

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CHESQUE CAVASSANO GALVÃO

**AVALIAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MODELOS DE EQUILÍBRIO E CINÉTICO
APLICADOS A ADSORÇÃO MULTICOMPONENTES DOS CORANTES TÊXTEIS,
AZUL REMAZOL BTE.RN, AMARELO REMAZOL BTE.GL E VERMELHO
REMAZOL 3R POR CARVÃO ATIVADO COMERCIAL 141-S**

Recife
2020

CHESQUE CAVASSANO GALVÃO

**AVALIAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MODELOS DE EQUILÍBRIO E CINÉTICO
APLICADOS A ADSORÇÃO MULTICOMPONENTES DOS CORANTES TÊXTEIS,
AZUL REMAZOL BTE.RN, AMARELO REMAZOL BTE.GL E VERMELHO
REMAZOL 3R POR CARVÃO ATIVADO COMERCIAL 141-S**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

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

Coorientador: Dr. Rafael Araújo Melo.

Recife

2020

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

G182a Galvão, Chesque Cavassano.

Avaliação e validação de modelos de equilíbrio e cinético aplicados a adsorção multicomponentes dos corantes têxteis, azul remazol BTE.RN, amarelo remazol BTE.GL e vermelho remazol 3R por carvão ativado comercial 141-S / Chesque Cavassano Galvão. – 2020.

110 folhas, il., gráfs., tabs.

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

Coorientador: Dr. Rafael Araújo Melo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2020.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Carvão ativado 141-S. 3. Cinético de adsorção. 4. Corantes. 5. Equilíbrio de adsorção. 6. Modelos matemáticos. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de. (Orientador). II. Melo, Rafael Araújo (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2020-100

CHESQUE CAVASSANO GALVÃO

**AVALIAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MODELOS DE EQUILÍBRIO E CINÉTICO
APLICADOS A ADSORÇÃO MULTICOMPONENTES DOS CORANTES TÊXTEIS,
AZUL REMAZOL BTE.RN, AMARELO REMAZOL BTE.GL E VERMELHO
REMAZOL 3R POR CARVÃO ATIVADO COMERCIAL 141-S**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: 03 de março de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Rafael Araújo Melo (Coorientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Aos meus pais,

M^a de Fátima e Claudio

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Claudio e M^a de Fátima, por serem os principais pilares de minha formação tanto pessoal quanto profissional e acadêmico.

Aos meus irmãos Michel, Charles, Altieri, Chirle e Chismene, pelo apoio incondicional.

Ao meu pai acadêmico, Lourival Holanda, por sempre me apoiar e me direcionar ao longo de minha vida e formação. Assumindo papel de pai, irmão e amigo.

A minha noiva e amiga, Aline Prazeres, por me apoiar incondicionalmente e estar sempre ao meu lado, de maneira positiva e encorajadora.

Aos Meus Orientadores, Prof. Dr Nelson Medeiros de Lima Filho e Dr Rafael Araújo Melo, pela Imensa ajuda, orientação e pelas conversas, possibilitando a conclusão deste trabalho.

A Família LPC - DEQ, por estarem sempre disponíveis a ajudar e comemorar cada pequena conquista de todos.

RESUMO

No mundo a área do vestuário vende 80 milhões de novas peças por ano movimentando cerca de 1,2 trilhões de dólares, em 2015. Nessa atividade, a indústria têxtil acaba por produzir uma quantidade elevada efluentes com alta carga de corantes. Dos efluentes com presença de corantes, 54% são provenientes das indústrias têxteis. Como um dos meios para o tratamento desses efluentes, a adsorção é um método físico-químico de separação que permite remover os corantes dos efluentes têxteis com alta eficiência. Os corantes possuem moléculas de alta estabilidade no tingimento dos tecidos o que também lhe conferem difícil degradação pelos métodos convencionais de tratamento de efluente. Estudos de materiais adsorventes de baixo custo e disponíveis na natureza mostram o carvão ativado de fontes alternativas como material promissor. Este trabalho avaliou a capacidade adsorptiva do carvão ativado frente a soluções de multicomponentes com os azos corantes Azul Remazol, Amarelo Remazol e Vermelho Remazol, realizando testes adsorptivos. Para tal, foi feito o estudo da variação de parâmetros como: diâmetro das partículas do adsorvente, da concentração do corante, pH da solução, da temperatura e relação massa do adsorvente por volume da solução para se encontrar o ponto de máxima eficiência de remoção. O ponto ótimo de remoção foi encontrado nas condições de $d_p = 0,30$ mm, $C_0 = 40$ mg.L⁻¹, $m = 2,0$ g.L⁻¹, pH = 6,0 e T = 30°C, onde se obteve remoção máxima de 88,92% do corante. Também foram propostos e aplicados estudos matemáticos baseados nos modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Redlich-Peterson para a descrição da evolução cinética e o equilíbrio de adsorção no sistema multicomponente. Para os modelos estudados o que apresentou melhor ajuste foi o modelo de Langmuir em, de acordo com os testes estatísticos realizados.

Palavras-chave: Carvão ativado 141-S. Cinético de adsorção. Corantes. Equilíbrio de adsorção. Modelos matemáticos.

ABSTRACT

In the world, the clothing area receives 80 million new items per year, moving around 1.2 trillion dollars, in 2015. In this activity, a textile sector ends up producing a high amount of effluents with a high load of dyes. Of the effluents with the presence of dyes, 54% are registered by the textile industries. As one of the means for treating these effluents, an adsorption is a chemical removal method that allows to remove the dyes from textile effluents with high efficiency. The dyes have highly stable molecules without touching the fabrics or that also give a difficult degradation by the effluent treatment methods. Studies of low-cost adsorbent materials available in nature Show activated carbon from alternative sources as promising material. This work evaluated the adsorptive capacity of activated carbon against solutions of multicomponent components with blue dyes, Remazol Yellow and Remazol Red, performing adsorptive tests. For that, the study of variation of parameters was made as: diameter of the variations of adsorbent, concentration of dye, pH of the solution, temperature and ratio of adsorbent mass per volume of the solution to find the maximum flow point of variation. The optimal removal point was found under conditions of $d_p = 0.30$ mm, $C_0 = 40$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m = 2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$ and $T = 30^\circ\text{C}$, where it is found maximum removal of 88.92% of the dye. Mathematical studies based on the Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich and Redlich-Peterson models were also proposed and studied for a description of the kinetic evolution and the adsorption balance in the multicomponent system. For the models studied or those that present the best fit, it was the Langmuir model, according to the statistical tests performed.

Keywords: Activated carbon 141-S. Adsorption kinetics. Dyes. Adsorption balance. Mathematics models.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cadeia de produção têxtil.	22
Figura 2 - Fluxograma parcial da Produção têxtil com geração de efluente.	23
Figura 3 - Estrutura molecular básica dos azo corantes.	25
Figura 4 - Estrutura molecular do Azul Remazol BTE.RN.	26
Figura 5 - Estrutura molecular do Amarelo Remazol BTE.GL.	27
Figura 6 - Estrutura molecular do Vermelho Remazol RB.	27
Figura 7 - Grão de carvão comum carvão ativado com detalhes dos poros.	30
Figura 8 - Modelo de Equilíbrio de Adsorção	45
Figura 9 - Tipos de isotermas.	49
Figura 10 - (a) Moinho de facas e (b) modelo de tamisador eletromagnético com jogo de peneiras TYLER	51
Figura 11 - Soluções padrão dos corantes e diluição para os pontos da curva analítica.	53
Figura 12 - Soluções multicomponentes para as curvas analíticas.	54
Figura 13 - Absorbância em função do comprimento de onda para os corantes individualmente e para a solução multicomponentes.	55
Figura 14 - Instalação experimental dos testes de adsorção.	56
Figura 15 - Isotermas de adsorção/dessorção do carvão ativado.	60
Figura 16 - Gráfico do pH do Ponto de carga zero do carvão ativado comercial 141-S.	60
Figura 17 - Análise termogravimétrica (TGA) do carvão ativado comercial.	61
Figura 18 - FT-IR do carvão ativado comercial 141-S Carbomafra.	62
Figura 19 - Efeito do diâmetro das partículas na eficiência de remoção do corante azul Remazol. T = 30°C, pH 6,0 Massa de adsorvente: 1,5g, V= 750 mL, tempo de contato = 150 min.	63
Figura 20 - Efeito da concentração inicial do corante na eficiência de remoção do corante Azul Remazol. T = 30°C, pH 6,0, Massa de adsorvente: 1,5g, V= 750 mL, tempo de contato = 150 min.	63
Figura 21 - Comparação visual para as concentrações de 20, 40 e 60 mg/L.	64
Figura 22 - Efeito do pH na eficiência de remoção do corante Azul Remazol. T = 30°C, Massa de adsorvente: 1,5g, V= 750 mL, C=40mg.L ⁻¹ , tempo de contato = 150 min.	65
Figura 23 - Comparação visual para os pH's 3,0, 6,0 e 9,0.	66

Figura 24 - Efeito da temperatura na eficiência de remoção do corante azul Remazol. pH 6,0, Massa de adsorvente: 1,5g, V= 750 mL, C=40 mg.L ⁻¹ , tempo de contato = 150 min.	67
Figura 25 - Comparação visual para as temperaturas 30, 40 e 50 °C.....	67
Figura 26 - Eficiência de remoção no sistema binário Azul e Amarelo Remazol.....	69
Figura 27 - Comparação visual na remoção para o Azul e Amarelo Remazol.	69
Figura 28 - Eficiência de remoção no sistema binário Azul e Vermelho Remazol.....	70
Figura 29 - Comparação visual na remoção para o Azul e Vermelho Remazol.	70
Figura 30 - Eficiência de remoção no sistema binário Amarelo e Vermelho Remazol.	71
Figura 31 - Comparação visual na remoção para o Amarelo e Vermelho Remazol.	72
Figura 32 - Eficiência de remoção no sistema binário Azul, Amarelo e Vermelho Remazol..	72
Figura 33 - Comparação visual na remoção para o Azul, Amarelo e Vermelho Remazol.	73
Figura 34 - Ajuste dos modelos de isoterma do equilíbrio de adsorção para os corantes Azul Remazol (a), Amarelo Remazol (b) e Vermelho Remazol (c). Condições: T = 30°C, pH = 6,0, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, P = 1,00 atm.	74
Figura 35 - Comportamento isotérmico do equilíbrio de adsorção para o corante Azul de Remazol. Condições: T = 30°C, pH = 6,0, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, P = 1,00 atm.....	76
Figura 36 - Comportamento isotérmico do equilíbrio de adsorção para o corante Amarelo de Remazol. Condições: T = 30°C, pH = 6,0, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, P = 1,00 atm.....	77
Figura 37 - Comportamento isotérmico do equilíbrio de adsorção para o corante Vermelho de Remazol. Condições: T = 30°C, pH = 6,0, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, P = 1,00 atm.	79
Figura 38 - Comportamento da derivada da concentração em relação ao tempo para o corante Azul de Remazol. Condições: T = 30°C, pH = 6,0, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, P = 1,00 atm.	81
Figura 39 - Ajuste do modelo em relação aos dados experimentais para o corante Azul Remazol (a). Erro residual (b). Condições: T = 30°C, pH = 6,0, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, P = 1,00 atm.	83
Figura 40 - Ajuste do modelo em relação aos dados experimentais para a mistura binária dos corantes Azul Remazol e Amarelo Remazol (a). Erro residual (b) e (c). Condições: T = 30°C, pH = 6,0, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, P = 1,00 atm.....	86

Figura 41 - Ajuste do modelo em relação aos dados experimentais para a mistura binária dos corantes Azul Remazol e Vermelho Remazol (a). Erro residual (b) e (c). Condições: T = 30°C, pH = 6,0, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, P = 1,00 atm.....	88
Figura 42 - Ajuste do modelo em relação aos dados experimentais para a mistura ternária dos corantes Azul Remazol, Amarelo Remazol e Vermelho Remazol (a). Erro residual (b), (c) e (c). Condições: T = 30°C, pH = 6,0, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, P = 1,00 atm.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Equações matemáticas que representam o equilíbrio multicomponente.....	43
Tabela 2 - Comprimentos de onda de máx. absorção.....	55
Tabela 3 - Detalhamento das condições iniciais dos experimentos.....	56
Tabela 4 - Detalhamento das condições experimentais para a análise em multicomponentes.	57
Tabela 5 - Resultados obtidos por adsorção/dessorção de N ₂	59
Tabela 6 - Parâmetros estatísticos dos modelos de isoterma do equilíbrio de adsorção para os corantes Azul de Remazol, Amarelo de Remazol e Vermelho de Remazol (Figura 31). Condições: T = 30°C, pH = 6,0, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, P = 1,00 atm.....	75
Tabela 7 - ANOVA dos resultados descritos na Figura 35.	76
Tabela 8 - Parâmetros do modelo referente aos resultados da Figura 35.....	77
Tabela 9 - ANOVA dos resultados descritos na Figura 36.	78
Tabela 10 - Parâmetros do modelo referente aos resultados da Figura 35.	78
Tabela 11 - ANOVA dos resultados descritos na Figura 35.	79
Tabela 12 - Parâmetros do modelo referente aos resultados da Figura 35.	79
Tabela 13 - ANOVA dos resultados descritos na Figura 38.	82
Tabela 14 - ANOVA dos resultados descritos na Figura 39.	83
Tabela 15 - Parâmetros do modelo referente aos resultados da Figura 39.	84
Tabela 16 - ANOVA dos resultados descritos na Figura 40.	86
Tabela 17 - Parâmetros do modelo referente aos resultados da Figura 40.	87
Tabela 18 - ANOVA dos resultados descritos na Figura 41.	88
Tabela 19 - Parâmetros do modelo referente aos resultados da Figura 41.	89
Tabela 20 - ANOVA dos resultados descritos na Figura 42.	90
Tabela 21 - Parâmetros do modelo referente aos resultados da Figura 42.	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%R	Eficiência de remoção (%)
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
C_0	Concentração inicial do adsorvato ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
k_F	Constante de equilíbrio de Freundlich ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)
k_f	Constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
k_L	Constante de equilíbrio de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)
k_S	Constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
m	Massa (g)
pH_{PCZ}	pH no Ponto de carga zero
PIB	Produto Interno Bruto
q_0	Adsorção máxima ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
q_t	Quantidade adsorvida no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
V	Volume (L)
R^2	Coeficiente de determinação do modelo
r	Coeficiente de correlação

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Carbono
C_t	Concentração total de sítios ativos
d_p	Diâmetro das partículas
g	Gram
$g \cdot mol^{-1}$	Gram por mol
H	Hidrogênio
h	Hora
HCl	Ácido clorídrico
L	Litro
$mg \cdot g^{-1}$	Miligrama por grama
$mg \cdot L^{-1}$	Miligrama por litro
min	Minuto
ml	Mililitro
N	Nitrogênio
Na	Sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOCl	Hipoclorito de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
$^{\circ}C$	Graus Celsius
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Parte por milhão
S	Enxofre
t	Tempo
T	Temperatura
ton	Tonelada
U\$	Dólar americano

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL	20
2.2	EFLUENTES TÊXTEIS	21
2.3	CORANTES	24
2.3.1	Azo-corantes.....	25
2.3.2	Azul Remazol BTE.RN	25
2.3.3	Amarelo Remazol BTE.GL	26
2.3.4	Vermelho Remazol RB.....	27
2.4	TRATAMENTOS DE EFLUENTES	28
2.4.1	Adsorção.....	28
2.5	CARVÃO ATIVADO.....	29
2.5.1	Processos de ativação	30
2.5.2	Caracterização do carvão ativado.....	32
2.5.2.1	Caracterização textural (adsorção/dessorção de nitrogênio) BET	32
2.5.2.2	pH do ponto de carga zero, pH _{PCZ}	33
2.5.2.3	Análise termogravimétrica	33
2.5.2.4	Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).....	33
2.6	MODELAGEM DO PROCESSO ADSORTIVO	34
2.6.1	Caracterização do carvão ativado.....	34
2.6.2	Equação de Langmuir.....	36
2.6.3	Equação de Freundlich	37
2.6.4	Equação de Langmuir-Freundlich.....	37
2.6.5	Equação de Toth.....	38
2.6.6	Equação de Redlich-Peterson.....	38
2.6.7	Previsão do equilíbrio multicomponente.....	39
2.6.7.1	Teoria da solução adsorvida ideal (Iast)	41
2.6.8	Representação empírica do equilíbrio multicomponente	43
2.6.9	Isoterma de equilíbrio associada à modelagem cinética	44
2.6.10	Característica da isoterma de equilíbrio	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	50

3.1	CARACTERIZAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO 141-S DA CARBOMAFRA	
	S/A.....	50
3.1.1	Caracterização textural (adsorção/dessorção de nitrogênio) por BET	50
3.1.2	pH do ponto de carga zero - pH _{PCZ}	50
3.1.3	Análise termogravimétrica	50
3.1.4	Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)	51
3.1.5	Separação granulométrica do carvão ativado	51
3.2	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTE.....	52
3.2.1	Definições	52
3.2.2	Curvas analíticas dos corantes individualmente e multicomponentes	53
3.3	TESTES DE ADSORÇÃO	55
3.4	ISOTERMAS E CINÉTICA DE ADSORÇÃO	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	59
4.1.1	Caracterização textural do carvão ativado por BET	59
4.1.2	pH do ponto de carga zero - pH _{PCZ}	60
4.1.3	Análise termogravimétrica	61
4.1.4	Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)	61
4.2	TESTES DE ADSORÇÃO DOS CORANTES INDIVIDUAIS E MULTICOMPONENTES	62
4.2.1	Efeito do diâmetro das partículas d _p	62
4.2.2	Efeito da concentração inicial de corante.....	63
4.2.3	Efeito do pH	64
4.2.4	Efeito da temperatura	66
4.3	RENDIMENTO DE ADSORÇÃO NO SISTEMA MULTICOMPONENTES	68
4.3.1	Sistema binário Azul Remazol com o Amarelo Remazol	68
4.3.2	Sistema binário Azul Remazol com o Vermelho Remazol	69
4.3.3	Sistema binário Amarelo Remazol com o Vermelho Remazol.....	71
4.3.4	Sistema ternário Azul Remazol, Amarelo Remazol e Vermelho Remazol	72
4.4	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO MULTICOMPONENTES	73
4.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR MODIFICADO PARA A REMOÇÃO DO CORANTE	80
4.5.1	Modelagem cinética da adsorção monocomponentes.....	80
4.5.2	Modelagem cinética da adsorção multicomponentes	84

5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	92
5.1	CONCLUSÕES	92
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
	REFERÊNCIAS	94
	APÊNDICE A – Dados das curvas analíticas	99
	APÊNDICE B – Dados dos testes iniciais de adsorção	103

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, tradicionalmente, o controle da qualidade da nossa água potável esteve sempre ligado a eliminação de bactérias e outros micro-organismos, desconsiderando o real risco da contaminação química, a exemplo da contaminação da água por corantes utilizados nas indústrias têxteis, alimentícias e automotivas, entre outras (NEVES, 2015).

Os corantes sintéticos estão entre os mais notórios contaminantes orgânicos que são descartados no meio ambiente, provenientes da indústria têxtil, bronzeamento, couro, tintas, papel, processamento de alimentos e indústrias farmacêuticas (MONASH *et al.*, 2009). Existem mais de 100 mil tipos de corantes comercialmente disponíveis, com mais de 0,7 milhões toneladas de corante produzido anualmente. Cerca de 15% destes corantes são descartados com efluentes sem tratamento (ROBINSON *et al.*, 2001; ATMANI *et al.*, 2009). A maioria dos corantes são compostos tóxicos e cancerígenos; eles também são recalcitrantes e assim estável no meio receptor, constituindo uma ameaça grave para a saúde humana e ambiental (ZHONG *et al.*, 2011; CALVETE *et al.*, 2010). Nesse sentido, para proteger os humanos e o ecossistema receptor de contaminação, os corantes devem ser eliminados de efluentes industriais antes de serem descarregados no meio ambiente.

Neste contexto envolvendo a produção de roupas e tecidos, a fase mais crítica é a etapa de tingimento. Nesta etapa a água tem sua qualidade alterada drasticamente pela inserção de corantes para dar cor aos tecidos. Parte desses corantes não são fixados nas fibras dos tecidos, cerca de 30%), continuam dissolvidos no meio aquoso e não sendo tratados antes de serem lançados nos rios irão se tornar um agente poluidor causando grande impacto ambiental, podendo prejudicar fauna e flora no local de despejo. O principal parâmetro que os corantes influenciam e que faz com que a água se torne imprópria para descarte é a transparência. A maioria dos corantes conseguem ser visível a baixas concentrações, cerca de 1 mgL^{-1} , devido a sua alta solubilidade o que afeta tanto a transparência da água quanto a solubilidade dos gases. Suas estruturas moleculares possuem elevada massa molar com presença de anéis aromáticos e são compostos bastante estáveis biologicamente. Em suas estruturas possuem dois componentes principais: um responsável pela cor, grupo cromóforo, e um responsável por se ligar as fibras dos tecidos, grupo funcional (GUARATINI, 2000). Na literatura existem centenas de corantes conhecidos e eles são classificados de acordo com sua natureza química ou por sua aplicação à fibra, como: Básicos, ácidos, mordentes, azoicos dispersos, cuba, reativos, diretos e pigmentos.

Por fazer parte de uma gama de compostos com toxicidade elevada faz-se necessário tratamento adequado para sua total remoção. Vários estudos vêm sendo realizados buscando a melhor e mais viável maneira de tratar efluentes com esses contaminantes nos quais os mais utilizados atualmente são processos físico-químicos e biológicos como: adsorção, coagulação, precipitação, tratamento aeróbios e anaeróbios, lodos ativados, processos oxidativos avançados (POA). (KASSAB *et al.*, 2010; HASHIMOTO *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2015; ESTRADA-ARRIAGA *et al.*, 2016).

Entre as tecnologias de tratamento, o método mais eficiente para a remoção de corantes sintéticos de efluentes aquosos é o processo de adsorção. Este processo transfere as tinturas de efluente da água a uma fase sólida, mantendo o volume de efluentes a um mínimo. Posteriormente, o adsorvente pode ser regenerado ou armazenado num local seco e sem contato direto com o ambiente (ATMANI *et al.*, 2009; MITTAL *et al.*, 2010). Carvão ativado é o mais comumente utilizado adsorvente no tratamento têxteis de águas residuais. No entanto, este processo ainda é considerado economicamente inviável devido ao alto custo de carvão ativado e, também, ao custo adicional envolvido na regeneração (GUPTA *et al.*, 2009).

Portanto, há um crescente interesse na procura de adsorventes alternativos de baixo custo para remoção de corantes de soluções aquosas. No entanto, alguns adsorventes como a casca de arroz, bagaço de cana, resíduos de algodão, palha de trigo, espiga de milho, casca de cevada, casca de laranja, miolo de banana, casca de alho, resíduos de chá, casca de eucalipto, foram utilizados para a remoção de corantes de efluentes aquosos (SHARMA *et al.*, 2011). Não obstante, as capacidades de sorção da maioria dos citados foram ainda limitadas. Novos adsorventes econômicos, disponíveis e altamente eficazes estão ainda em desenvolvimento, bem como estudos da otimização dos processos adsorptivos a partir da proposição de modelos de equilíbrio e cinético, no intuito de intensificar o processo.

Portanto, de acordo com o exposto, este trabalho teve como objeto geral avaliar a remoção dos corantes, Azul de Remazol BTE.RN, Amarelo Remazol BTE.3R e Vermelho Remazol BTE.GL, fornecidos pela empresa DyStar Singapore LTDA, utilizando o processo de adsorção a partir do carvão ativado comercial (141-S) - CA, fornecido pela empresa CARBOMAFRA S.A, como adsorvente. A partir da confirmação da viabilidade determinar isotermas de equilíbrio do processo, elaborar as curvas cinéticas de adsorção, avaliar a capacidade de remoção de corantes e validar modelos cinéticos e de equilíbrio de mono e multicomponentes. E como objetivos específicos:

- a) Caracterizar o carvão ativado comercial pelas técnicas BET, pH_{PCZ}, TGA/DTG e FT-IR;

- b) Estimar a relação da capacidade adsorptiva deste e o seu respectivo percentual de remoção;
- c) Estudar a influência das variáveis de processo: concentração, do tempo, da massa, da granulometria do adsorvente e do pH do meio no processo de adsorção dos corantes pelo CA;
- d) Avaliar a evolução cinética do processo de adsorção dos corantes;
- e) Determinar o ponto ótimo de operação para o processo adsorptivo;
- f) Avaliar a adsorção do carvão ativado dos multicomponentes, utilizando os três corantes simultaneamente;
- g) Elaborar os modelos cinéticos e de equilíbrio de adsorção dos três corantes sobre o CA.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesses tópicos são apresentados as referências bibliográficas e pesquisas relacionadas na área que dão embasamento teórico a esse trabalho.

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil e de confecção é um dos mais tradicionais e complexos setores industriais do mundo. De cadeia produtiva longa, que se inicia na produção de fibras e filamentos, passando pela fiação, tecelagem, malharia, acabamento e confecção. Suas indústrias estão presentes em todo o planeta, desde em países desenvolvidos, até nos de menor desenvolvimento econômico. Estes processos resultam em produtos têxteis com uma infinidade de acabamentos e possibilidades de aplicação, que podem ser consumidos por outros setores industriais como o automobilístico, aeroespacial, médico-hospitalar e construção civil, ou continuar na cadeia de produção do setor, transformando-se em vestuário (ABIT, 2017).

A indústria têxtil mundial evolui constantemente, inclusive suas trocas internacionais. O comércio mundial de fibras têxteis, tanto naturais quanto químicas, cresceu 27,7% entre 2006 e 2015, com média de crescimento de 2,76% ao ano, passando de US\$ 256,0 para US\$ 327,0 bilhões. A Ásia se destaca na lista dos maiores países produtores de têxteis e confecções, concentrando cerca de 70% da produção mundial. A China, sozinha, possui 54% da produção mundial de têxteis e 49,7% de confecções, de acordo com dados de 2013. Em segundo lugar na lista vem a Índia, com 7,1% e 7,9% de domínio de mercado nos segmentos têxteis e de confecções, respectivamente. O Brasil aparece na quinta posição dos maiores produtos de têxteis e em quarto na produção de confecções, com 2,7% e 2,5% de domínio de mercado, respectivamente (MENDES JUNIOR, 2017).

No cenário mundial, o Brasil, apesar de estar entre os cinco maiores produtores e ser representativo no consumo de têxteis e confecções, a sua inserção no comércio global é muito reduzida. As importações brasileiras figuraram, em 2015, como a 25^a maior no ranking, totalizando US\$ 5,5 bilhões. Já nas exportações, o desempenho é ainda menor, obtendo somente a 40^a posição no ranking de maiores exportadores. De modo geral, a participação do Brasil no comércio mundial de têxteis e confecções equivale a cerca de 0,3% do total comercializado entre os países (MENDES JUNIOR, 2017).

No âmbito nacional, o setor conta com mais de 33 mil empresas e emprega,

diretamente, cerca de 1,5 milhão de pessoas. Se considerados os empregos indiretos, este número multiplica-se 4 vezes, o que representa 16,7% dos empregos e 5,8% do faturamento da indústria de transformação brasileira, e que produziu, no ano de 2016, 1,8 milhão de toneladas de artigos têxteis e 6 bilhões de peças de vestuário, faturando um total de 39,3 bilhões de dólares. O bom desenvolvimento interno do setor têxtil e de confecções somado à sua baixa participação no mercado global indica um cenário promissor a ser explorado, podendo representar um momento oportuno para investimentos em melhorias e inovações para as empresas que desejam expandir seus negócios no mercado externo (ABIT, 2017; BICK, 2018).

Autossuficiente na produção de algodão, o país é o quarto maior produtor e terceiro maior consumidor de jeans do mundo, segmento representado por tecelagens nacionais centenárias, corresponsáveis pelo reconhecimento internacional do Brasil no ramo. O Nordeste é a região em que a indústria se mostra mais forte, representa 2,6% do valor bruto da produção industrial e 4,6% dos empregos da indústria de transformação na região (ABIT, 2017).

Em Pernambuco, destaca-se o Polo de Confecções do Agreste, que abrange as cidades de Agrestina, Brejo da Madre de Deus, Caruaru, Cupira, Riacho das Almas, Santa Cruz do Capibaribe, Surubim, Taquaritinga do Norte, Toritama e Vertentes. Na Região, Toritama possuía, em 2015, o 2º PIB per capita entre os 26 municípios que a compõem, superando o município de Santa Cruz de Capibaribe que, junto com Caruaru, compõem os três maiores municípios em termos de produto econômico na região (SEBRAE, 2019).

