

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Departamento de Engenharia Química

**G
E
Q**



Trabalho de Conclusão de Curso

***ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE NYLOSAN
AZUL BRILHANTE POR CARVÃO ATIVADO
COMERCIAL E ORIUNDO DE BIOMASSA DE
MADEIRA DE RECICLAGEM***

Luan Gabriel Alves do Nascimento

***Orientador: Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima
Cavalcanti***

Recife/PE

2019

LUAN GABRIEL ALVES DO NASCIMENTO

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE NYLOSAN AZUL
BRILHANTE POR CARVÃO ATIVADO COMERCIAL E
ORIUNDO DE BIOMASSA DE MADEIRA DE RECICLAGEM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal
de Pernambuco, como requisito parcial à
obtenção do grau de Bacharel em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes
Lima Cavalcanti

Recife
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Nascimento, Luan Gabriel Alves do.

Estudo da adsorção do corante Nylosan azul brilhante por carvão ativado comercial e oriundo de biomassa de madeira de reciclagem / Luan Gabriel Alves do Nascimento. - Recife, 2019.

66 p : il., tab.

Orientador(a): Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2019.

Inclui referências, apêndices.

1. Adsorção. 2. Carvão ativado. 3. Efluente. 4. Nylosan azul brilhante. I. Cavalcanti, Jorge Vinícius Fernandes Lima. (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, e também a meus pais, familiares e amigos que me ajudaram a tornar esse sonho realidade.

EPÍGRAFE

“Transmita o que aprendeu. Força, maestria. Mas fraqueza, insensatez, fracasso também. Sim, fracasso acima de tudo. O maior professor, o fracasso é.”

Mestre Yoda

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus, que em sua infinita bondade, tem me concedido graça e misericórdia para que eu conseguisse chegar a esse momento. Se não fosse por Ele, não teria forças, equilíbrio e sabedoria para lidar com todas as adversidades inerentes à graduação. *“Porque Deus é quem efetua em vós tanto o querer como o realizar, segundo sua boa vontade”* (Fp 2:13).

À Universidade Federal de Pernambuco pela qualidade de sua formação acadêmica e por ter me proporcionado crescimento tanto em conhecimento técnico como humanitário. Nesta instituição aprendi a superar dia após dias meus próprios limites e jamais pensar em desistir.

Agradeço a meu pai, Alexandre, e a minha mãe, Luciana, por todo incentivo para que eu pudesse fazer o vestibular de uma instituição pública, por todo apoio emocional, financeiro e moral durante esses anos de graduação e por terem sonhado junto comigo e acreditado que eu conseguiria. Essa vitória também é de vocês! Também sou grato a minha irmã, Luana, que sempre me deu suporte, aconselhou e me ajudou de todas as formas necessárias para que eu pudesse concluir o curso de engenharia com êxito. E não posso esquecer a minha madrastra, Elíude, que sempre compartilha comigo dos momentos bons e ruins.

Aos meus grandes amigos: Ana Letícia, Ewelim Barros, Matheus Matias, Thatiane Rodrigues, Thiago Freire e Thaís Rodrigues, por todo apoio e amizade verdadeira. Aos meus colegas: Aline Assaka, Anderson José, Diogo Felipe, Henrique Farias, Karina Ellen, Lílian Ferreira, Mariana Melo, Mariana Veras, Paulo Cezar e tantos outros, por terem tornado essa caminhada tão mais leve e divertida. Aos meus líderes e amigos Samuel Fernandes e Missileide Martins por sempre terem me direcionado com tanta sabedoria e cuidarem de mim com tanto amor.

Ao meu professor e orientador, Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti, por todo conhecimento passado em sala de aula, por ter aceitado me orientar neste projeto e por toda sua atenção, paciência e disponibilidade em me ajudar a desenvolver este trabalho. Também sou grato ao professor Maurício Motta por ter me cedido equipamentos essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A indústria de tecidos consome grandes volumes de água em seu processo de manufatura, gerando uma elevada quantidade de efluentes de composição complexa. Os corantes são os principais constituintes desses rejeitos. Esses compostos são bastante estáveis e não biodegradáveis, e, se não tratados e descartados adequadamente, podem alterar as características físico-químicas, biológicas e organolépticas da água, impossibilitando o desenvolvimento da flora e fauna aquática. Devido a essa problemática, soluções alternativas estão sendo desenvolvidas para o tratamento de águas e efluentes, com o objetivo de tratar esses rejeitos eficientemente e com baixo custo. A adsorção tem lugar de destaque nesse contexto devido a capacidade de reutilizar o efluente e possibilidade de recuperação do adsorbato. O carvão ativado é bastante utilizado nesta operação como adsorvente, mas existem diversos estudos voltados para a utilização de resíduos industriais e da agricultura em substituição a esse material, pois podem ser encontrados facilmente, de maneira abundante e com custo menos oneroso. Partindo desse pressuposto, este trabalho tem como finalidade estudar a remoção do corante Nylosan Azul Brilhante utilizando um carvão ativado obtido da reciclagem de resíduos de madeira (*in natura*) em comparação a um carvão ativado fornecido pela Synth® (comercial), igualmente determinaram-se seus parâmetros de equilíbrio, cinéticos e termodinâmicos. Para a realização desse trabalho primeiro foi determinada a relação massa/Volume de 2 g.L⁻¹ de adsorvente como a mais eficiente. Em seguida determinaram-se os parâmetros de equilíbrio, sendo o modelo de Langmuir-Freundlich o que melhor se ajustou aos dados experimentais, para ambos os carvões. Para os parâmetros de equilíbrio obteve-se: $q^{sat} = 115,12 \text{ mg.g}^{-1}$ e $n = 0,65$ para o carvão comercial, e $q^{sat} = 102,14 \text{ mg.g}^{-1}$ e $n = 0,45$ para o carvão *in natura*. Depois avaliou-se os parâmetros cinéticos, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem o que melhor se ajustou aos dados experimentais, para ambos os carvões. Os dados cinéticos obtidos foram: $q_{eq} = 41,15 \text{ mg.g}^{-1}$ e $k_2 = 2,16 \times 10^{-2} \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ para o carvão comercial, e $q_{eq} = 39,49 \text{ mg.g}^{-1}$ e $k_2 = 5,13 \times 10^{-4} \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ para o carvão *in natura*. Além disso, a eficiência de remoção foi de 79,81% para o comercial e 59,44% para o *in natura*. Por fim realizou-se o estudo térmico. Observou-se que a adsorção do corante pelos carvões é desfavorecida pelo aumento da temperatura, indicando um processo exotérmico. Pôde-se constatar, diante dos resultados encontrados, que o carvão produzido por reciclagem de madeira é uma alternativa promissora para a produção de carvão ativado.

