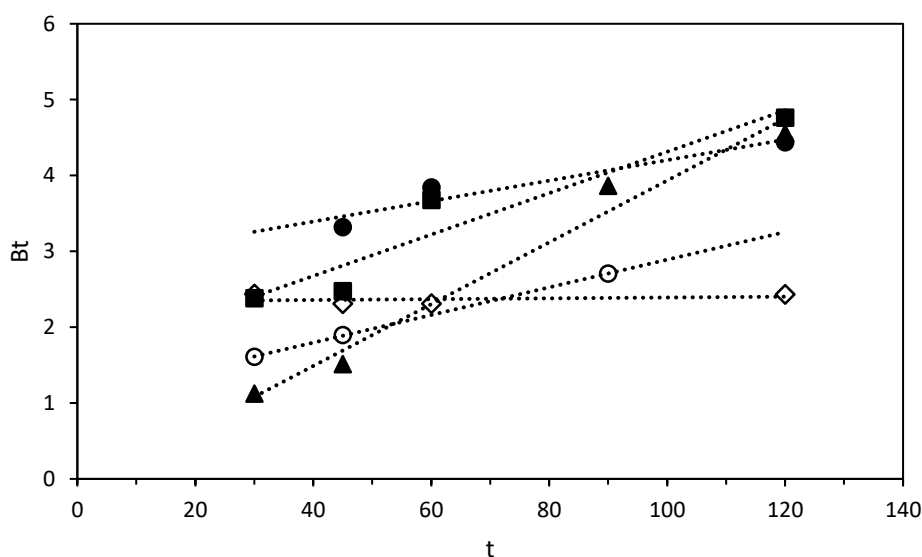
Outro passo para verificar a etapa limitante do processo adsorptivo é o modelo proposto por Reichenberg, já visto no item 2.4.2. Assumindo que as partículas de adsorvente são esféricas e de raio r e que a difusão obedece a Lei de Fick, seguiu-se a plotar um gráfico de Bt em função do tempo, t , (Figura 4.9) e distinguir entre a difusão no filme da camada limite e a difusão no poro como etapa determinante (REICHENBERG, 1953; KALAVATHY et al., 2005).

partir das Eqs. 2.25 a 2.27, foram calculados os valores Bt ao longo do tempo. Observando a Figura 3.10, entre os tempos de 30 e 120 min a adsorção de corante obedeceu uma tendência linear de Bt em função de t (Figura 4.9), exceto para a concentração inicial de 150 mg.L⁻¹. Nas demais, não se tem as retas passando pela origem, o que indica que a difusão na camada limite deve ser a etapa limitante do processo de adsorção. A partir do valor de Bt ,

ainda se pôde calcular o valor do coeficiente de difusão efetiva, D_e , das partículas de corante no adsorvente, a partir da Equação 4.1.

$$\ln \left[\frac{1}{1 - F^2(t)} \right] = \frac{\pi^2}{r^2} D_e t \quad 4.1$$

Figura 4.9 – Gráfico de $Bt \times t$, na adsorção de YRD em CBC nas concentrações iniciais: 40 mg.L⁻¹ (○), 80 mg.L⁻¹ (◇), 100 mg.L⁻¹ (●), 150 mg.L⁻¹ (▲), 200 mg.L⁻¹ (■). E suas respectivas retas de correlação linear entre os tempos de 30 e 120 min.



A partir desta equação, onde o r é o raio das partículas de adsorvente e F é o quociente de q por q_e , pôde-se calcular D_e (m².min⁻¹), que é o valor de ocupação de sítios pelo tempo, uma espécie de velocidade de ocupação de sítios, para cada concentração inicial, que se encontra na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Difusividade efetiva para cada concentração inicial na adsorção do corante amarelo em CBC.

Concentração (mg.L ⁻¹)	200	150	100	80	60	40
D_e (m ² .s ⁻¹)	$9,2 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-07}$

Como explicado anteriormente, o D_e dá uma ideia da velocidade em que os sítios são ocupados pelo adsorvato. Neste caso, esta taxa não cresce, nem decresce com o incremento da concentração inicial de corante, porém mantem-se próximo em dimensão na maioria das concentrações, o que indica que não há influência na velocidade de ocupação dos sítios com a concentração inicial.

Ao juntar todas as informações anteriores infere-se que, na cinética de adsorção na temperatura de 300 K, o corante YRD teve melhores correlações com os modelos de Elovich e Bangham, além disso, a partir da análise dos modelos de Weber e Moris e Reichenberg, pode

ser constatado, que a etapa controladora da adsorção não é apenas a difusão no poro, e que a adsorção é dividida em três possíveis etapas, uma muito rápida que está entre os primeiros segundos, que envolve difusão na superfície do adsorvente, uma segunda entre 1 e 30 min, mais complexa, que envolve vários possíveis processos de difusão, além da etapa final, até o equilíbrio, que provavelmente envolve a adsorção na camada limite, já que a adsorção é dificultada pela diminuição de sítios disponíveis, o tamanho das moléculas adsorvidas que reduz a mobilidade tanto na superfície, quanto no interior do poro, que já são preenchidos com água.

Após estas considerações, segue-se à análise da adsorção do corante TRD em CBC.

4.3.2 Cinética de Adsorção do TRD em CBC

A partir dos valores mostrados na Tabela 4.1, observa-se que as melhores correlações para o perfil cinético da adsorção do YRD em CBC, foram observadas com os modelos cinéticos de Pseudo Primeira Ordem, de Elovich e de Bangham, tomando-se os dados cinéticos da concentração de 100 mg.L⁻¹.

Como fora realizado para o YRD, para o TRD para uma melhor explicação fenomenológica, mostrou-se interessante analisar os comportamentos para cada uma das concentrações iniciais. Para todas as concentrações iniciais, não houve boas correlações com o modelo de Pseudo Primeira Ordem, apenas para a concentração inicial de 100 mg.L⁻¹, portanto descartou-se esse modelo para as próximas análises. Os demais modelos são apresentados nas Figuras 4.10 e 4.11.

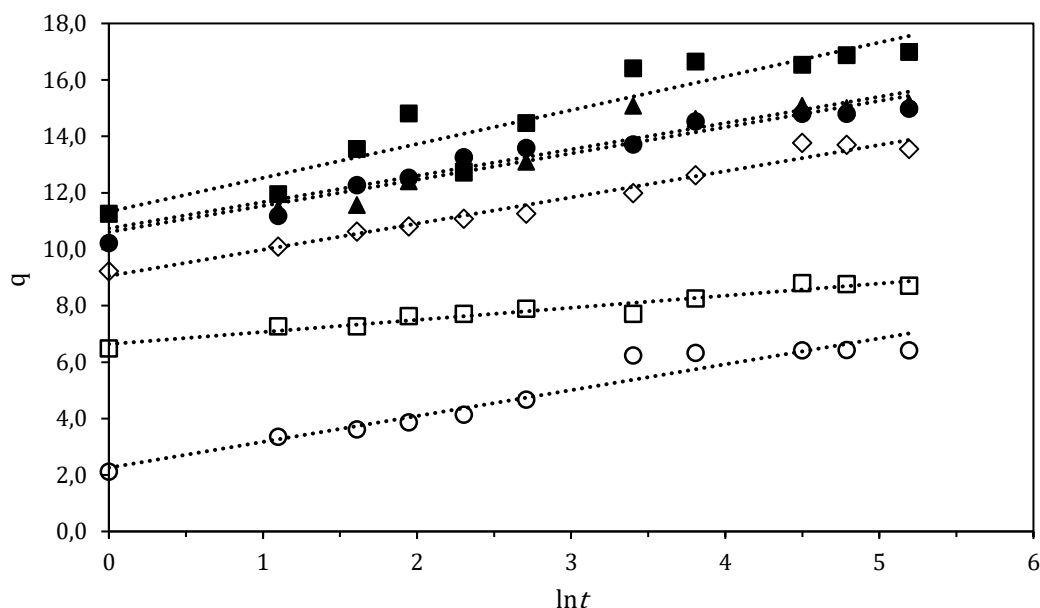


Figura 4.10- Gráfico cinético relativo a adsorção do TRD em CBC nas concentrações iniciais: 20 mg.L⁻¹ (○), 40 mg.L⁻¹ (□), 60 mg.L⁻¹ (◇), 100 mg.L⁻¹ (●), 150 mg.L⁻¹ (▲), 230 mg.L⁻¹ (■). E as linhas de tendência linear, que representam a regressão ao Modelo Cinético de Elovich.

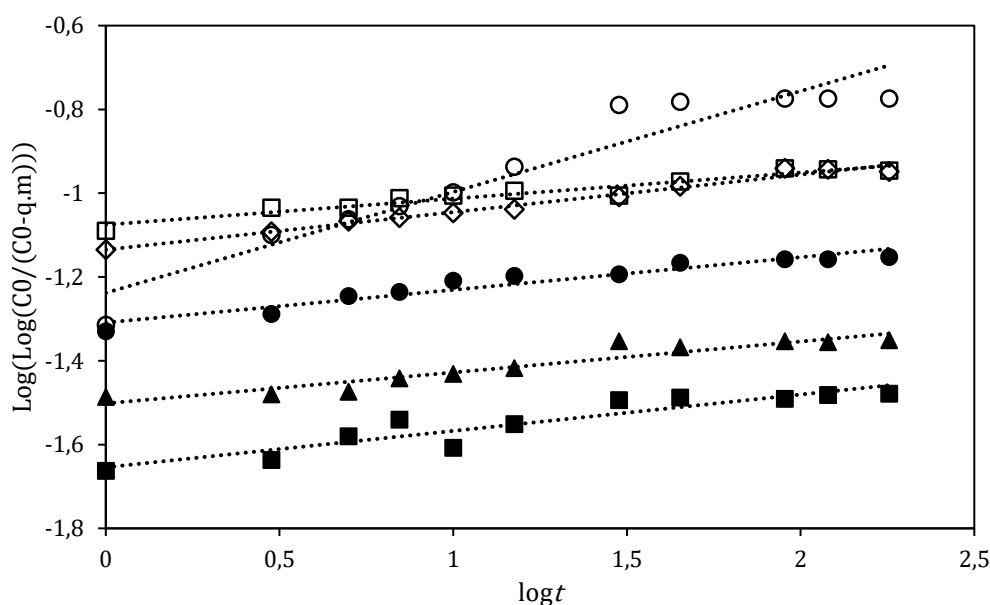


Figura 4.11 - Gráfico cinético relativo a adsorção do TRD em CBC nas concentrações iniciais: 20 mg.L⁻¹ (○), 40 mg.L⁻¹ (□), 60 mg.L⁻¹ (◇), 100 mg.L⁻¹ (●), 150 mg.L⁻¹ (▲), 230 mg.L⁻¹ (■). E as linhas de tendência linear, que representam a regressão ao Modelo Cinético de Bangham.