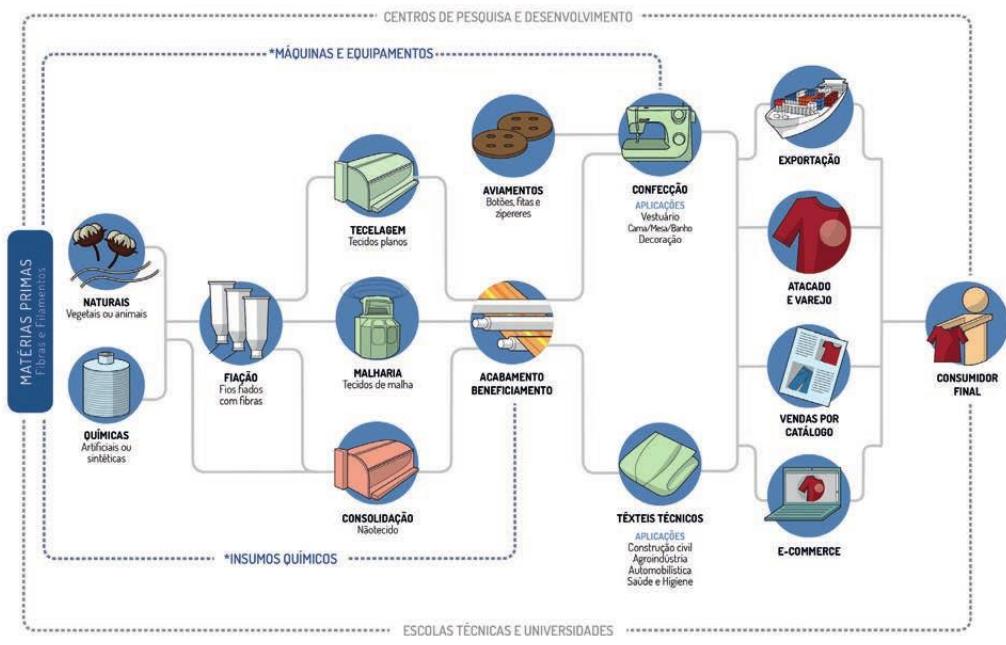
O município de Toritama, conhecido como a capital do jeans, é considerado o segundo maior polo de confecção jeanswear do Brasil, responsável por 15% das confecções feitas com jeans produzido no país. Toritama abriga mais de mil fábricas de jeans, responsáveis por 60 mil empregos, sendo 15 mil diretos. O Festival de Jeans aumenta em mais de 30% as vendas na cidade, o que contribui para a valorização da atividade na região destacando marcas locais e, por ser um produto de qualidade e preço baixo, atrai consumidores de todo o Brasil (SEBRAE, 2019).

2.2 EFLUENTES TÊXTEIS

A Figura 1 representa a estrutura da cadeia produtiva e de distribuição têxtil e de confecção no país e, além de ilustrar os processos da cadeia de produção, também demonstra a interação do setor com escolas, universidades, centros de pesquisa e com fornecedores de

insumos químicos, máquinas e equipamentos (ABIT, 2017, KATHERESAN, 2018).

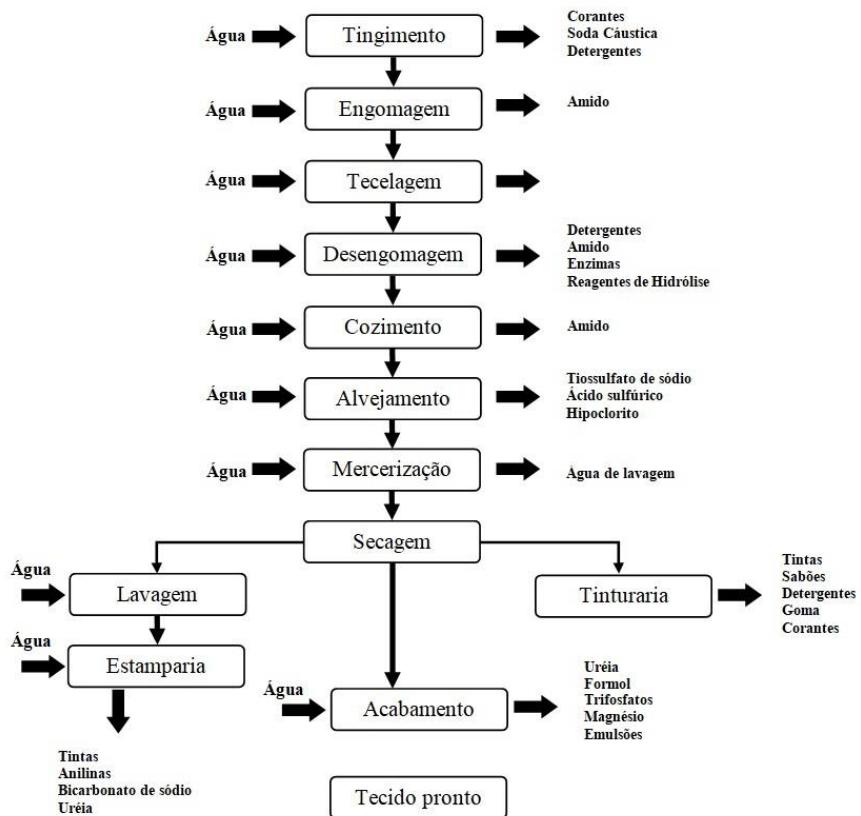
Figura 1 - Cadeia de produção têxtil



Fonte: ABIT, 2017.

Durante o processo de acabamento/beneficiamento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas e ocorre em diferentes etapas durante as fases de montagem e fixação. Além disso, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem, como pode ser visto na Figura 2, para retirada do excesso de corante não fixado à fibra, gerando em torno de 50 a 100 L de efluente por quilo de tecido produzido. Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio-ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes. Isso representa um lançamento de cerca de 1,20 ton. por dia desta classe de compostos para o meio-ambiente (GUARANTINI; ZANONI, 1999; KATHERESAN, 2018).

Figura 2 - Fluxograma parcial da Produção têxtil com geração de efluente



Fonte: Adaptado de Guarantini, 1999.

Os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações próximas a 1 mg.L^{-1} . Uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, e pode ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais. Os descartes dos efluentes têxteis sem tratamento nos corpos d'água podem levar rapidamente à diminuição do oxigênio dissolvido, podendo causar o desequilíbrio do ecossistema. A presença de corantes nessas águas impede a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, alterando a atividade fotossintética do meio, a qualidade da água e resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora (ALMEIDA *et al.*, 2017).

Os corantes sintéticos se enquadram na categoria de poluentes emergentes, que são definidos como qualquer substância química que não foi incluída em programas de monitoramento, nem em legislação pertinente a qualidade ambiental, mas estão constantemente sendo introduzidas no ambiente devido às atividades antrópicas (ALMEIDA *et al.*, 2017). Existem diversas leis e resoluções sobre a classificação dos corpos de água, assim como estabelecem condições e padrões de lançamentos de efluentes, com destaque para a Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, que determina que a cor para

lançamento de efluentes em corpos d'água deve ser menor que 75 mg Pt.L⁻¹. As empresas do setor têxtil necessitam atingir os parâmetros necessários de descarte de efluentes, os quais só podem ser devolvidos ao ecossistema depois de tratamento. Identificar e monitorar o atendimento à legislação vigente, acompanhar o uso de água no processo e definir metas para melhor aproveitamento ou reuso do insumo é responsabilidade de cada gerador (BRASIL, 2011; ABIT, 2017).

2.3 CORANTES

Até a metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de plantas, insetos, moluscos e outros tipos de matéria orgânica. Embora a indústria de corantes têxteis tenha se originado na Europa no século dezesseis, o primeiro corante sintético, malveína, foi descoberto pelo químico inglês William H. Perkin, revolucionando a formulação e fabricação de corantes, permitindo sintetizar uma grande quantidade de corantes, com diferentes tonalidades e fórmulas em escala industrial (GUARANTINI; ZANONI, 1999; ALMEIDA *et al.*, 2017).

Em virtude desta demanda, vários milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos 100 anos, dos quais cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial. Entretanto, estimam-se que atualmente 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas (GUARANTINI; ZANONI, 1999; PAVITHRA, 2019).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são ácidos, azoicos, branqueadores, a cuba, diretos, dispersivos, de enxofre, pré-metalizados e reativos (PELOSI, 2014).

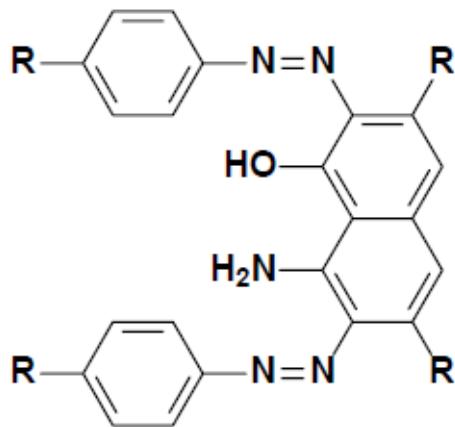
Cunha e Rios (2018) definem corantes reativos como corantes contendo um grupo eletrolítico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e, também, com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o

estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra. No qual a ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade.

2.3.1 Azo-corantes

Corantes azos são aqueles que apresentam em sua estrutura molecular um ou mais grupamentos azos, -N=N-, ligados a anéis aromáticos e a grupos funcionais -OH, -SO₃, chamados de auxocromos. Esse grupo representa 60% a 70% dos corantes sintéticos existentes, onde nas indústrias têxtil seu uso é bem acentuado, chegando a 70% dos corantes utilizados. Na Figura 3 pode-se observar a estrutura molecular básica dos azo-corantes (Gomes, L. 2009).

Figura 3 - Estrutura molecular básica dos azo-corantes



Fonte: Gomes, 2009.

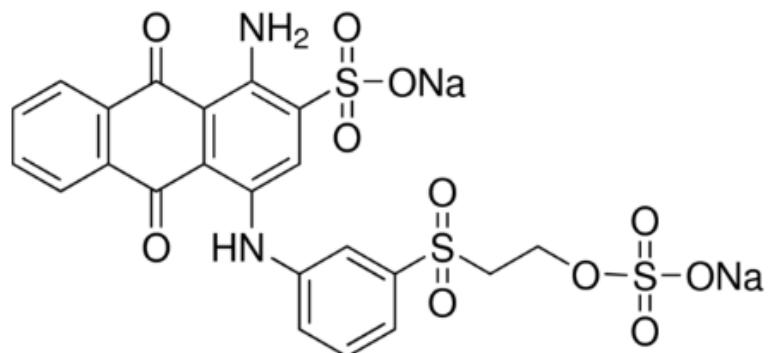
Os azo-corantes são inseridos no meio ambiente por meio de descargas de efluentes gerados diretamente na produção industrial, porém sua maior fonte de contaminação é causada por indústrias que utilizam corantes em seus processos de fabricação como as indústrias de tintas, tecidos, plásticos, papéis, remédios (AKSU, 2003; BEDIN, 2017).

2.3.2 Azul Remazol BTE.RN

O Azul Remazol BTE.RN (RBBR) faz parte do grupo dos corantes reativos e da classe dos corantes antraquinônicos, é organopoluente tóxico e recalcitrante. É derivado do

antraceno e apresenta elevada toxicidade, por se comportar quimicamente de forma similar aos compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Possui elevada estabilidade biológica o que o torna difícil de ser metabolizado. Sua fórmula molecular é $C_{22}H_{16}N_2O_{11}S_3Na_2$, nome científico 1-amino-9,10-dioxo-4-[3-(2sulfonatooxietilsulfonil) anilina] antraceno-2-sulfonato, possui massa molar de 626.54 g.mol^{-1} , registro no CAS no número 2580-78-1 e absorbância $\lambda_{\text{máx}}$ na faixa de 580 a 592 nm. Sua estrutura molecular está apresentada na Figura 4 (SILVA, 2010; RIBEIRO, 2010).

Figura 4 - Estrutura molecular do Azul Remazol BTE.RN

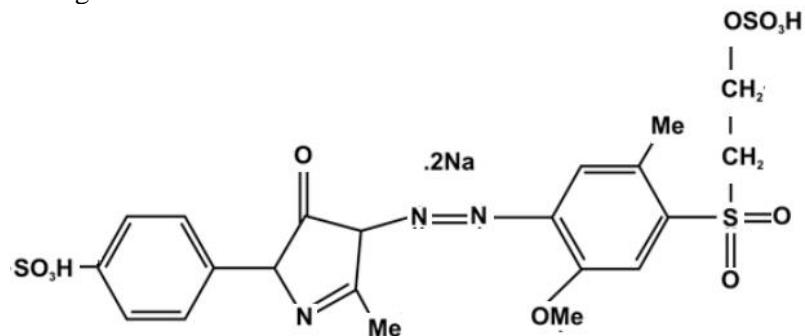


Fonte: Silva, 2010.

2.3.3 Amarelo Remazol BTE.GL

O corante Amarelo Remazol BTE.GL é outro corante do grupo dos azo-corantes reativos e apresenta em sua estrutura molecular, também, dois grupos sulfonados o que lhe confere carga negativa em meio aquoso. Possui massa molar de $636,59\text{ g.mol}^{-1}$, fórmula molecular $C_{20}H_{22}N_4O_{11}S_3.2Na$ e nome científico de 4-[4,5dihidro-4-[[2-metoxi-5metil-4-[[2-(sulfoxi) etil]sulfonil] fenil]azo-3-metil-5-oxo-1H-pirazol-1-il] benzeno sulfonato de sódio, como pode ser observado na Figura 5 (RUTZ *et al.*, 2008).

Figura 5 - Estrutura molecular do Amarelo Remazol BTE.GL

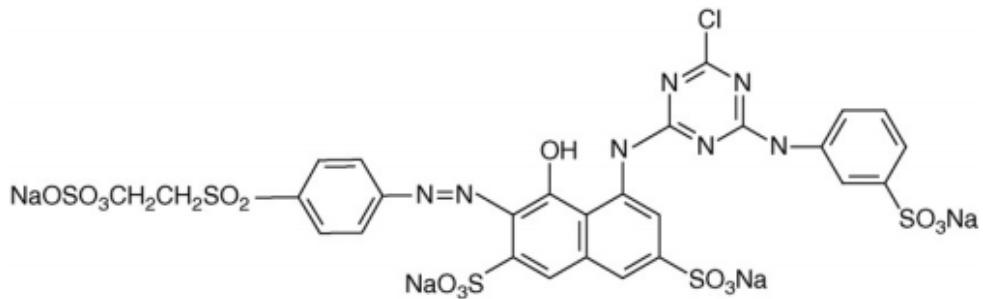


Fonte: Rutz, 2008.

2.3.4 Vermelho Remazol RB

O corante vermelho Remazol RB pertence ao grupo dos azo-corantes reativos e apresenta em sua estrutura molecular dois grupos sulfonados o que lhe confere carga negativa em meio aquoso. Possui as seguintes características: fórmula química $C_{25}H_{15}N_7Na_4O_{16}S_5$, massa molar de 984,82 g.mol⁻¹, número do color index 17757 e absorbância $\lambda_{\text{máx}}$ na faixa de 510 a 518 nm. Apresenta excelente propriedades para o tingimento de tecidos por apresentar propriedade bifuncional, se ligando à fibra têxtil por seus grupamentos monoclorotriazina e vinilsulfona. Apresenta sua alta estabilidade molecular e biológica o que o torna muito resistente aos tratamentos convencionais de degradação, sendo necessário outros tipos de tratamento visando sua remoção. Sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 6 (Gomes, L. 2009).

Figura 6 - Estrutura molecular do Vermelho Remazol RB



Fonte: Gomes, 2009.

2.4 TRATAMENTOS DE EFLUENTES

Os métodos de tratamentos de efluentes podem ser classificados em físicos, químicos e biológicos. Alguns dos métodos disponíveis na literatura utilizados para remoção de cor envolvem principalmente adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros. Um único tipo de tratamento não é capaz de remover coloração e outros compostos presentes nos efluentes de indústrias têxteis, mas a associação de métodos pode remover mais de 85% dos compostos indesejados, mas pode tornar-se inviável por gerar um custo alto. Os corantes sintéticos presentes nos efluentes têxteis não podem ser removidos pelos tratamentos de águas residuárias convencionais, de forma que é importante encontrar maneiras de aumentar a eficiência das tecnologias já amplamente conhecidas, tornando os métodos mais sustentáveis (KANT, 2012; ALMEIDA *et al.*, 2017).

2.4.1 Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo fluido-sólido, na qual é utilizada a capacidade de certos sólidos (adsorventes) em concentrar em sua superfície determinadas substâncias (adsorvato) existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes da solução em que o mesmo se encontra. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de potencial químico entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Os adsorventes geralmente são sólidos porosos com grande área interna, e a adsorção ocorre devido a diferentes tipos de interações, podendo estas serem físicas ou químicas. Dependendo da interação entre o adsorvato/adsorvente, podem-se formar ligações iônicas ou covalentes, caracterizando a adsorção como química. Existem também interações físicas, como as forças de Van Der Waals, ligações por pontes de hidrogênio e ponte dissulfeto, sendo de natureza física (SILVA, 2017).

Almeida *et al.* (2017) destacam as vantagens da adsorção, considerada uma técnica superior, em comparação com outros métodos de tratamento de resíduos, em termos de custo, simplicidade de concepção e funcionamento, disponibilidade, eficácia, e a sua não geração de substâncias tóxicas após o tratamento. Uma das principais vantagens da adsorção é a total remoção da molécula do contaminante, não deixando nenhum subproduto tóxico no efluente. Desta forma a adsorção é uma técnica viável para se tratar efluentes contaminados com corantes, porém é necessário estudar o composto contaminante presente no efluente, bem

como o material adsorvente utilizado, para conseguir obter máxima eficiência da técnica. Quando feita corretamente, a adsorção se torna uma das melhores opções para se tratar efluentes têxteis a nível industrial.

2.5 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é semelhante ao carvão comum, de origem vegetal, na maioria dos casos, e composto basicamente por carbono. O carvão comum, porém, é produzido a partir de madeira com maior resistência mecânica enquanto o carvão ativado é produzido a partir de materiais com menor resistência mecânica, o que lhe confere maior porosidade. O carvão é uma fonte de energia usada há bastante tempo e a fim de superar problemas e questões ambientais, pesquisas com carvão são cada vez mais frequentes em termos de sua utilização tanto para gerador de energia quanto para remoção de compostos indesejáveis como: redução de umidade, desmineralização, remoções de metais pesados, remoção de enxofre, mercúrio (RAHMAN *et al.*, 2017). Segundo Girgis *et al.* (2011), não é viável depender da madeira, pois este fato está ligado a destruição das árvores e é prejudicial ao meio ambiente já que esta desempenha um papel importantíssimo no ciclo do carbono, fato ligado diretamente ao equilíbrio do dióxido de carbono na atmosfera.

Com essa problemática e com os avanços das pesquisas chegou-se a produção e utilização do carvão ativado para remoção de contaminantes em sistemas de tratamento. O carvão ativado é constituído basicamente por carbono e é um material extremamente versátil. Devido a essa versatilidade o carvão ativado é amplamente utilizado e pesquisado como adsorvente e na catalise para prover as reações químicas industriais (LIOU, 2010). Possui grande área superficial, elevado volume de microporo, boa distribuição de tamanho de poro, superfície química (incluindo os grupos funcionais de oxigênio), grau de polaridade e área de superfície ativa. Todos esses requisitos o torna um material excelente na utilização como adsorvente para grande variedade de aplicações ambientais como: purificação, armazenamento de gases, remoção de materiais orgânicos e remoção de metais pesados (NAHIL, 2012).

Um dos principais desafios no mercado de fabricação de carvões ativados é identificar novos precursores que sejam barato, acessível e disponível em quantidade abundante que tenha potencial para benefícios econômicos significativos. Com isso, uma série de lignocelulósicos em materiais como madeira, cascas e caroços de frutas é frequentemente estudadas buscando materiais satisfatórios na preparação de carvões ativados (DUAN e

SRINIVASAKANNAN, 2012, YAGMUR, 2008). O foco principal dos pesquisadores é explorar os tipos de carvões ativados eficazes e desenvolver ou modificar as técnicas de ativação usando precursores apropriados para poluentes específicos.

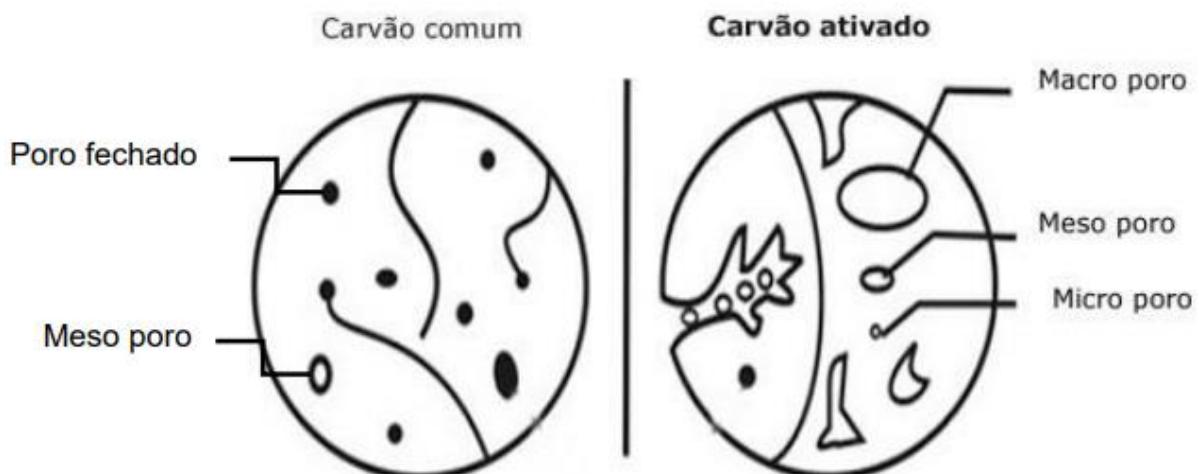
2.5.1 Processos de ativação

Segundo Coulson e Richardson (1979), o processo de ativação é essencialmente uma oxidação seletiva de hidrocarbonetos residuais sobre adsorvente mediante vapor de água, ar ou outro agente oxidante. Segundo Angin (2014), o carvão ativado pode ser considerado como o contraponto de duas estruturas perfeitamente ordenadas nas formas alotrópicas de carbono, diamante e grafite. Por um longo tempo ele tem sido considerado como carbono amorfo, ao contrário de carbono cristalino.

Observa-se na estrutura do grafite que há menos cristais perfeitos, bem como existência das extremidades nas folhas é muito mais ativo do que o plano, fazendo com que a superfície de contato do gás ou da fase líquida seja maior do que no diamante. Sendo que nos dois casos, quanto maior o grau de divisão de partículas, maior será a superfície acessível (ZHU, 2016).

Em relação ao carvão ativado, o processo de ativação implica na remoção do carbono e de impurezas fazendo com que se forme um grande número de poros na estrutura que carrega a superfície interna que é muito elevada em comparação com o da superfície geométrica exterior, como pode ser visto na Figura 7 (ZHU, 2016).

Figura 7 - Grão de carvão comum carvão ativado com detalhes dos poros



Fonte: Souza, 2018.

Segundo Chaves (2009), o carvão ativado sob a forma de grânulos, extrusados, fibras ou grânulos, pode ser produzido a partir de precursores termossetratáveis adequados por rotas térmicas ou químicas. As matérias-primas comerciais comuns incluem material de biomassa, como madeira, conchas de coco, poços de frutas, matéria de planta fossilizada, como turfa, ligas e todas as fileiras de carvão. Embora as propriedades dos carvões ativados sejam influenciadas até certo ponto pela via de processamento e condições, a estrutura precursora é o fator mais determinante.

Angin (2014) afirma que um carvão ativado é um material de origem biológica e artificialmente preparado por processos específicos, com o qual se destina a dar-lhe certa estrutura porosa. A característica mais importante deste é a sua alta capacidade de adsorver devido a sua estrutura porosa bem desenvolvida. A preparação destes carvões tem sido orientada algumas aplicações de processos muito específicos, pois as propriedades de cada carvão ativo dependem do material de origem biológico, uma vez que determina a formação das características estruturais, ou seja, o que é feito na preparação de carvão ativado é poros abertos, respeitando a estrutura do material de origem.

A estrutura destes carvões geralmente tem muitas imperfeições o que pode obter diferentes possibilidades de textura porosa na preparação de carvão ativado, onde sua fabricação é realizada pelos sucessivos processos de carbonização e ativação de materiais de origem vegetal. Através do processo de carbonização obtém um carvão de área de superfície baixa, porque neste processo se exclui espécies químicas como oxigênio e hidrogênio por decomposição do material de origem sob atmosfera inerte. Obtendo um material formado por união de microcristais de grafite elementares, geralmente formado por alcatroes de carbonização e resíduos, os quais diminui significativamente a capacidade adsorvente. É possível ainda melhorar a capacidade de adsorção deste carvão eliminando o alcatrão, utilizando um agente oxidante como ativação. O agente de ativação é geralmente vapor ou dióxido de carbono que compreende duas etapas: primeira, em que todo o material desorganizado é queimado, e na segunda para abrir os poros que estavam inicialmente fechados ou bloqueados. O resultado é um material novo com elevada área superficial, devido à presença de uma porosidade bem definida. Porém, também é possível preparar diretamente um carvão ativado de superfície elevada por outra metodologia que consiste na adição de um material de partida química que evita a formação de alcatrões, tal como cloreto de zinco, cloreto de alumínio ou ácido fosfórico, por exemplo (LIOU, 2010; LIU, 2011).

Segundo Avelar (2010), o ácido fosfórico (H_3PO_4) é o agente de impregnação mais utilizado. A maioria dos estudos realizados sobre a preparação do carvão ativado foram

direcionadas na influência da concentração da solução de impregnação e temperatura de imersão na estrutura porosa. Devido ao caráter altamente polar do H₃PO₄ e o controle das interações físicas e químicas ocorrendo na maior parte da solução e com o substrato durante o tratamento de impregnação, a concentração da solução é provável que seja o principal fator do processo de ativação.

Esse produto assim obtido possui alta capacidade de adsorção de substâncias em solução aquosa. Quando pulverizado sua granulometria é reduzida e assim a sua superfície ativa se torna muito maior melhorando consideravelmente a sua capacidade de adsorção. Entretanto, mesmo sob a forma de grãos, a sua estrutura de finos poros e os numerosos canais capilares já oferecem uma enorme superfície de contato ativa (PECHYEN, C, 2007).

Os carvões ativados possuem elevada relevância tecnológica justificando suas aplicações na indústria química, farmacêutica e de alimentação. E atualmente dois campos importantes podem fornecer uma forte demanda por este tipo de carvão, poluição de águas residuais e do ar.

2.5.2 Caracterização do carvão ativado

Para se dar início ao processamento de adsorção é necessário se conhecer algumas características básicas do adsorvente, para tal realiza-se algumas análises.

2.5.2.1 Caracterização textural (adsorção/dessorção de nitrogênio) BET

Em 1938 Brunauer, Emmett e Teller, propuseram e equacionaram uma teoria para o fenômeno de adsorção na superfície de sólidos utilizando o mesmo mecanismo proposto por Langmuir de forma que se pudesse prever como ocorreria a adsorção ao se conhecer a característica da superfície do adsorvente. Eles introduziram hipóteses onde se admitia a possibilidade de que uma camada já formada na superfície do adsorvente pelo adsorvente poderia possuir a capacidade de produzir novos sítios de adsorção, causando a deposição de uma camada sobre a outra. Com isso, desenvolveram a equação BET de Brunauer-Emmett-Teller para relacionar valores da área superficial do adsorvente com os dados obtidos nas isotermas de adsorção, como está expresso na Equação 1 (SILVA, 2013).

$$Q_e = \frac{q_{max} b C_e}{(C_s + C_e) \left[1 + \frac{(b-1)C_e}{C_s} \right]} \quad (1)$$

Em que:

Q_e : é quantidade adsorvida por unidade de peso do solvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

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

b : está relacionado com a saturação em todas as camadas;

C_e : é a concentração de equilíbrio no fluido;

C_s : é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas.

As constantes de Langmuir e BET com valores negativos não apresentam sentido fisicamente, pois não se ajustam as hipóteses consideradas no modelo estudado.

2.5.2.2 pH do ponto de carga zero, pH_{PCZ}

O pH do ponto de carga zero, pH_{PCZ} , é o ponto no qual a carga superficial de um determinado material é nula, não contendo cargas nem negativas e nem positivas. O pH_{PCZ} é, portanto, a faixa na qual o pH final se mantém constante independente do pH inicial, comportando-se a superfície do adsorvente como um tampão. É possível ainda determinar o valor do pH_{PCZ} plotando-se a diferença de pH em função do pH inicial. O pH_{PCZ} será o valor de pH inicial em que a curva corta o eixo das abscissas, ou seja, em que $\Delta\text{pH} = 0$.

2.5.2.3 Análise termogravimétrica

O termo gravimetria ou análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica onde se analisa a variação da massa, que pode ser ganho ou perda, de determinado componente com a variação da temperatura, enquanto a amostra é submetida à variação programação e controlada de temperatura.