Palavras-chave: Adsorção. Carvão ativado. Efluente. Nylosan azul brilhante.

ABSTRACT

The fabric industry consumes high volumes of water in its manufacturing process, generating a high amount of effluents of complex composition, being the dyes one of the main constituents of this reject. These effluents are very stable and non biodegradable, and, if not treated and discarded properly, they can change the physicochemical, biological and organoleptic characteristics of the water, making it impossible the development of the aquatic flora and fauna. Because of this problematic, alternative solutions are being developed for the water and effluents treatment, aiming to treat this reject with efficiency and with low costs. The adsorption has a prominent place in this context because of the capacity of reusing the effluent and the possibility of the adsorbate recuperation. The activated charcoal is very usable in this operation as an adsorbent, but there are several studies related to the utilization of industrial and agricultural waste replacing this material, because they can be found easily, abundantly and in a less expensive cost. Based on this assumption, this work aims to study the removal of the dye named Nylosan bright blue using an activated charcoal obtained from recycling wood waste (*in natura*) comparing to an activated charcoal provided by Synth® (commercial), just like determine their balance, kinetic and thermodynamic parameters. It was determined for the realization of this work at first the mass/Volume relation of 2 g.L⁻¹ of adsorbent like the most efficient. Later determined the parameters of balance, being the Langmuir-Freundlich model which best fits to the experimental data of both charcoals. It was obtained $q^{\text{sat}} = 115,12 \text{ mg.g}^{-1}$ and $n = 0,65$ to the commercial charcoal, and $q^{\text{sat}} = 102,14 \text{ mg.g}^{-1}$ and $n = 0,45$ to *in natura* charcoal. Then evaluated the kinetic parameters, being the pseudo-second order which best fits to the experimental data of both charcoals. It was obtained $q_{\text{eq}} = 41,15 \text{ mg.g}^{-1}$ and $k_2 = 2,16 \times 10^{-2} \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ for the commercial charcoal, and $q_{\text{eq}} = 39,49 \text{ mg.g}^{-1}$ and $k_2 = 5,13 \times 10^{-4} \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ to *in natura* charcoal. Beyond that the removal efficiency was 79,81% to the commercial and 59,44% to the *in natura*. Finally, performed the thermic study. It was observed that the adsorption of the dye by the charcoals is disadvantaged by the increase of temperature, indicating an exothermic process. It can be noticed, by the found results, that the produced charcoal by wood recycling is an promising alternative to the production of activated charcoal.

Key words: Adsorption. Activated charcoal. Effluent. Nylosan bright blue.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Estrutura química do corante Nylosan Azul Brilhante..... | 20 |
| Figura 2 – Representação esquemática de um grão de carvão ativado..... | 24 |
| Figura 3 – Formas possíveis das isotermas de adsorção..... | 27 |
| Figura 4 – Formas das isotermas de adsorção..... | 27 |
| Figura 5 – Espectrofotômetro CELM E-225 D..... | 35 |
| Figura 6 – Mesa agitadora Quimis Q225M..... | 36 |
| Figura 7 – Incubadora Marconi MA-420..... | 37 |
| Figura 8 – Curva de calibração do corante..... | 39 |
| Figura 9 – Curva da relação m/V de adsorvente a 30 °C..... | 40 |
| Figura 10 – Isotermas de equilíbrio para o carvão comercial a 30 °C..... | 42 |
| Figura 11 – Isotermas de equilíbrio para o carvão <i>in natura</i> a 30 °C..... | 43 |
| Figura 12 – Eficiência de remoção do corante a 30 °C..... | 45 |
| Figura 13 – Modelos cinéticos para o carvão comercial a 30 °C..... | 46 |
| Figura 14 – Modelos cinéticos para o carvão <i>in natura</i> a 30 °C..... | 47 |
| Figura 15 – Curva de calibração do ensaio térmico..... | 49 |
| Figura 16 – Curvas $\ln(q_{eq}/C_{eq})$ vs q para o carvão comercial..... | 50 |
| Figura 17 – Curvas $\ln(q_{eq}/C_{eq})$ vs q para o carvão <i>in natura</i> | 51 |
| Figura 18 – Gráfico de $\ln(K_e)$ vs $1/T$ para cada adsorvente..... | 52 |
| Figura 19 – Gaseificador a gás natural..... | 61 |
| Figura 20 – Esquema do gaseificador de leito fixo..... | 61 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Principais diferenças entre adsorção física e química..... | 22 |
| Tabela 2 – Dados para a construção da curva de calibração..... | 38 |
| Tabela 3 – Dados referentes à relação m/V a 30 °C..... | 39 |
| Tabela 4 – Dados de equilíbrio para o carvão comercial a 30 °C..... | 41 |
| Tabela 5 – Dados de equilíbrio para o carvão <i>in natura</i> a 30 °C..... | 42 |
| Tabela 6 – Dados cinéticos para o carvão comercial a 30 °C..... | 44 |
| Tabela 7 – Dados cinéticos para o carvão <i>in natura</i> a 30 °C..... | 45 |
| Tabela 8 – Dados para a curva de calibração do ensaio térmico..... | 48 |
| Tabela 9 – Dados termodinâmicos para o carvão comercial..... | 49 |
| Tabela 10 – Dados termodinâmicos para o carvão <i>in natura</i> | 50 |
| Tabela 11 – Parâmetros da isoterma de Langmuir a 30 °C..... | 63 |
| Tabela 12 – Parâmetros da isoterma de Freundlich a 30 °C..... | 63 |
| Tabela 13 – Parâmetros da isoterma de Langmuir-Freundlich a 30 °C..... | 63 |
| Tabela 14 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem a 30 °C..... | 66 |
| Tabela 15 – Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem a 30 °C..... | 66 |