Quanto aos gráficos nas Figuras 4.10 e 4.11 pôde-se observar que para o modelo de Elovich e de Bangham as inclinações das retas são bem semelhantes, sabendo-se que na inclinação da reta está inclusa a constante de velocidade do modelo, isto é interessante pois elas determinam as constantes cinéticas dos modelos, com exceção, para a Figura 4.11, da concentração inicial de 20 mg.L⁻¹, que possui uma inclinação bem maior que as demais retas,

porém é bem visível. Para analisar estas diferenças e outros detalhes pertinentes, segue-se à análise dos parâmetros dos modelos de Elovich e Bangham (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 - Constantes e o coeficiente de determinação calculadas a partir da regressão linear com as equações cinéticas já citadas, na adsorção do TRD em CBC.

Turquesa Reativo	Elovich					Bangham		
Concentração mg.L ⁻¹	A mg.g ⁻¹	B	α mg.g ⁻¹ .min ⁻¹	ω g.mg ⁻¹	R^2	k_B L.g ⁻¹	λ	R^2
20	2,245	0,931	10,381	1,074	0,934	66,415	0,244	0,921
40	6,633	0,434	1866404	2,303	0,941	96,753	0,063	0,937
60	9,065	0,915	18431,94	1,093	0,971	84,501	0,089	0,978
100	10,589	0,950	66195,36	1,053	0,944	56,476	0,080	0,929
150	10,719	0,954	72390,51	1,048	0,900	36,213	0,075	0,903
230	11,311	1,220	13002,22	0,820	0,877	56,476	0,080	0,929

A partir do modelo de Bangham, pode-se observar que a constante de equilíbrio da adsorção é em média (66 ± 19) L.g⁻¹, mostrando um alto desvio em relação ao valor central e que pode ser explicado de igual forma ao item anterior, a não correlação com as concentrações iniciais podem ser explicadas por estar relacionado a uma constante empírica e não mostrou significado físico com os dados experimentais deste estudo. E, assim como na adsorção em CBC do YRD, há um ajuste razoável com este modelo (R^2 próximo de 1,0), portanto, este modelo propõe que a difusão no poro é a etapa limitante do processo.

Seguindo ao modelo de Elovich, o termo α , que é a velocidade inicial de adsorção, mostra que a velocidade inicial aumenta com o aumento de concentração inicial – exceto para a concentração de 200 mg.L⁻¹, que não possui boa correlação com o modelo de Elovich, o que seria natural em processos difusivos fickianos, já que o gradiente de concentrações é a força motriz para a velocidade da adsorção. Já os valores de ω crescem não possuem uma relação com os valores de concentração inicial. E os valores das constantes de determinação são maiores para menores concentrações, o que mostra que em altas concentrações há mudanças no possível mecanismo de adsorção.

Seguindo o mesmo princípio que fora realizado anteriormente, foram avaliados os dados a partir do modelo de Weber e Moris. Pode-se observar o gráfico, Figura 4.12, que há mais de uma etapa na adsorção, e a partir da Tabela 4.6 que há uma tendência linear para a concentração inicial de 100 mg.L⁻¹ entre os tempos de 1 min e 15 minutos. Já os valores acima destes tempos não demonstram correlação apreciável com o modelo linear de Weber e Moris.

Foi realizado o processo de plotagem do gráfico do q em função da raiz quadrada de

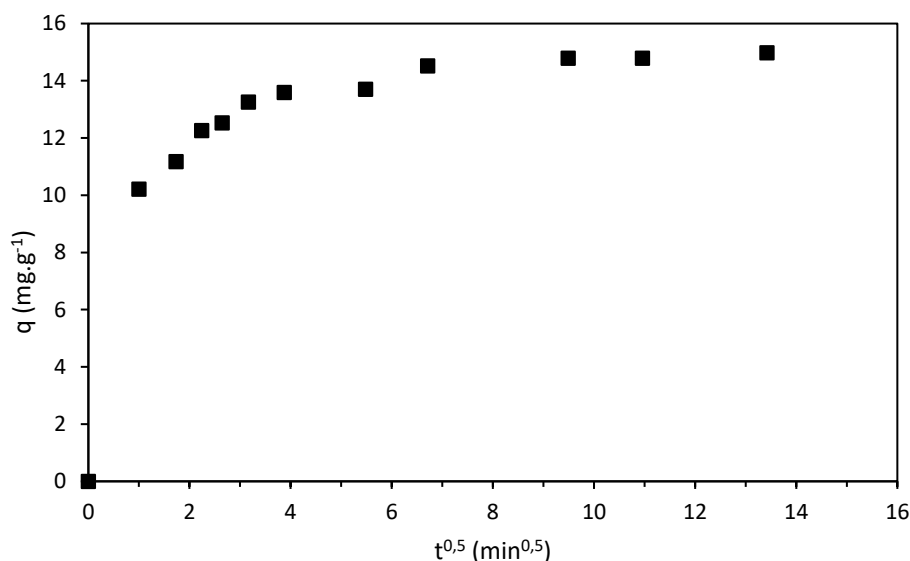


Figura 4.12 - Gráfico cinético da capacidade adsortiva versus a raiz quadrada do tempo, mostrando as possíveis etapas do processo de adsorção do TRD em CBC, para a concentração inicial de 100 mg.L⁻¹.

t (Figura 4.13) para todas as concentrações iniciais estudadas entre os tempos de 1 e 15 min, e a partir desses calculados os parâmetros da equação de difusão intrapartícula (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 - Parâmetros calculados a partir dos pontos cinéticos entre os tempos de 1 e 15 min para as concentrações iniciais de 230, 150, 100, 60, 40 e 20 mg.L⁻¹, na adsorção do TRD em CBC.

Concentração (mg.L ⁻¹)	K_{ip}	C	R^2
230	0,801	11,318	0,312
150	0,847	9,923	0,931
100	1,096	9,571	0,930
60	0,527	9,333	0,921
40	0,324	6,666	0,908
20	0,612	2,254	0,993

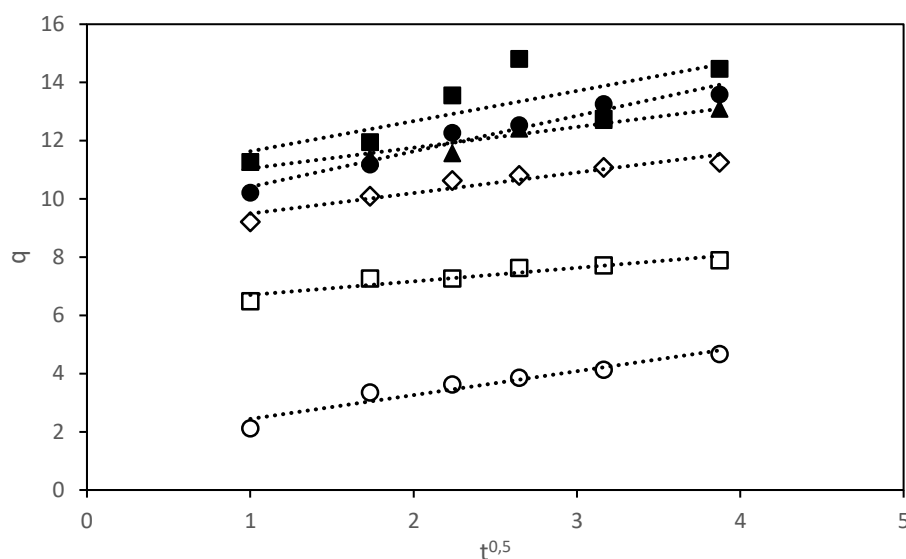


Figura 4.13 - Gráfico cinético relativo a adsorção do TRD em CBC nas concentrações iniciais: 20 mg.L⁻¹ (○), 40 mg.L⁻¹ (□), 60 mg.L⁻¹ (◇), 100 mg.L⁻¹ (●), 150 mg.L⁻¹ (▲), 230 mg.L⁻¹ (■). E as linhas de tendência linear, que representam a regressão ao Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula entre os tempos de 1 e 15 min.

Analisando-se os valores do coeficiente de determinação pôde-se ver que, não há uma boa correlação na concentração de 230 mg.L⁻¹, não podendo assim, inferir algo sobre seu processo difusivo determinante na adsorção. Porém, para as demais concentrações, há uma correlação em torno de 0,9 e observa-se que nenhum destes valores cruzam na origem ($C \neq 0$), portanto, a difusão no filme da camada limite pode ser a etapa determinante da cinética de adsorção. O tamanho da camada limite, C , aumenta com o aumento da concentração inicial. A adsorção é dividida em três etapas, nos tempos entre 0 e 1 min não se pôde inferir nada, já que nesse tempo o processo é muito rápido, não sendo detectado com os tempos que foram utilizados na elaboração dos estudos. Nos tempos maiores que 15 min, outros mecanismos podem limitar a velocidade da adsorção.

Utilizando o modelo de Reichenberg, continuou-se a investigação para a determinação da etapa limitante da cinética de adsorção do TRD em CBC. Plotando o gráfico de Bt em função de t (Figura 4.14), entre os tempos de 1 e 15 min, pôde-se, a partir de a reta de correlação extrapolada a $t = 0$, se a reta passa pela origem do gráfico.