Com essa técnica é possível conhecer as alterações que a variação de temperatura provoca na massa das substâncias, possibilitando estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição (AVELAR, 2010).

2.5.2.4 Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

A fim de caracterizar um carvão ativado, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) pode ser aplicada. A espectroscopia na região do

infravermelho pode evidenciar a presença de diversos grupos funcionais. A radiação do infravermelho faz com que os átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. A absorção da energia no infravermelho por uma molécula orgânica apresentará características dos tipos de ligações e átomos presentes nos grupos funcionais específicos naquela molécula. Os átomos de uma determinada molécula podem vibrar apenas em determinadas frequências. Logo, os átomos ligados covalentemente têm apenas níveis de energias vibracionais específicos, portanto os níveis são quantizados (SOLOMONS, FRYHLE, 2009).

Dos fatores que afetam as vibrações, estão a massa dos átomos ligados e a rigidez relativa da ligação. Átomos leves vibram em frequências mais altas do que os átomos mais pesados. Enquanto as ligações triplas, que são mais rígidas do que as duplas, vibram em frequências mais altas do que as duplas, que por sua vez, vibram em frequências mais altas do que as ligações simples (SOLOMONS, FRYHLE, 2009).

A relação entre a absorção vibracional de energia (absorbância) e a transmissão de energia (transmitância) se dá de acordo com Solomons e Fryhle (2009) segundo o seguinte exemplo: se em um espectro um determinado pico possui 10% de transmitância, o mesmo pico possui uma absorbância de 90%.

2.6 MODELAGEM DO PROCESSO ADSORTIVO

O equilíbrio de adsorção é um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Aplicando modelagem com equações de isotermas, a relação q_{eq} versus C_{eq} pode ser expressa na forma matemática e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada através dos dados experimentais (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.6.1 Caracterização do carvão ativado

A isoterma linear (lei de Henry) é aplicada sempre que sejam admissíveis as hipóteses subjacentes à Equação 2 para a fase adsorvida (comportamento ideal) e valida uma equação de estado do tipo da equação dos gases perfeitos (SILVA *et. al.*, 2017).

$$\pi A = nRT \quad (2)$$

Sendo:

π : relação entre o perímetro de uma circunferência e seu diâmetro ($\approx 3,14$);

A : área da interface;

n : número de moles;

R : constante universal dos gases reais ou perfeitos;

T : Temperatura.

Aplicando a isotermia de Gibbs a um sistema monocomponente chegamos a Equação 3:

$$\frac{A}{RT} d\pi = \frac{n}{C} dC ; \quad T = c \text{ const} \quad (3)$$

Diferenciando a Equação 2 em ordem a C (concentração), considerando T e A constantes, Equação 4 a 6.

$$\frac{d\pi}{dC} = \frac{RT}{A} \frac{dn}{dC} ; \quad T \text{ e } A \text{ const} \quad (4)$$

Verifica-se que :

$$\frac{dn}{dC} = \frac{n}{C} ; \quad T \text{ e } A \text{ const} \quad (5)$$

Portanto :

$$n = HC \quad (6)$$

Obtém-se, assim, uma relação linear entre as concentrações na fase líquida e adsorvida em equilíbrio em que H , a constante de Henry, é função da temperatura (ANISUZZAMAN, 2016).

Foram desenvolvidos vários modelos para representação dos equilíbrios de adsorção monocomponente. Estes modelos consideram uma ou mais interações do tipo soluto-soluto, soluto-solvente, soluto-adsorvente e a distribuição de energias na superfície do adsorvente.

Apresentam-se seguidamente alguns dos modelos que têm sido mais frequentemente usados para o caso da adsorção sólido-líquido (ANISUZZAMAN, 2016).

2.6.2 Equação de Langmuir

O modelo de Langmuir se baseia na hipótese de que a superfície do adsorvente é energeticamente homogênea, todos os sítios têm igual probabilidade de adsorver e cada sítio adsorverá uma molécula, a qual não interferirá com as moléculas vizinhas (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A Equação 7 mostra a representação da equação de Langmuir:

$$q = q_{max} \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (7)$$

Sendo:

q : capacidade de adsorção do adsorvente.

q_{max} : concentração na fase adsorvida correspondente ao preenchimento da monocamada;

K_L : constante de equilíbrio de adsorção (Langmuir) que dependente da temperatura.

$$K_L = K_{L_0} e^{q_{max}/RT} \quad (8)$$

Em que K_{L_0} é uma constante. A energia de dessorção no caso de superfícies homogêneas, em que não há interferência entre as moléculas adsorvidas, é independente da quantidade adsorvida é igual ao calor isostérico máximo q_{max} (ALJEBOREE, 2014; FIERRO, 2008). O calor isostérico para uma solução diluída pode ser calculado pela relação mostrada na Equação 9:

$$q_{max} = RT^2 \frac{\partial \ln C}{\partial T} \Big|_{n,A} \quad (9)$$

A equação de Langmuir também pode ser obtida a partir da isotérmica de Gibbs, usando uma equação de estado, Equação 10 (ALJEBOREE, 2014; FIERRO, 2008).

$$\pi(A - \beta) = nRT \quad (10)$$

Em que $(A - \beta)$ é a área molecular efetiva. Os limites da equação de Langmuir para baixas e altas concentrações são respectivamente a isoterma linear e a chamada isoterma irreversível onde $q=\text{constante}$.

2.6.3 Equação de Freundlich

Modelo aplicável as superfícies altamente heterogêneas e que representa bem os dados experimentais de equilíbrio de adsorção de solutos em gamas limitadas de concentrações altas, Equação 11 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q = K_F C^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

Sendo:

q : capacidade de adsorção do adsorvente;

C : concentração;

$1/n$: grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente;

K_F : constante de equilíbrio de adsorção (Freundlich) e que dependente da temperatura.

Embora largamente aplicado, este modelo não obdecer à lei de Henry para baixas concentrações de soluto (ALJEBOREE, 2014; FIERRO, 2008).

2.6.4 Equação de Langmuir-Freundlich

A Equação 12 é o resultado de uma combinação das equações de Langmuir e de Freundlich, usada para superfícies heterogêneas.

$$q = q_{max} \frac{K_{LF} C^m}{1 + K_{LF} C^m} \quad (12)$$

Sendo:

q : capacidade de adsorção do adsorvente;

q_{max} : concentração na fase adsorvida correspondente ao preenchimento da monocamada;

C : concentração;

m : grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente;

K_{LF} : constante de equilíbrio de adsorção (Langmuir-Freundlich) e que dependente da temperatura.

2.6.5 Equação de Toth

A isoterma de Toth é um modelo empírico derivado de um estudo de equilíbrio gás-sólido. O modelo prevê a formação de uma única camada de soluto adsorvido e que considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente e a interação entre as moléculas dos adsorvatos. Possuindo três parâmetros empíricos e, assim como a isoterma de Langmuir, pode ser utilizado em equilíbrio líquido-sólido. A constante adimensional de Toth (m) pode assumir valores entre zero e um, sendo característico do adsorvente; quando o seu valor é unitário, a equação de Toth torna-se idêntica à equação de Langmuir. A Equação de Toth está representada pela Equação 13 (SILVA, 2015).

$$q = q_{max} \frac{C}{(b + C^m)^{1/m}} \quad (13)$$

O b é um parâmetro que depende da temperatura e está representado pela Equação 14:

$$b = K_{T_0} e^{-E_d/RT} \quad (14)$$

Em que K_{T_0} e E_d são constantes do modelo.

2.6.6 Equação de Redlich-Peterson

Modelo empírico, que respeita a lei de Henry para concentrações baixas de soluto e que para concentrações elevadas se aproxima da Equação de Freundlich, representado na Equação 15.

$$q = B \frac{C}{1 + K_R C^a} \quad (15)$$

O parâmetro a assume valores entre zero e um, e está relacionado com a heterogeneidade da superfície do adsorvente e, os parâmetros B e K_R são dependentes da temperatura, Equação 16 e 17.

$$B = B_{R_0} e^{E_0/RT} \quad (16)$$

$$K_R = K_{R_0} e^{E_0/RT} \quad (17)$$

Em que E_0 , K_{R_0} , B_{R_0} são constantes.

2.6.7 Previsão do equilíbrio multicomponente

No estudo teórico do equilíbrio de adsorção de um sistema sólido adsorvente/solução é fundamental o conhecimento prévio do sólido e da solução. A estrutura do sólido e a sua porosidade são importantes para determinar o tipo de modelo a adotar (ABDEL-GHANI, 2014). No caso de sólidos microporosos, como o carvão ativado e zeólitas, é frequente adotar um modelo tridimensional de preenchimento dos microporos; no caso de sólidos macroporosos ou mesoporosos, como as resinas macro reticulares, adota-se um modelo bidimensional de superfície.

As interações entre moléculas dos diversos componentes na fase líquida e na fase adsorvida são fatores importantes, pois dependendo do peso destas interações, as fases líquidas e as fases adsorvidas podem ou não ser consideradas ideais. Na fase adsorvida, além destas interações laterais entre as moléculas dos adsorvatos, há que considerar as interações verticais entre as moléculas dos adsorvatos e a superfície do adsorvente. Aqui, o grau de heterogeneidade energética da superfície do adsorvente pode desempenhar um papel importante e, neste caso, os modelos contemplam esta heterogeneidade através de uma função de distribuição de energias à superfície. As teorias que descrevem o equilíbrio de adsorção multicomponente podem fazer a previsão partindo só de dados experimentais monocomponentes (teorias preditivas) ou necessitar também de dados experimentais de sistemas binários (teoria correlativa) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Myers e Prausnitz (1965) apresentaram, para sistemas sólidos adsorvente/gás (ou vapor), a teoria da solução adsorvida (AST), base de grande parte das teorias de previsão multicomponente, e mais tarde estendida aos sistemas sólido adsorvente / solução líquida diluída. Estes autores definiram o seguinte estado padrão:

- Adsorção de um soluto num sistema mono soluto à temperatura e pressão de espalhamento da adsorção a partir de uma solução multicomponente. Com esta definição e admitindo o comportamento ideal para a fase líquida e para a solução adsorvida no estado

padrão e partindo ainda do critério da igualdade dos potenciais químicos de cada espécie nas duas fases, deduziu uma relação análoga a lei de Raoult, expressa pela Equação 18:

$$C_i = C_i^0 z_i \gamma_i ; (T = c \text{ const}) \quad (18)$$

Em que C_i e C_i^0 são respectivamente, a concentração do soluto i na fase líquida correspondente ao estado padrão e na solução multi-soluto, z_i e γ_i são a fração molar, em base sem solvente e o coeficiente de atividade do soluto i na fase adsorvida. Este coeficiente de atividade é definido pela Equação 19:

$$\gamma_i = f_i^a / z_i f_i^{a_0} \quad (19)$$

Sendo f_i^a a fugacidade do soluto i na solução adsorvida multi-soluto e $f_i^{a_0}$ a fugacidade do soluto i na solução adsorvida no estado padrão pode ser expresso pela Equação 20:

$$\lim_{\pi \rightarrow 0} (f_i^a / z_i \pi) = 0 \quad (20)$$

Combinando a relação que dá o potencial químico do soluto i na fase adsorvida chegamos à Equação 21:

$$\mu_i^a = \mu_i^{a_0} + RT \ln \frac{f_i^a}{f_i^{a_0}} = \mu_i^{a_0} + RT \ln \gamma_i z_i \quad (21)$$

Sendo $\mu_i^{a_0}$ corresponde ao estado padrão, com a equação reescrita sob a forma:

$$\sum_{i=1}^N z_i \left(\frac{\partial \mu_i'}{\partial \pi} \right) \Big|_{T, z_i} = \frac{A}{n_T} ; (T \rightarrow \text{const.}) \quad (22)$$

Em que:

$$n_T = \sum_{i=1}^N n_i \quad (23)$$

E sabendo que:

$$\mu'_i = \mu_i^a \quad (24)$$

Deduz a relação entre a concentração total de solutos na fase adsorvida, n_T e a concentração na fase adsorvida de cada soluto no estado padrão, n_i^0 , deduzido pelas Equações 22 a 25.

$$\frac{1}{n_T} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{z_i}{n_i^0} + z_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \left(\frac{\pi A}{RT} \right) \Big|_{T,z}} \right]; \quad (T \rightarrow \text{const.}) \quad (25)$$

As Equações 19 e 22 são apresentadas para soluções diluídas que se continua a admitir a hipótese, já referida.

$$\left(n_i - \frac{C_i}{C_s} n_s \right) \cong n_i \quad (26)$$

A equação 22 pode também ser obtida, no caso de misturas gasosas ou líquidas, pela definição da variação da área molar devido a existência de mistura, a^m , através da Equação 27:

$$a^m = \sum_{i=1}^N x_i a_i^0 \quad (27)$$

Em que \mathbf{a} é a área molar dos adsorvatos na mistura adsorvida, a_i^0 a área molar do adsorvato i correspondente ao estado padrão e x_i a fração molar do adsorvato i na mistura adsorvida.

2.6.7.1 Teoria da solução adsorvida ideal (Iast)

Trata-se de uma teoria preditiva, baseada nos princípios da teoria da solução adsorvida (AST) e que admite a hipótese de a solução adsorvida ter um comportamento ideal. É,

provavelmente, a teoria mais utilizada na previsão de equilíbrio multicomponente, visto a sua aplicação se resumir à resolução do sistema de equações, pelas Equações 28 a 33 (Silva, 2015):

$$C_i = C_i^0 z_i \quad (28)$$

$$\frac{1}{n_T} = \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{n_i^0} \quad (29)$$

$$\sum_{i=1}^N z_i = 1 \quad (30)$$

$$n_i = n_T z_i \quad (31)$$

$$\frac{\pi_i^0 A}{RT} = \int_0^{C_0} \frac{n_i^0}{C_i^0} \partial C_i^0 = \int_0^{n_0} \frac{\ln C_i^0}{\ln n_i^0} \partial n_i^0 \quad (32)$$

$$\frac{\pi A}{RT} = \frac{\pi_i^0 A}{RT} \quad (33)$$

As Equações 28 e 29, que foram resultadas das Equações 19 e 25 a partir da validação da hipótese de idealidade da fase adsorvida ($g_i = 1$). Já a Equação 33 resultou da definição de estado padrão e a equação 32 que foi obtida por integração da isoterma de Gibbs, aplicada a cada sistema mono-soluto, entre os limites ($\rho = 0$), que correspondente ao solvente puro, ($C_i^0 = 0$) e ($\rho = \rho_i^0$) para a concentração C_i^0

Para a resolução deste sistema, é necessário conhecer as isotermas monocomponente a partir de valores muito baixos de concentração, uma vez que, a Equação 32 exige a integração a partir da concentração zero.

No caso de sistemas sólido/gás isto corresponde a ter dados experimentais a pressões muito baixas, próximas de zero, o que é particularmente difícil de conseguir na prática. Com vista a evitar esta situação, GAMBA *et al.*, (1989) desenvolveram um processo alternativo que evita a zona de baixas pressões, mas que necessita de dados experimentais de equilíbrio

de sistemas binários. Neste caso, a IAST passa a ter um caráter preditivo só para sistemas de três ou mais componentes.

2.6.8 Representação empírica do equilíbrio multicomponente

Frequentemente é necessário representar o equilíbrio por uma equação matemática simples que se ajuste bem aos dados experimentais. Existem muitas equações desse tipo, umas puramente empíricas, outras semi empíricas, entre as quais, as apresentadas na Tabela 1.

A Equação 34 pode ser obtida teoricamente, por aplicação da Teoria da Solução Adsorvida Ideal - IAST, se admitir que o equilíbrio monocomponente seja descrito pela equação de Langmuir e os parâmetros q_i^∞ são iguais para todos os componentes. No caso dos valores de q_i^∞ serem diferentes a equação é termodinamicamente inconsistente. Além disso, esta equação não prevê nunca inversão de seletividades.

Tabela 1 - Equações matemáticas que representam o equilíbrio multicomponente

MODELO	EQUAÇÃO	REFERÊNCIA	Equação
Langmuir	$q_i = q_i^\infty \frac{K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^N K_j C_j}$	Nascimento <i>et al.</i> , 2014	(34)
Freundlich	$q_i = K_i C_i^m$	Aljeboree, 2014	(35)
Langmuir- Freundlich	$q_i = q_i^\infty \frac{(K_i C_i)^m}{1 + (\sum_{j=1}^N K_{ij} C_j)^m}$	Ruthven, 1984	(36)
Redlich-Peterson	$q_i = B_i \frac{C_i}{1 + \sum_{i=1}^N K_i C_i^{n_i}}$	Oliveira et.al., 2015	(37)

Fonte: Silva, 2015.

*Sendo q_i^∞ , K , m e p parâmetros obtidos por ajuste das equações a dados experimentais de equilíbrio multicomponente.

2.6.9 Isoterma de equilíbrio associada à modelagem cinética

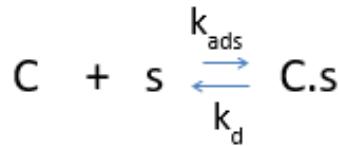
O modelo cinético de Langmuir-Freundlich é um dos mais usados atualmente, tendo em vista sua aplicabilidade eficaz nos casos de estudo e análise da cinética do processo de adsorção, em especial processo adsorptivo de tratamento de efluente industrial têxtil com corante.

Este modelo une a equação de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich para tentar representar da melhor forma os dados experimentais. O modelo de Langmuir assume cobertura da monocamada na superfície do adsorvente. Este contém várias considerações importantes, as quais podem ser destacadas que todas as moléculas são adsorvidas em sítios definidos na superfície do adsorvente; cada sítio pode ser ocupado ou uma única molécula; a energia de adsorção é igual em todos os sítios e quando as moléculas adsorvidas ocupam sítios vizinhos, estas não interagem entre si (BHATTACHARYYA, 2017).

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Os sistemas reais podem ser bem representados por este tipo de isoterma. A interação contaminante-adsorvente pode ser descrita por uma equação de adsorção de equilíbrio exponencial (HO, 2004). O modelo de equilíbrio proposto, Figura 8, tomou como base as hipóteses de Langmuir:

- As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície que são camadas de sítios de adsorção;
- Cada ponto pode ter apenas uma molécula de adsorvato;
- Não há interação entre moléculas adsorvidas em pontos vizinhos, sendo a adsorção localizada e ocorrendo através de colisão de moléculas com sítios vazios;
- A adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de moléculas do adsorvato à superfície do adsorvente;
- A energia de adsorção é constante (energia do adsorvato é a mesma em qualquer ponto da superfície e independente da presença de moléculas adsorvidas na vizinha), sendo todos os pontos equivalentes energeticamente;
- Não há transmigração de adsorvato no plano da superfície.

Figura 8 - Modelo de Equilíbrio de Adsorção



Fonte: Bhattacharyya, 2017.

Em que:

C: é o corante em fase líquida (adsorvato); s: é o carvão ativado (CA) (adsorvente); k_{ads} : é a constante de adsorção e k_d : é a constante de dessorção.

Considerando a hipótese de uma reação de ordem “n”, considerando o modelo híbrido Langmuir-Freundlich (LF), e que o efeito da resistência à transferência de massa é desprezível em todo processo, correlacionando os dados de equilíbrio de adsorção aos cinéticos da reação, conforme as taxas de adsorção das respectivas equações (38) e (39).

$$r_{ads} = k_{ads} C_{Bi} (1 - \theta)^n \quad (38)$$

$$r_d = k_d \theta^n \quad (39)$$

Logo, tem-se que:

(40)

$$r = k_{ads} C_{Bi} (1 - \theta)^n - k_d \theta^n$$

E no equilíbrio, tem-se:

$$r = [Taxa\ de\ adsorção] - [Taxa\ de\ dessorção] = 0 \quad (41)$$

Com isso, obtém-se:

$$k_{ads} C_{Bi} (1 - \theta)^n = k_d (\theta)^n \quad (42)$$

Considerando $\theta = \frac{q}{q_m}$, obtém-se:

$$k_{ads} C_{Bi} \left(1 - \frac{q}{q_m}\right)^n = k_d \left(\frac{q}{q_m}\right)^n \quad (43)$$

Em que:

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

E rearranjada a equação 43, tem-se a Equação 44:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m (K_{eq})^{\frac{1}{n}} (C_{Bi})^{\frac{1}{n}}} + \frac{1}{q_m} \quad (44)$$

Em que $K_{eq} = \frac{k_{ads}}{k_d}$ vem a ser a constante de equilíbrio de adsorção (L/mg).

Sabendo ainda que:

$$q = \left(\frac{C_{Bi0} - C_{Bi}}{M_{ads}} \right) V_L \quad (45)$$

Logo podemos reescrever a equação 40 em função do tempo cinético de adsorção:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads} \frac{1}{q_{max}} \left[C_{Bi} (q_{max} - q)^n - \frac{1}{K_{eq}} q^n \right] \quad (46)$$

E aplicando o balanço de massa ao sistema na fase líquida, tem-se:

$$-V_L \frac{dC_{Bi}}{dt} = M_{ads} \frac{dq}{dt} \quad (47)$$

Em que:

M_{ads} é a massa do adsorvente e VL o volume da solução.

Considerando a avaliação cinética da interação corante/adsorvente, operada num sistema em batelada, e os efeitos da adsorção representados pela equação 44 obtida a partir do modelo de Langmuir-Freundlich, obteremos:

$$-V_L \frac{dC_{Bi}}{dt} = M_{ads} k_{ads} \frac{1}{q_{max}} \left[C_{Bi} (q_{max} - q)^n - \frac{1}{K_{eq}} q^n \right] \quad (48)$$

Reescrevendo a equação (48) substituindo q e reorganizando, teremos:

$$-\frac{dC_{Bi}}{dt} = k_{ads} \frac{M_{ads}}{V_L q_{max}} \left[C_{Bi} \left(q_{max} - \frac{(C_{Bi0} - C_{Bi})}{M_{ads}} V_L \right)^n - \frac{1}{K_{eq}} \left(\frac{(C_{Bi0} - C_{Bi})}{M_{ads}} V_L \right)^n \right] \quad (49)$$

A equação diferencial encontrada a partir do modelo foi resolvida numericamente por um método de integração do tipo Ruge-Kutta de 4^a ordem, de forma a se obter valores das duas constantes de velocidades envolvidas no processo. O procedimento de otimização recorre à minimização de uma função objetivo (f_0), definida como a diferença quadrática entre valores experimentais e calculados a partir das concentrações do corante $f_0 = \sum [C_{i,exp} - C_{i,th}]^2$ apresentando uma faixa de 0,01-0,05% para o sistema carvão ativado/corante (Silva *et al.*, 2015).

Os cálculos foram efetuados utilizando-se como ferramenta computacional o software Visual Frotran versão 6.0, proporcionando a resolução da equação diferencial elaborada. Os valores calculados da concentração do corante são comparados aos valores experimentais da mesma. Sendo utilizado o procedimento de otimização (método do complexo BOX), procurando minimizar a função objetivo contrutiva entre os valores experimentais e os calculados.

2.6.10 Característica da isoterma de equilíbrio

Segundo MCCABE, 1998 para se prever a característica essencial da isoterma de Langmuir pode-se utilizar o fator adimensional de separação do soluto na fase fluida RL, definindo-se para tanto:

$$RL = \frac{X(1 - Y)}{Y(1 - X)} \quad (50)$$

Onde, pode-se considerar as seguintes relações:

$$X = \frac{C_{Bi}}{C_{Bi0}} \quad 0 \leq X \leq 1 \quad (51)$$

$$Y = \frac{q}{q_0} \quad 0 \leq Y \leq 1 \quad (52)$$

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

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

$$Y = \frac{X}{RL + (1 - RL)X} \quad (53)$$

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_{eq}C_{Bi}}{1 + K_{eq}C_{Bi}} \quad (54)$$

$$\frac{q_0}{q_m} = \frac{K_{eq}C_{Bi0}}{1 + K_{eq}C_{Bi0}} \quad (55)$$

Em seguida dividindo-se (54) por (55) e fazendo-se a substituição de (38) e (39) nesta divisão, tem-se:

$$Y = \frac{(1 + K_{eq}C_{Bi0})X}{1 + K_{eq}C_{Bi}X} \quad (56)$$

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

$$Y = \frac{X}{\frac{1}{(1 + K_{eq} C_{Bi0})} + \left[1 - \frac{1}{(1 + K_{eq} C_{Bi0})} \right]} \quad (57)$$

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

$$RL = \frac{1}{(1 + K_{eq} C_{Bi0})} \quad (58)$$

Esta relação pode mostrar se é ou não possível que ocorra adsorção em determinado processo, mostrando se a adsorção é favorável ou não. As isotermas de adsorção descrevem a relação de determinada substância em relação a sua concentração na fase líquida e na fase sólida, no equilíbrio. McCabe *et al.* (2005), definiram os comportamentos de algumas isotermas de acordo com sua linearidade, como mostra a Figura 9:

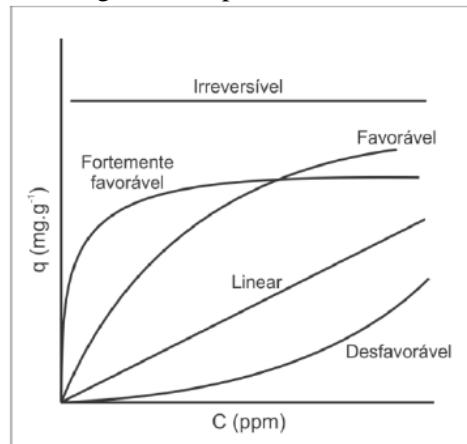
RL > 1 (Isoterma Não Favorável)

RL = 1 (Isoterma Linear)

RL < 1 (Isoterma Favorável)

RL = 0 (Isoterma Irreversível)

Figura 9 - Tipos de isotermas



Fonte: McCabe *et al.* (2005)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse tópico serão apresentados os procedimentos utilizados das análises realizadas para o andamento desta pesquisa.

3.1 CARACTERIZAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO 141-S DA CARBOMAFRA S/A

Antes do processo de adsorção em si, é necessário se conhecer o adsorvente para que se ter uma previsão estimada de como será o processo de adsorção.

3.1.1 Caracterização textural (adsorção/dessorção de nitrogênio) por BET

A área superficial específica dos materiais foi determinada através da adsorção de N₂ a 77 K em um equipamento QUANTACHROME modelo NOVA 1000e no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) da UFPE. Para remoção da umidade da superfície da amostra, foi realizado um pré-tratamento a 393 K sob vácuo por 3 horas.

3.1.2 pH do ponto de carga zero - pH_{PCZ}

Foi realizado colocando-se 0,2 g do material em contato com água destilada, numa faixa de pH's de 11 condições iniciais diferentes, entre 2 e 12. Essas condições iniciais foram ajustadas com soluções de ácido clorídrico, HCl (0,1 mol. L⁻¹) e hidróxido de sódio NaOH (0,1 mol. L⁻¹) com auxílio de um pHmetro Mettler-Toledo modelo SevenEasy pH. As soluções foram deixadas por 24h em mesa agitadora, sob agitação constante de 200 rpm e temperatura de 30°C, após esse tempo, o pH final foi medido novamente.

O valor do pH_{PCZ} foi obtido calculando-se a média aritmética entre os valores de pH final que tenderam para o mesmo valor. Para a determinação do pH_{PCZ}, foi construído o gráfico (pH_{final} - pH_{inicial}) vs. pH_{inicial}, no qual a curva que intercepta o eixo do pH_{inicial} corresponde ao ponto onde a carga superficial do material é nula (REGALBUTO, 2016).

3.1.3 Análise termogravimétrica

A amostra foi submetida a ensaios termogravimétricos para obtenção dos intervalos e percentuais de perdas de massa. A análise foi realizada no LATECLIM/UFPE, em uma termo

balança Perkin Elmer, modelo STA 6000, com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob fluxo de $20 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ de N_2 . A massa de material utilizado nos cadiinhos de platina foi fixada em 10 mg e as mesmas foram aquecidas de 30°C a 800°C . Os resultados obtidos foram tratados com o auxílio do *software* Pyris Data Analysis, versão 11.

3.1.4 Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

As análises FT-IR foram conduzidas com o espectrômetro FT-IR Bruker Tensor 27, utilizando a técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR). Os espectros de absorção foram obtidos na região do infravermelho de (4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1}) com resolução de 4 cm^{-1} . Os dados obtidos foram tratados através do *software* OPUS - Versão 7.2.

3.1.5 Separação granulométrica do carvão ativado

O carvão ativado comercial Carbomafra 141-S encontrava-se em grão considerados grandes para dar-se prosseguimento as análises de adsorção, por esse motivo fez-se a Trituração e separação granulométrica do mesmo.

Retirou-se em alíquota de aproximadamente 1,0 kg do carvão ativado e tritou-se a mesma em moinho de facas, e em seguida, separou-se utilizando um jogo de peneiras tipo TYLER com o auxílio de um tamisador eletromagnético, conforme apresenta a Figura 10.