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

Siglas

| | |
|--------|--|
| ABIT | Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção |
| CA | Carvão Ativado |
| CAG | Carvão Ativado Granular |
| CAP | Carvão Ativado em Pó |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| CPRH | Companhia Pernambucana do Meio Ambiente |
| DBO | Demanda Bioquímica de Oxigênio |
| DQO | Demanda Química de Oxigênio |
| EDO | Equação Diferencial Ordinária |
| ETA | Estação de Tratamento de Água |
| NAB | Nylosan Azul Brilhante |
| PCZ | Ponto de Carga Zero |
| pH | Potencial Hidrogeniônico |
| POA | Processos Oxidativos Avançados |
| SSE | Soma do Quadrado dos Erros |
| UFPB | Universidade Federal da Paraíba |
| UFPE | Universidade Federal de Pernambuco |
| UV | Ultravioleta |

Símbolos

| | |
|-------------------------|---|
| α | Coefficiente angular da reta |
| β | Coefficiente linear da reta |
| ΔG_{Ads} | Variação da energia livre de Gibbs de adsorção (J.mol^{-1}) |
| ΔH_{Ads} | Variação da entalpia de adsorção (J.mol^{-1}). |
| ΔS_{Ads} | Variação da entropia de adsorção ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). |
| λ | Comprimento de onda (nm) |
| $\lambda_{\text{máx}}$ | Comprimento de onda de maior absorção (nm) |
| a | Absortividade específica ($\text{L.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) |

| | |
|------------------|--|
| A | Absorbância |
| b | Caminho óptico (cm) |
| c | Concentração do analito (mg.L^{-1}) |
| C | Concentração residual do adsorbato (mg.L^{-1}) |
| C_0 | Concentração inicial do adsorbato (mg.L^{-1}) |
| C_{eq} | Concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L^{-1}) |
| C_t | Concentração do adsorbato em um dado instante (mg.L^{-1}) |
| e | Eficiência de adsorção (%) |
| k_1 | Constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) |
| k_2 | Constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) |
| K_e | Constante de equilíbrio termodinâmico (L.g^{-1}) |
| K_F | Constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{[1-(1/n)]}.\text{L}^{1/n}.\text{g}^{-1}$) |
| K_L | Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L.mg^{-1}) |
| K_{LF} | Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir-Freundlich ($\text{L}^{1/n}.\text{mg}^{-1/n}$) |
| m | Massa do adsorvente (g) |
| n | Constante de heterogeneidade da superfície |
| q | Capacidade adsortiva (mg.g^{-1}) |
| q_{eq} | Capacidade adsortiva no equilíbrio (mg.g^{-1}) |
| q^{sat} | Capacidade adsortiva máxima ou de saturação (mg.g^{-1}) |
| q_t | Capacidade adsortiva em um dado instante (mg.g^{-1}) |
| R | Constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). |
| R^2 | Coefficiente de determinação |
| R_L | Fator de separação |
| t | Tempo (min) |
| T | Temperatura (K) |
| V | Volume da solução (L) |
| X | Relação massa/volume (g.L^{-1}) |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1. OBJETIVO GERAL | 15 |
| 1.1.1. Objetivos específicos | 15 |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 16 |
| 2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL | 16 |
| 2.1.1. Indústria têxtil em Pernambuco | 17 |
| 2.2. CORANTES TÊXTEIS | 17 |
| 2.2.1. Classificação dos corantes | 18 |
| 2.2.2. Corante Nylosan Azul Brilhante | 20 |
| 2.3. ADSORÇÃO | 20 |
| 2.4. CARVÃO ATIVADO | 23 |
| 2.4.1. Produção de Carvões Ativados | 24 |
| 2.5. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO | 25 |
| 2.5.1. Isotermas de Adsorção | 26 |
| 2.5.1.1. Isoterma de Langmuir | 28 |
| 2.5.1.2. Isoterma de Freundlich | 28 |
| 2.5.1.3. Isoterma de Langmuir-Freundlich | 29 |
| 2.6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO | 29 |
| 2.6.1. Modelo de pseudo-primeira ordem | 30 |
| 2.6.2. Modelo de pseudo-segunda ordem | 30 |
| 2.7. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO | 31 |
| 2.8. LEI DE LAMBERT-BEER | 32 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 34 |
| 3.1. PREPARO DAS AMOSTRAS | 34 |
| 3.2. CURVA ANALÍTICA DO CORANTE | 34 |
| 3.3. MATERIAIS ADSORVENTES | 35 |
| 3.3.1. Relação massa/volume dos adsorventes | 35 |
| 3.4. PROCESSOS ADSORTIVOS | 36 |
| 3.4.1. Estudo de equilíbrio adsortivo | 36 |
| 3.4.2. Estudo cinético adsortivo | 36 |

| | |
|---|-----------|
| 3.4.3. Estudo térmico adsortivo..... | 37 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 38 |
| 4.1. CURVA ANALÍTICA DO CORANTE..... | 38 |
| 4.2. DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO MASSA/VOLUME..... | 39 |
| 4.3. ANÁLISE DO ESTUDO DE EQUILÍBRIO..... | 41 |
| 4.4. ANÁLISE DO ESTUDO CINÉTICO..... | 44 |
| 4.5. ANÁLISE DO ESTUDO TÉRMICO..... | 48 |
| 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PROJETOS FUTUROS..... | 54 |
| 5.1. CONCLUSÕES..... | 54 |
| 5.2. SUGESTÕES PARA PROJETOS FUTUROS..... | 55 |
| REFERÊNCIAS..... | 56 |
| APÊNDICES..... | 60 |
| APÊNDICE A – PREPARAÇÃO DO CARVÃO <i>IN NATURA</i> | 61 |
| APÊNDICE B – MODELOS PARA AS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO..... | 62 |
| APÊNDICE C – DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO..... | 63 |
| APÊNDICE D – REARRANJO DOS MODELOS CINÉTICOS..... | 64 |
| APÊNDICE E – MODELOS PARA A CINÉTICA ADSORTIVA..... | 65 |
| APÊNDICE F – DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS..... | 66 |