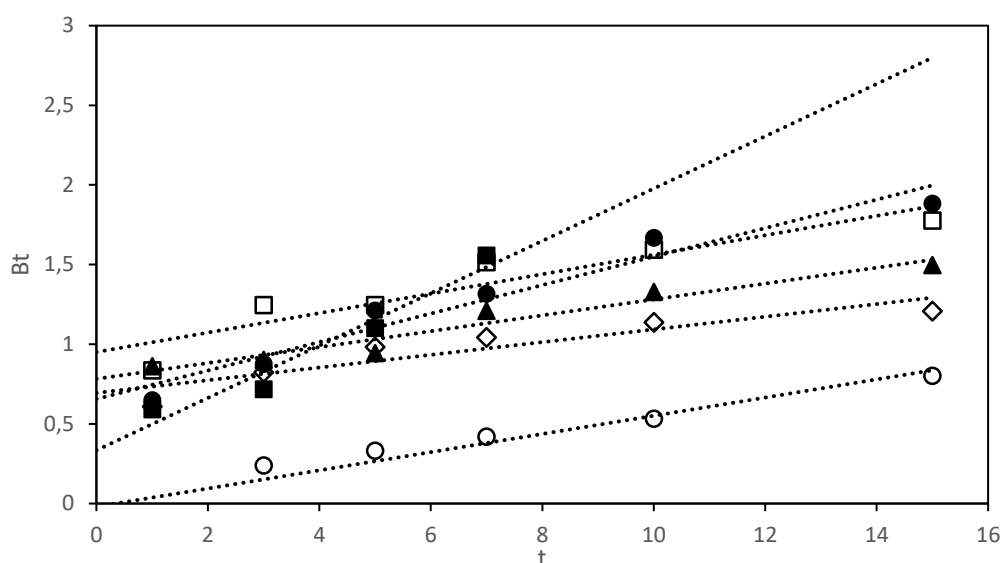


Figura 4.14 - Gráfico de Bt pelo tempo da adsorção de TRD em CBC nas concentrações iniciais: 20 mg.L⁻¹ (○), 40 mg.L⁻¹ (□), 60 mg.L⁻¹ (◇), 100 mg.L⁻¹ (●), 150 mg.L⁻¹ (▲), 230 mg.L⁻¹ (■), e suas respectivas retas de tendência linear.

A partir do gráfico da Figura 4.14, pôde-se constatar que apenas nas concentrações mais altas, 100, 150 e 230 mg.L⁻¹ ($R^2 = 0,95$; 0,94 e 0,95) tiveram uma boa correlação entre os dados experimentais e a reta de tendência. O que significa que não se tem muita evidência científica a partir desses resultados para explicar a etapa limitante do processo de adsorção. Porém, para as concentrações maiores, considerando o arredondamento à primeira casa decimal, nestas três concentrações iniciais, a curva de correlação corta o eixo das ordenadas, respectivamente, em $Bt = 0,8$; 0,7 e 0,7, portanto, diferente de zero, segundo Kalavathy (2005) e Memon (2008), há a formação de um filme de adsorvato na superfície do adsorvente e que esta cobertura deve ser a etapa limitante na adsorção do TRD em CBC. Essa proposição adiciona a concentração de 230 mg.L⁻¹, com o mesmo mecanismo de adsorção que as demais concentrações, já que, esta não se encontrava entre as que tiveram uma boa correlação com a equação de Weber e Moris para o intervalo de tempo entre 1 e 15 min visto mais acima.

A partir da Equação 3.1, pôde-se calcular ainda a difusividade efetiva para cada uma das concentrações iniciais (Tabela 4.7).

Tabela 4.7 – Coeficiente de Difusividade Efetiva para cada concentração inicial na adsorção do TRD em CBC.

Concentração (mg.L ⁻¹)	230	150	100	60	40	20
D_e (m ² .s ⁻¹)	5,05.10 ⁻⁶	2,56.10 ⁻⁶	1,41.10 ⁻⁶	3,00.10 ⁻⁶	1,52.10 ⁻⁶	5,05.10 ⁻⁶

Neste caso, a D_e possui valores iguais em ordem de grandeza, o que mostra que não há grandes alterações na velocidade de recobrimento das cinzas com a variação de concentração inicial da solução de corante.

Com o intuito de facilitar o entendimento, após realizadas todas as análises cinéticas com todos os modelos em separado, pode-se inferir as seguintes questões gerais: quanto a adsorção do corante TRD em CBC, os dados também se correlacionaram melhor com os modelos de Elovich e Bangham, mais uma vez utilizou-se também as equações de Weber e Moris e de Reichenberg para determinar o possível mecanismo de adsorção, e foi sugerido, que a adsorção também é dividida em 3 etapas: entre 0 e 1 min, a etapa mais rápida, que envolve a adsorção na superfície do adsorvente, entre o tempo de 1 e 15 min, que é a etapa intermediária, e envolve o mecanismo de adsorção na camada limite e a etapa final, que não foi determinada por nenhuma equação qual seria o possível mecanismo que levaria ao equilíbrio.

4.4 Isoterma de Adsorção a 300 K

Ao término da determinação dos parâmetros cinéticos e da determinação da possível etapa limitante cinética de adsorção dos corantes em CBC, utilizando as quantidades adsorvidas no tempo de equilíbrio – aproximadamente 45 min para ambos os corantes - pôde-se montar um gráfico entre a concentração de equilíbrio (C_e) e quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e), o resultado desse gráfico de experimentos à temperatura constante, neste caso a 300 K, é chamado de *Isoterma de Adsorção*.

Os dados experimentais foram correlacionados com equações de isothermas de adsorção clássicas, que já foram discutidas no capítulo 2. Estas equações estão dispostas na Tabela 4.8, e mais uma vez serão discutidos cada corante em separado.

Tabela 4.8 - Modelos de isoterma de adsorção utilizados no corrente trabalho, para regressão a partir dos dados experimentais.

<i>Isoterma de Adsorção</i>	<i>Equação</i>
<i>Langmuir</i>	$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)}$
<i>Freundlich</i>	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$
<i>Redlich-Peterson</i>	$q_e = \frac{(K_{RP} \cdot C_e)}{(1 + a \cdot C_e^b)}$
<i>Temkin</i>	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A \cdot C_e)$
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	$q_e = q_s \cdot \exp(-K_{DR} \cdot \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$

4.4.1 *Isoterma de Adsorção do YRD em CBC*

Como já citado, a partir da capacidade adsortiva de equilíbrio em cada uma das concentrações iniciais (q_e), e suas respectivas concentrações de equilíbrio (C_e) (Tabela 4.9), foram feitos gráficos do tipo $q_e \times C_e$. Desta forma, determinar parâmetros das equações da Tabela 4.8 a partir de regressão não-linear. Os resultados destas determinações estão dispostos na Tabela 4.10.

Tabela 4.9 – Concentrações e capacidade adsortiva no equilíbrio para cada concentração inicial de YRD na adsorção em CBC.

<i>Concentração de Equilíbrio (mg.L⁻¹)</i>	<i>q_e (mg.g⁻¹)</i>	<i>Concentração Inicial (mg.L⁻¹)</i>
28,29	5,86	40
43,27	7,49	60
67,03	8,20	80
74,45	9,91	100
119,91	15,05	150
162,36	18,82	200

Para melhor discussão será exibido também o gráfico mostrando os dados experimentais e os modelos de isotermas clássicos já apresentados (Figura 4.15).

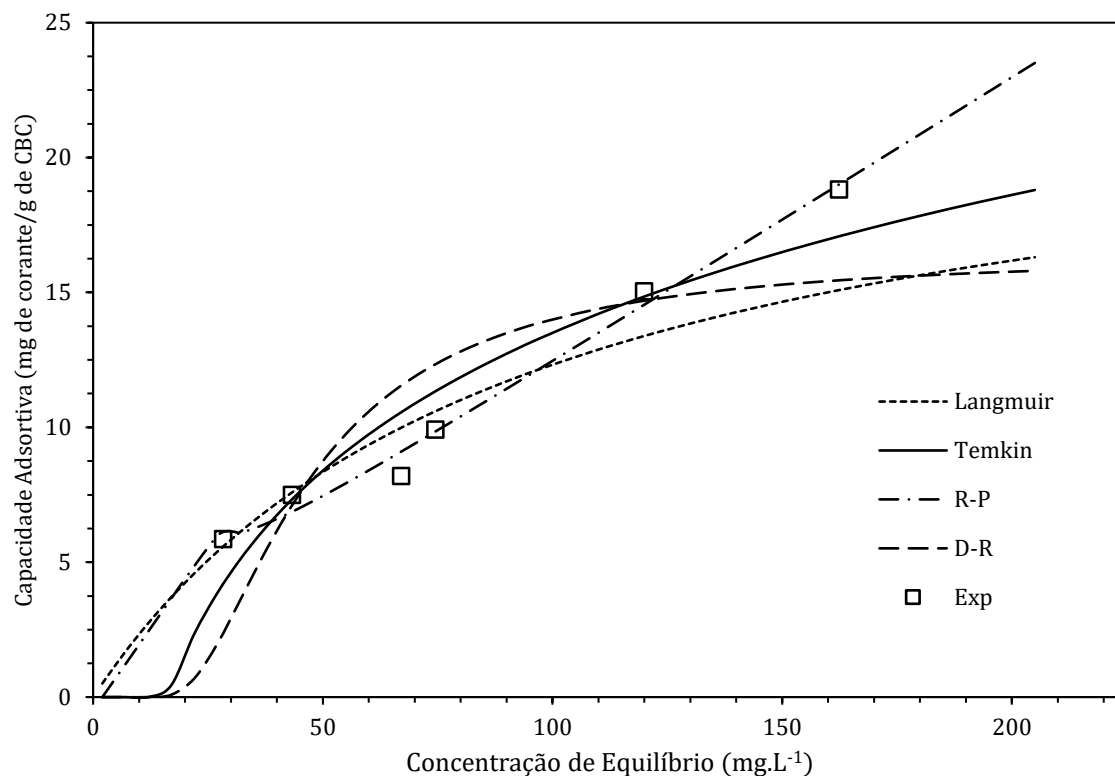


Figura 4.15 – Gráfico de q_e vs C_e dos dados experimentais da adsorção do YRD em CBC a 300 K, e as curvas da regressão não-linear aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich.