Figura 10 - (a) Moinho de facas e (b) modelo de tamisador eletromagnético com jogo de peneiras TYLER



Fonte: O Autor, 2019.

Após a separação granulométrica reservou-se o material com os diâmetros de interesse, 0,30 mm, 0,21 mm e 0,16 mm.

3.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTE

Foi preparada uma solução padrão na concentração de 500 mg/L, de cada corante, utilizando a relação mássica, onde se pesou 0,25g do corante Remazol em balança analítica, diluiu-se em água destilada e completou-se o volume até aferição em um balão volumétrico de 500 ml. A partir desta solução foram feitas as diluições para as concentrações utilizadas tanto para a preparação das curvas analíticas quanto para as soluções utilizadas em cada experimento.

3.2.1 Definições

Nesta seção serão definidas as variáveis que são necessárias para a avaliação dos processos adsorptivos. Para tal faremos considerações em torno da massa de adsorvato (corante) na solução onde tem-se sua definição através da concentração do mesmo na solução, pela relação:

$$C_i = \frac{m_i}{V}$$

Onde m_i é a massa do adsorvato e V é o volume da solução.

Para avaliação da eficiência de remoção foi utilizada a Equação 59.

$$\%R = \frac{(Co - Ce)}{Co} \times 100 \quad (59)$$

Onde $\%R$ é a eficiência de remoção, Co a concentração inicial da solução de corante, em mg/L e Ce a concentração da solução de corante no equilíbrio, em mg/L.

Para a determinação quantidade adsorvida por massa de adsorvente, foi utilizada a Equação 60.

$$q = \frac{(Co - C)}{m} \times V$$

Onde q é a quantidade adsorvida no tempo t , em mg adsorvato/g adsorvente, C_0 a concentração inicial da solução de corante, em mg/L, C a concentração da solução de corante no tempo t , em mg/L, V o volume da solução, em L, e m a massa do adsorvente, em g.

3.2.2 Curvas analíticas dos corantes individualmente e multicomponentes

Para a preparação das curvas analíticas das soluções de cada corante isoladamente, preparou-se 10 pontos com concentrações de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 mg.L⁻¹ a partir da solução padrão, como mostra a Figura 11. Após a preparação cada ponto foi lido em Espectrofotômetro UV-Vis da Varian modelo Cary 50 Bio, na função de absorbância, utilizando cubeta de quartzo com 10,0 mm de caminho óptico. De posse dos dados de absorbância para cada concentração plotou-se os gráficos, e fez-se a regressão linear e obteve-se a equação da reta que descreve a relação entre concentração e absorbância. Dados no apêndice A.

Figura 11 - Soluções padrão dos corantes e diluição para os pontos da curva analítica



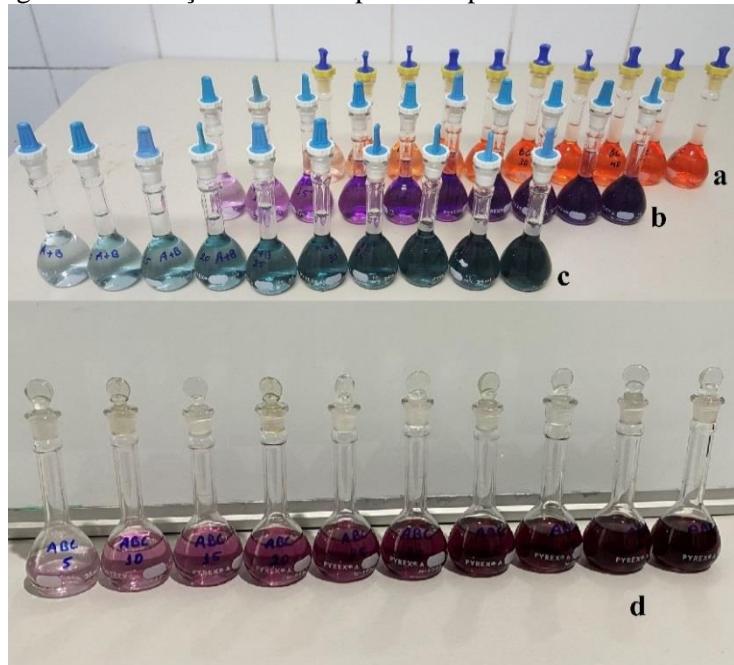
Fonte: O Autor, 2019.

Para a preparação das curvas analíticas de cada solução corante multicomponente, fez-se o procedimento semelhante a preparação das soluções dos corantes individuais. A partir das soluções padrão preparou-se 10 pontos com concentrações de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 mg.L⁻¹ realizando, porém, a mistura entre os corantes de forma a testar todas as possibilidades.

Desta forma, preparou-se as soluções misturando-se, em iguais proporções e para cada ponto, os corantes, como mostra a Figura 12, Amarelo Remazol + Vermelho Remazol (a),

Azul Remazol + Vermelho Remazol (b), Azul Remazol + Amarelo Remazol (c) e Azul Remazol + Amarelo Remazol + Vermelho Remazol (d).

Figura 12 - Soluções multicomponentes para as curvas analíticas



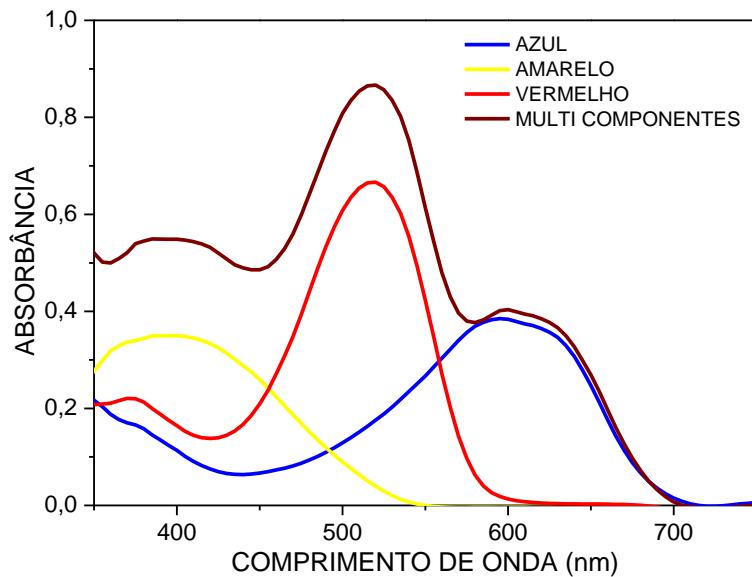
Fonte: O Autor, 2019.

Após a preparação cada ponto foi lido em Espectrofotômetro UV-Vis da Varian modelo Cary 50 Bio, na função de absorbância, utilizando cubeta de quartzo com 10,0 mm de caminho óptico. De posse dos dados de absorbância para cada concentração plotou-se os gráficos, fez-se a regressão linear e obteve-se a equação da reta que descreve a relação entre concentração e absorbância. Dados no apêndice A.

Tanto para as soluções individuais quanto para as soluções de multicomponentes, foi realizada uma varredura para identificar o melhor comprimento de onda no qual as medidas seriam realizadas, e para correlação das absorbâncias fornecidas pelo equipamento e as concentrações das soluções foi construída a curva analítica, que forneceu uma equação utilizada para obter as concentrações desconhecidas nas amostras.

Antes de se dar início as análises propriamente ditas, fez uma varredura para se descobrir os comprimentos de onda de máxima absorção, para os três corantes individualmente e para a mistura multicomponente dos três corantes. A Figura 13 representa a análise realizada para encontrar o comprimento máximo de onda do corante, neste caso o espectro de absorção.

Figura 13 - Absorbância em função do comprimento de onda para os corantes individualmente e para a solução multicomponentes



Fonte: O Autor, 2019.

Conforme mostrado a Figura 13 e destacado na Tabela 2, percebe-se que os valores encontrados estão dentro do esperado e encontrado na literatura para os valores dos corantes quando analisados individualmente. Quando os corantes foram misturados tornou-se perceptível uma intensificação no pico máximo de absorbância para os corantes Amarelo Remazol e Vermelho Remazol, porém não houve alteração no comprimento de onda característico de cada componente.

Tabela 2 - Comprimentos de onda de máx. absorção

Corante	$\lambda_{\text{máx}}$
Azul Remazol	585
Amarelo Remazol	410
Vermelho Remazol	510

Fonte: O Autor, 2019.

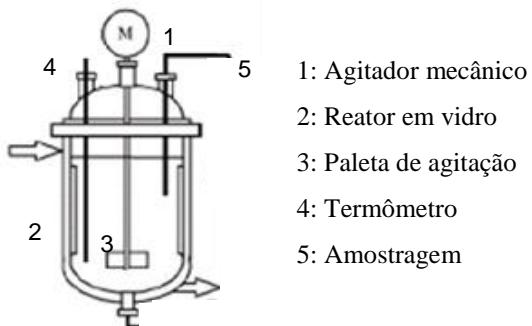
3.3 TESTES DE ADSORÇÃO

Os testes foram realizados em reator agitado, conforme apresenta a Figura 14, utilizando 750mL da solução de corante, diversas concentrações iniciais, massas de carvão ativado, pH's e temperaturas variáveis, conforme descrito na Tabela 3, para as condições

iniciais dos experimentos. Esses experimentos foram realizados com o corante Azul Remazol BTE.RN para se verificar as melhores condições das análises.

Segundo Silva (2015) os azo corantes interagem de forma semelhante ao adsorvente e, sendo assim, as variações de condições de adsorção influenciarão da mesma forma em todos os corantes estudados nesse trabalho.

Figura 14 - Instalação experimental dos testes de adsorção



Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 3 - Detalhamento das condições iniciais dos experimentos

Exp.	Concentração inicial de Remazol (mg/L)	Granulometria (mm)	Massa de adsorvente (g/750mL)	Temperatura (°C)	pH
1	40	0,16	1,5	30	6,0
2	40	0,30	1,5	30	6,0
3	40	0,21	1,5	30	6,0
4	20	0,16	1,5	30	6,0
5	60	0,16	1,5	30	6,0
6	40	0,16	1,5	30	3,0
7	40	0,16	1,5	30	9,0
8	40	0,16	1,5	40	6,0
9	40	0,16	1,5	50	6,0
10	40	0,16	0,15	30	3,0
11	40	0	0	30	3,0

Fonte: O Autor, 2019.

O carvão ativado foi pesado em balança analítica, os pH's foram ajustados utilizando soluções de NaOH 2,0M para o pH básico e H₂SO₄ 2,0M para o pH ácido. Para os experimentos de efeito de temperatura foi utilizado um banho termostático que mantinha a temperatura no valor desejado.

Para os experimentos em multicomponentes escolheu-se a melhor condição encontrada com os experimentos iniciais e seguiu-se com a sequência de análises, como mostra a tabela 4.

Tabela 4 – Detalhamento das condições experimentais para a análise em multicomponentes

Exp.	Corante Remazol	Conc. Inicial (mg/L)	Granulometria (mm)	Massa de adsorvente (g/750mL)	Temp. (°C)	pH
12	Azul + Amarelo	40	0,16	1,5	30	6,0
13	Azul + Vermelho	40	0,16	1,5	30	6,0
14	Amarelo + Vermelho	40	0,16	1,5	30	6,0
15	Azul + Amarelo + Vermelho	40	0,16	1,5	30	6,0

Fonte: O Autor, 2019.

Para acompanhamento da evolução dos processos adsorptivos, amostras eram retiradas utilizando um amostrador com filtro poroso de aço inoxidável em intervalos pré-determinados de tempo medidos em cronômetro e analisadas no Espectrofotômetro UV-Vis.

3.4 ISOTERMAS E CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para acompanhar a cinética do sistema preparou-se 750mL da solução dos corantes e adicionou-se ao reator agitado com 1,5g do carvão ativado 141-S. Coletou-se uma amostra inicial antes da mistura no reator e outra quando foi efetuada a mistura do reator e iniciou-se a contagem do tempo. Seguiu-se com as coletas de amostras em tempos pré-determinados de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 e 150 minutos.

Os testes de modelos de isoterma, e da cinética de adsorção foram realizados utilizando os resultados dos experimentos com base na teoria explanada na seção 2.10 da fundamentação teórica.

A otimização das constantes do modelo foi procedida por meio de regressão linear com o uso do método dos mínimos quadrados em que se minimiza a função objetiva descrita pela equação 61.

$$Fo = \sum_{i=1}^n (C_i^{experimental} - C_i^{modelo})^2 \quad (61)$$

O processo consiste na obtenção da primeira e segunda derivada parcial da função objetivo em relação aos parâmetros do modelo e consequentemente a obtenção do ponto de mínimo. A avaliação paramétrica bem como do ajuste do modelo foi realizada via ANOVA bem como análise do diagrama de resíduos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a conclusão da pesquisa foi possível dimensionar os parâmetros do processo de adsorção. Os resultados e discussões pertinentes estão apresentadas nesse tópico.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Após a preparação do carvão ativado mediante trituração, em moinho de facas, e separação granulométrica do mesmo, em peneiras tipo TYLER, escolheu-se trabalhar com as seguintes granulometrias: 0,30 mm, 0,21 mm e 0,16 mm. Posteriormente realizou-se a caracterização desse adsorvente.

4.1.1 Caracterização textural do carvão ativado por BET

Com a realização da análise de área superficial, pelo método BET, montou-se a Tabela 3 com os resultados obtidos. Sendo assim, os poros do carvão utilizado neste trabalho podem ser classificados como microporos, com diâmetro igual a 1,125 nm.

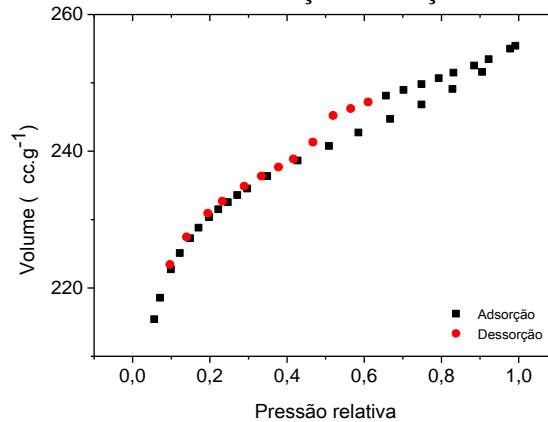
Tabela 5 - Resultados obtidos por adsorção/dessorção de N₂

Material	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume total dos poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro dos poros (mm)
Carvão ativado comercial	829	0,476	1,125

Fonte: O Autor, 2019.

As isotermas de adsorção para o carvão ativado 141-S, apresentam características mistas de isotermas do tipo I e do tipo IV. É possível observar isotermas mistas do tipo I e tipo IV, sugerindo um estado de transição da microporosidade para a meso porosidade. Este estado de transição está associado ao fenômeno de histerese, que ocorre quando o comportamento do fenômeno de evaporação percorre um caminho diferente do fenômeno de condensação, como pode ser visto na Figura 15 (DABBAWALA *et al.*, 2016).

Figura 15 - Isotermas de adsorção/dessorção do carvão ativado

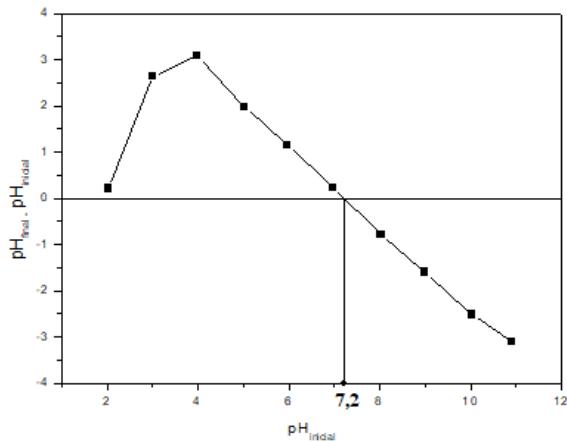


Fonte: O Autor, 2019.

4.1.2 pH do ponto de carga zero - pH_{PCZ}

O pH_{PCZ} do carvão ativado 141-s comercial medido foi de 7,2, como mostrado na Figura 16. Sendo assim o material possui carga superficial positiva em pH's abaixo do pH_{PCZ}, favorecendo a adsorção de compostos aniónicos e possui carga superficial negativa em pH's acima do pH_{PCZ}, favorecendo a adsorção de compostos catiônicos.

Figura 16 - Gráfico do pH do Ponto de carga zero do carvão ativado comercial 141-S



Fonte: O Autor, 2019.

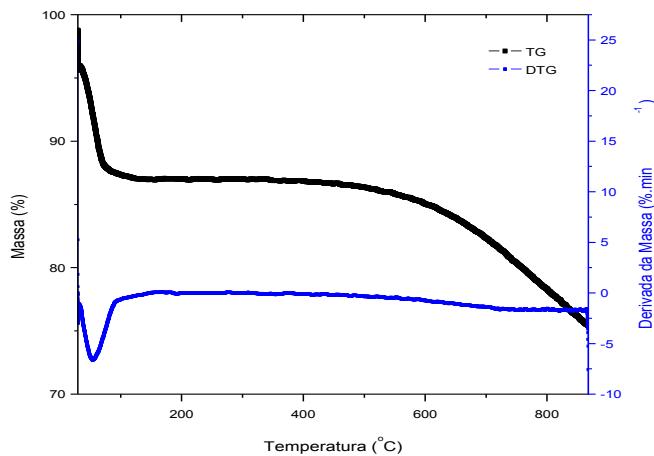
É importante conhecer o pH_{PCZ} pois ele nos dá uma previsão de como será o sistema de adsorção no que concerne ao complexo adsorvente/adsorvato e suas propriedades eletromagnéticas. Para os azos corantes estudados nesse trabalho, que são aniónicos, justifica-se adsorção em pH 6,0, abaixo do pH_{PCZ}.

4.1.3 Análise termogravimétrica

Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) do carvão ativado comercial estão apresentados na Figura 17. Analisando as curvas de TGA e DTG confirma-se uma estabilidade térmica padrão para o carvão ativado analisado, em relação ao que se espera deste composto.

Houve acentuada perda de massa, em torno de 10,50% da massa total, até a amostra atingir a temperatura de 100°C, o que já era esperado, indicando a perda de água e outras substâncias sorvidas no carvão. Após os 100°C a amostra se mostrou estável voltando a ter perda de massa somente após os 500°C, o que mostra a formação de cinzas quando o carvão começa a se degradar termicamente.

Figura 17 - Análise termogravimétrica (TGA) do carvão ativado comercial



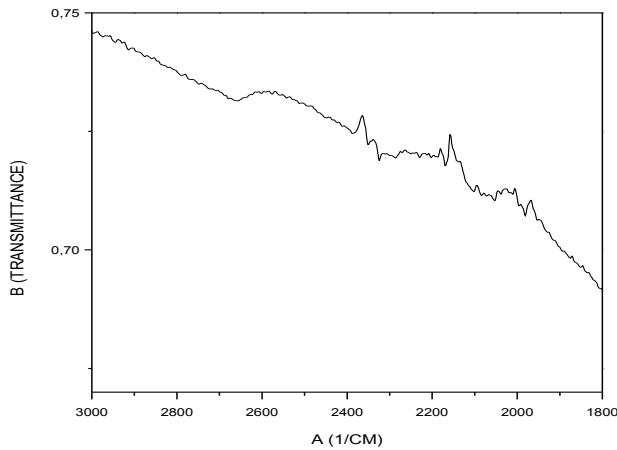
Fonte: O Autor, 2019.

4.1.4 Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

O FT-IR do carvão ativado 141-s comercial da Carbomafra S/A está apresentado na Figura 18. As ligações triplas carbono-carbono dão picos de absorção entre 2.100 e 2.260 cm^{-1} e geralmente não são muito fortes. Os picos observados em aproximadamente 2362 cm^{-1} e em 1570 cm^{-1} indicam presença de material lignocelulósico (SOLOMONS; FRYHLE, 2009; ZHONG *et al.*, 2012).

As bandas localizadas entre 2400 e 2300 cm^{-1} são bandas de $\text{CH/CH}_2/\text{CH}_3$ (ANGIN, 2014). As bandas localizadas em torno de 2500-3000 são características de ácidos carboxílicos (com ligação de hidrogênio) (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

Figura 18 - FT-IR do carvão ativado comercial 141-s Carbomafra



Fonte: O Autor, 2019.

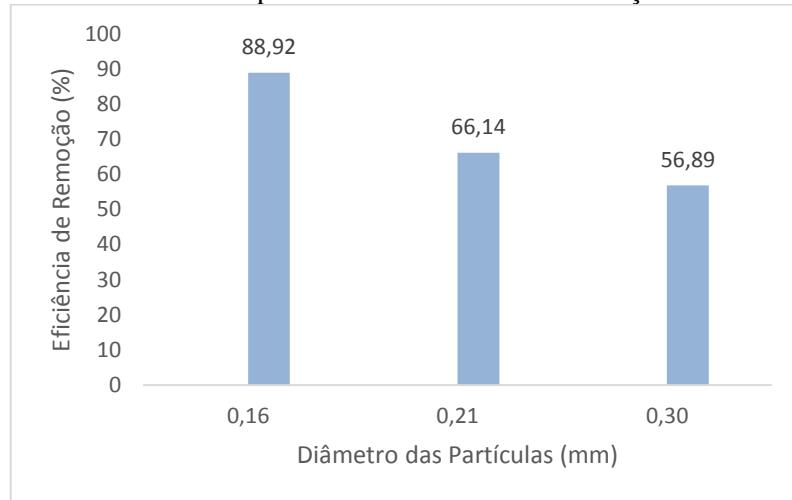
4.2 TESTES DE ADSORÇÃO DOS CORANTES INDIVIDUAIS E MULTICOMPONENTES

Com os resultados obtidos conseguiu-se estudar a influência dos parâmetros no processo de adsorção. Neste tópico são apresentados os efeitos causados na evolução da adsorção quando se varia certos parâmetros nas condições experimentais.

4.2.1 Efeito do diâmetro das partículas d_p

O estudo do efeito do diâmetro das partículas do adsorvente foi realizado para se escolher a melhor condição encontrada para se dar início as análises e os resultados são apresentados na Figura 19. A relação entre a capacidade de adsorção e o diâmetro das partículas permite comprovar o que se conhece na literatura onde se diz que o menor diâmetro de partículas é mais eficiente na remoção por adsorção, o que a nível industrial tem grande importância de uma perspectiva econômica (mas com aumento da perda de carga em um sistema dinâmico). Dados detalhados são fornecidos no Apêndice B.

Figura 19 - Efeito do diâmetro das partículas na eficiência de remoção do corante azul Remazol



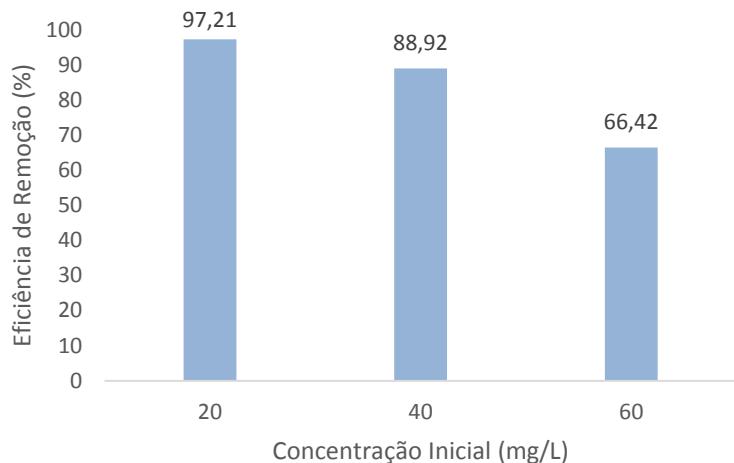
Fonte: O Autor, 2019.

*T = 30°C, pH 6,0 Massa de adsorvente: 1,5g, V= 750 ml, tempo de contato = 150 min.

4.2.2 Efeito da concentração inicial de corante

A Figura 20 mostra o efeito da variação da concentração inicial de Azul Remazol na adsorção pelo carvão ativado 141-S. A quantidade de Azul de Remazol adsorvido por massa de adsorvente (qe), aumentou de 4,40 para 11,45mg/g, enquanto a eficiência de remoção caiu de 97,21 para 66,42%, com a concentração de 20, 40 e 60 mg/L para uma massa constante de 1,5g de carvão ativado, pH 6,0 da solução e temperatura ambiente, aproximadamente 30°C. Dados detalhados são fornecidos no Apêndice B.

Figura 20 - Efeito da concentração inicial do corante na eficiência de remoção do corante Azul Remazol



Fonte: O Autor, 2019.

*T = 30°C, pH 6,0 Massa de adsorvente: 1,5g, V= 750 ml, tempo de contato = 150 min.

A concentração inicial de corante tem o papel importante de fornecer a força motriz para superar a resistência à transferência de massa entre as fases líquida e sólida, isto explica o aumento no q_e com o aumento da concentração. Já a diminuição na remoção de corante, Figura 21, acontece devido à saturação do adsorvente ser mais rápida com o aumento da concentração, forçando a adsorção a acontecer em sítios de mais difícil acesso.

Figura 21 - Comparação visual para as concentrações de 20, 40 e 60 mg/L



Fonte: O Autor, 2019.

DAHLAN *et al.* 2019 e ZHOU *et al.* 2019 encontraram resultados similares para os adsorventes carvão ativado, argila vermelha, e casca de arroz, assim como estudos que vão de encontro aos resultados encontrados.

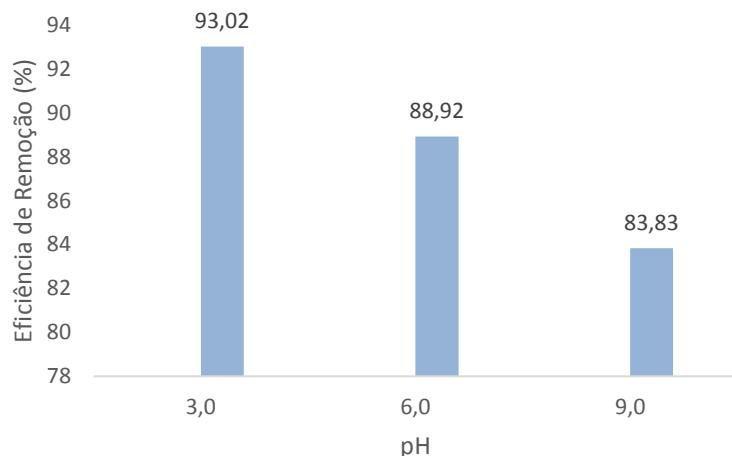
Dahlan *et al.*, (2019) e Lakshmi *et al.*, (2009) encontraram resultados similares ao estudar a relação massa do adsorvente com a massa do adsorvato, a eficiência de remoção aumentou até um certo ponto, onde o equilíbrio é alcançado e a partir do qual não houve aumento significativo, sendo este o valor ótimo dessa relação a ser utilizado. O aumento da eficiência de remoção pode ser explicado pelo aumento da disponibilidade de sítios ativos em detrimento a quantidade de massa do adsorvato a ser adsorvida.

4.2.3 Efeito do pH

O estudo do pH é essencial para os processos adsorptivos, pois pode alterar características como a carga superficial do adsorvente e o grau de ionização do adsorvato. Como mostrado na Figura 22, foram obtidas eficiências de remoção de 93,02, 88,92 e 83,83% para pH's de 3,0, 6,0 e 9,0, respectivamente, e é possível observar que o processo de adsorção é favorecido com a diminuição do pH e para valores maiores as taxas de retenção do corante diminuem.

Com o estudo do efeito do pH foi observado que os melhores resultados foram obtidos no pH 3,0, com os maiores percentuais de remoção e onde o equilíbrio foi alcançado em menos de 5 minutos de adsorção. Contudo, para o estudo realizado nesse trabalho escolhemos trabalhar com o pH 6,0 para que seja possível se estudar a cinética de adsorção e porque, também, visando a viabilidade do uso dessa técnica nas estações de tratamento não é viável a adição de ácidos para diminuir o pH e assim melhorar. O pH 6,0 é o pH natural da solução de corante quando preparada, o tempo médio total para esse processo foi de 150 minutos e remoção alcançada de 88,92%, parâmetros satisfatórios para uma estação de tratamento. Dados detalhados são fornecidos no Apêndice A.

Figura 22 - Efeito do pH na eficiência de remoção do corante Azul Remazol



Fonte: O Autor, 2019.

*T = 30°C, pH 6,0 Massa de adsorvente: 1,5g, V= 750 ml, tempo de contato = 150 min.

Conforme pode ser observado nas Figuras 22 e 23, a adsorção é mais eficiente em pH 3,0. Este resultado é justificado pelo valor do pH_{PCZ} do carvão ativado 141-S, próximo de 7,2, neste pH as cargas positivas e negativas na superfície do material se igualam. Abaixo desse pH o adsorvente apresenta carga superficial positiva, favorecendo a adsorção do corante, pois se trata de um composto aniônico. Com o aumento do pH, há uma inversão na carga superficial do adsorvente para negativa, o que consequentemente diminui a eficiência da adsorção (CUNHA,2014).