1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional é um dos principais fatores que contribuem para o desenvolvimento industrial. Este setor tem crescido de maneira considerável nas últimas décadas, alavancado pela maior demanda por matérias-primas, bens de consumo e energia, ocasionando a expansão da quantidade de resíduos gerados, que, se não tratados adequadamente, podem alterar as características do ambiente no qual estamos envolvidos (DIAS JÚNIOR, 2013).

Os sistemas aquáticos são as principais fontes de despejo de resíduos, seja de origem doméstica ou industrial. Esses contaminantes interagem através de hidrólise, fotólise e decomposição com o ambiente, modificando suas características. Alguns compostos podem sofrer bioacumulação e atingir níveis mais elevados da cadeia trófica. O processo de produção têxtil é um dos que mais acarretam danos ambientais, se comparado a outros setores industriais (MARINHO *et al.*, 2017).

Este segmento industrial é responsável por consumir demasiada quantidade de água se comparado a outros setores de produção. As etapas de tinturaria e acabamento são as principais responsáveis por esse consumo, podendo gerar, ao final do processamento, entre 50 e 100 L de efluente por kilograma de tecido produzido. A etapa de tingimento é a mais preocupante, no que se refere aos impactos ambientais, por conta da grande variedade e complexidade dos insumos utilizados neste processo. Estima-se que quase toda a carga orgânica encontrada em meios aquáticos são provenientes dos efluentes das indústrias de tecido (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016).

Os rejeitos têxteis possuem elevada carga orgânica, concentração de corantes, DBO e DQO, alta concentração de sais, surfactantes, óleos e graxas, sólidos suspensos, pH geralmente alcalino e elevada condutividade. Além disso, estes resíduos podem apresentar substâncias carcinogênicas e mutagênicas e metais pesados em grandes quantidades, que são toxinas acumulativas (SANTOS *et al.*, 2016).

O descarte inadequado desses efluentes nos corpos receptores podem ocasionar a elevação da cor e turbidez (mesmo em pequenas concentrações), diminuindo a incidência de luz nas camadas mais profundas, modificando a atividade fotossintética das algas e diminuindo a solubilidade dos gases, impedindo o desenvolvimento da flora. Com o decaimento da fotossíntese, o percentual de oxigênio dissolvido cai, e outras espécies habitantes não sobrevivem (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016).

O Conselho Nacional do Meio-Ambiente (CONAMA), por meio da resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, determina que o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora só poderá ser realizado no corpo receptor após devido tratamento, atendendo as condições, padrões e exigências contidas nesta resolução e em outras normas aplicáveis. Esta resolução também permite que os órgãos estaduais e municipais estabeleçam regras mais rígidas de lançamento de rejeitos (BRASIL, 2011).

No estado de Pernambuco, o controle sobre esses lançamentos é de responsabilidade da Companhia Pernambucana do Meio Ambiente (CPRH), sendo a norma nº 2001 de 2003 a responsável pelo controle da carga orgânica em efluentes líquidos industriais. De acordo com esta norma técnica, as fontes poluidoras com carga igual ou superior a 100 kg.dia^{-1} , devem remover no mínimo 90% da sua DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), enquanto aquelas que apresentam carga inferior, devam remover, no mínimo, 70%. Já a remoção exigida para a DQO (Demanda Química de Oxigênio) varia entre 60% e 90% de acordo com a tipologia industrial. Para a indústria têxtil, a remoção mínima de DQO deve ser de 80% (CPRH, 2019).

Devido aos problemas causados por esse tipo de rejeito, novas tecnologias estão sendo estudadas e desenvolvidas com o objetivo de remover ou degradar mais eficientemente os corantes contidos nesses efluentes. Com esta finalidade, várias técnicas são empregadas, tais como: adsorção, processos oxidativos avançados (POA), osmose reversa, fotoquimiodegradação, ozonização, bioadsorção, fluxo subcrítico, degradação biológica e nanofiltração (SANTOS *et al.*, 2016).

Dentre todos esses processos, a adsorção dispõe de um lugar de destaque devido a suas vantagens, das quais podemos citar: elevada eficiência na remoção da cor, facilidade de operação, tratamento contínuo de grandes volumes de rejeitos, facilidade na recuperação do adsorvente e do corante, baixo custo, flexibilidade e simplicidade do processo. O que torna atrativa a pesquisa e o desenvolvimento de novos adsorventes alternativos, eficientes e baratos (RIBAS, 2016; CARVALHO, 2010).

A grande quantidade e variedade de resíduos vegetais gerados no Brasil, torna viável a utilização desses resíduos para a produção de adsorventes naturais para tratar esses efluentes, que é uma possibilidade benéfica tanto para a economia, como para o meio-ambiente (RIBAS, 2016).

Afora a necessidade de novas tecnologias para o tratamento de efluentes, existe a necessidade de reciclagem de materiais já obsoletos ou sem uso. Dentro desse contexto, este Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química, foi realizado no Laboratório de Cromatografia Instrumental do Departamento de Engenharia Química da UFPE, com foco na

comparação das capacidades adsorptivas de dois carvões ativados: um deles obtido através da combustão incompleta de madeira de reciclagem (Apêndice A) e o outro fabricado pela Synth®. Utilizou-se o corante Nylosan Azul Brilhante, comercializado pela Clariant, como adsorbato para a realização dos estudos adsorptivos.