Tabela 4.10 – Parâmetros calculados a partir da correlação dos dados de equilíbrio, da adsorção do YRD em CBC, com as equações clássicas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin e Radushkevich e de Redlich e Peterson, os desvios padrões associados a medida (s) e índices de qualidade da correlação (R^2 , MPSPD, SSE e χ^2).

Langmuir		Freundlich		Temkin		D-R		R-P	
Parâmetro		Parâmetro		Parâmetro		Parâmetro		Parâmetro	
Q_m	23,5	K_F	0,4	b	352,8	Q_s	16,0	K_{RP}	0,1
K_L	0,2	n	1,3	A	0,1	K_{DR}	253,0	A	-12,0
								B	-1,0
R^2	0,956	R^2	0,977	R^2	0,945	R^2	0,945	R^2	0,994
MPSPD	16,978	MPSPD	4,962	MPSPD	21,964	MPSPD	39,285	MPSPD	7,165
SSE	0,001	SSE	0,045	SSE	13,423	SSE	40,873	SSE	1,499
χ^2	0,009	χ^2	0,021	χ^2	1,520	χ^2	4,671	χ^2	0,171

Como observado na Tabela 4.10, todos os modelos tiveram valores de ajuste razoáveis, considerados os valores de R^2 , destaca-se principalmente a função de Redlich e Peterson, com valores satisfatórios de R^2 (0,994) provavelmente, a inclusão de um terceiro parâmetro é um

fator importante na explicação dos resíduos pelo modelo. Entre todas as isotermas o ajuste ao modelo de Langmuir obteve menores valores de resíduos ($SSE = 0,001$ e $MPSD = 0,009$) e também possui boa explicação desses resíduos ($R^2 = 0,956$), apesar de menor que os demais. Pode se adicionar às análises, também, a isoterma de Freundlich, que não foi mostrada no gráfico por haver um erro gráfico, com valores intermediários entre os dois modelos anteriores ($SSE = 0,045$, $MPSD = 4,962$ e $R^2 = 0,977$). Também se observa que, os pontos experimentais descrevem uma tendência quase linear.

Seguindo à análise dos parâmetros dos modelos de equilíbrio, a isoterma de Freundlich apresenta o fator de heterogeneidade, $1/n$, e a sua constante de equilíbrio que exibe a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. Para o modelo de Langmuir puderam ser calculados os valores de R_L e assim avaliar se a isoterma descreve comportamento favorável ou não. Estes valores estão apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir para a adsorção do YRD em CBC para cada concentração inicial.

<i>Concentração Inicial ($mg.L^{-1}$)</i>	<i>R_L</i>
40	0,103002
60	0,132777
80	0,186767
100	0,223044
150	0,276812
200	0,364736

Um valor de R_L entre 0 e 1 demonstra um caráter favorável na adsorção, o que também pode ser visto pela forma da correlação relativo a curva da equação de Langmuir na Figura 4.15, com concavidade para baixo.

Com relação a equação de Redlich e Peterson, todas as constantes calculadas são empíricas e que são análogas às constantes de Langmuir e Freundlich (REDLICH; PETERSON, 1958).

A CBC possui uma superfície bastante heterogênea, a aplicação do modelo de Langmuir, mesmo considerando uma superfície homogênea pode ser explicada a partir de ocorrência de um mecanismo difusivo. (KELLEHER et al., 2002; GUPTA, 2009; SOCO; KALEMBKIEWICZ, 2013).

4.4.2 Isoterma de Adsorção do TRD em CBC

De maneira semelhante à discussão realizada com a adsorção do YRD, tomando as concentrações e as capacidades adsorptivas no equilíbrio para o caso com o TRD, Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Concentrações e capacidade adsorptiva no equilíbrio para cada concentração inicial de TRD na adsorção em CBC.

Concentração de Equilíbrio (mg.L ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	Concentração Inicial (mg.L ⁻¹)
7,21	6,40	20,00
20,55	8,70	40,00
31,98	13,67	60,00
70,40	14,80	100,00
125,32	15,06	150,00
197,28	16,76	230,00

Com os dados de equilíbrio obtidos na Tabela 4.12, fora construído um gráfico do tipo $q_e \times C_e$, a isoterma de adsorção, e assim utilizando as equações na Tabela 4.8 foram realizadas as regressões não-lineares aos pontos experimentais (Figura 4.16). Os parâmetros calculados de cada um dos modelos estão apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Parâmetros calculados a partir da correlação dos dados de equilíbrio, da adsorção do TRD em CBC, com as equações clássicas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin & Radushkevich e de Redlich & Peterson, os desvios padrões associados a medida (s) e índices de qualidade da correlação (R^2 , MPSPD, SSE e χ^2).

Langmuir		Freundlich		Temkin		D-R		R-P	
Parâmetro		Parâmetro		Parâmetro		Parâmetro		Parâmetro	
Q_m	16,7	K_F	4,6	b	785,9	Q_s	14,6	K_{RP}	1,2
K_L	0,1	n	3,4	A	1,2	K_{DR}	9,8	A	0,1
						E	0,2	B	1,0
R^2	0,964	R^2	0,935	R^2	0,949	R^2	0,852	R^2	0,963
MPSPD	11,481	MPSPD	6,065	MPSPD	12,377	MPSPD	25,976	MPSPD	12,12
SSE	0,001	SSE	0,091	SSE	8,286	SSE	22,726	SSE	6,023
χ^2	0,005	χ^2	0,036	χ^2	0,691	χ^2	2,400	χ^2	0,575

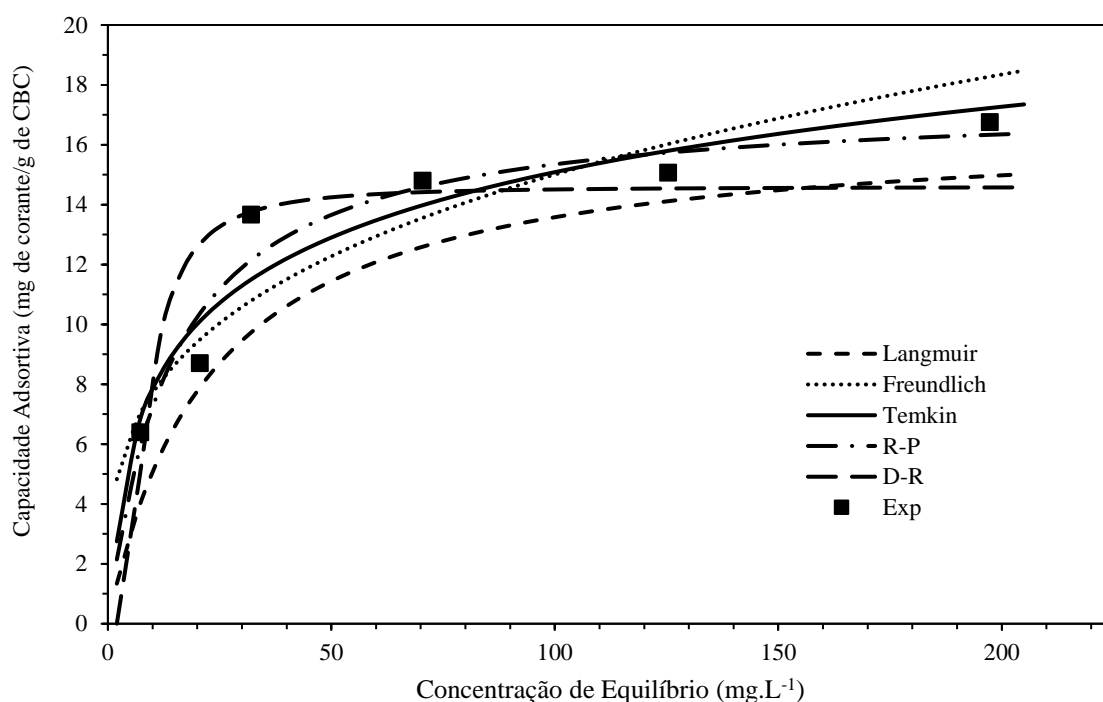


Figura 4.16 - Gráfico de q_e vs C_e dos dados experimentais da adsorção do TRD em CBC a 300 K, e as curvas da regressão não-linear aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich.

Observando na Tabela 4.13 e o gráfico na Figura 4.16 pode se inferir que os modelos de melhor ajuste são das isotermas de Langmuir, Temkin e Redlich-Peterson, levando-se em consideração valores de R^2 maiores que 0,95 (BARROS-NETO, 2001). Os valores de MPSD entre as isotermas de R-P, Langmuir e Temkin são próximos, porém o segundo possui menores resíduos se observados os valores de SSE. Esses resíduos são bem explicados pelos modelos, observando os valores de R^2 – 0,964 para Langmuir, 0,949 para Temkin e 0,963 para R-P.

Primeiramente, serão discutidos os parâmetros do modelo de Langmuir: Um bom ajuste a esta isoterma é comum para adsorventes de superfícies heterogêneas e, segundo Redlich e Peterson (1958), também para baixas concentrações. Observa-se que há realmente resíduos menores (Figura 4.18a) para as concentrações até 150 mg.L⁻¹, exceto para concentração de 60 mg.L⁻¹. O valor de Q_m é bem próximo ao valor de q na maior concentração estudada, o que demonstra a boa qualidade do ajuste. Além disto, também foi calculado o parâmetro de equilíbrio de Langmuir a partir de cada uma das concentrações iniciais (Tabela 4.14), que demonstra se a adsorção é ou não favorável.

Tabela 4.14 - Parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir para a adsorção do TRD em CBC para cada concentração inicial.