Figura 23 - Comparação visual para os pH's 3,0, 6,0 e 9,0



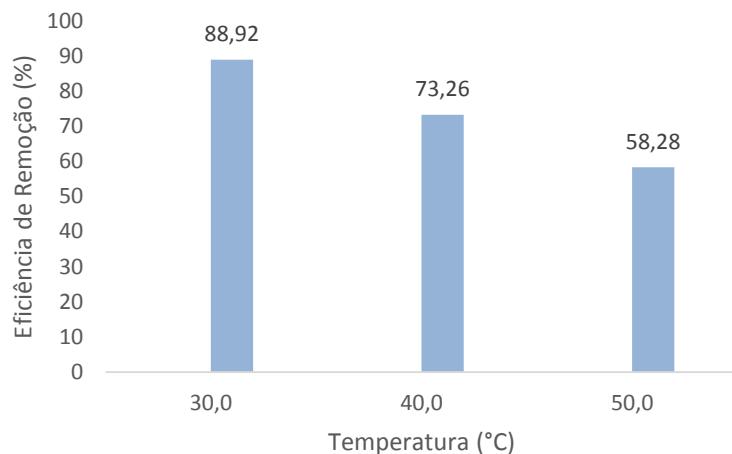
Fonte: O Autor, 2019.

Segundo Pelosi, Lima e Vieira (2014), o aumento da adsorção de Azul Remazol com a diminuição do pH também foi observada com o uso da macrófita *Salvinia natans*, onde a quantidade máxima de Remazol absorvido (50,2 mg/g) foi alcançada em pH = 1. Em pH's baixos a superfície da macrófita é carregada positivamente, aumentando assim a interação dos ânions do corante carregados negativamente com a superfície da macrófita através de forças eletrostáticas de atração.

4.2.4 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura na eficiência de remoção pode ser visto na Figura 24. Os experimentos foram realizados para as temperaturas 30, 40 e 50°C, para a concentração inicial de Azul Remazol de 40mg/L, massa de carvão ativado de 1,5g, volume da solução 750mL e pH 6,0 da solução. É possível notar que houve uma diminuição na eficiência de remoção de 88,92 para 58,28% com o aumento da temperatura de 30 para 50°C. Diante dos resultados encontrados chegamos à conclusão que a temperatura tem efeito negativo nesse sistema de adsorção, o que comprova que, para esse sistema, a adsorção é do tipo de interação física e que o melhor resultado foi encontrado para a temperatura de 30°C. Dados detalhados são fornecidos no Apêndice A.

Figura 24 - Efeito da temperatura na eficiência de remoção do corante azul Remazol

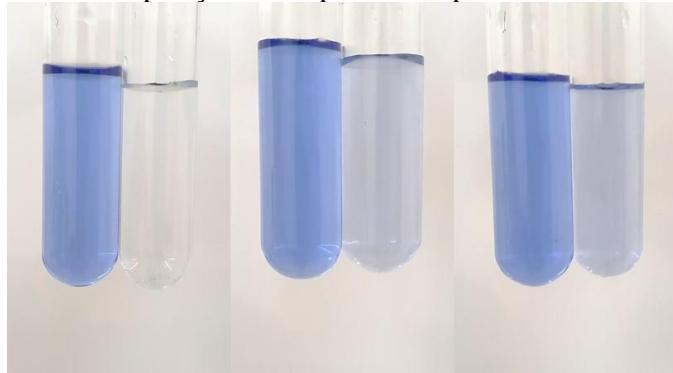


Fonte: O Autor, 2019.

*T = 30°C, pH 6,0 Massa de adsorvente: 1,5g, V= 750 ml, tempo de contato = 150 min.

A temperatura tem um efeito significante, pois influencia na difusão das moléculas de corante na camada externa e nos poros do adsorvente. Além disso, permite verificar o tipo de interação que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato, se a adsorção é química ou física e se é monocamadas, multicamadas ou por difusão (ROSA, 2009). Como no estudo em questão a eficiência de remoção diminuiu, como observado na Figura 25, o processo de adsorção é exotérmico e ocorre fisicamente, visto que quando quimicamente ou por difusão a literatura mostra que a eficiência de remoção aumenta com o aumento da temperatura (LAKSHMI *et al.*, 2009).

Figura 25 - Comparação visual para as temperaturas 30, 40 e 50 °C



Fonte: O Autor, 2019.

O efeito da temperatura varia com o corante, segundo Saba *et al.* (2016), para o vermelho Congo a adsorção é maior em uma temperatura maior, enquanto para o azul de metileno o efeito contrário ocorre, o processo depende de parâmetros termodinâmicos como

entalpia e entropia. Vasques *et al.* (2011) estudaram o efeito da temperatura para os corantes Reactive Orange 16, *Reactive Red 2* e *Reactive Red 141*, e observaram que para nos três casos houve uma diminuição da capacidade adsorptiva com o aumento da temperatura, comportamento similar ao encontrado neste trabalho, no qual o melhor resultado foi obtido na menor temperatura testada.

4.3 RENDIMENTO DE ADSORÇÃO NO SISTEMA MULTICOMPONENTES

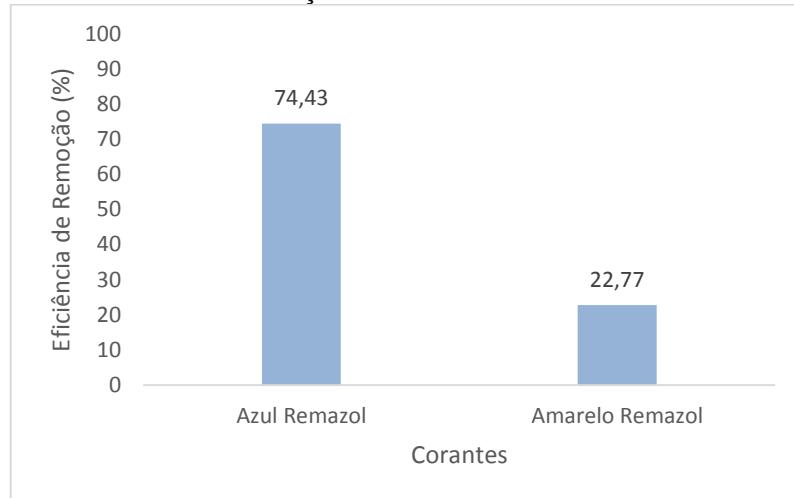
Nos experimentos de multicomponentes foram analisadas todas as possibilidades de misturas entre os corantes analisados. Foram seguidos os mesmos procedimentos usados para os experimentos com os corantes individualmente. Nessa etapa escolheu-se as melhores condições encontradas para o caso estudado nesse sistema de adsorção que é: $C=40\text{mg.L}^{-1}$, $m_{\text{carvão}}=1,5\text{g}$, $d_p = 0,16\text{ mm}$, $V=750\text{mL}$, $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6,0$, agitação de 200 rpm e tempo de contato de 150 minutos, em média.

O tempo de contato suficiente para se alcançar o equilíbrio foi em média de 150 minutos para os experimentos das misturas Azul + Amarelo, Azul + Vermelho e Azul + Amarelo + Vermelho. No Experimento com os corantes Amarelo + Vermelho o tempo de espera para se chegar ao equilíbrio foi de 255 minutos.

4.3.1 Sistema binário Azul Remazol com o Amarelo Remazol

Analizando graficamente, através da Figura 26, o percentual de remoção para o sistema binário entre os corantes Azul Remazol e Amarelo Remazol, percebe-se que o corante Azul Remazol obteve remoção bem superior a do Amarelo Remazol. Dados no Apêndice C.

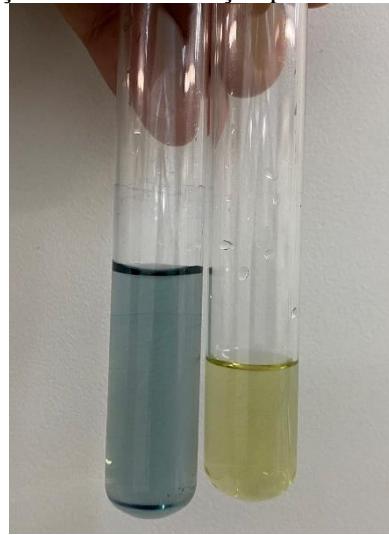
Figura 26 - Eficiência de remoção no sistema binário Azul e Amarelo Remazol



Fonte: O Autor, 2019.

Na Figura 27 é possível verificar visualmente que de fato o corante Azul Remazol obteve preferência pelos sítios ativos do carvão ativado sendo assim removido em maior quantidade. Percebe-se, pois, que a coloração ao final da adsorção, quando se obteve o equilíbrio, tendeu-se para a cor do Amarelo Remazol.

Figura 27 - Comparação visual na remoção para o Azul e Amarelo Remazol



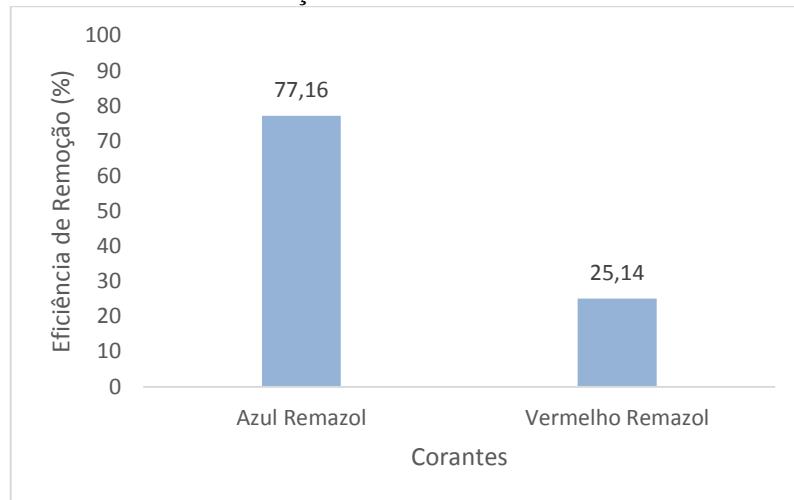
Fonte: O Autor, 2019.

4.3.2 Sistema binário Azul Remazol com o Vermelho Remazol

Percebe-se, analisando a Figura 28, que o mesmo caso ocorre para o sistema binário entre os corantes Azul Remazol e Vermelho Remazol. Observou-se que o corante Azul

Remazol obteve remoção bem superior também em relação ao Vermelho Remazol. Dados no Apêndice C.

Figura 28 - Eficiência de remoção no sistema binário Azul e Vermelho Remazol



Fonte: O Autor, 2019.

Na Figura 29 é possível verificar visualmente que de fato o corante Azul Remazol obteve preferência pelos sítios ativos do carvão ativado sendo assim removido em maior quantidade. Percebe-se, pois, que a coloração ao final da adsorção, quando se obteve o equilíbrio, tendeu-se para a cor do Vermelho Remazol.

Figura 29 - Comparação visual na remoção para o Azul e Vermelho Remazol

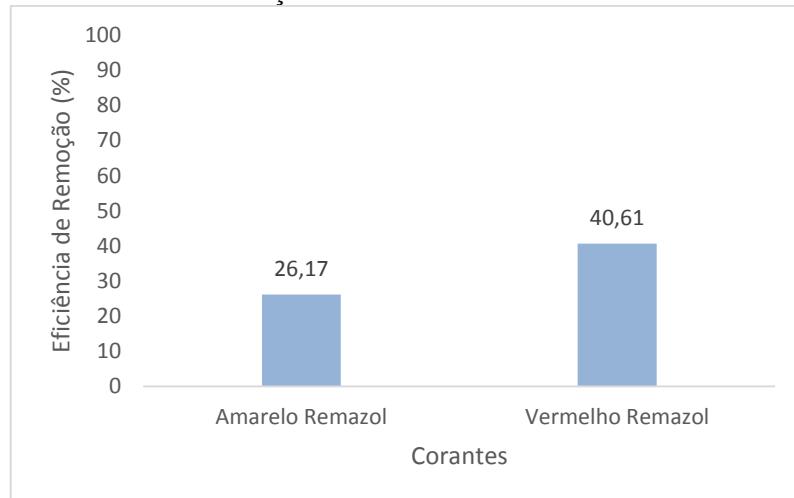


Fonte: O Autor, 2019.

4.3.3 Sistema binário Amarelo Remazol com o Vermelho Remazol

No caso do sistema binário entre os corantes Amarelo Remazol e Vermelho Remazol, percebe-se que o corante Vermelho Remazol obteve remoção maior remoção em relação ao Amarelo Remazol, como pode ser visto na Figura 30. Dados no Apêndice C.

Figura 30 - Eficiência de remoção no sistema binário Amarelo e Vermelho Remazol



Fonte: O Autor, 2019.

Na Figura 31 é possível verificar visualmente que de fato o corante Vermelho Remazol obteve preferência pelos sítios ativos do carvão ativado sendo assim removido em maior quantidade. Percebe-se, porém, que a relação entre adsorção dos dois corantes não foi tão acentuada como a dos demais experimentos, o que nos leva a perceber que essa preferência entre os sítios ativos não é tão distinta. A coloração ao final da adsorção, quando se obteve o equilíbrio, se manteve praticamente constantes em relação à cor da mistura, mas com intensidade reduzida. Esse fato mostra que os dois corantes foram adsorvidos em proporções próximas.

Figura 31 - Comparação visual na remoção para o Amarelo e Vermelho Remazol

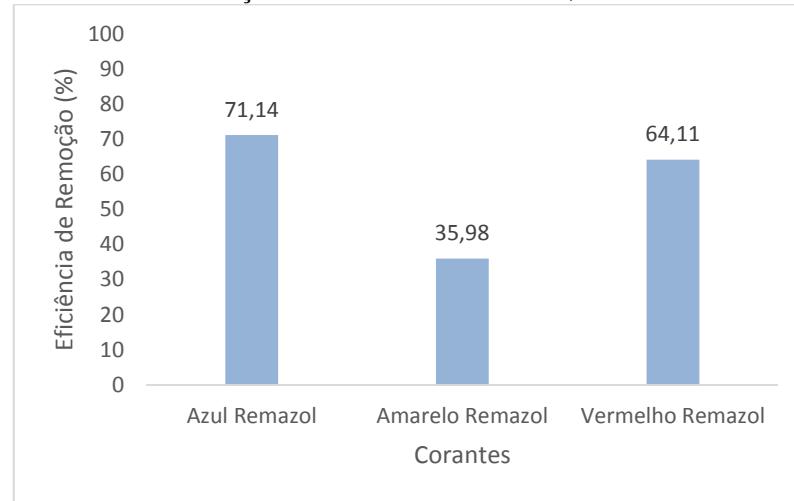


Fonte: O Autor, 2019.

4.3.4 Sistema ternário Azul Remazol, Amarelo Remazol e Vermelho Remazol

Analizando graficamente, através da Figura 32, o percentual de remoção para o sistema ternário entre os corantes Azul Remazol, Amarelo Remazol e Vermelho Remazol, percebe-se que os corantes Azul Remazol e Vermelho Remazol tiveram percentuais de remoção próximos, porém com uma remoção maior do Azul Remazol. Dados no Apêndice C.

Figura 32 - Eficiência de remoção no sistema binário Azul, Amarelo e Vermelho Remazol



Fonte: O Autor, 2019.

Na Figura 33 é possível verificar visualmente que de fato o corante Azul Remazol obteve preferência pelos sítios ativos do carvão ativado sendo assim removido em maior quantidade. Na Figura 33a encontra-se o ponto inicial onde os três corantes estão na mesma

proporção. Na Figura 33b tem-se o aspecto visual após passar 20 minutos e percebe-se que a coloração está semelhante a que encontramos na Figura 31, onde havia apenas os corantes Amarelo e Vermelho Remazol, fato que comprova que o corante Azul Remazol foi adsorvido primeiro. Na Figura 33c, após passado 40 minutos, tem-se o aspecto visual também encontrado na Figura 31 mas no final do processo de adsorção daquele experimento, apenas com tonalidade levemente mais forte, o que comprova que o corante Vermelho Remazol havia tido uma porção maior removida do sistema nesse momento, sendo assim removido mais lento que o Azul Remazol porém mais rápido que o Amarelo Remazol. Na Figura 33d, no final da adsorção percebe-se que o aspecto visual não se encontra tão transparente, mas a tonalidade mostra que existe uma quantidade maior do corante amarelo. Essa falta de transparência na Figura 33d explica os resultados encontrados no equilíbrio para esse experimento, onde se tinha ainda $25,48 \text{ mg.L}^{-1}$ do Amarelo Remazol, $16,12 \text{ mg.L}^{-1}$ do Vermelho Remazol e $11,73 \text{ mg.L}^{-1}$ do Azul Remazol. Dados detalhados no Apêndice C.

Figura 33 - Comparação visual na remoção para o Azul, Amarelo e Vermelho Remazol



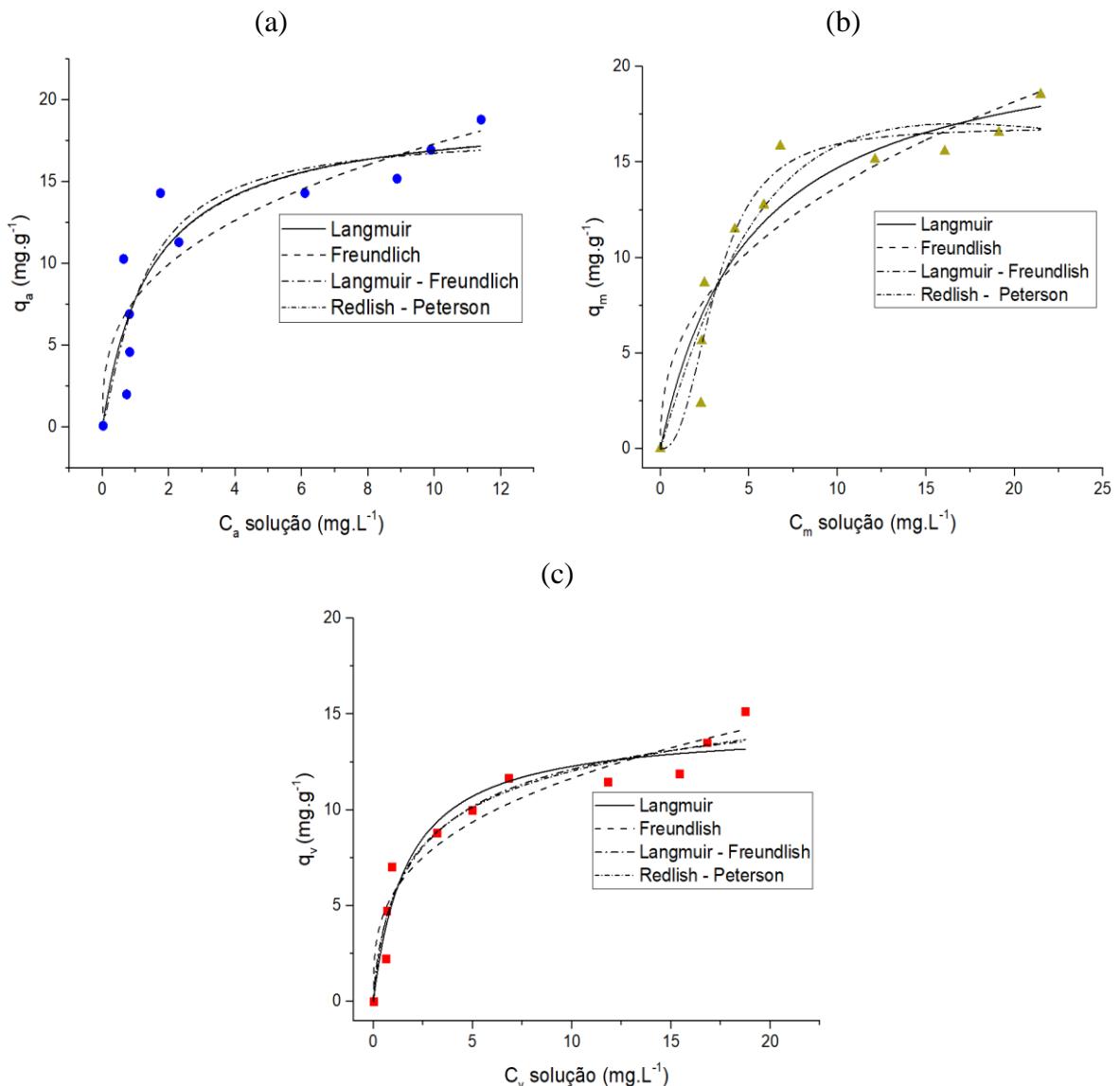
Fonte: O Autor, 2019.

4.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO MULTICOMPONENTES

Foram feitos ajustes dos modelos da seção 2.10 com os dados dos experimentos, como descrito no item 4.3 deste trabalho, para o caso específico do sistema multicomponente (Tabela 1). O resultado dessa sistemática está descrito na Figura 34. Pode-se verificar que apesar da base matemática e física dos modelos serem distintas, o formato das curvas é

similar. A isoterma de Toth foi desconsiderada desta análise, pois a soma dos quadrados dos erros foi uma ordem de grandeza superior aos dos outros modelos.

Figura 34 - Ajuste dos modelos de isoterma do equilíbrio de adsorção para os corantes Azul Remazol (a), Amarelo Remazol (b) e Vermelho Remazol (c)



Fonte: O Autor, 2019.

*Condições: T = 30°C, pH = 6,0, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, P = 1,00 atm.

Na tabela 6 tem-se o resultado da regressão em termos dos principais parâmetros estatísticos de análise de regressões. Verifica-se que o modelo de Langmuir-Freundlich foi o que apresentou os menores valores da soma dos quadrados dos erros (SQ_E). Porém para o coeficiente de determinação (R^2) o modelo de Langmuir obteve os valores mais significativos. Os modelos de Freundlich e Redlich-Peterson obtiveram os valores menos significativos de

SQ_E e R^2 . Dessa forma, afunila-se como modelo de referência o de Langmuir conjuntamente com o Langmuir-Freundlich. Porém considerando que o modelo de Langmuir possui um parâmetro a menos e que este obteve resultados de SQ_E muito próximos ao de Langmuir-Freundlich. Ainda considerando que este modelo é mais simples, se fez por sua opção para as posteriores simulações dos processos adsorptivos desta dissertação.

Tabela 6 - Parâmetros estatísticos dos modelos de isoterma do equilíbrio de adsorção para os corantes Azul de Remazol, Amarelo de Remazol e Vermelho de Remazol (Figura 31)

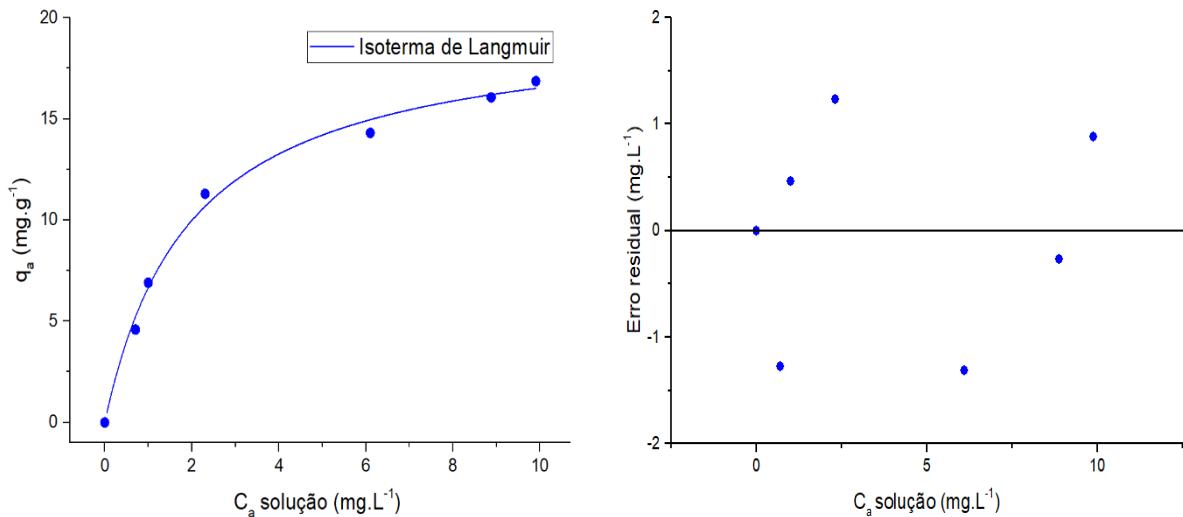
	Langmuir	Azul de Remazol		Amarelo de Remazol	Vermelho de Remazol
		SQ_E	R^2	SQ_E	R^2
Freundlich	Langmuir	264,70	0,81	94,50	0,88
	Freundlich	290,08	0,79	135,40	0,83
Langmuir-Freundlich	Langmuir	262,96	0,79	55,56	0,92
	Peterson	264,69	0,79	79,18	0,89
Redlich-Peterson	Langmuir	52,81	0,93	50,32	0,93
	Peterson	57,34	0,93	63,17	0,93

Fonte: O Autor, 2019.

* Condições: $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,0$, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, $P = 1,00$ atm.

Com a definição do modelo de equilíbrio de adsorção, realizou-se um tratamento estatístico de eliminação de erros grosseiros (teste Q) dos dados experimentais, efetuou-se uma nova regressão utilizando o modelo de Langmuir como referência. Na Figura 35 tem-se o ajuste do modelo com uma isoterma de Langmuir após a eliminação dos erros grosseiros, outliers. Na tabela 7 e 8 tem-se a ANOVA dos resultados bem como os valores dos parâmetros respectivamente.

Figura 35 - Comportamento isotérmico do equilíbrio de adsorção para o corante Azul de Remazol
(a)



Fonte: O Autor, 2019.

* Condições: T = 30°C, pH = 6,0, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, P = 1,00 atm.

Do gráfico, verifica-se que o modelo de Langmuir se ajusta adequadamente aos dados experimentais. O diagrama de resíduos não indica nenhuma tendência significativa do modelo. Analisando a tabela 6, soma dos quadrados do modelo em regressão tem um valor muito maior que os do erro ($SQ_R >> SQ_E$) concluindo-se que o modelo tem baixo nível de erro. O alto valor de F_{cal} é outro indicativo de bom ajuste, pois indica que a dispersão do erro é várias vezes menor que os desvios em relação à média.

Tabela 7 - ANOVA dos resultados descritos na Figura 35

Grau de Liberdade	Soma quadrados	Média	F_{cal}	R^2
Modelo	2	3777,91	1888,95	1587,55
Erro	5	5,95	1,19	
Total	7	3783,86		

Fonte: O Autor, 2019.

Na tabela 6 tem-se o resultado da regressão em termos dos parâmetros. Foi calculado o intervalo de confiança de cada parâmetro pela multiplicação do valor de t-student a 95% de confiança pelo erro padrão da média do parâmetro. O intervalo de confiança restrito indica baixo nível de erro do parâmetro.

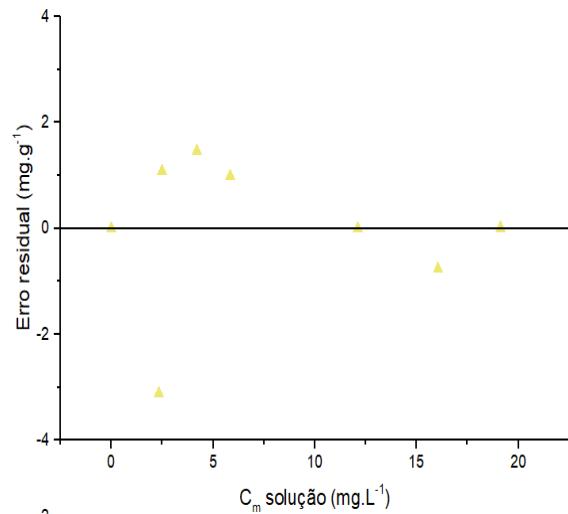
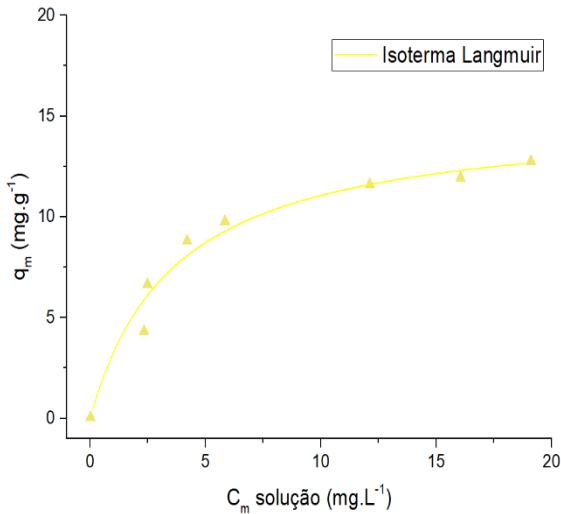
Tabela 8 - Parâmetros do modelo referente aos resultados da Figura 35

K_A (L.mg ⁻¹)	$q_{A\max}$ (mg.g ⁻¹)
0,51 ±0,01	20,1±1,8

Fonte: O Autor, 2019.