1.1. OBJETIVO GERAL

Estudar as propriedades adsorptivas de um carvão ativado obtido através da reciclagem de madeira, comparada a de um carvão ativado vendido comercialmente, utilizando o corante Nylosan Azul Brilhante.

1.1.1. Objetivos específicos

- Modelar o equilíbrio de adsorção utilizando-se as Isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.
- Avaliar o processo cinético adsorptivo.
- Avaliar a eficiência de remoção do corante pelo carvão de biomassa frente ao carvão comercial.
- Estimar os parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão apresentados os principais embasamentos já desenvolvidos a respeito do tema proposto. Será descrito como se deu a evolução da indústria têxtil nacional e pernambucana, bem como o entendimento das propriedades e principais utilizações de corantes nesse setor. Também serão expostas as bases teóricas relacionadas à adsorção, ao carvão ativado e ao estudo do equilíbrio, cinética e termodinâmica adsortiva.

2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL

A produção de tecidos no Brasil iniciou-se com os índios, que já conheciam o algodão e o utilizavam em suas confecções artesanais. Com a chegada dos portugueses e a colonização, passou-se a cultivar o algodão em algumas capitanias, o que deu origem a uma produção caseira de tecidos. Com o crescimento da população, em meados do século XIX a indústria de tecidos brasileira passou a ter suas primeiras instalações fabris. No entanto esse setor ainda não era consolidado, sendo as fábricas pequenas e com pouco tempo de vida. Tal setor só veio estabelecer-se de fato após o início da 1ª grande guerra, com a diminuição das importações e elevação da demanda por bens de consumo nacionais (CLEMENTINO, 2012).

Com o fim da 1ª guerra mundial e após a crise de 1929, o crescimento só foi retomado com o início da 2ª grande guerra, com a maior demanda por exportação. Após esse evento, a indústria brasileira como um todo entrou em um estado de obsolescência se comparado ao resto do mundo, o que fez com que o Brasil perdesse mercado internacional e houvesse a necessidade de se investir em inovação tecnológica. A indústria têxtil nacional só experimentou novos ares a partir da década de 60, com o aumento dos investimentos e a inserção dos tecidos sintéticos (MONTEIRO FILHA; CORRÊA, 2002).

Segundos dados da ABIT (Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecção), o Brasil é o 5º maior produtor de tecido e 4º maior produtor de vestiário do mundo. Não obstante, ainda possui a maior cadeia têxtil completa de todo o ocidente, é o 2º setor que mais dá a oportunidade do primeiro emprego e é o segundo maior empregador entre as indústrias de transformação, perdendo apenas para a de alimentos e bebidas juntas (ABIT, 2019).

2.1.1. Indústria têxtil em Pernambuco

A primeira tentativa de instalação de uma fábrica de tecidos em Pernambuco se deu em meados da década de 1820, em Recife, que acabou não se firmando e chegando ao fim pouco tempo depois. Tais empreendimentos só começaram a se consolidar, lentamente, no estado cerca de duas décadas depois, e tendo uma ascensão de fato a partir de 1860. Durante a primeira metade do século XX o setor é ampliado no estado com a instalação de novas unidades fabris, alcançando em 1939 o primeiro lugar da produção industrial do estado, ficando a frente do setor alimentício. Posição que só foi perdida com a interiorização da indústria pernambucana, a partir de 1950. Com a praga do bicudo em 1970, que dizimou a produção algodoeira na região nordeste, este setor acabou em crise e por fim, sucateado (CAVALCANTI, 2019).

Na década de 90 houve o desenvolvimento do Polo de Confeções do Agreste Pernambucano, alcançando hoje o título de maior polo têxtil do nordeste e segundo maior do país (ESTEVES, 2019). Este ramo é considerado um dos setores economicamente mais importantes para o estado, estando concentrado nas cidades de Caruaru, Santa Cruz do Capibaribe, Surubim e Toritama (MARINHO *et al.*, 2017).

O município de Toritama é responsável pela produção de 25% de todo o jeans fabricado no país. Em 2000 foram contabilizadas 226 empresas atuantes no estado. Nessa região o consumo de água por peça de roupa pode chegar a 40 L e, em média, as indústrias de grande porte chegam a utilizar 200000 L/dia, sem reaproveitamento desta água. A maioria dessas empresas não possuem sistema de tratamento de efluentes adequado, infringindo a norma vigente, e descartando esse resíduo nos rios vizinhos. A poluição hídrica causada pelos efluentes têxteis, em especial nas regiões do agreste, no Polo de Confeções do estado, é um dos principais problemas enfrentados pela CPRH. Adversidade esta, que é agravada pelo descarte desses rejeitos nos corpos hídricos da região, que é responsável pelo abastecimento de água dos municípios locais. Afetando a qualidade da água de abastecimento e encarecendo o processo de tratamento (PAIVA, 2011).

2.2. CORANTES TÊXTEIS

De maneira geral, a ideia de corantes abrange toda e qualquer substância que possua as propriedades de colorir, tingir e pintar. Já no contexto da indústria de tecidos, trata-se de compostos aromáticos capazes de tingir permanentemente um suporte têxtil (VIEIRA, 2007).

Enquanto os corantes são solúveis ou parcialmente solúveis em seus substratos, os pigmentos são praticamente insolúveis (SOARES, 1998).

As moléculas dos corantes são constituídas por grupos cromóforos conjugados a anéis aromáticos, capazes de absorver seletivamente a radiação eletromagnética na região do visível (350 – 760 nm) e um grupo auxiliar, auxócromo, responsável pela solubilidade, maior afinidade com o substrato e fixação do corante à fibra, garantindo uma coloração mais intensa, e resistente à luz e a lavagem (RIBAS, 2016; MELLO, *et al.*, 2013; VIEIRA, 2007).