<i>Concentração Inicial (mg.L⁻¹)</i>	<i>R_L</i>
20	0,534515
40	0,364736
60	0,276812
100	0,186767
150	0,132777
230	0,090787

O modelo de Temkin assume que o calor de ligação de cada molécula adsorvida diminui conforme a cobertura da superfície do adsorvente, este calor é representado no modelo pelo parâmetro *b*. O modelo de Temkin também desconsidera a face de contato adsorvato-adsorvente, considerando como uma molécula de gás esférica, sem dipolos e já que ele também não considera faixas de concentrações muito altas ou muito baixas, portanto, esse modelo é fisicamente limitado na descrição deste tipo de adsorção, em fase líquida e com uma molécula de maior complexidade, podendo ser útil matematicamente, (FOO; HAMEED, 2010).

O modelo de três parâmetros de Redlich e Peterson também teve boa correlação com os pontos. Apesar de um parâmetro a mais que as isotermas, ainda assim obteve-se resíduos maiores que o da isoterma de Langmuir. Vale ressaltar que as constantes calculadas para o modelo R-P são empíricas, portanto não se pode fazer uma avaliação física destes parâmetros.

4.5 Parâmetros Termodinâmicos na Adsorção em CBC

Assim como foi estudado o comportamento da adsorção à temperatura constante, também foram realizados experimentos utilizando esta como variável independente, a fim de determinar parâmetros como a variação de entalpia, de entropia, e de energia livre de Gibbs, no intervalo de temperaturas estudados, que é compreendido entre 298 K (temperatura ambiente, ~27 °C) e 330 K. Mais uma vez serão estudados em itens separados, cada um dos corantes.

4.5.1 Estudo do Efeito da Temperatura na Adsorção do YRD em CBC

Após a montagem da isoterma de adsorção na temperatura de 300 K, é pertinente ter conhecimento do efeito da temperatura no fenômeno adsorvativo para outras temperaturas, são elas: 313, 323 e 330 K. No gráfico da Figura 4.17 são apresentadas as isotermas em cada uma dessas temperaturas.

Pode ser observado que as características das isotermas são bem semelhantes, e que a capacidade adsorptiva aumenta com a temperatura, contradizendo a hipótese de uma adsorção física, que é exotérmica. Portanto, pode-se inferir, que a adsorção do corante em CBC é de natureza química, ou seja, há indícios de uma quimiossorção.

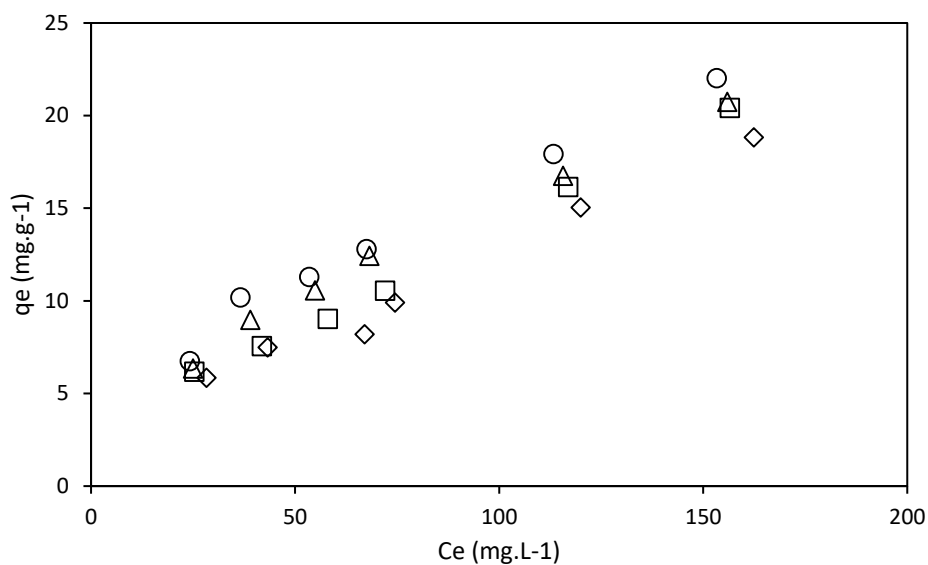


Figura 4.17 – Gráfico das isotermas de adsorção do YRD para as temperaturas de 300 (◇), 313 (□), 323 (Δ), 330 K (○).

Além disso, ainda foram realizadas correlações entre os pontos experimentais e as isotermas clássicas, Tabela 4.8. Os resultados estão expressos na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich & Peterson, e seus desvios (s), a partir de regressão não-linear com os dados experimentais da adsorção de YRD em CBC para as temperaturas de 298, 313, 323 e 330 K.

<i>Langmuir</i>							
<i>T</i>	Q_m	K_L	R^2	<i>MPSD</i>	<i>SSE</i>	χ^2	
300	23,553	0,011	0,956	16,978	0,001	0,009	
313	24,766	0,012	0,961	16,905	0,001	0,008	
323	31,068	0,01	0,997	5,329	0	0,001	
330	31,812	0,011	0,988	7,956	0	0,002	
<i>Freundlich</i>							
<i>T</i>	K_F	n	R^2	<i>MPSD</i>	<i>SSE</i>	χ^2	
300	0,4	1,326	0,977	4,962	0,045	0,021	
313	0,554	1,333	0,994	9,584	1,939	0,258	
323	0,876	1,6	0,999	2,744	0,329	0,03	
330	1,038	1,654	0,995	6,161	1,558	0,15	
<i>Temkin</i>							
<i>T</i>	b	A	R^2	<i>MPSD</i>	<i>SSE</i>	χ^2	
300	352,847	0,062	0,945	21,964	13,423	1,52	
313	330,722	0,067	0,952	21,516	14,176	1,502	
323	338,805	0,082	0,986	9,469	3,993	0,343	
330	330,051	0,09	0,98	10,073	6,114	0,47	
<i>Redlich-Peterson</i>							
<i>T</i>	K_{RP}	α	β	R^2	<i>MPSD</i>	<i>SSE</i>	χ^2
300	0,106	-12,144	-0,956	0,994	7,165	1,499	0,171
313	0,116	-7,722	-0,832	1	1,571	0,13	0,011
323	0	-1	0	0,997	5,476	0,819	0,094
330	0,106	-12,144	-0,956	0,994	7,165	1,499	0,171

Na Tabela 4.17, pode ser observado que para a isoterma de Langmuir há um aumento na correlação entre os dados experimentais e o modelo com o aumento da temperatura, podendo ser associado a uma diminuição da influência de multicamadas na termodinâmica. O Q_m aumenta com a temperatura e, como pode ser visto analisando a Figura 4.17, o modelo demonstrou bem o comportamento dos pontos. Além disso, é interessante mostrar, que a constante K_L não tem nenhuma relação aparente com a Temperatura, portanto ela não foi útil para a determinação dos parâmetros termodinâmicos.

Outro modelo importante na determinação dos parâmetros termodinâmicos foi o de Freundlich. Este mostrou uma altíssima correlação com os dados experimentais em todas as temperaturas. A constante de Freundlich é proporcional ao T e o n também, portanto o índice $1/n$ diminui com T , significando uma redução na heterogeneidade da superfície da CBC na adsorção. Então, a temperatura reduz a distribuição de carga nesta superfície.

Os demais modelos também possuem boa correlação, mas não há nenhuma relação física interessante entre os parâmetros calculados e a variação de temperatura. Seguindo o estudo termodinâmico, utilizando as constantes das isotermas de Freundlich e o método descrito no item anterior, a partir das Equações 3.6 – 3.8, para o cálculo de ΔG_{ads} e o gráfico apresentado na Figura 4.18 juntamente a função na Eq. 3.4, tem-se a tabela 4.16 com os parâmetros calculados.

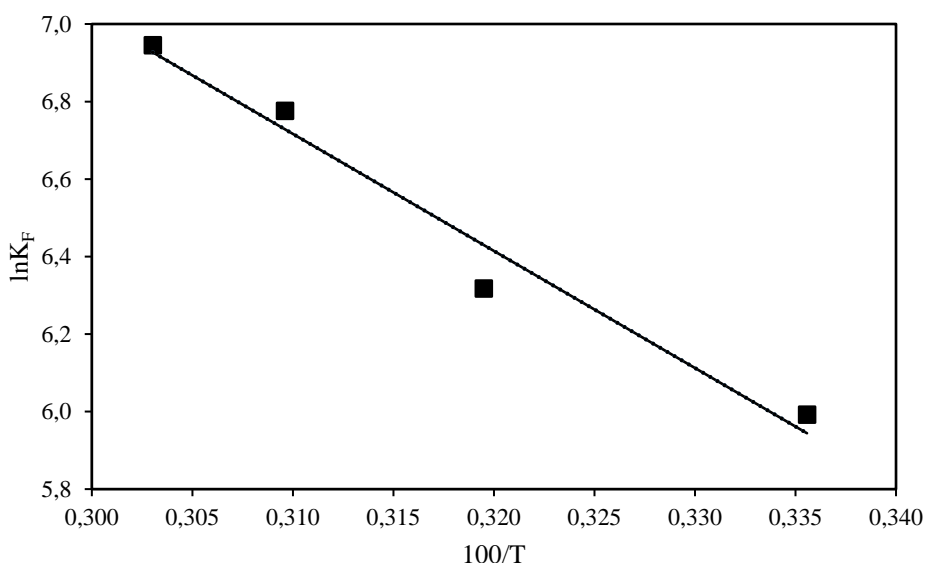


Figura 4.18 - Curva do logaritmo natural da constante calculada a partir da correlação com o modelo de Freundlich pelo inverso da temperatura na adsorção de

Tabela 4.16 - Parâmetros termodinâmicos calculados para a adsorção de YRD em CBC.