Em síntese, os resultados com intervalos de confiança nos níveis atuais denotam desvios do modelo de no máximo 10% em relação aos valores experimentais.

Na Figura 36 tem-se o resultado de análise similar em relação ao corante amarelo de Remazol. Em termos qualitativos verificamos que o modelo se ajusta aos dados experimentais.

Figura 36 - Comportamento isotérmico do equilíbrio de adsorção para o corante Amarelo de Remazol
(a)

Fonte: O Autor, 2019.

* Condições: T = 30°C, pH = 6,0, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, P = 1,00 atm.

Na tabela 9 tem-se o resultado da ANOVA em relação aos dados da Figura 35. Verificando isoladamente estes resultados, conclui-se que o modelo se ajusta aos resultados experimentais pelas mesmas razões alegadas na análise para o corante Azul de Remazol. Porém efetuando-se uma comparação entre os dois, verifica-se um aumento substancial do desvio dos resultados do modelo em relação aos dados experimentais. O valor de F_{cal} é significativamente menor que o listado na tabela 8.

Tabela 9 - ANOVA dos resultados descritos na Figura 36

Grau de Liberdade	Soma quadrados	Média	F _{cal}	R ²
Modelo	2	2682,23	1341,11	552,11
Erro	6	14,57	2,43	
Total	8	2696,80		

Fonte: O Autor, 2019.

O reflexo deste nível de erro maior é verificado na tabela 10 uma vez que teremos parâmetros com intervalos de confiança com valores mais alargados, porém ainda assim em níveis estatísticos aceitáveis.

Tabela 10 - Parâmetros do modelo referente aos resultados da Figura 35

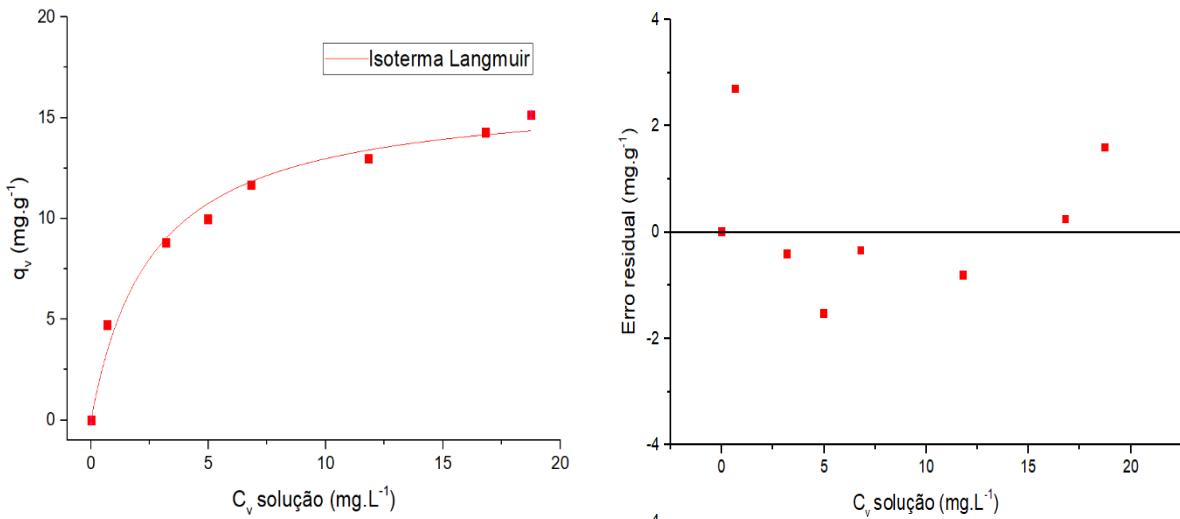
K _M (L·mg ⁻¹)	q _{Mmax} (mg·g ⁻¹)
0,27 ±0,06	15,0 ±1,0

Fonte: O Autor, 2019.

Verificando-se os parâmetros da tabela 8 em relação a 6, conclui-se que o valor da constante de equilíbrio de adsorção e da capacidade máxima de adsorção para o amarelo de Remazol são menores ($K_M < K_A$ e $q_{Vmax} < q_{Amax}$). Isso é esperado uma vez que uma vez que o Azul de Remazol tem uma afinidade para a adsorção superior à do Amarelo de Remazol.

Na Figura 37 tem-se o resultado da regressão em relação ao corante Vermelho de Remazol. Qualitativamente, tem-se que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais. Na tabela 11 tem-se o resultado da ANOVA em relação aos dados da Figura 37. Da mesma forma, verificando-se isoladamente estes resultados, conclui-se que o modelo se ajusta aos resultados experimentais pelas mesmas razões alegadas na análise para o corante Azul de Remazol. Porém efetuando-se uma comparação entre os dois, verifica-se um aumento substancial do desvio dos resultados do modelo em relação aos dados experimentais. O valor de F_{cal} é substancialmente menor que o listado na tabela 12.

Figura 37 - Comportamento isotérmico do equilíbrio de adsorção para o corante Vermelho de Remazol
(a) (b)



Fonte: O Autor, 2019.

* Condições: T = 30°C, pH = 6,0, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, P = 1,00 atm.

Verificando-se os valores do parâmetro da tabela 11 em relação a 7 e 9, conclui-se que o valor da constante de equilíbrio de adsorção e da capacidade máxima de adsorção para o Vermelho de Remazol são menores ($K_V < K_A$ e $q_{V\max} < q_{A\max}$) em comparação com o azul de Remazol e maiores com relação ao Amarelo de Remazol ($K_M < K_V$ e $q_{V\max} < q_{A\max}$). Isso é esperado uma vez que uma vez que o azul de Remazol tem uma afinidade para a adsorção superior à do Vermelho de Remazol. Por sua vez, o Vermelho de Remazol tem uma afinidade superior à do Amarelo de Remazol, sendo este o intermediário nas afinidades de adsorção. Em síntese, $K_M < K_V < K_A$ e $q_{V\max} < q_{A\max}$.

Tabela 11 - ANOVA dos resultados descritos na Figura 35

Grau de Liberdade	Soma quadrados	Média	F _{cal}	R ²
Modelo	2	3736,80	1868,40	853,50
Erro	6	13,13	2,19	
Total	8	3749,93		

Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 12 - Parâmetros do modelo referente aos resultados da Figura 35

K _V (L.mg ⁻¹)	q _{Vmax} (mg.g ⁻¹)
0,38±0,07	16,3±0,8

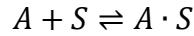
Fonte: O Autor, 2019.

4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR MODIFICADO PARA A REMOÇÃO DO CORANTE

Desenvolveu-se o modelo cinético considerando o processo de adsorção dos corantes para uma mistura multicomponente. Porém, no início, para um entendimento da dinâmica de adsorção, fez-se uma modelagem cinética da adsorção com apenas um componente sendo esta posteriormente estendida para o processo multicomponente.

4.5.1 Modelagem cinética da adsorção monocomponentes

Como informado na seção 4.4 que a lei equilíbrio de adsorção utilizada como referência para este trabalho seria o modelo de Langmuir. O mecanismo de adsorção do corante Azul Remazol segue a equação química abaixo:



Onde A é o Azul Remazol (adsorvato), S é o sítio (adsorvente) e A.S é o adsorvato retido no sítio. Considerando o modelo de Langmuir, segue que a lei de velocidade para a adsorção do corante Azul Remazol segue a equação 62.

$$r_{A ad} = k_{A ad} C_A C_S - k_{A d} C_{A \cdot S} \quad (62)$$

Efetuando-se um balanço de sítios tem-se a equação 63.

$$C_t = C_S + C_{A \cdot S} \quad (63)$$

Onde C_t é a quantidade total de sítios sendo este uma constante. Substituindo a equação 62 em 63 tem-se a expressão para a lei de velocidade de adsorção para o Azul de Remazol.

$$r_{A ad} = k_{A ad} C_A (C_t - C_{A \cdot S}) - k_{A d} C_{A \cdot S} \quad (64)$$

No caso do equilíbrio de adsorção ($r_{A ad} \rightarrow 0$) e tem-se a equação 65 que descreve o equilíbrio de adsorção para uma solução de um componente.

$$C_{A \cdot S} = \frac{K_A C_t C_A}{1 + K_A C_A} \quad (65)$$

Para o caso de um sistema descontínuo, $C_{A,S} = C_A^0 - C_A$ e alterando-se a base volumétrica para mássica (m^3 de solução para kg de adsorvente). Substituindo esse termo na equação 13, chegamos à equação 66.

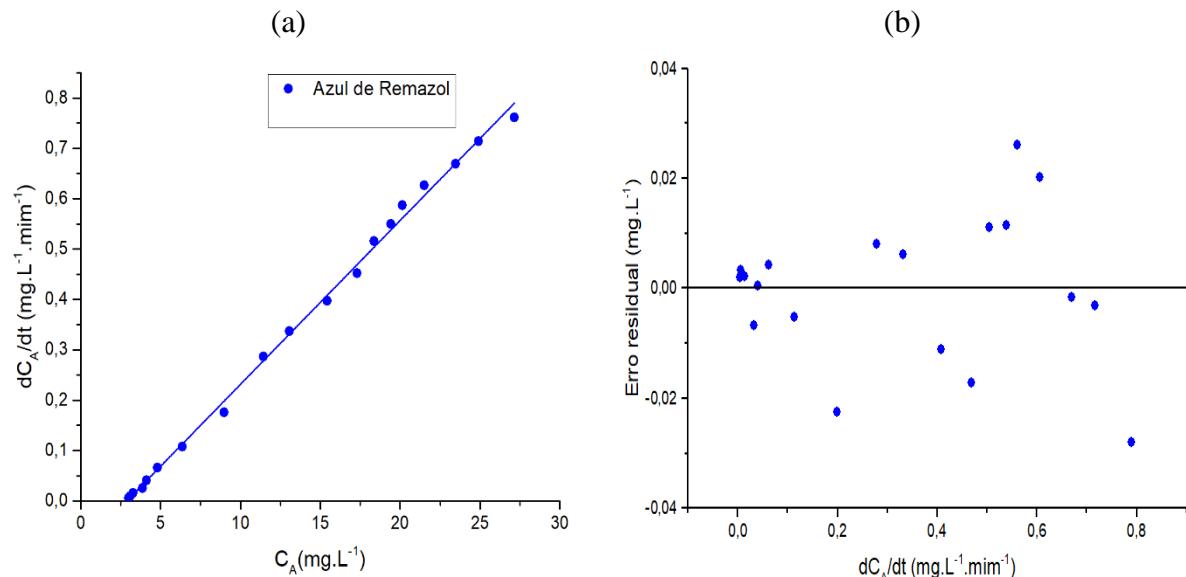
$$q_A = \frac{m}{V} \frac{K_A C_t C_A}{1 + K_A C_A} \quad (66)$$

No caso do estudo cinético, deve-se efetuar um balanço de massa na fase dinâmica do processo. Dessa forma, fazendo-o chegamos à equação 67.

$$-\frac{dC_A}{dt} = -k_{A,d}C_A^0 + (k_{A,ad}C_t - k_{A,ad}C_A^0 - k_{A,d})C_A + k_{A,ad}C_A^2 \quad (67)$$

Da equação 67 conclui-se que o comportamento da derivada em função da concentração segue uma equação polinomial de segunda ordem. Com os dados experimentais descritos no apêndice C, podemos obter o comportamento da derivada da concentração com o tempo em função da concentração na solução do corante Azul Remazol. Na Figura 38 a tem-se o resultado deste estudo.

Figura 38 - Comportamento da derivada da concentração em relação ao tempo para o corante Azul de Remazol



Fonte: O Autor, 2019.

* Condições: T = 30°C, pH = 6,0, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, P = 1,00 atm.

Verificando-se a Figura 38 (a), percebe-se a relação linear entre as variáveis, porém a mera análise visual não adequada a fim de denotarmos esse comportamento como verdadeiro. Para tal, devemos fazer uma análise dos resíduos em relação a regressão linear, (Figura 38 (b)) bem como a ANOVA.

Para a análise dos resíduos, verifica-se que o padrão de dispersão dos erros segue o formato de “nuvem” sendo um indicativo que o erro está normalmente distribuindo inexistindo uma tendência específica.

Na tabela 13 tem-se a ANOVA dos resultados descritos na Figura 38. Verifica-se pelo alto valor de F ($F_{cal} >> F_{tab}$) a comprovação da hipótese de adequação do modelo linear para a representação do conjunto de dados.

Tabela 13 - ANOVA dos resultados descritos na Figura 38

	Soma quadrados	Média	F_{cal}	R^2
Modelo	1,33	1,33	6879,77	0,997
Erro	0,003	$1,93 \times 10^{-4}$		
Total	1,33			

Fonte: O Autor, 2019.

Dessa forma, apesar do modelo teórico descrito pela equação 67 está previsto um termo quadrático, este tem influência pouco significativa, podendo ser desprezado. O mesmo padrão de comportamento foi verificado para os corantes Vermelho Remazol e Amarelo Remazol.

Resolvendo a EDO descrita pela equação 68 e fazendo as simplificações descritas no apêndice C, chegamos à equação que descreve a adsorção de Azul Remazol nas condições especificadas.

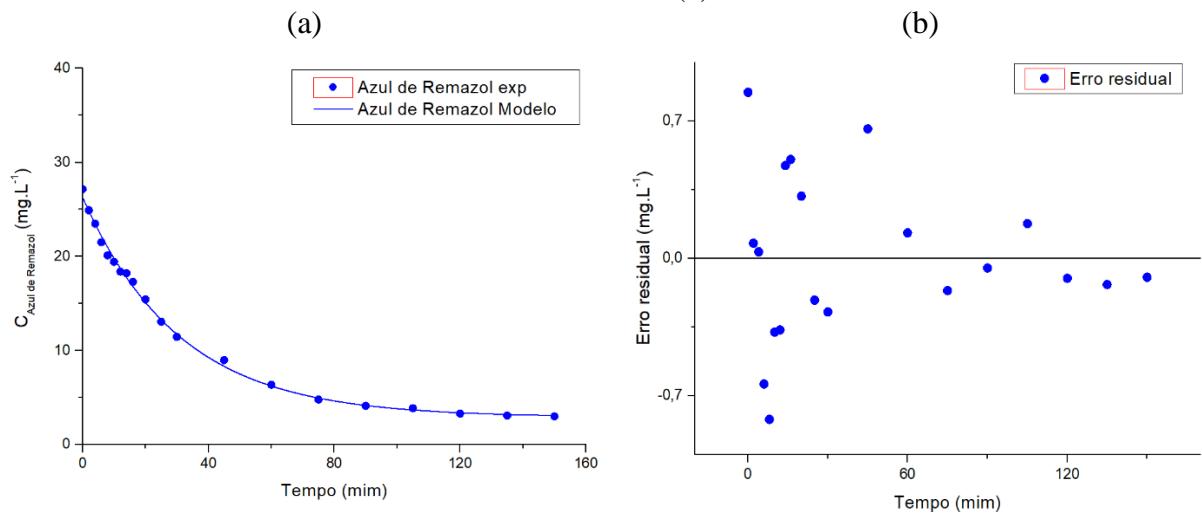
$$C_A(t) = C_A^{Eq} + (C_A^0 - C_A^{Eq})e^{-(k_{A\ ad}C_t - k_{A\ ad}C_A^0 - k_{A\ d})t} \quad (68)$$

Onde C_A^{Eq} e C_A^0 é a concentração de Azul de Remazol de equilíbrio de adsorção e a contração inicial de Azul Remazol respectivamente. Analisando o modelo, podemos verificar que o aumento da massa de adsorvente acarretaria um aumento de C_t e consequentemente uma redução mais rápida do termo exponencial. De forma diametralmente oposta, um aumento em C_A^0 ou $k_{A\ d}$ acarretaria um decréscimo mais lento do termo exponencial. A contribuição de $k_{A\ ad}$ é indefinido uma vez que ele está agregado aos termos C_t e C_A^0 e

depende do valor dessas variáveis para dar a influência no termo exponencial. Na Figura 39 (a) e (b), tem-se o resultado do ajuste do modelo em relação aos dados experimentais e do diagrama de resíduos respectivamente.

Em análise visual, verifica-se que o modelo se ajusta adequadamente aos dados experimentais, pois se verifica baixos níveis de erro. Na análise do diagrama de resíduos não é verificada nenhuma tipo de tendência do erro residual, sugerindo que este possui distribuição normal.

Figura 39 - Ajuste do modelo em relação aos dados experimentais para o corante Azul Remazol (a) e o Erro residual (b)



Fonte: O Autor, 2019.

* Condições: $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,0$, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, $P = 1,00$ atm.

Na Tabela 14 tem-se a ANOVA dos resultados descritos na Figura 39. Verifica-se pelo alto valor de F ($F_{\text{cal}} >> F_{\text{tab}}$) a comprovação da hipótese de adequação do modelo para a representação do conjunto de dados.

Tabela 14 - ANOVA dos resultados descritos na Figura 39

	Soma quadrados	Média	F_{cal}	R^2
Modelo	4869,26	1623,09	8280,44	0,99
Erro	3,33	0,20		
Total	4872,59			

Fonte: O Autor, 2019.

Diante dos resultados descritos na Figura 39 e na Tabela 14, podemos confirmar a hipótese de que o modelo se adequa corretamente a situação física em discussão de modo que

ele é capaz de predizer com bom nível de segurança os resultados que para sistemas de adsorção com composição similar. Na Tabela 15 tem-se os parâmetros do modelo para a adsorção monocomponente do Azul de Remazol.

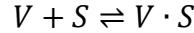
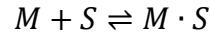
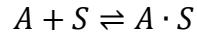
Tabela 15 – Parâmetros do modelo referente aos resultados da Figura 39

$k_{A\ ad}$ (L.mg ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{A\ d}$ (s ⁻¹)	C_t (mg.L ⁻¹)
12,2±0,7	4,95±0,30	25,53±0,83

Fonte: O Autor, 2019.

4.5.2 Modelagem cinética da adsorção multicomponentes

Para o caso da modelagem cinética da adsorção multicomponente seguiu-se o procedimento análogo a monocomponente estendendo-se as generalizações adequadas. Em primeiro caso, tem-se o mecanismo de adsorção.



Onde M e V denotam os corantes Vermelho Remazol e Amarelo Remazol respectivamente. Nas equações 69, 70 e 71 tem-se a lei de velocidade de adsorção para cada componente da mistura.

$$r_{A\ ad} = k_{A\ ad} C_A (C_t - C_{A \cdot S}) - k_{A\ d} C_{A \cdot S} \quad (69)$$

$$r_{M\ ad} = k_{M\ ad} C_M (C_t - C_{M \cdot S}) - k_{M\ d} C_{M \cdot S} \quad (70)$$

$$r_{V\ ad} = k_{V\ ad} C_V (C_t - C_{V \cdot S}) - k_{V\ d} C_{V \cdot S} \quad (71)$$

Efetuando-se um balanço de sítios tem-se a equação 72. Devemos considerar que todos os corantes competem pelos mesmos sítios ativos.

$$C_t = C_S + C_{A \cdot S} + C_{M \cdot S} + C_{V \cdot S} \quad (72)$$

Efetuando-se um balanço de massa e verificando que os termos quadráticos têm pouca significância em relação ao modelo, chegamos nas EDO descritas pelas equações 73 a 75.

$$-\frac{dc_A}{dt} = -k_{A,d}C_A^0 + (k_{A,ad}C_t - k_{A,ad}C^0 - k_{A,d})C_A \quad (73)$$

$$-\frac{dc_M}{dt} = -k_{M,d}C_M^0 + (k_{M,ad}C_t - k_{M,ad}C^0 - k_{M,d})C_M \quad (74)$$

$$-\frac{dc_V}{dt} = -k_{V,d}C_V^0 + (k_{V,ad}C_t - k_{V,ad}C^0 - k_{V,d})C_V \quad (75)$$

Onde C^0 é a soma das concentrações iniciais de todos os corantes no processo de adsorção ($C^0 = C_A^0 + C_M^0 + C_V^0$). Resolvendo as EDO's, tem-se as relações analíticas que relaciona o tempo com as concentrações de cada componente. Equações 76 a 78.

$$C_A(t) = C_A^{Eq} + (C_A^0 - C_A^{Eq})e^{-(k_{A,ad}C_t - k_{A,ad}C^0 - k_{A,d})t} \quad (76)$$

$$C_M(t) = C_M^{Eq} + (C_M^0 - C_M^{Eq})e^{-(k_{M,ad}C_t - k_{M,ad}C^0 - k_{M,d})t} \quad (77)$$

$$C_V(t) = C_V^{Eq} + (C_V^0 - C_V^{Eq})e^{-(k_{V,ad}C_t - k_{V,ad}C^0 - k_{V,d})t} \quad (78)$$

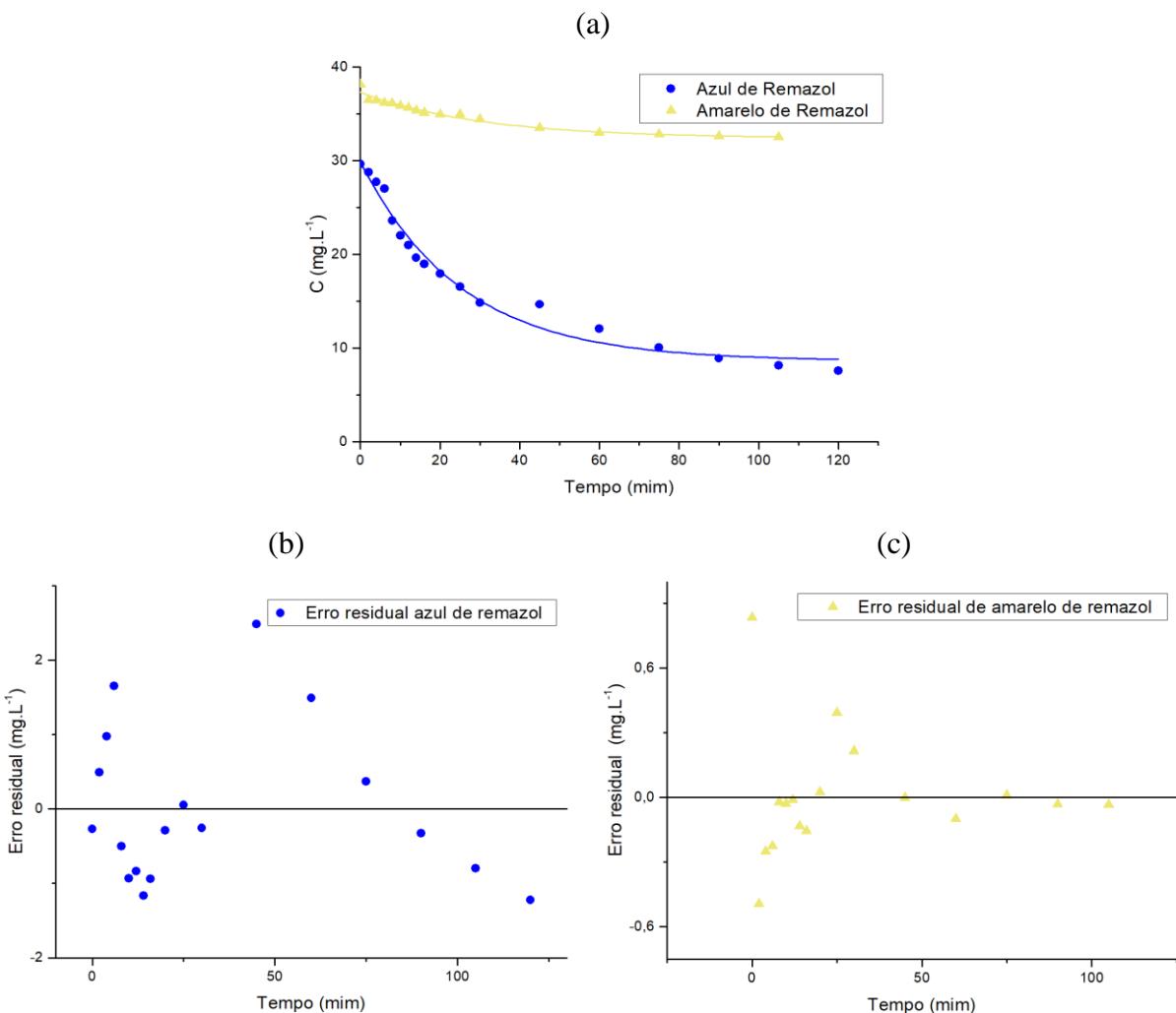
Analizando o modelo percebe-se similaridades em relação ao modelo monocomponente. Igualmente verifica-se que o aumento da massa de adsorvente acarretaria um aumento de C_t e consequentemente uma redução mais rápida do termo exponencial. De maneira análoga ao caso do monocomponente, um aumento em C^0 ou $k_{i,d}$ acarretaria um decréscimo mais lento do termo exponencial. A contribuição do outro parâmetro do modelo $k_{i,ad}$ é também indefinida uma vez que ele está agregado aos termos C_t e C^0 e depende do valor dessas variáveis para ratificar qual é o elemento controlador do termo exponencial.

Para os experimentos multicomponentes, preparou-se duas misturas binárias com o corante Azul Remazol em ambas, fez-se o ajuste do modelo e a explicitação dos parâmetros, e posteriormente fez-se um experimento com a mistura ternária.

Na Figura 40 (a) tem-se o resultado do ajuste do modelo para o caso de uma mistura binária dos corantes Azul Remazol e Amarelo Remazol em relação aos dados experimentais. Na Figura 40 (b) e (c) tem-se o diagrama dos resíduos referentes a regressão para os corantes Azul de Remazol e amarelo de Remazol e na Tabela 16 tem-se a ANOVA dos resultados descritos na Figura 40. Verifica-se pelo alto valor de F ($F_{cal} >> F_{tab}$) a comprovação da hipótese de adequação do modelo para a representação do conjunto de dados. Novamente em análise visual, verifica-se que o modelo se ajusta adequadamente aos dados experimentais pois verifica-se baixos níveis de erros ($SQ_E \ll SQ_M$). Na análise do diagrama de resíduos não é verificada tendência do erro residual em relação a variável independente. Dessa forma,

podemos confirmar a hipótese de que o modelo se adequa corretamente ao conjunto de dados em discussão. Sendo assim conclui-se que ele é capaz de predizer os resultados que para sistemas de adsorção com composição similar. Na Tabela 17 tem-se os parâmetros do modelo para a adsorção.

Figura 40 - Ajuste do modelo em relação aos dados experimentais para a mistura binária dos corantes Azul Remazol e Amarelo Remazol (a) e Erro residual (b) e (c)



Fonte: O Autor, 2019.

* Condições: T = 30°C, pH = 6,0, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, P = 1,00 atm.