A utilização desses compostos datam desde a pré-história, presenciados em pinturas rupestres e estão presentes por toda a história e em todas as civilizações. Em meados do século XIX os corantes eram extraídos e produzidos a partir de matérias-primas naturais como plantas, insetos, moluscos e minerais, colorantes esses que desbotavam com muita facilidade. Com o desenvolvimento industrial e surgimento de novas tecnologias, os corantes sintéticos passaram a ser fabricados em grande escala, marcando presença em diversos setores da indústria. Hoje existe uma variedade enorme de corantes, sendo, em sua maioria, sintéticos (RIBAS, 2016).

Segundo Peixoto, Marinho e Rodrigues (2013), a produção mundial anual de corantes é contabilizada em 800000 t.ano⁻¹, dos quais 10 - 15% entram no meio-ambiente na forma de efluente industrial. De acordo com Ribas (2016), cerca de 20 a 40% dos corantes têxteis são descartados como efluentes após as etapas de processamento e manufatura.

Os corantes têxteis são produzidos para resistir a diversos tipos de agentes químicos e físicos, tais como: sabões, água, transpiração, agentes oxidantes e radiação ultravioleta, garantindo a eles uma elevada estabilidade, o que torna pouco viável a ocorrência da biodegradação (PASCHOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2005).

Existem cerca de 2000 tipos diferentes de corantes utilizados na indústria têxtil. Tamanha variedade se dá pelos diversos tipos de fibras existentes, que requerem corantes com propriedades específicas (GUARATINI; ZANONI, 1999).

2.2.1. Classificação dos corantes

Os corantes podem ser divididos em dois grandes grupos: orgânicos e inorgânicos, que por sua vez, são subdivididos em sintéticos e naturais (VIEIRA, 2007). De acordo com o decreto nº 55871, de 26 de março de 1965, do Ministério da Saúde, corantes naturais são aqueles inócuos extraídos de substâncias vegetais ou animais. As principais fontes são as plantas (folhas, flores e frutos), animais (insetos) e microrganismos (fungos e bactérias). Os sintéticos

são aqueles de composição química definida, obtidos por processo de síntese (VELOSO, 2012; BRASIL, 1965).

Conforme a classe química, os corantes podem ser classificados em: acridina, aminocetona, antraquinona, ao enxofre, azina, azo, azoicos, bases de oxidação, difenilmetano, estilbeno, ftalocianina, indamina e indofenol, indigóide, metina e polimetina, nitro, nitroso, oxazina, quinolina, tiazina, tiazol, triarilmetano e xanteno (VELOSO, 2012).

Segundo Guaratini e Zanoni (1999), além de serem classificados por suas estruturas, esses compostos podem ser classificados pela maneira a qual se fixam às fibras têxteis, dos quais destacam-se os seguintes grupos:

- **Reativos** – São aqueles corantes que possuem grupos reativos aptos a estabelecer ligações covalentes com as fibras, atribuindo melhor estabilidade na cor do tecido em comparação a outros tipos de corantes cujos processos de tintura ocorrem com ligações mais fortes.
- **Azóicos** – Corantes insolúveis em água os quais são produzidos sobre a fibra ao longo do procedimento, de maneira que as fibras são previamente impregnadas com uma substância solúvel em água, denominada de agente de acoplamento, e posteriormente um sal diazônio (RN_2^+) causa uma reação com tal agente, formando o corante azoico propriamente dito, com fixação bem uniforme e elevado resguardo à luz e à umidade.
- **Ácidos** – Um corante ácido equivale a um amplo conjunto de corantes aniônicos que têm de um a três grupos sulfônicos, que são substituintes ionizáveis os quais tornam o corante solúvel em água, extremamente importantes ao procedimento de inserção do corante em fibras proteicas e de poliamida. O método de tintura ocorre com a ligação do corante, anteriormente neutralizado, à fibra através de uma permuta iônica entre o grupo amino, referente ao corante e o grupo carboxilato, referente às fibras proteicas.
- **Diretos** – Corantes solúveis em água, que através de forças de Van der Waals, são aptos a impregnar fibras de celulose. Este grupo de corantes é formado essencialmente por aqueles com grupos azo ou pré-conformados em complexos metálicos. A principal distinção desse tipo de corante é sua menor quantidade no efluente. Essa baixa quantidade é atingida através da exaustão elevada ao longo da aplicação desses corantes.
- **À cuba** – São corantes que em sua aplicação tem solubilidade quase nula, em água, mas ao longo do tingimento, tais corantes são, em solução alcalina, reduzidos com ditionito, sendo alterados para um composto solúvel. Em seguida, com a oxidação pelo ar, H_2O_2 ou outros compostos oxidantes, o corante tem sua forma intrínseca regenerada. Tais

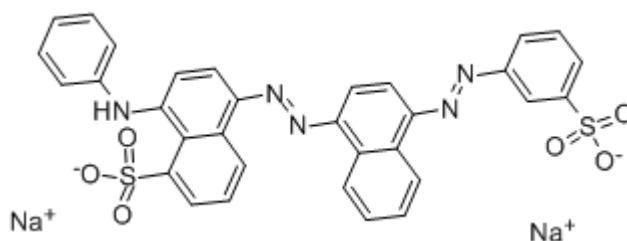
corantes tem a desvantagem de ter um alto custo, causado pela produção de hidrossulfito de sódio, que pode causar danos ao meio ambiente.

- **De enxofre** – Formam compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos após sua aplicação e tem solubilidade em água baixíssima. Para que se tornem solúveis, esses corantes são tratados em imersão de ditionitrito de sódio, após serem pré-reduzidos, e posteriormente são reoxidados sobre a fibra através do contato com o ar. Esse grupo produz resíduos de elevada toxicidade.
- **Dispersivos** – Utilizados na impregnação de diversas fibras sintéticas, os corantes desse grupo não possuem solubilidade em água.
- **Pré-Metalizados** - Distinguem-se por ter um grupo hidroxila ou carbonila na posição orto, o que permite a constituição de complexos com íons metálicos.
- **Branqueadores** – Tais corantes possuem grupos carboxílicos, azometinos ou etilênicos, associados a sistemas naftalênicos, pirênicos, benzênicos e anéis aromáticos, que proporcionam reflexão por fluorescência, ao serem estimulados por luz ultravioleta, na região de 430 a 440 nm.