Parâmetro	T	K _F	ΔG_{ads}	ΔH_{ads}	ΔS_{ads}
Unidade	K	L.g ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	J.mol ⁻¹	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
	0,336	400,121	-14,845	0,251	133,681
	0,319	553,886	-16,439		
	0,310	876,439	-18,196		
	0,303	1038,006	-19,055		

Quanto ao estudo em diferentes temperaturas, pode-se observar que a adsorção do YRD em CBC é espontânea ($\Delta G_{ads} < 0$), também é importante notar que a variação de entropia é positiva, portanto temos um processo endotérmico e a variação da entropia é positiva, que mais uma vez pode ser explicado tanto pela substituição da água, como pela natureza de quimiossorção.

Neste caso, infere-se que a adsorção de YRD em CBC é provavelmente de caráter químico, ou seja, há uma possível troca de elétrons entre o corante e os grupos receptores de

elétron da CBC, isso é mostrado nos estudos do efeito de pH e de efeito da variação de temperatura. Porém, este fato só pode ser confirmado com estudos mais detalhados neste sentido. Ainda com esses estudos também pode ser adicionado o fato da possível competição por sítios entre a água e o corante, o que pode ser demonstrado pela variação de entropia, que cresce, já que, o volume molecular dos corantes é maior que o da água, ou seja, ao fim do processo haverá mais graus de liberdade no seio do líquido.

4.5.2 Estudo do Efeito da Temperatura na Adsorção do TRD em CBC

Assim como para a adsorção do YRD, no item anterior, os experimentos foram realizados nas temperaturas de 313, 323 e 330 K, além desses, os pontos experimentais à temperatura de 298 K foram adicionados para ilustrar melhor o efeito termodinâmico da sorção do TRD. As curvas isotérmicas, em cada uma dessas temperaturas, são mostradas na Figura 4.19, demonstrando o comportamento da capacidade adsortiva com esse incremento de temperatura.

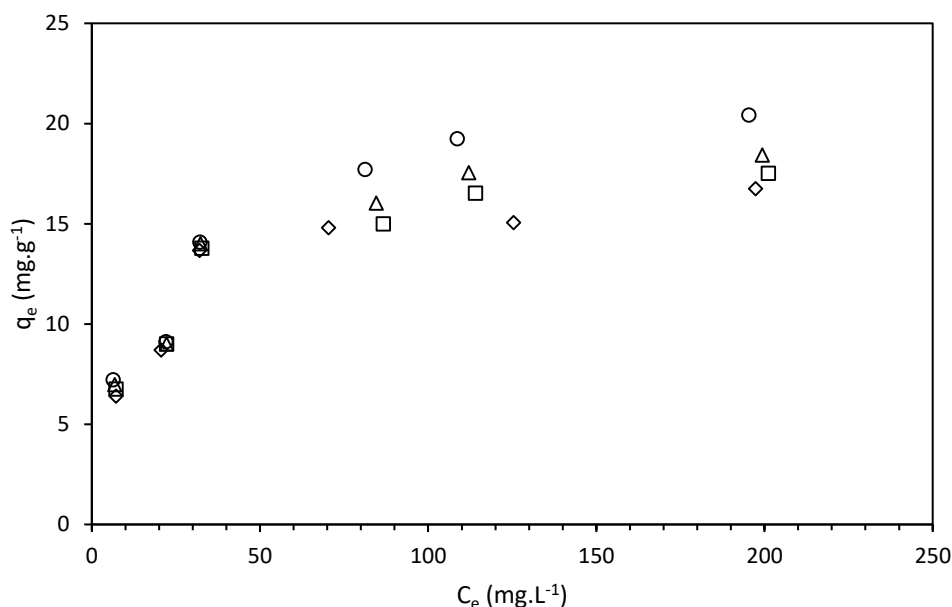


Figura 4.19 - Gráfico das isotermas de adsorção do TRD para as temperaturas de 300 (◇), 313 (□), 323 (Δ), 330 K (○).

A partir desse gráfico, é notável o aumento da resposta (q_e) com o aumento da temperatura, mesmo que sutil.

Prosseguindo a análise, os dados experimentais, em cada uma das temperaturas, foram comparados às isotermas clássicas apresentadas na Tabela 4.8 os resultados dessas regressões são mostrados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich & Peterson e seus desvios (s), a partir de regressão não-linear com os dados experimentais da adsorção de TRD em CBC para as temperaturas de 298, 313, 323 e 330 K.

Langmuir							
T	Q_m	K_L	R^2	$MPSD$	SSE	χ^2	
298	16,699	0,082	0,964	11,481	0,001	0,005	
313	17,1	0,086	0,954	12,289	0,001	0,006	
323	17,535	0,092	0,935	14,703	0,001	0,008	
330	18,519	0,094	0,916	18,274	0,001	0,011	
Freundlich							
T	K_F	n	R^2	$MPSD$	SSE	χ^2	
298	4,612	4,065	0,935	6,065	0,091	0,036	
313	4,676	3,84	0,944	14,532	10,132	0,88	
323	4,694	3,687	0,945	15,153	11,82	0,993	
330	4,709	3,338	0,953	15,53	13,812	1,089	
Temkin							
T	b	A	R^2	$MPSD$	SSE	χ^2	
298	785,884	1,197	0,949	12,377	8,286	0,691	
313	-	-	-	-	-	-	
323	726,019	1	0,962	13,503	8,176	0,749	
330	639,232	0,998	0,964	16,336	10,586	1,027	
Redlich-Peterson							
T	K_{RP}	α	β	R^2	$MPSD$	SSE	χ^2
298	1,221	0,068	1,003	0,963	12,12	6,023	0,575
313	1,434	0,106	0,937	0,969	12,18	5,716	0,569
323	-	-	-	-	-	-	-
330	-	-	-	-	-	-	-

Na Tabela 4.17 pôde ser observado que para a isoterma de Langmuir há uma diminuição na correlação entre os dados experimentais e o modelo, com o aumento de temperatura. Já a capacidade adsorptiva máxima (Q_m) cresce também com a temperatura e a constante de equilíbrio de Langmuir (K_L) também aumenta com a temperatura, o que pode ser um sinal de endotermicidade. Dos modelos de isotermas, apenas a isoterma de Freundlich se correlacionou bem com os dados em todas as temperaturas. A constante K_F , assim como para o modelo de Langmuir, aumenta com a temperatura. Já para o n , que é relativa a heterogeneidade da superfície do adsorvente, esse índice diminui, portanto $1/n$ cresce, então, a superfície se comporta de forma mais homogênea com o aumento de temperatura, então, provavelmente, a

adsorção é mais estável para as maiores temperaturas, com uma maior distribuição de cargas pela superfície da CBC.

A partir da equação 3.6, foi possível calcular os valores de ΔG_{ads} , para cada uma das temperaturas de estudo. Então, após calcular cada um desses ΔG_{ads} , pôde-se plotar um gráfico de $\ln K$ versus $100/T$ (Figura 4.20), como apresentado na Equação 3.8. A partir da inclinação da reta e o ponto de intersecção da reta temos os valores de ΔH_{ads} e de ΔS_{ads} , para o processo de adsorção apresentados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Parâmetros termodinâmicos calculados para a adsorção de TRD em CBC.

Parâmetro	T	K_F	ΔG_{ads}	ΔH_{ads}	ΔS_{ads}
Unidade	K	L.g ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	J.mol ⁻¹	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
	298	4612,220	-20,902	5,294	71,927
	313	4676,384	-21,990		
	323	4694,439	-22,703		
	330	4709,096	-23,203		

A partir dos resultados da Tabela 4.18, infere-se que a adsorção do TRD em CBC é

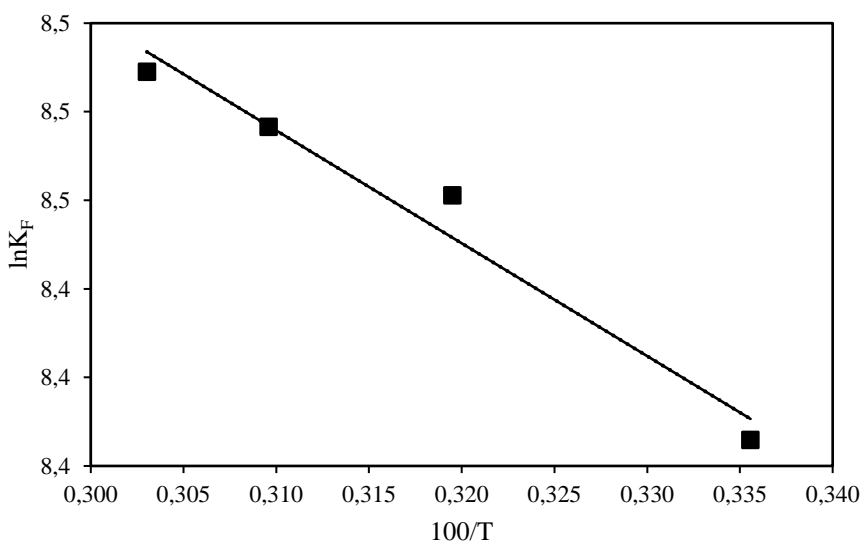


Figura 4.20 – Curva do logaritmo natural da constante calculada a partir da correlação com o modelo de Freundlich pelo inverso da temperatura na adsorção de TRD em CBC.

espontânea, portanto torna o processo significativo, além disso, a adsorção é endotérmica e há um aumento na entropia, ou desorganização do sistema. Isto pode acontecer por alguns motivos como a quebra de ligação ou formação de novas ligações entre a espécie orgânica e as cargas dispostas na superfície da CBC. Segundo Srivastava e colaboradores (2007), a endotermicidade também é gerada pela adsorção competitiva com as moléculas de água. É necessário deslocar mais de uma molécula de água para adsorver as moléculas de TRD. A entropia indica um aumento do número de graus de liberdade no seio do líquido, também, provavelmente, pela

substituição de mais de uma molécula de água por uma molécula do corante. Uma adsorção endotérmica é típica de *quimiossorção*, que só pode ser confirmada com mais experimentos (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2007).