Tabela 16 - ANOVA dos resultados descritos na Figura 40

		Soma quadrados	Média	F _{cal}	R ²
Azul Remazol	Modelo	6899,30	2299,77	1818,17	0,98
	Erro	18,97	1,26		
	Total	6918,25			
Amarelo Remazol	Modelo	20828,10	6942,70	74191,00	0,96
	Erro	1,31	0,094		
	Total	20829,41			

Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 17 - Parâmetros do modelo referente aos resultados da Figura 40

	$k_{i\text{ad}} (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\text{s}^{-1})$	$k_{i\text{d}} (\text{s}^{-1})$	$C_t (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
Azul Remazol	$11,3 \pm 0,9$	$5,00 \pm 0,29$	$25,53 \pm 0,83$
Amarelo Remazol	$5,5 \pm 0,3$	$8,05 \pm 0,50$	$25,53 \pm 0,83$

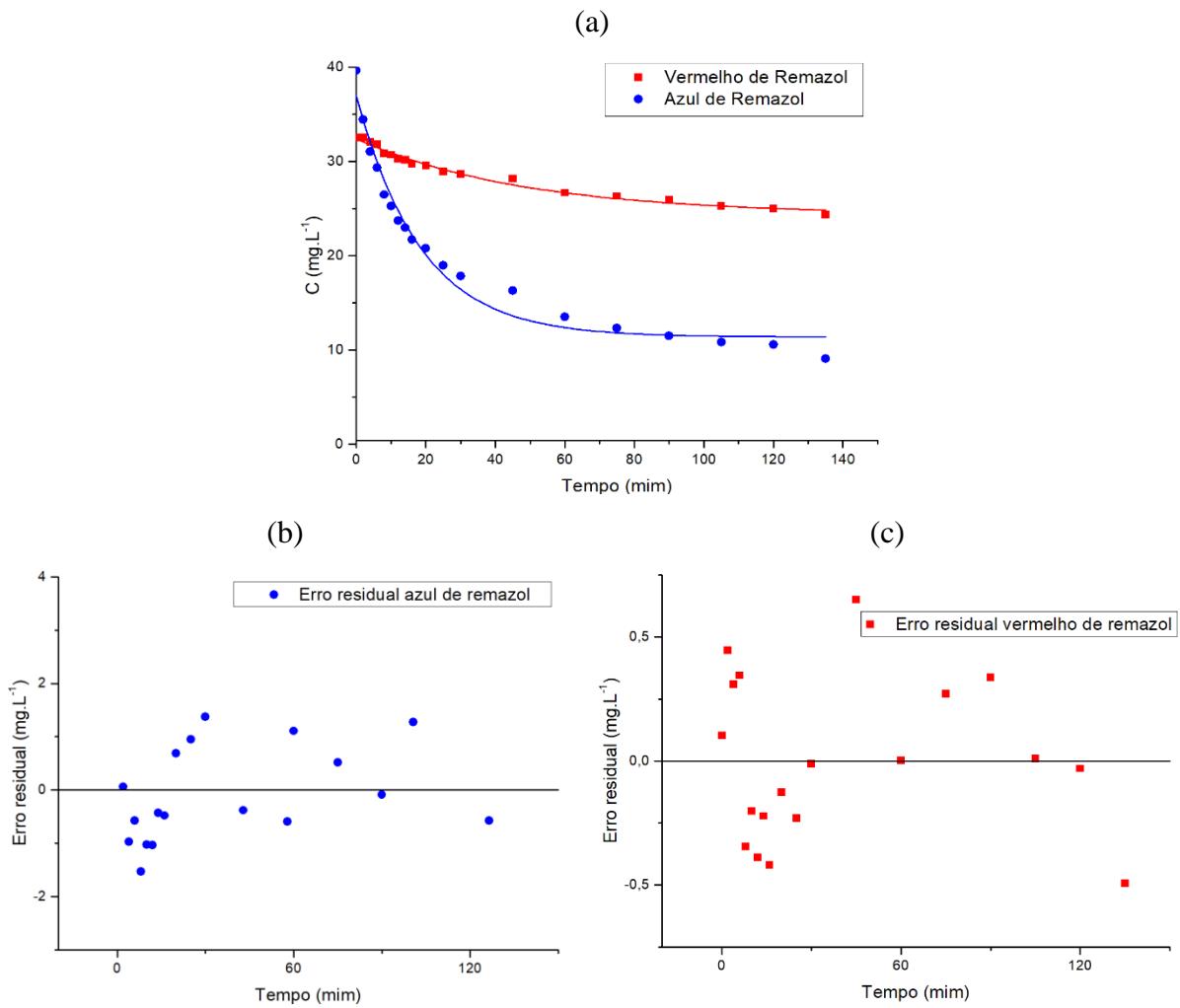
Fonte: O Autor, 2019.

Da análise dos parâmetros do modelo verifica-se que a constante de adsorção para o azul de Remazol tem um valor numérico significativamente maior que para o amarelo de Remazol o que explica a rápida cinética de adsorção do primeiro em relação ao segundo. Isso pode ser confirmado pela constante de velocidade de dessorção em que agora o amarelo de Remazol tem o valor menor. Para a concentração total de sítios, não se verifica alteração significativa em relação ao valor monocomponente, pois utilizou-se a mesma massa de adsorvente e este é relativamente homogêneo.

Na Figura 41 (a) tem-se o resultado do ajuste do modelo para o caso de uma mistura binária dos corantes azul de Remazol e vermelho de Remazol em relação aos dados experimentais. Na Figura 41 (b) e (c) tem-se o diagrama dos resíduos referentes a regressão para os corantes Azul Remazol e Vermelho Remazol e na Tabela 18 tem-se a ANOVA dos resultados descritos na Figura 41.

Verifica-se pelo alto valor de $F (F_{\text{cal}} \gg F_{\text{tab}})$ a comprovação da hipótese de adequação do modelo para a representação do conjunto de dados. Novamente em análise visual, verifica-se que o modelo se ajusta adequadamente aos dados experimentais pois verifica-se baixos níveis de erros ($SQ_E \ll SQ_M$). Na análise do diagrama de resíduos não é verificada tendência do erro residual em relação a variável independente. Dessa forma, podemos confirmar a hipótese de que o modelo se adequa corretamente ao conjunto de dados em discussão. Sendo assim conclui-se que ele é capaz de predizer os resultados que para sistemas de adsorção com composição similar. Na Tabela 19 tem-se os parâmetros do modelo para a adsorção.

Figura 41 - Ajuste do modelo em relação aos dados experimentais para a mistura binária dos corantes Azul Remazol e Vermelho Remazol (a) e Erro residual (b) e (c)



Fonte: O Autor, 2019.

* Condições: T = 30°C, pH = 6,0, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, P = 1,00 atm.

Tabela 18 - ANOVA dos resultados descritos na Figura 41

		Soma quadrados	Média	F _{cal}	R ²
Azul Remazol	Modelo	9603,68	3201,23	1621,44	0,97
	Erro	31,59	1,97		
	Total	9635,27			
Vermelho Remazol	Modelo	16028,46	5342,82	45348,16	0,98
	Erro	1,88	0,12		
	Total	16030,35			

Fonte: O Autor, 2019.

Da análise dos parâmetros do modelo verifica-se que a constante de adsorção para o Azul Remazol tem um valor numérico significativamente maior que para o Amarelo Remazol

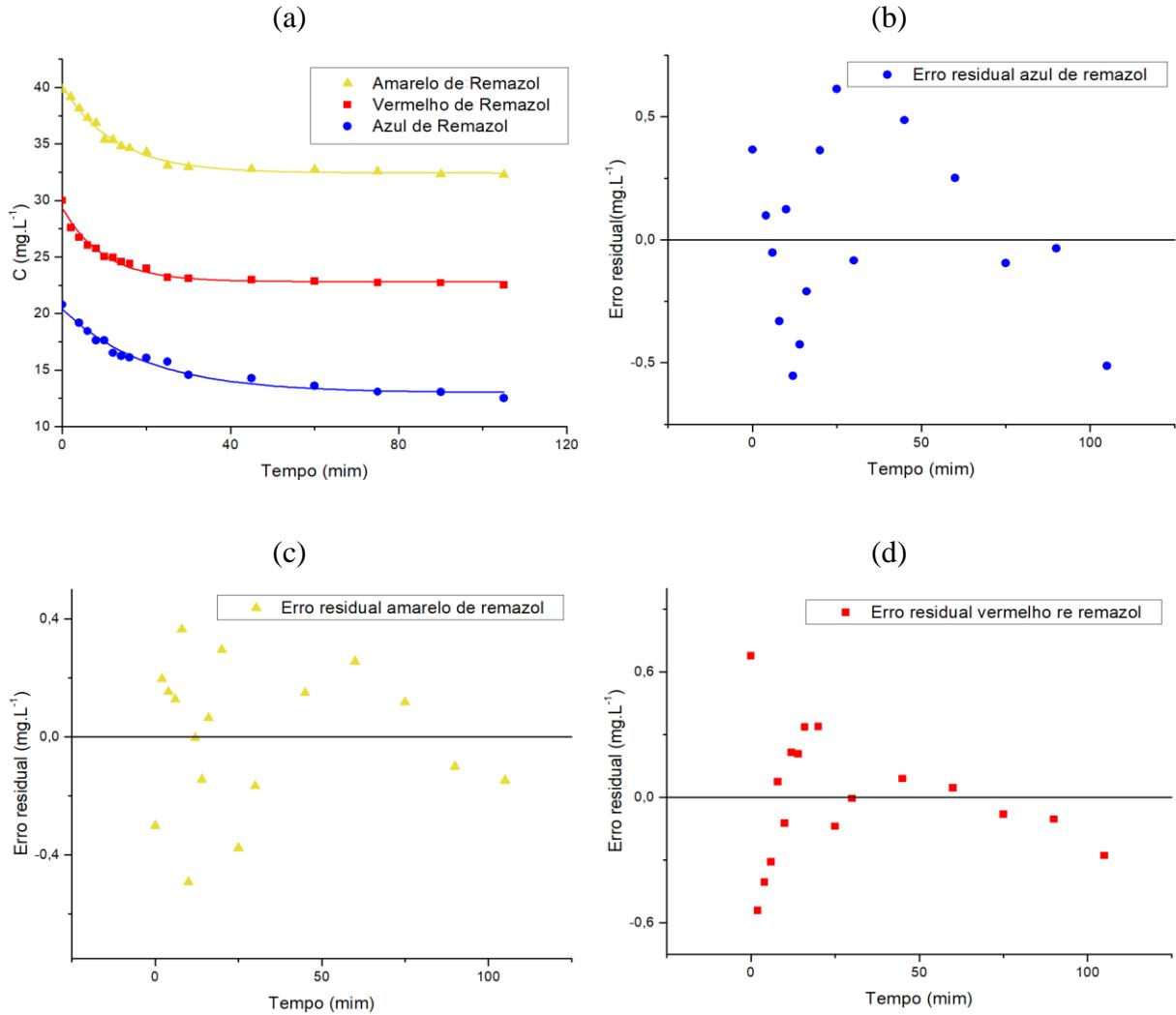
o que explica a rápida cinética de adsorção do primeiro em relação ao segundo. Isso pode ser confirmado pela constante de velocidade de dessorção em que agora o Amarelo de Remazol tem o valor menor. Para a concentração total de sítios, não se verifica alteração significativa em relação ao valor monocomponente, pois utilizou-se a mesma massa de adsorvente e este é relativamente homogêneo.

Tabela 19 - Parâmetros do modelo referente aos resultados da Figura 41

	$k_{i\ ad}$ (L.mg ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{i\ d}$ (s ⁻¹)	C_t (mg.L ⁻¹)
Azul Remazol	11,90±0,80	5,00±0,29	25,53±0,83
Vermelho Remazol	6,50±0,40	6,55±0,08	25,53±0,83

Na Figura 42 (a) tem-se o resultado do ajuste do modelo para o caso de uma mistura ternária dos corantes Azul, Amarelo e Vermelho Remazol em relação aos dados experimentais. Na Figura 42 (b), (c) e (d) tem-se o diagrama dos resíduos referentes a regressão para os corantes Azul de Remazol e Amarelo de Remazol e na Tabela 20 tem-se a ANOVA dos resultados descritos na Figura 42. Verifica-se pelo alto valor de F ($F_{cal}>>F_{tab}$) a comprovação da hipótese de adequação do modelo para a representação do conjunto de dados. Novamente em análise visual, verifica-se que o modelo se ajusta adequadamente aos dados experimentais pois verifica-se baixo nível de erro ($SQ_E << SQ_M$). Na análise do diagrama de resíduos não é verificada tendência do erro residual em relação a variável independente. Dessa forma, podemos confirmar a hipótese de que o modelo se adequa corretamente ao conjunto de dados em discussão. Sendo assim conclui-se que ele é capaz de predizer os resultados que para sistemas de adsorção com composição similar. Na Tabela 21 tem-se os parâmetros do modelo para a adsorção.

Figura 42 - Ajuste do modelo em relação aos dados experimentais para a mistura ternária dos corantes Azul Remazol, Amarelo Remazol e Vermelho Remazol (a) e Erro residual (b), (c) e (d)



Fonte: O Autor, 2019.

* Condições: $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,0$, Carvão 0,16 mm, Rotação 200 rpm, $P = 1,00$ atm.

Tabela 20 - ANOVA dos resultados descritos na Figura 42

		Soma quadrados	Média	F_{cal}	R^2
Azul Remazol	Modelo	4159,51	1386,50	9543,11	0,97
	Erro	1,89	0,14		
	Total	4161,40			
Amarelo Remazol	Modelo	20896,01	6965,34	101776,55	0,99
	Erro	0,96	0,07		
	Total	20896,97			
Vermelho Remazol	Modelo	10407,09	3469,03	32987,15	0,97
	Erro	1,47	0,10		
	Total	10408,56			

Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 21 - Parâmetros do modelo referente aos resultados da Figura 42

	$k_{i\text{ad}} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$k_{i\text{d}} (\text{s}^{-1})$	$C_t (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
Azul Remazol	$10,05 \pm 0,50$	$7,00 \pm 0,30$	$25,53 \pm 0,83$
Amarelo Remazol	$4,50 \pm 0,30$	$9,05 \pm 0,53$	$25,53 \pm 0,83$
Vermelho Remazol	$5,43 \pm 0,40$	$6,85 \pm 0,22$	$25,53 \pm 0,83$

Fonte: O Autor, 2019.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Diante do exposto no trabalho tornou-se possível mensurar as seguintes conclusões e avaliar criticamente o trabalho sugerindo perspectivas para a continuação da pesquisa.

5.1 CONCLUSÕES

A partir dos resultados dos testes de adsorção foi possível concluir que a eficiência para a remoção na adsorção, de maneira geral, melhora com a diminuição do tamanho médio das partículas. Quanto menor o diâmetro médio das partículas maior quantidade dos corantes foram adsorvidos por unidade de massa do adsorvente.

Na avaliação da influência do pH sobre as soluções dos corantes no sistema de adsorção, concluiu-se que os corantes, por serem do grupo dos azo corantes, possuem caráter aniónicos, tendo seus pontos ótimos de adsorção no pH igual a 3,0. A influência do pH no sistema adsorptivo se dá pelo pH no ponto de carga zero do adsorvato, 7,2, e se explica pela existência de grupos funcionais que formam ligações do tipo pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxilas na superfície do carvão com os átomos de nitrogênio das moléculas dos corantes. Neste pH obteve-se a máxima eficiência de remoção, 93,2%, porém para efeito de estudos cinéticos foi utilizado o pH 6,0.

No de equilíbrio de adsorção foram realizados ensaios com os corantes isoladamente. Em todos os casos perceberam-se que o corante Azul Remazol apresentou a maior concentração máxima na fase sólida no equilíbrio ($20,10 \text{ mg.g}^{-1}$). Os corantes vermelho Remazol e Amarelo Remazol obtiveram comportamento semelhante e abaixo do observado no Azul Remazol ($15,00 \text{ mg.g}^{-1}$ e $12,50 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivamente). Pela forma descrita das isotermas dos corantes, conclui-se que a adsorção é fortemente favorável em todos os casos, segundo McCabe *et al.* (2005).

O modelo de isoterma de equilíbrio de adsorção que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Langmuir, pois descreveu satisfatoriamente o comportamento dos dados obtidos nos ensaios. Os valores obtidos para as constantes de equilíbrio foram de $0,51 \text{ L.mg}^{-1}$ para o Azul Remazol, $0,39 \text{ L.mg}^{-1}$ para o Vermelho Remazol e $0,30 \text{ L.mg}^{-1}$ para o Amarelo Remazol.

Para os modelos em multicomponentes comprovou-se que o corante Azul Remazol possui maior afinidade eletrônica com os sítios ativos do carvão ativado, para as condições estudadas e que o Amarelo Remazol foi o corante que apresentou menor afinidade com os

sítios ativos, fato observado nos ensaios dos corantes isolados. O modelo de Langmuir também descreveu de forma satisfatória os dados experimentais e se ajustou bem, por isso também foi escolhido para descrever esse processo. Os valores das constantes de equilíbrio, K , foi Azul Remazol $1,43 \text{ L.mg}^{-1} >$ Vermelho Remazol $0,79 \text{ L.mg}^{-1} >$ Amarelo Remazol $0,50 \text{ L.mg}^{-1}$. Os valores das constantes de equilíbrio descrevem bem o que foi visto em todo o estudo, onde o valor da constante para o Azul Remazol é superior ao demais corantes mostrando, mais uma vez, a preferência pelos sítios ativos do carvão ativado.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os objetivos alcançados e resultados obtidos neste trabalho, no que concerne ao processo de adsorção em multicomponentes, são indicados estudos futuros para dar continuidade a essa pesquisa, utilizando o mesmo carvão ativado Carbomafra 141-S.

- Realizar estudos em um processo contínuo de tratamento, como em uma coluna de leito com variados diâmetros médios de partículas;
- Propor o modelo matemático para descrever a evolução da concentração nesse sistema de leito fixo, para um sistema multicomponente;
- Realizar estudos com um efluente real da indústria têxtil;
- Estudar a termodinâmica do processo adsorptivo;
- Realizar o estudo da recuperação e/ou destinação de carvão ativado após a utilização, e o estudo da viabilidade econômica do uso desse sistema de tratamento em escala industrial.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-GHANI, N. T.; EL-CHAGHABY, G. A.; HELAL, F. S. Individual and competitive adsorption of phenol and nickel onto multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Advanced Research**, v. 6, n. 3, p. 405-415, jun. 2014.
- AKSU, Z.; DÖNMEZ, G. A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. **Chemosphere**, [s.l.], v. 50, n. 8, p.1075-1083, mar. 2003.
- ALJEBOREE, A. M.; ABBAS N. ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, jan. 2014.
- ALMEIDA, É. J. R.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. **A indústria têxtil no Brasil: uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes**. 2017. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2017.
- ANGIN, D. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 168, p. 259-266, 2014.
- ANISUZZAMAN, S. M.; BONO, A.; KRISHNAIAH, D.; TAN, Y. Z. A study on dynamic simulation of phenol adsorption in activated carbon packed bed column. **Journal of King Saud University – Engineering Sciences**, v. 28, n. 1, p. 47-55, 2016.
- ATMANI, F; BENSMAILI, A; MEZENNER, N.Y. Synthetic textile effluent removal by skin almonds waste. **Journal of Environmental Science and Technology**, v. 2, n. 4, p. 153–169, 2009.
- AVELAR, F. F.; BIANCHI, M. L.; GONÇALVES, M.; MOTA, E. G. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4639-4645, 2010.
- BEDIN, K. C. *et al.* Bone char prepared by CO₂ atmosphere: Preparation, optimization and adsorption studies of Remazol Brilliant Blue R. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 288-298, set. 2017.
- BHATTACHARYYA, A; MONDAL, D; ROY, I; SARKAR, G; SAHA, N. R; RANA, D; GHOSH, T. K; MANDAL, D; CHAKRABORTY, M; CHATTOPADHYAY, D. Studies of the kinetics and mechanism of the removal process of proflavine dye through adsorption by graphene oxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 696-704, jan. 2017.
- BICK, R.; HALSEY, E.; EKENGA, C. C. The global environmental injustice of fast fashion. **Environmental Health**, v. 17, n. 1, p. 1-4, dez. 2018.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução no 430, de 13 de maio de 2011**. Brasília, DF: CONAMA, 2011.

- CALVETE, T; LIMA, E.C; CARDOSO, N.F; VAGHETTI, J.C.P; DIAS, S.L.P; PAVAN, F.A. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **J. Environ. Manage.**, v. 91, n. 8, p. 1695–1706, ago. 2010.
- CHAVES, T. F. *et al.* Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn (II) em soluções aquosas. **Química Nova**, Araraquara, v. 32, n. 6, p.1378-1383, 2009.
- CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **O setor têxtil e de confecção e os desafios da sustentabilidade**. Brasília: CNI: ABIT, 2017.
- COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Tecnologia química**. 3. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkin, 1979. v. 3.
- CUNHA, Y. T. C.; RIOS, R. B. **Uma revisão sobre o uso de materiais adsorventes para a remoção do corante Remazol Brilliant Blue R**. 2018. 11 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semiárido - UFERSA, Mossoró, 2018.
- DAHLAN, I. *et al.* Adsorption of brilliant green dye in aqueous medium using magnetic adsorbents prepared from rice husk ash. **6th International Conference on Environment**, 2012.
- ESTRADA-ARRIAGA, E. D.; ZEPEDA-AVILES, J. A.; GARCÍA-SÁNCHEZ, L. Post-treatment of real oil refinery effluent with high concentrations of phenols using photo-ferrioxalate and Fenton's reactions with membrane process step. **Chem. Engineering Journal**, v. 285, p. 508-516, 2016.
- FIERRO, V. TORNE'-FERNÁNDEZ, V. MONTANÉ, D. CELZARD, A. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 111, p. 276–284, 2008.
- GIRGIS, B. S., SOLIMAN, A. M., FATHY, N. A. 2011. Development of micro-mesoporous carbons from several seed hulls under varying conditions of activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 142, p. 518–525, 2011.
- GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante têxtil alaranjado remazol 3R utilizando diferentes eletrodos**. 2009. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, Araraquara, v. 23, n. 1, p.71-78, 2000.
- GUPTA, V.K; SUHAS, I.A; Application of low-cost adsorbents for dye removal - a Review. **J. Environ. Manage**, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, jun. 2009.
- HASHIMOTO, K.; MATSUDA, M.; INOUE, D.; IKE, M. Bacterial community dynamics in a full-scale municipal wastewater treatment plant employing conventional activated sludge process. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 118, p. 64-71, 2014.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Science, Scientific Research Publishing**, v. 4, n. 1, p. 22-26, 2012.

KASSAB, G.; HALALSHEH, M.; Klapwijk, A.; FAYYAD, M.; VAN LIER, J. B. Sequential anaerobic-aerobic treatment for domestic wastewater - a review. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3299-3310, 2010.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p.4676-4697, ago. 2018.

LAKSHMI, U. R. *et al.* Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. **Journal of Environmental Management**, Elsevier BV, v. 90, n. 2, p.710-720, fev. 2009.

LIOU, T. H. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. **Chem Eng J**, v. 158, p. 129-42, 2010.

LIU W-J, ZENG F-X, JIANG H, ZHANG X-S. Preparation of high adsorption capacity biochars from waste biomass. **Bioresour Technol**, v. 102, p. 8247-52, 2011.

McCABE, W.L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. India: MacGraw-Hill, 2005. 1152 p. ISBN-13 978-0071247108.

MENDES JUNIOR, B. O. **Setor têxtil**. Fortaleza: Etene, 2017. 18 p.

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

MONASH, P; PUGAZHENTHI, G. Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution using mesoporous materials synthesized at room temperature. **Adsorption**, v. 15, n. 4, p. 390-405, ago. 2009.

MYERS, A. L; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. **Alche Journal**, v. 11, n. 1, p. 2-192, jan. 1965.

NAHIL, M.A.; WILLIAMS, P.T. Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. **Biomass Bioenergy**, 2012.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 258 p.

NEVES, H. J. P; NEVES, R. P; ROCHA, O. R. S. Estudo Da Capacidade Adsorptiva De Produtos Naturais Para Tratamento De Efluente Por Adsorção. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL E SUSTENTABILIDADE, 2015, João Pessoa. **Anais** [...]. João Pessoa: CONGESTAS, 2015. v. 3, p. 621-625.

PAVITHRA, K. G. *et al.* Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 75, n. 1, p. 1-19, jul. 2019.

PECHYEN, C.; ATONG, D.; AHT-ONG, D.; SRICHAROENCHAIKUL, V. Investigation of pyrolyzed chars from physic nut wast for the preparation of activated carbon. **Journal of solid mechanics and materials engineering**, v. 1, p. 498-507, 2007.

PELOSI, B. T.; LIMA, L. K. S.; VIEIRA, M. G. A. Removal of the synthetic dye Remazol Brilliant Blue R from textile industry wastewaters by biosorption on the macrophyte *Salvinia natans*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 4, p.1035-1045, dez. 2014.

RAHMAN, M., PUDASAINEE, D.; RAJENDER GUPTA, R. Review on chemical upgrading of coal: Production processes, potential applications and recent developments. **Fuel Processing Technology**, v. 158 p. 35–56, 2017.

RIBEIRO, A.R.; BRAZ, R.A.; REY, L.; ALMEIDA, G.; MORAES, P.B. **Aplicação dos processos eletroquímico e fotoquímico em corante têxtil**. São Paulo: UNICAMP, 2010.

ROBINSON, T; MCMULLAN, G; MARCHANT, R; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresour. Technol.**, v. 77, n. 3, p. 247-255, mai. 2001.

ROSA, S. **Adsorção de corantes reativos utilizando sal quaternário de quitosana como adsorvente**. 2009. 132 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

RUTZ, E.G.; CARVALHO, C.F.; PIRES, C.S.; CURIEL, G.L. Adsorção do corante têxtil amarelo Remazol usando um dos rejeitos da fabricação da alumina como adsorvente. **Scielo**, Ouro Preto-MG, v. 61, n. 4, p. 443-448, 2008.

SABA, B.; CHRISTY, A. D.; JABEEN, M. Kinetic and enzymatic decolorization of industrial dyes utilizing plant-based biosorbents: a review. **Environmental Engineering Science**, Mary Ann Liebert, v. 33, n. 9, p. 601-614, set. 2016.

SEBRAE. **Estudo econômico das indústrias de confecções de Toritama/PE**. Recife, 2019.

SHARMA, P; KAUR, H; SHARMA, M; SAHORE, V. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 183, p. 151-195, dez. 2011.

SILVA, A. C. O. **Estudo de adsorção do corante reativo laranja 16 com quitosana e seus derivados**. 2017. 166 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.

SILVA, E. C. **Remoção de azo-corantes de efluente aquoso modelo por adsorção em carvão ativado**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Adsorção do corante têxtil azul de remazol R por pseudocaule da bananeira (*musa sp*) *. In: ENCONTRO DO SEMIC NA UFMA, 22., 2010, São Luís. Anais [...]. São Luís: SEMIC, 2010. v. 17, n. 3.

SILVA, M. F. G. **Remoção de compostos farmacêuticos de águas residuais por carvões activados**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) – Universidade Nova de Lisboa, 2013.

SOLOMONS, T. W. GRAHAM.; FRYHLE, CRAIG. B. **Química Orgânica**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. p. 715.

YAGMUR, E.; OZMAK, M.; AKTAS, Z. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. **Fuel**, v. 87, p. 3278–3285, 2008

ZHANG, D.; HUO, P.; LIU, W. Behavior of phenol adsorption on thermal modified activated carbon. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 4, p. 446-452, 2016.

ZHONG, Q.Q; YUE, Q.Y; LI, Q; XU, X; GAO, B.Y. Preparation, characterization of modified wheat residue and its utilization for the anionic dye removal. **Journal Desalination and Water Treatment**, v. 267, n. 57, p. 193–200, 2011.

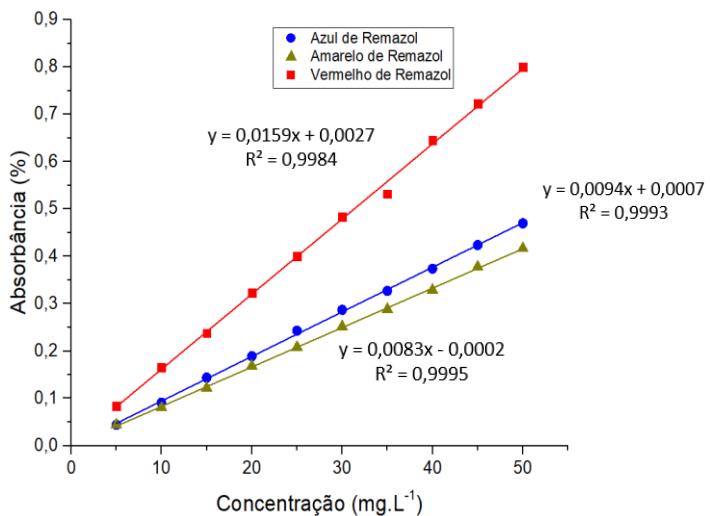
ZHONG, Z-Y.; YANGA, Q.; LI, X-M.; LUOA, K.; LIUA, Y.; ZENG, G-M. Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 178–185, 2012.

ZHOU, Y. *et al.* Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental Pollution**, Elsevier BV, v. 252, p. 352-365, set. 2019.

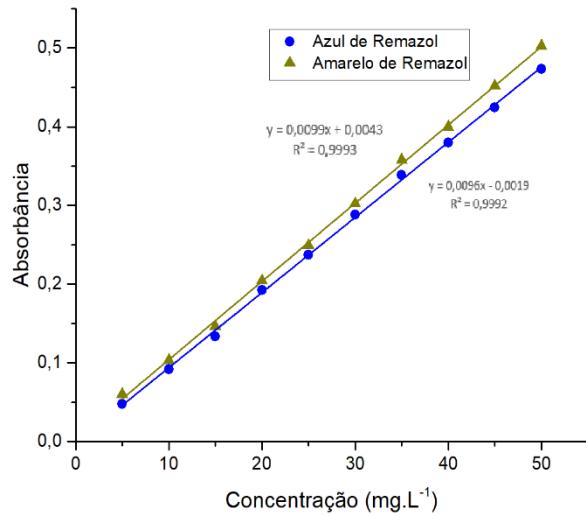
ZHU, G.Z.; XIAN-LUN DENG, X.; MIN HOU, M.; KANG SUN, K.; YAN-PING ZHANG, Y.; PING LI , P.; FANG-MIN LIANG, F. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues. **Fuel Processing Technology**, v. 144 p. 255–261, 2016.