2.2.2. Corante Nylosan Azul Brilhante

Segundo Araújo *et al.* (2018), o composto Nylosan Azul Brilhante (NAB) é um corante sintético, do tipo ácido, com massa molar $678,69 \text{ g.mol}^{-1}$, contendo o grupo cromóforo antraquinona e grupo auxócromo sulfônico, de acordo com a estrutura apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura química do corante Nylosan Azul Brilhante



Fonte: SILVA (2017).

2.3. ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa entre um composto, disperso em uma fase fluida, e uma interface sólida, através de interações intermoleculares. É um processo

frequentemente reversível, bastando apenas modificar alguma variável do processo para a separação entre as espécies (FOUST *et al.*, 1982).

Este processo visa o estudo da capacidade de certos materiais sólidos de reter, em sua superfície, determinadas substâncias contidas em meios fluidos, possibilitando, assim, sua separação e consequente purificação do meio (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Este fenômeno é conhecido desde o século XVIII quando se constatou que alguns tipos de carvão eram capazes de reter vapor d'água em sua superfície, ocorrendo o desprendimento quando submetido a aquecimento (CAVALCANTI, 2008).

A adsorção ocorre em decorrência do desequilíbrio de forças existentes na superfície do sólido, que acabam atraindo as partículas dispersas no líquido ou gás por um tempo limitado (MELLO, 2011). Esse tempo de retenção depende da intensidade da energia envolvida na relação entre as forças exercidas na superfície e as forças de campo das moléculas do fluido (VALENCIA, 2007).

De acordo com Nascimento *et al.* (2014), a adsorção está baseada em três mecanismos diferentes:

1. **Estérico** – Para este mecanismo, os poros do sólido apresentam dimensão característica, selecionando as moléculas que possam entrar nesses poros por exclusão de tamanho.
2. **De equilíbrio** – Está relacionado com a capacidade de sólidos distintos acomodarem diferentes substâncias, que são selecionadas em preferência a outras.
3. **Cinético** – Baseia-se nas diferentes difusividades demonstradas por cada composto no interior do poro do material sólido.

Segundo Carvalho (2010), existem três etapas que constituem o processo adsorativo: migração através do soluto para a superfície externa do adsorvente, movimentação do soluto no interior dos poros e adsorção nos sítios ativados.

Os adsorventes ou adsorbentes são as espécies sólidas porosas capazes de reter esses materiais dispersos no meio fluido, enquanto os adsorvatos ou adsorbatos são as espécies que acumulam-se na interface sólida. É importante salientar que quanto maior for a relação área de contato por unidade sólida, mais eficientemente se dará o processo adsorativo (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Segundo Mello (2011), o adsorvente é uma variável crítica do processo adsorativo e deve ter a capacidade de reter a maior quantidade possível de adsorbato no menor espaço de tempo. Esse material deve apresentar as seguintes características:

- Possuir uma elevada área superficial (volume de microporos).

- Ter uma larga rede interna de poros, de maneira a conduzir o mais rápido possível as moléculas do fluido para o interior do sólido.

Carvão ativado, sílica gel, bauxita, madeira, derivados de celulose e quitosana são alguns dos materiais comumente utilizados como adsorventes na indústria (SOARES, 1998).

De acordo com as características das forças envolvidas, Castellan (1986) classifica a adsorção em física ou fisissorção e química ou quimissorção.

Na fisissorção ocorrem interações relativamente fracas, incluindo as forças de Van der Waals (atração e repulsão) e interações eletrostáticas como polarização, dipolo, forças de London e quadrupolo. É sempre exotérmica e desfavorecida com o aumento da temperatura (PAIVA, 2011; CAVALCANTI, 2008).

A quimissorção está relacionada com a troca ou partilha de elétrons entre a superfície sólida e o soluto, dando origem a uma ligação química (iônica, covalente ou mista). É geralmente exotérmica e desfavorecida com o aumento da temperatura e pressão (PAIVA, 2011; CAVALCANTI, 2008).

A Tabela 1 apresenta as principais diferenças entre as adsorções física e química.

Tabela 1 – Principais diferenças entre adsorção física e química

| Fisissorção | Quimissorção |
|---|---|
| Baixo calor de adsorção | Alto calor de adsorção |
| Não específica | Altamente específica |
| Monocamada ou multicamada | Somente monocamada |
| Nenhuma dissociação das espécies | Pode envolver dissociação |
| Significante somente em temperaturas relativamente baixas | Possível em uma ampla faixa de temperaturas |
| Rápida, não ativada, reversível | Ativada, pode ser lenta e irreversível |
| Sem transferência de elétrons | Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorvato e adsorvente |

Fonte: Adaptado de PAIVA (2011).

Para Nascimento *et al.* (2014) e Castellan (1986), a eficiência do processo adsorativo depende de três fatores:

- **Natureza do adsorvente** – Área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, densidade, distribuição do tamanho dos poros, grupos funcionais presentes na superfície adsorvente, natureza do material precursor e hidrofobicidade do material.

- **Natureza do adsorbato** – Tamanho da molécula, polaridade, solubilidade, acidez ou basicidade e concentração.
- **Condições operacionais** – Temperatura, pressão (para o caso de gases), pH, ponto de carga zero (PCZ) e natureza do solvente.

A adsorção apresenta diversas aplicações industriais. Em meio líquido ela pode ser utilizada para o descoloramento de materias alimentares, secagem de gasolina e a purificação de rejeitos líquidos para o controle de poluição das águas. Em meios gasosos sua aplicação engloba a recuperação de vapores de solventes em processos de secagem de tintas, operações de lavagem a seco, secagem de gases e remoção de poluentes tóxicos de gases de rejeito para o controle da poluição atmosférica (FOUST *et al.*, 1982).