4.6 Estudo da Adsorção em condições Dinâmicas

Após a determinação de vários parâmetros cinéticos e termodinâmicos acerca da adsorção dos corantes Amarelo e Turquesa Reativo em condições estáticas, foram realizados os estudos em coluna de adsorção. Em quaisquer reatores abertos é bastante importante a influência da vazão de alimentação deste. Em sistemas do tipo “plug’n flow” é importante ver como se comporta o parâmetro de saída (concentração, pressão, etc.) em relação a velocidade na qual, o seu reagente passa pelo reator - tempo de residência. Portanto, foram realizadas determinações ao longo do tempo em diferentes vazões volumétricas, $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, de soluções de corantes. O gráfico representando a concentração de saída da coluna, em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, em função do tempo, em minutos, está apresentado na Figura 4.21, para a alimentação com solução aquosa de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de YRD e na Figura 4.22, para a solução de mesma concentração do TRD.

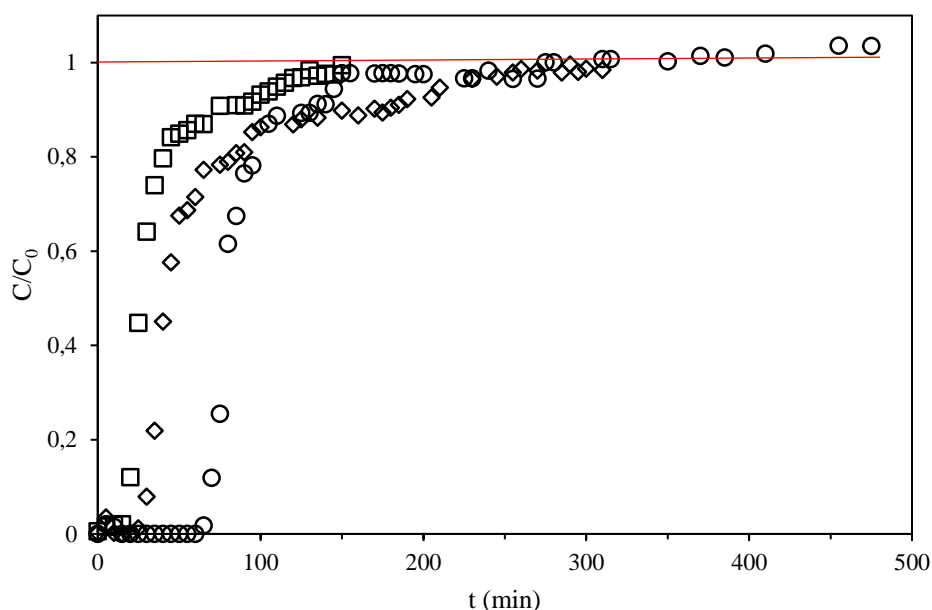


Figura 4.21 - Gráfico da cinética em condições dinâmicas na concentração inicial de 100 mg.L⁻¹ e nas vazões volumétricas de 1 (○), 2 (◇) e 3 mL.min⁻¹ (□), para a adsorção do YRD em CBC.

O gráfico na Figura 4.21, relativo à adsorção do YRD em CBC, demonstra que em determinado tempo, após o tempo de exaustão, 95% da concentração inicial, os pontos experimentais do quociente C/C_0 é maior que 1 (linha vermelha no gráfico), portanto, algumas moléculas estão fracamente ligadas, e após a saturação algumas moléculas são dessorvidas.

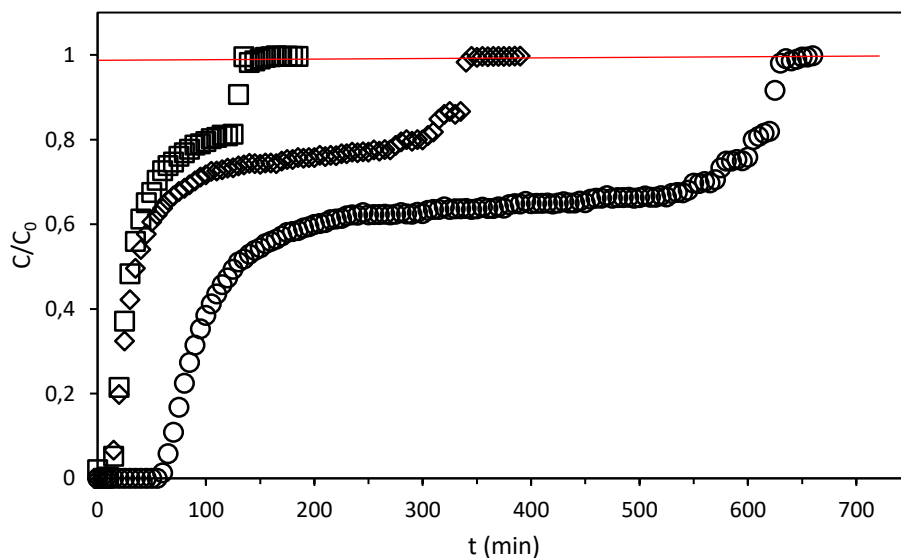


Figura 4.22 – Gráfico da cinética em condições dinâmicas na concentração inicial de 100 mg.L⁻¹ e nas vazões volumétricas de 1 (○), 2 (◇) e 3 mL.min⁻¹ (□), para a adsorção do TRD em CBC.

Para a adsorção do TRD, no gráfico da Figura 4.22, não foi observado que os pontos experimentais cruzam a linha vermelha, no quociente C/C_0 igual a 1, no intervalo de tempo experimental estudado, ou seja, no intervalo de tempo estudado, após atingido o equilíbrio, a

velocidade de dessorção não é maior que a velocidade de adsorção durante esta etapa do processo.

No estudo em coluna, pode-se determinar a vazão volumétrica em que a adsorção foi mais efetiva, a partir da menor zona de transferência e maior capacidade adsorptiva até o tempo de ruptura. Os dados estão apresentados na Tabela 4.19, para o YRD e na Tabela 4.20, para o TRD.

Tabela 4.19 – Resultados relativos ao experimento em condições dinâmicas para a adsorção do YRD em CBC, para determinação da melhor vazão volumétrica e dados pertinentes ao fenômeno em coluna.

Q (mL.min ⁻¹)	1	2	3
t_u (min)	64,776	29,552	14,761
t_t (min)	86,696	64,405	35,711
H_u (cm)	0,020	6,883	6,200
ZTM (cm)	14,980	8,117	8,800
q_u (mg.L ⁻¹)	1,807	1,649	1,236
q_t (mg.L ⁻¹)	2,419	3,594	2,989

Tabela 4.20 - Resultados relativos ao experimento em condições dinâmicas para a adsorção do YRD em CBC, para determinação da melhor vazão volumétrica e dados pertinentes ao fenômeno em coluna.

Q (mL.min ⁻¹)	1	2	3
t_u (min)	105,396	14,834	14,804
t_t (min)	282,097	104,548	51,550
H_u (cm)	5,604	2,128	4,308
ZTM (cm)	9,396	12,872	10,692
q_u (mg.L ⁻¹)	2,941	0,828	1,239
q_t (mg.L ⁻¹)	7,871	5,834	4,315

Para o YRD, a capacidade adsorptiva total (até o tempo de exaustão) é maior para a vazão volumétrica de 2 mL.min⁻¹, e além de ter a maior q_t , possui a menor zona de transferência de massa. Ainda para o YRD, o tempo útil chegou a cerca de 1 h e a capacidade adsorptiva até o tempo de ruptura foi de aproximadamente 3,59 mg.L⁻¹, o parâmetro utilizado para otimizar o processo de adsorção foi o ZTM, o menor destes, neste caso, é para vazão de 2 mL.min⁻¹.

Já para o a adsorção do TRD, o tempo útil foi de aproximadamente 100 min e uma capacidade total de aproximadamente 8 mg.L⁻¹, valores superiores ao fenômeno de adsorção com o outro corante, e o menor ZTM foi na vazão de 1 mL.min⁻¹.

5 CONCLUSÃO

Nas concentrações de trabalho, entre 20 e 230 mg.L⁻¹ para o corante TRD obteve-se uma capacidade adsortiva máxima de aproximadamente 16 mg.g⁻¹ e entre 40 e 200 mg.L⁻¹ para o corante YRD, obteve-se uma capacidade adsortiva máxima de aproximadamente 19 mg.g⁻¹.

Os corantes reativos são eletrofílicos, por conta disso estes não são adsorvidos bem em condições básicas, já que isto diminuiria a interação adsorvato-adsorvente por troca de elétrons, já que a superfície da cinza é rica em grupos nucleofílicos.

Na cinética de adsorção na temperatura de 300 K, o corante YRD teve melhores correlações com os modelos de Elovich e Bangham, além disso, a partir da análise dos modelos de Weber e Moris e Reichenberg, pode ser constatado, que a etapa controladora da adsorção não é apenas a difusão no poro, e que a adsorção é dividida em três possíveis etapas. Quanto ao corante TRD, os dados também se correlacionaram melhor com os modelos de Elovich e Bangham, mais uma vez utilizou-se também as equações de Weber e Moris e de Reichenberg para determinar o possível mecanismo de adsorção, e foi sugerido, que a adsorção também é dividida em três etapas.

A adsorção de YRD em CBC teve boa correlação com as equações de Langmuir, Freundlich e R-P. Já na adsorção do corante TRD, os modelos que melhor se adequaram aos dados foram os modelos de Langmuir, Temkin e R-P.

Os estudos termodinâmicos indicaram que, a adsorção de TRD em CBC é favorável, endotérmica e com entropia maior que zero, provavelmente, aliado a correlação com o modelo de Elovich, pode ser um sinal de adsorção química. Já para a adsorção de YRD, assim como para a adsorção com o corante TRD, a adsorção é endotérmica, favorável e com uma entropia maior que zero, provavelmente, também se tem uma quimiossorção.

Para o último estudo, é visto que para a corrente contendo YRD, a melhor vazão foi a de 2 mL.min⁻¹, com menor ZTM e maior capacidade adsortiva total. Já no TRD, a vazão em 1 mL.min⁻¹, foi a que apresentou menor ZTM.