APÊNDICE A – Dados das curvas analíticas

Azul Remazol			Amarelo Remazol			Vermelho Remazol		
Curva de calibração			Curva de calibração			Curva de calibração		
Ponto	Conc. (mg/L)	ABS.	Ponto	Conc. (mg/L)	ABS.	Ponto	Conc. (mg/L)	ABS.
1	5	0,044	1	5	0,044	1	5	0,084
2	10	0,091	2	10	0,081	2	10	0,165
3	15	0,144	3	15	0,122	3	15	0,238
4	20	0,189	4	20	0,169	4	20	0,323
5	25	0,243	5	25	0,208	5	25	0,401
6	30	0,287	6	30	0,252	6	30	0,483
7	35	0,327	7	35	0,288	7	35	0,532
8	40	0,374	8	40	0,329	8	40	0,645
9	45	0,424	9	45	0,378	9	45	0,723
10	50	0,470	10	50	0,417	10	50	0,800

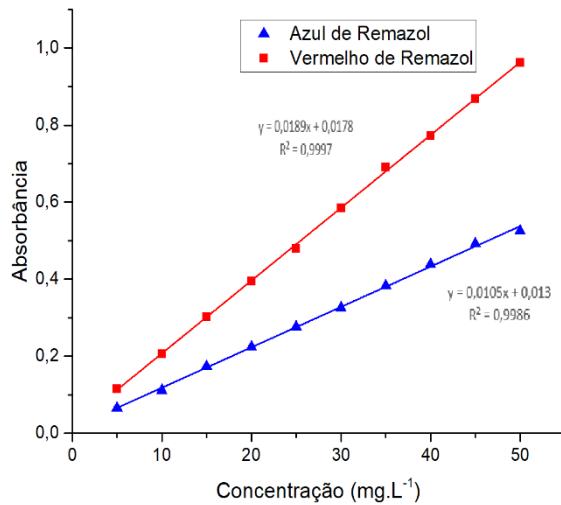


Curva analítica do Azul Remazol com o Amarelo Remazol				
Ponto	Conc. (mg/L)	ABS.		
		AZUL 585nm	AMARELO 410 nm	
1	5	0,0479	0,0600	
2	10	0,0915	0,1033	
3	15	0,1338	0,1464	
4	20	0,1926	0,2046	
5	25	0,2374	0,2493	
6	30	0,2882	0,3022	
7	35	0,3383	0,3580	
8	40	0,3800	0,4000	
9	45	0,4247	0,4522	
10	50	0,4733	0,5026	



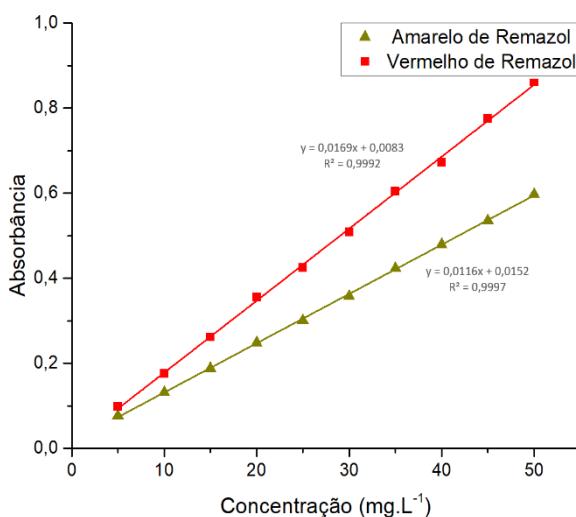
Curva analítica do Azul Remazol com o Vermelho Remazol

Ponto	Conc. (mg/L)	ABS.	
		AZUL 585nm	VERMELHO 510 nm
1	5	0,0650	0,1155
2	10	0,1119	0,2065
3	15	0,1732	0,3021
4	20	0,2242	0,3951
5	25	0,2763	0,4803
6	30	0,3257	0,5850
7	35	0,3837	0,6908
8	40	0,4383	0,7718
9	45	0,4930	0,8684
10	50	0,5248	0,9630

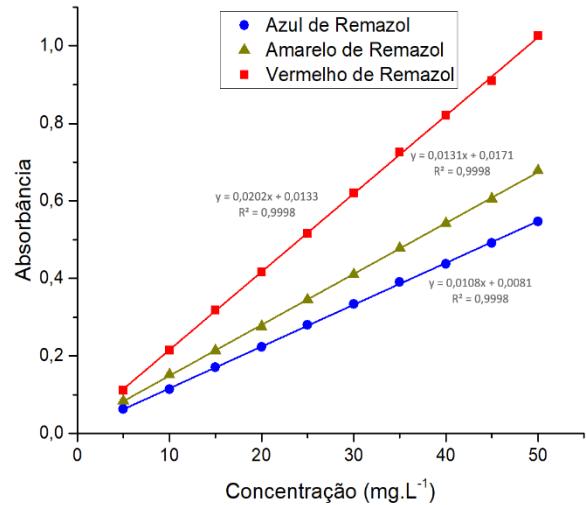


Curva analítica do Amarelo Remazol com o Vermelho Remazol

Ponto	Conc. (mg/L)	ABS.	
		AMARELO 410 nm	VERMELHO 510 nm
1	5	0,0765	0,0981
2	10	0,1312	0,1756
3	15	0,1878	0,2614
4	20	0,2484	0,3553
5	25	0,3009	0,4249
6	30	0,3579	0,5085
7	35	0,4233	0,6036
8	40	0,4791	0,6724
9	45	0,5353	0,7760
10	50	0,5979	0,8624

**Curva analítica do Azul Remazol, Amarelo Remazol e o Vermelho Remazol**

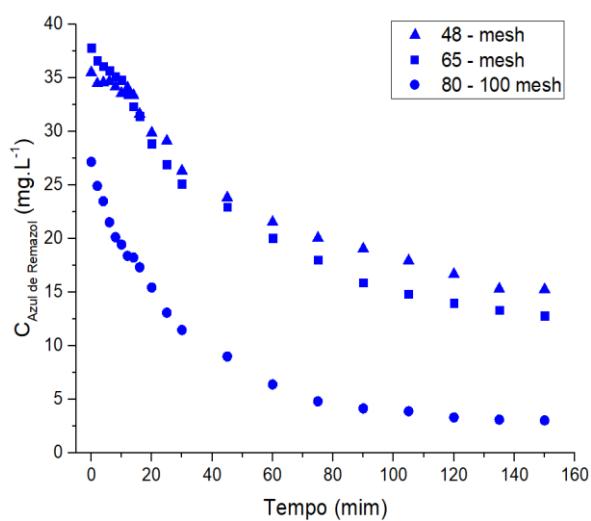
Ponto	Conc., (mg/L)	ABS		
		AZUL 585nm	AMARELO 410 nm	VERMELHO 510 nm
1	5	0,0621	0,0834	0,1114
2	10	0,1133	0,1519	0,2149
3	15	0,1702	0,2136	0,3181
4	20	0,2235	0,2761	0,4166
5	25	0,2797	0,3454	0,5158
6	30	0,3334	0,4099	0,6206
7	35	0,3904	0,4784	0,7255
8	40	0,4375	0,5420	0,8208
9	45	0,4913	0,6053	0,9096
10	50	0,5471	0,6780	1,0261



APÊNDICE B – Dados dos testes iniciais de adsorção

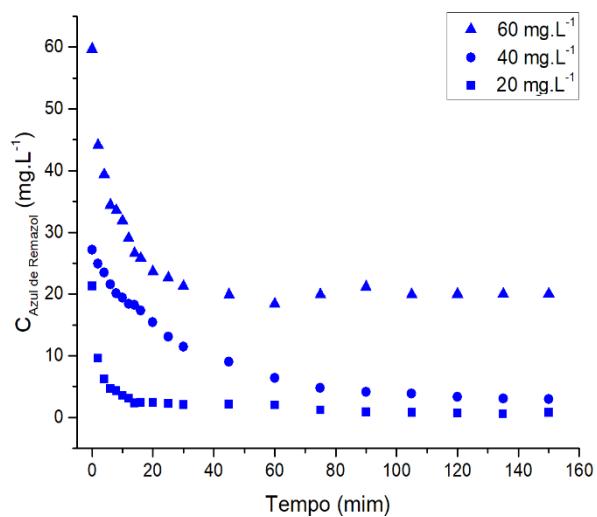
Efeito do diâmetro das partículas.

Ponto	Tempo	Carvão 0,16 mm pH 6,0			Carvão 0,21 mm pH 6,0			Carvão 0,30 mm pH 6,0		
		Conc. (mg/L)	ABS.	% de Remoção	Conc. (mg/L)	ABS.	% de Remoção	Conc. (mg/L)	ABS.	% de Remoção
1	0	27,160	0,256		37,798	0,356		35,511	0,335	
2	2	24,915	0,235	8,26	36,638	0,345	3,07	34,489	0,325	2,88
3	4	23,489	0,222	13,51	36,096	0,340	4,50	34,574	0,326	2,64
4	6	21,521	0,203	20,76	35,670	0,336	5,63	34,691	0,327	2,31
5	8	20,128	0,190	25,89	35,138	0,331	7,04	34,181	0,322	3,74
6	10	19,436	0,183	28,44	34,819	0,328	7,88	33,564	0,316	5,48
7	12	18,383	0,174	32,31	33,479	0,315	11,43	34,085	0,321	4,01
8	14	18,223	0,172	32,90	32,340	0,305	14,44	33,383	0,315	5,99
9	16	17,319	0,164	36,23	31,415	0,296	16,89	31,638	0,298	10,90
10	20	15,436	0,146	43,16	28,862	0,272	23,64	29,883	0,282	15,85
11	25	13,074	0,124	51,86	26,947	0,254	28,71	29,117	0,274	18,00
12	30	11,457	0,108	57,81	25,085	0,237	33,63	26,330	0,248	25,85
13	45	8,989	0,085	66,90	22,957	0,217	39,26	23,819	0,225	32,92
14	60	6,372	0,061	76,54	20,032	0,189	47,00	21,543	0,203	39,33
15	75	4,798	0,046	82,33	18,011	0,170	52,35	20,053	0,189	43,53
16	90	4,128	0,040	84,80	15,883	0,150	57,98	19,053	0,180	46,35
17	105	3,872	0,037	85,74	14,819	0,140	60,79	17,936	0,169	49,49
18	120	3,298	0,032	87,86	13,968	0,132	63,05	16,681	0,158	53,03
19	135	3,085	0,030	88,64	13,330	0,126	64,73	15,309	0,145	56,89
20	150	3,011	0,029	88,92	12,798	0,121	66,14	15,245	0,144	57,07



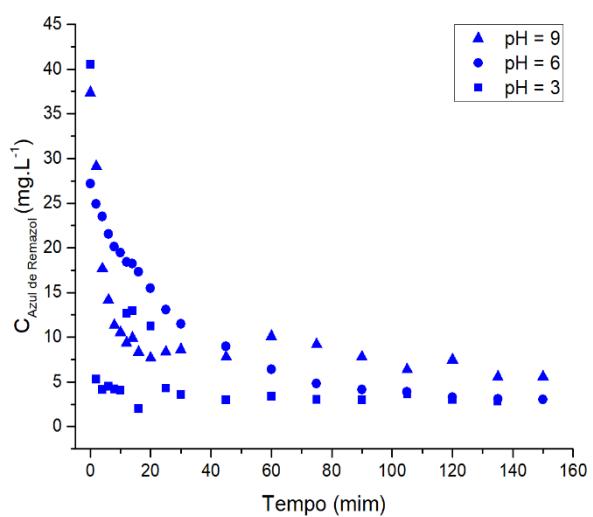
Efeito da concentração inicial.

		Concentração inicial de 20 mg/L			Concentração inicial de 40 mg/L			Concentração inicial de 60 mg/L		
Ponto	Tempo	Conc. (mg/L)	ABS.	% de Remoção	Conc. (mg/L)	ABS.	% de Remoção	Conc. (mg/L)	ABS.	% de Remoção
1	0	21,309	0,201		27,160	0,256		59,723	0,56210	
2	2	9,596	0,091	64,67	24,915	0,235	8,26	44,160	0,41580	26,06
3	4	6,223	0,059	77,09	23,489	0,222	13,51	39,340	0,37050	34,13
4	6	4,702	0,045	82,69	21,521	0,203	20,76	34,436	0,32440	42,34
5	8	4,309	0,041	84,14	20,128	0,190	25,89	33,553	0,31610	43,82
6	10	3,532	0,034	87,00	19,436	0,183	28,44	31,862	0,30020	46,65
7	12	3,096	0,030	88,60	18,383	0,174	32,31	29,064	0,27390	51,34
8	14	2,340	0,023	91,38	18,223	0,172	32,90	26,606	0,25080	55,45
9	16	2,415	0,023	91,11	17,319	0,164	36,23	25,787	0,24310	56,82
10	20	2,394	0,023	91,19	15,436	0,146	43,16	23,649	0,22300	60,40
11	25	2,266	0,022	91,66	13,074	0,124	51,86	22,660	0,21370	62,06
12	30	2,053	0,020	92,44	11,457	0,108	57,81	21,287	0,20080	64,36
13	45	2,117	0,021	92,21	8,989	0,085	66,90	19,883	0,18760	66,71
14	60	2,011	0,020	92,60	6,372	0,061	76,54	18,426	0,17390	69,15
15	75	1,202	0,012	95,57	4,798	0,046	82,33	19,936	0,18810	66,62
16	90	0,894	0,009	96,71	4,128	0,040	84,80	21,149	0,19950	64,59
17	105	0,777	0,008	97,14	3,872	0,037	85,74	19,936	0,18810	66,62
18	120	0,713	0,007	97,38	3,298	0,032	87,86	19,957	0,18830	66,58
19	135	0,564	0,006	97,92	3,085	0,030	88,64	20,011	0,18880	66,49
20	150	0,757	0,008	97,21	3,011	0,029	88,92	20,053	0,18920	66,42



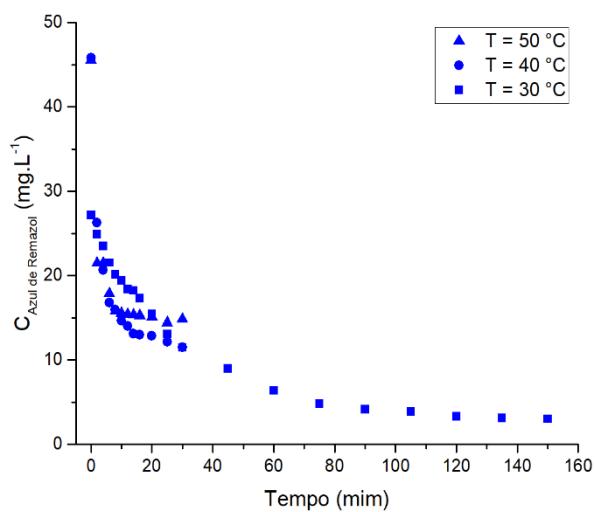
Efeito do pH.

Ponto	Tempo	pH 3,0			pH 6,0			pH 9,0		
		Conc. (mg/L)	ABS.	% de Remoção	Conc. (mg/L)	ABS.	% de Remoção	Conc. (mg/L)	ABS.	% de Remoção
1	0	40,553	0,382		27,160	0,256		37,362	0,352	
2	2	5,277	0,050	86,99	24,915	0,235	8,26	29,138	0,275	22,01
3	4	4,138	0,040	89,80	23,489	0,222	13,51	17,670	0,167	52,71
4	6	4,521	0,043	88,85	21,521	0,203	20,76	14,170	0,134	62,07
5	8	4,191	0,040	89,66	20,128	0,190	25,89	11,351	0,107	69,62
6	10	4,074	0,039	89,95	19,436	0,183	28,44	10,532	0,100	71,81
7	12	12,670	0,120	68,76	18,383	0,174	32,31	9,362	0,089	74,94
8	14	12,947	0,122	68,07	18,223	0,172	32,90	9,904	0,094	73,49
9	16	2,000	0,020	95,07	17,319	0,164	36,23	8,309	0,079	77,76
10	20	11,213	0,106	72,35	15,436	0,146	43,16	7,660	0,073	79,50
11	25	4,277	0,041	89,45	13,074	0,124	51,86	8,330	0,079	77,71
12	30	3,564	0,034	91,21	11,457	0,108	57,81	8,638	0,082	76,88
13	45	2,979	0,029	92,65	8,989	0,085	66,90	7,798	0,074	79,13
14	60	3,404	0,033	91,61	6,372	0,061	76,54	10,096	0,096	72,98
15	75	3,032	0,029	92,52	4,798	0,046	82,33	9,202	0,087	75,37
16	90	2,989	0,029	92,63	4,128	0,040	84,80	7,809	0,074	79,10
17	105	3,638	0,035	91,03	3,872	0,037	85,74	6,383	0,061	82,92
18	120	3,032	0,029	92,52	3,298	0,032	87,86	7,468	0,071	80,01
19	135	2,830	0,027	93,02	3,085	0,030	88,64	5,564	0,053	85,11
20	150				3,011	0,029	88,92	5,564	0,053	85,11
								4,500	0,043	87,96
								6,043	0,058	83,83



Efeito da temperatura.

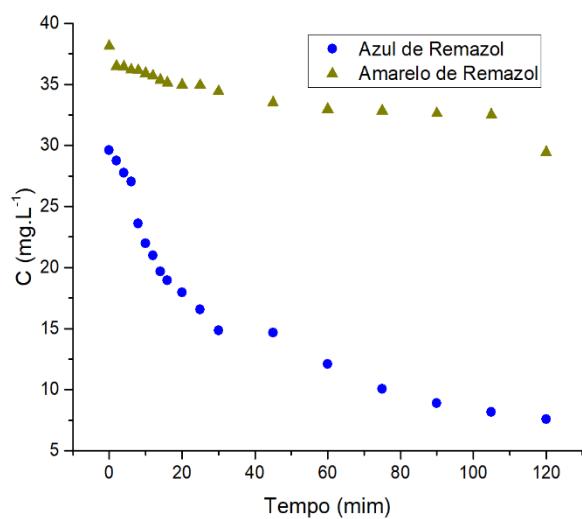
Ponto	Tempo	Temp. 30 °C			Temp. 40 °C			Temp. 50 °C		
		Conc. (mg/L)	ABS.	% de Remoção	Conc. (mg/L)	ABS.	% de Remoção	Conc. (mg/L)	ABS.	% de Remoção
1	0	27,160	0,256		45,8	0,4319	0	45,58	0,4298	0
2	2	24,915	0,235	8,26	26,26	0,2478	42,66	21,48	0,2027	52,88
3	4	23,489	0,222	13,51	20,63	0,1947	54,96	21,5	0,2029	52,83
4	6	21,521	0,203	20,76	16,81	0,1587	63,31	17,88	0,1688	53,21
5	8	20,128	0,190	25,89	15,92	0,1504	65,23	15,8	0,1492	53,87
6	10	19,436	0,183	28,44	14,63	0,1382	68,06	15,53	0,1467	54,09
7	12	18,383	0,174	32,31	14	0,1321	69,02	15,41	0,1459	54,97
8	14	18,223	0,172	32,90	13,1	0,1284	70,31	15,35	0,145	55,67
9	16	17,319	0,164	36,23	12,95	0,1224	71,72	15,27	0,1442	56,54
10	20	15,436	0,146	43,16	12,87	0,1216	71,9	15,1	0,1426	57,05
11	25	13,074	0,124	51,86	12,14	0,1147	73,5	14,44	0,1364	57,91
12	30	11,457	0,108	57,81	11,48	0,1085	73,26	14,85	0,1403	58,28
13	45	8,989	0,085	66,90						
14	60	6,372	0,061	76,54						
15	75	4,798	0,046	82,33						
16	90	4,128	0,040	84,80						
17	105	3,872	0,037	85,74						
18	120	3,298	0,032	87,86						
19	135	3,085	0,030	88,64						
20	150	3,011	0,029	88,92						



APÊNDICE C – Dados dos testes iniciais de adsorção

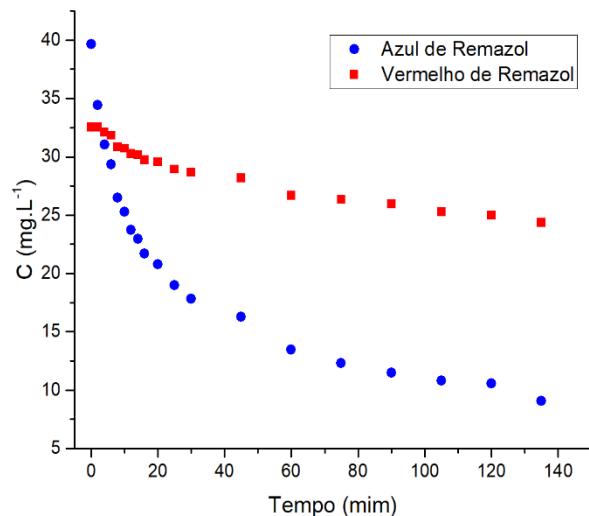
Sistema binário com os corantes Azul e Amarelo

Ponto	Tempo	AZUL			AMARELO		
		Conc. (mg/L)	ABS	% de Remoção	Conc. (mg/L)	ABS	% de Remoção
1	0	29,633	0,286		38,150	0,382	
2	2	28,770	0,278	2,91	36,507	0,366	4,30
3	4	27,752	0,268	6,35	36,458	0,365	4,43
4	6	27,042	0,262	8,75	36,207	0,363	5,09
5	8	23,608	0,229	20,33	36,154	0,362	5,23
6	10	21,999	0,213	25,76	35,906	0,360	5,88
7	12	21,003	0,204	29,12	35,699	0,358	6,42
8	14	19,663	0,191	33,64	35,365	0,354	7,30
9	16	18,959	0,184	36,02	35,146	0,352	7,87
10	20	17,955	0,174	39,41	34,968	0,350	8,34
11	25	16,562	0,161	44,11	34,951	0,350	8,39
12	30	14,837	0,144	49,93	34,447	0,345	9,71
13	45	14,671	0,143	50,49	33,519	0,336	12,14
14	60	12,080	0,118	59,24	32,989	0,331	13,53
15	75	10,076	0,099	66,00	32,835	0,329	13,93
16	90	8,891	0,087	70,00	32,634	0,327	14,46
17	105	8,153	0,080	72,49	32,534	0,326	14,72
18	120	7,576	0,075	74,43	29,464	0,296	22,77



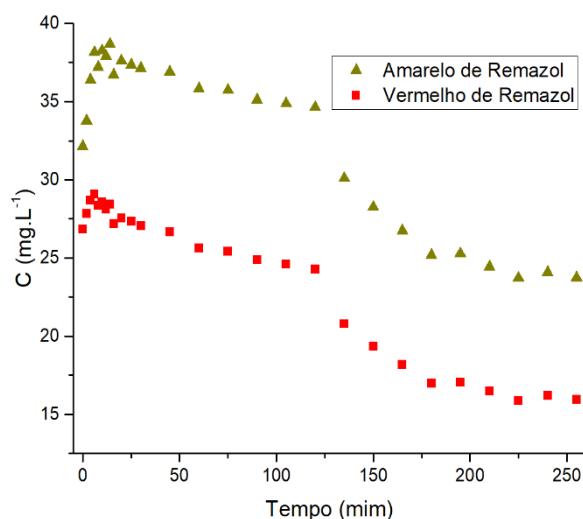
Sistema binário com os corantes Azul e Vermelho

Ponto	Tempo	AZUL			Vermelho		
		Conc. (mg/L)	ABS	% de Remoção	Conc. (mg/L)	ABS	% de Remoção
1	0	39,663	0,383		32,533	0,633	
2	2	34,443	0,333	13,16	32,549	0,633	-0,05
3	4	31,049	0,300	21,72	32,097	0,624	1,34
4	6	29,333	0,283	26,04	31,831	0,619	2,16
5	8	26,478	0,256	33,24	30,851	0,601	5,17
6	10	25,277	0,245	36,27	30,716	0,598	5,59
7	12	23,744	0,230	40,13	30,263	0,590	6,98
8	14	22,974	0,222	42,08	30,174	0,588	7,25
9	16	21,690	0,210	45,31	29,731	0,580	8,61
10	20	20,764	0,201	47,65	29,563	0,577	9,13
11	25	18,966	0,184	52,18	28,934	0,565	11,06
12	30	17,818	0,173	55,08	28,678	0,560	11,85
13	45	16,267	0,158	58,99	28,183	0,550	13,37
14	60	13,485	0,131	66,00	26,685	0,522	17,98
15	75	12,334	0,120	68,90	26,332	0,515	19,06
16	90	11,488	0,112	71,04	25,943	0,508	20,26
17	105	10,813	0,106	72,74	25,282	0,496	22,29
18	120	10,555	0,103	73,39	24,998	0,490	23,16
19	135	9,058	0,089	77,16	24,355	0,478	25,14



Sistema binário com os corantes Amarelo e Vermelho

Ponto	Tempo	AMARELO			VERMELHO		
		Conc. (mg/L)	ABS	% de Remoção	Conc. (mg/L)	ABS	% de Remoção
1	0	32,145	0,323		26,838	0,525	
2	2	33,775	0,339	-5,07	27,838	0,544	-3,73
3	4	36,402	0,365	-13,24	28,691	0,560	-6,91
4	6	38,147	0,382	-18,67	29,076	0,567	-8,34
5	8	37,212	0,373	-15,76	28,371	0,554	-5,71
6	10	38,257	0,383	-19,01	28,597	0,558	-6,55
7	12	37,918	0,380	-17,96	28,127	0,549	-4,80
8	14	38,687	0,387	-20,35	28,443	0,555	-5,98
9	16	36,712	0,368	-14,21	27,206	0,532	-1,37
10	20	37,620	0,377	-17,03	27,552	0,539	-2,66
11	25	37,363	0,374	-16,23	27,333	0,534	-1,85
12	30	37,155	0,372	-15,59	27,047	0,529	-0,78
13	45	36,903	0,370	-14,80	26,670	0,522	0,62
14	60	35,828	0,359	-11,46	25,636	0,502	4,48
15	75	35,743	0,358	-11,19	25,421	0,498	5,28
16	90	35,131	0,352	-9,29	24,881	0,488	7,29
17	105	34,892	0,350	-8,55	24,612	0,483	8,29
18	120	34,642	0,347	-7,77	24,283	0,477	9,52
19	135	30,093	0,302	6,38	20,790	0,411	22,53
20	150	28,249	0,284	12,12	19,368	0,384	27,83
21	165	26,752	0,269	16,78	18,187	0,362	32,23
22	180	25,184	0,254	21,66	16,983	0,339	36,72
23	195	25,278	0,255	21,36	17,056	0,340	36,45
24	210	24,439	0,246	23,97	16,473	0,329	38,62
25	225	23,714	0,239	26,23	15,862	0,318	40,90
26	240	24,079	0,243	25,09	16,188	0,324	39,68
27	255	23,733	0,239	26,17	15,938	0,319	40,61



Sistema multicomponente corantes Azul, Amarelo e Vermelho

Ponto	Tempo	AZUL			AMARELO			VERMELHO		
		Conc., (mg/L)	ABS	% de Remoção	Conc. (mg/L)	ABS	% de Remoção	Conc. (mg/L)	ABS	% de Remoção
1	0	40,635	0,392		39,808	0,398		44,921	0,867	
2	2	20,781	0,201	48,86	39,172	0,392	1,60	27,587	0,539	38,59
3	4	19,167	0,186	52,83	38,162	0,382	4,14	26,741	0,523	40,47
4	6	18,438	0,179	54,63	37,313	0,374	6,27	26,037	0,510	42,04
5	8	17,635	0,171	56,60	36,848	0,369	7,43	25,767	0,505	42,64
6	10	17,615	0,171	56,65	35,394	0,355	11,09	25,037	0,491	44,26
7	12	16,510	0,160	59,37	35,374	0,355	11,14	24,942	0,489	44,48
8	14	16,250	0,158	60,01	34,798	0,349	12,59	24,582	0,482	45,28
9	16	16,115	0,157	60,34	34,636	0,347	12,99	24,423	0,479	45,63
10	20	16,083	0,156	60,42	34,283	0,344	13,88	24,000	0,471	46,57
11	25	15,729	0,153	61,29	33,101	0,332	16,85	23,185	0,456	48,39
12	30	14,563	0,142	64,16	32,970	0,331	17,18	23,116	0,455	48,54
13	45	14,260	0,139	64,91	32,798	0,329	17,61	22,974	0,452	48,86
14	60	13,615	0,133	66,50	32,758	0,329	17,71	22,878	0,450	49,07
15	75	13,073	0,127	67,83	32,576	0,327	18,17	22,741	0,448	49,38
16	90	13,042	0,127	67,91	32,343	0,325	18,75	22,714	0,447	49,43
17	105	12,521	0,122	69,19	32,293	0,324	18,88	22,540	0,444	49,82
18	120	12,490	0,122	69,26	28,980	0,291	27,20	19,746	0,391	56,04
19	135	12,094	0,118	70,24	25,879	0,261	34,99	16,603	0,332	63,04
20	150	11,729	0,115	71,14	25,485	0,257	35,98	16,122	0,323	64,11