REFERÊNCIAS

AHMARUZZAMAN, M.. A review on the utilization of fly ash. **Progress In Energy And Combustion Science**, [s.l.], v. 36, n. 3, p.327-363, jun. 2010. Elsevier BV.

AKHTAR, Mubeena et al. Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions. **Chemosphere**, [s.l.], v. 66, n. 10, p.1829-1838, jan. 2007. Elsevier BV.

AL-GHOUTI, M.a. et al. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 69, n. 3, p.229-238, nov. 2003. Elsevier BV.

ALLEN, Stephen J. et al. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 88, n. 2, p.143-152, jun. 2003. Elsevier BV.

ARAGÃO, Elizabeth Fiúza et al (Org.). **O Fiar e o Tecer: 120 Anos da Indústria Têxtil no Ceará**. Fortaleza: Sinditêxtil - Fiec, 2002

ARAMI, Mokhtar et al. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 288, n. 2, p.371-376, ago. 2005. Elsevier BV.

BABEL, Sandhya; KURNIAWAN, Tonni Agustiono. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 97, n. 1-3, p.219-243, 28 fev. 2003. Elsevier BV.

BARROS-NETO, Benício de. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001. 412 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (2011). 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. **Padrões de Lançamentos de Efluentes**. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 16 maio 2011. n. 92.

BRASIL. Sidneia Reis Cardoso. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (Org.). **Indicadores IBGE: Pesquisa Industrial Mensal Produção Física Regional**. Brasília-df: Ibge, 2012. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/industria/pimprfregional/pim-pf-regional_201202caderno.pdf>. Acesso em: 08 mar. 2016.

CHEUNG, W.h.; SZETO, Y.s.; MCKAY, G.. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 98, n. 15, p.2897-2904, nov. 2007. Elsevier BV.

DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Singapore: Imperial College Press. v. 2. 892p, 1998.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. de A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas



utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: Estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n.7, p.1193-1199, 2011.

DUMAS, ALEXANDRE. **O conde de Monte Cristo**. Rio de Janeiro: Editora Zahar, 2012.

FAOUZI, M. et al. Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 52, n. 1, p.325-331, out. 2006. Elsevier BV.

FOO, K.y.; HAMEED, B.h.. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 156, n. 1, p.2-10, 1 jan. 2010. Elsevier BV.

GAVRILESCU, M.. Removal of Heavy Metals from the Environment by Biosorption. **Eng. Life Sci.**, [s.l.], v. 4, n. 3, p.219-232, jun. 2004. Wiley-Blackwell.

GEANKOPLIS, Christie J.. **Transport Processes and Unit Operations**. 3. ed. New Jersey: Prentice-hall International, 1993.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B.. Corantes Têxteis. **Química Nova**, [s.l.], v. 1, n. 23, p.71-78, jan. 2000.

GÜNAY, Ahmet; ARSLANKAYA, Ertan; TOSUN, İsmail. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 146, n. 1-2, p.362-371, jul. 2007. Elsevier BV.

GUPTA, Vinod K. et al. Adsorption of carmoisine A from wastewater using waste materials—Bottom ash and deoiled soya. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 335, n. 1, p.24-33, jul. 2009. Elsevier BV

HO, Yuh-shan et al. Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent. **Hydrometallurgy**, [s.l.], v. 73, n. 1-2, p.55-61, abr. 2004. Elsevier BV.

HO, Yuh-shan; CHIU, Wen-ta; WANG, Chung-chi. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 96, n. 11, p.1285-1291, jul. 2005. Elsevier BV.

JOSHI, Bhoomi et al. Biodegradation of Turquoise Blue Dye by *Bacillus Megaterium* Isolated from Industrial Effluent. **Env**, [s.l.], v. 1, n. 2, p.41-46, 23 abr. 2013. Science and Education Publishing Co., Ltd.

KALAVATHY, M. Helen et al. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H3PO4-activated rubber wood sawdust. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 292, n. 2, p.354-362, dez. 2005. Elsevier BV.

KELLEHER, Brian P et al. The use of fly ash from the combustion of poultry litter for the adsorption of chromium(III) from aqueous solution. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, [s.l.], v. 77, n. 11, p.1212-1218, 3 out. 2002. Wiley-Blackwell.



KOSHY, Nevin; SINGH, D.n.. Fly ash zeolites for water treatment applications. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 4, n. 2, p.1460-1472, jun. 2016. Elsevier BV.

KRISHNAN, K. Anoop; ANIRUDHAN, T. S.. Uptake of Heavy Metals in Batch Systems by Sulfurized Steam Activated Carbon Prepared from Sugarcane Bagasse Pith. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 41, n. 20, p.5085-5093, out. 2002. American Chemical Society (ACS).

LAUFENBERG, G.. Bioadsorbents from fruit and vegetable processing residues for wastewater treatment. **Handbook Of Waste Management And Co-product Recovery In Food Processing**, [s.l.], p.537-552, 2009. Elsevier BV.

LIU, Fengling et al. Effect of pore structure on the adsorption of aqueous dyes to ordered mesoporous carbons. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 227, p.104-111, jun. 2016. Elsevier BV.

MAHMOUD, Mohamed E. et al. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of reactive red 195 A dye from water by modified Switchgrass Biochar adsorbent. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 37, p.156-167, maio 2016. Elsevier BV

MALL, Indra D.; SRIVASTAVA, Vimal C.; AGARWAL, Nitin K.. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 69, n. 3, p.210-223, jan. 2006. Elsevier BV.

MALL, Indra Deo et al. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Chemosphere**, [s.l.], v. 61, n. 4, p.492-501, out. 2005. Elsevier BV.

MANE, Venkat S.; MALL, Indra Deo; SRIVASTAVA, Vimal Chandra. Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 73, n. 3, p.269-278, jan. 2007. Elsevier BV.

MARCELINO, Rafaela B.p. et al. Multistage ozone and biological treatment system for real wastewater containing antibiotics. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], maio 2016. Elsevier BV.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5 ed. Singapore: McGraw-Hill Book Co, 1993. 1130p.

MEMON, G. Zuhra et al. Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 138, n. 1-3, p.616-621, maio 2008. Elsevier BV.

METCALF & EDDY. Inc. **Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse**. 4. ed. New York, McGraw - Hill Book, 1815p. 2003.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D.. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 54, n. 1, p.47-58, jul. 2002. Elsevier BV.

QIU, Yao-wen et al. Bioaccumulation of trace metals in farmed fish from South China and potential risk assessment. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [s.l.], v. 74, n. 3, p.284-293, mar. 2011. Elsevier BV.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 06/01/1959 .

REICHENBERG, D.. Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange. **J. Am. Chem. Soc.**, [s.l.], v. 75, n. 3, p.589-597, fev. 1953. American Chemical Society (ACS).

RODRÍGUEZ-DÍAZ, Joan Manuel. **Caracterização e Avaliação das Cinzas do Bagaço de Cana-de-Açúcar como Adsorvente na Remoção dos Íons Cd(II), Ni(II) e Zn(II) de Soluções Aquosas**. 2012. 171 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

RODRÍGUEZ-DÍAZ, Joan Manuel et al. Comprehensive Characterization of Sugarcane Bagasse Ash for Its Use as an Adsorbent. **Bioenergy Research**, [s.l.], v. 8, n. 4, p.1885-1895, 28 jun. 2015.

ROYER, Betina. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria angustifolia como bioissorvente**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RUTHVEN, Douglas M.. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Nova York: Wiley-Interscience, 1984. 433 p.

SCIENCE Direct. 2016. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1022833036&_sort=r&_st=13&view=c&md5=e69ab9720dd8612ef7ef9950b3524615&searchtype=a>. Acesso em: 1 jul. 2016.

SEN, Sudip Kumar et al. Fungal decolouration and degradation of azo dyes: A review. **Fungal Biology Reviews**, [s.l.], jul. 2016. Elsevier BV.

SOČO, Eleonora; KALEMBKIEWICZ, Jan. Adsorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by coal fly ash. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 1, n. 3, p.581-588, set. 2013. Elsevier BV.

SPELLMAN, Frank R.. **Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations**. 3. ed. [s.l.]: Crc Press, 2009.

SRIVASTAVA, Vimal Chandra; MALL, Indra Deo; MISHRA, Indra Mani. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash



(BFA) and rice husk ash (RHA). **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 132, n. 1-3, p.267-278, ago. 2007. Elsevier BV.

SRIVASTAVA, Vimal Chandra; MALL, Indra Deo; MISHRA, Indra Mani. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 134, n. 1-3, p.257-267, 30 jun. 2006. Elsevier BV.

SRIVASTAVA, Vimal Chandra; MALL, Indra Deo; MISHRA, Indra Mani. Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 117, n. 1, p.79-91, mar. 2006. Elsevier BV.

SUBRAMANIAN, Selvakumar et al. Sugarcane bagasse fly ash as an attractive agro-industry source for VOC removal on porous carbon. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 49, p.108-116, ago. 2013. Elsevier BV.

TSUI, Lo Stuart; ROY, William R; A COLE, Michael. Removal of dissolved textile dyes from wastewater by a compost sorbent. **Coloration Technology**, [s.l.], v. 119, n. 1, p.14-18, jan. 2003. Wiley-Blackwell.

VILAR, Daiene Luiza Farias et al. A Indústria Têxtil e de Confecções e Desenvolvimento Regional. In: ENCONTRO PERNAMBUCANO DE ECONOMIA, 3., 2014, Recife. **Proceedings...** . Recife: Corecon, 2014. p. 1 - 15. Disponível em: <<http://www.coreconpe.org.br/iiienpecon/artigos/83enpecon2014.pdf>>. Acesso em: 08 mar. 2016.

ZOLGHARNEIN, Javad; SHAHMORADI, Ali; GHASEMI, Jahanbakhsh. Pesticides Removal Using Conventional and Low-Cost Adsorbents: A Review. **Clean Soil Air Water**, [s.l.], v. 39, n. 12, p.1105-1119, 28 out. 2011. Wiley-Blackwell.