2.4. CARVÃO ATIVADO

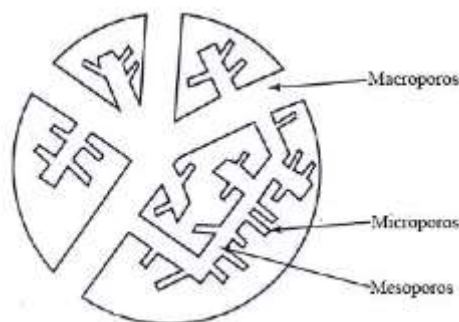
Carvões ativados (CA) podem ser definidos como materiais oriundos de substratos carbonáceos, que podem apresentar-se nas formas de pó (CAP) ou granular (CAG), após passarem por processo térmico seguido de ativação (SALES, 2009). Dentre os materiais precursores pode-se citar: cascas e caroços de frutas, carvões minerais, madeira, turfas e resíduos de petróleo (VALENCIA, 2007).

Suas propriedades dependem de fatores como: matéria-prima utilizada, processo e tempo de ativação, e forma final do carvão (MANGUEIRA, 2014).

A estrutura desse adsorvente é representada como lâminas de anéis aromáticos, com espaço entre elas (poros) e contém pequenas quantidades de heteroátomos (H, O, N, S) e outros compostos advindos de seu processo de fabricação. Apresentam forma microcristalina, não grafítica, e suas principais características são: elevada área superficial, alta porosidade e características químicas de superfície variáveis com alto grau de reatividade (PEREIRA, 2010).

A porosidade desse sólido é comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim continuamente, que segundo o seu tamanho, podem ser classificados como macro (> 50 nm), meso (entre 2 nm e 50 nm) ou microporosidade (< 2 nm), como mostra a Figura 2 (CLAUDINO, 2003). O tamanho dos poros influenciam a seletividade e o efeito de peneira molecular (VALENCIA, 2007).

Figura 2 – Representação esquemática de um grão de carvão ativado



Fonte: SALES (2009).

Como sua superfície é apolar, eles só sofrem efeito das forças de Van der Waals (SALES, 2009). A existência e quantidade de grupos funcionais na superfície interferem diretamente na capacidade adsorativa e no mecanismo de extração do adsorbato (MANGUEIRA, 2014).

Este material vem sendo utilizado a milhares de anos em aplicações medicinais, e para a filtração de água. No século XII ele começou a ser usado para adsorção de águas açucaradas e foi descoberta sua capacidade de adsorver gases (SALES, 2009).

O CA apresenta aplicações medicinais, industriais e ambientais, dentre elas: purificação, recuperação de produtos químicos, remoção de compostos orgânicos e metais e como suporte de catalisadores (PEREIRA, 2010).

A adsorção com carvão ativado vem sendo utilizada amplamente nas ETAs (Estações de Tratamento de Água) brasileiras, pois não se faz necessário a adaptação ou construção de novas estruturas (MÜLLER; RAYA-RODRIGUEZ; CYBIS, 2009).

A utilização desse adsorvente apresenta, no entanto, algumas desvantagens, como: custo relativamente elevado por conta das altas temperaturas empregadas em sua manufatura, dificuldade para a dessorção, pouca eficácia diante de corantes reativos e são altamente solúveis (RODRIGUES FILHO, 2012).

2.4.1. Produção de Carvões Ativados

De acordo com Moraes (2014), a produção de carvão ativado envolve duas etapas básicas:

1. **Pirólise/carbonização da matéria-prima** – Consiste na decomposição térmica do material carbonáceo, em atmosfera inerte, para remover matéria não carbonácea, dando origem a uma massa carbônica fixa com poros estreitos e fechados.
2. **Ativação do produto** – Responsável pelo aumento do diâmetro e desobstrução dos poros.

A ativação química envolve a ação de um agente desidratante (H_3PO_4 , KOH , ZnCl_2 , H_2SO_4 , HCl ou NaOH) sobre o precursor ainda não pirolizado. Posteriormente o agente químico é removido por extração, exibindo a estrutura porosa do CA (PEREIRA, 2010). As vantagens da ativação química são: menor temperatura de pirólise, maior rendimento e material com maior área superficial específica (PEREIRA *et al.*, 2008).

Na ativação física ocorre a gaseificação do material, após carbonização pela oxidação com vapor de água, CO_2 ou ar (ou mistura destes), em uma faixa de temperatura compreendida entre 800 °C e 1100 °C. Ocorre uma reação entre o gás e os carbonos insaturados do sólido, eliminando-os como CO (PEREIRA, 2010). Este processo de ativação origina microporos apropriados para adsorção de compostos orgânicos e minerais (MANGUEIRA, 2014).

Para Mangueira (2014), os principais parâmetros que irão influenciar na qualidade e rendimento da produção de CA, são: taxa de aquecimento, temperatura final, fluxo do gás de arraste e natureza da matéria-prima.

2.5. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Segundo Nascimento *et al.* (2014), quando o soluto é colocado em contato com o material adsorvente, ele tende a fluir do seio líquido para a superfície sólida, até que a concentração do adsorbato na fase fluida não sofra variação, atingindo, assim, o estado de equilíbrio. Isso ocorre quando a velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos/dessorvidos na superfície do adsorvente são iguais.

Esse estudo tem sua relevância atrelada à análise de processos e desenvolvimento de projetos para separação de componentes por adsorção (CUNHA, 2017).

Para se determinar a capacidade adsortiva do adsorvente é necessário fazer um balanço de massa de modo que a quantidade de adsorbato retido no sólido seja igual à quantidade de adsorbato removido da fase líquida (NASCIMENTO *et al.*, 2014), representado matematicamente pela Equação 1.

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

Em que:

q – Capacidade adsortiva (mg.g^{-1}).

C_0 – Concentração inicial do adsorbato (mg.L^{-1}).

C – Concentração residual do adsorbato (mg.L^{-1}).

V – Volume da solução (L).

m – Massa do adsorvente (g).

No equilíbrio, a capacidade adsortiva pode ser determinada através da equação 2:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (2)$$

Em que:

C_{eq} – Concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L^{-1})

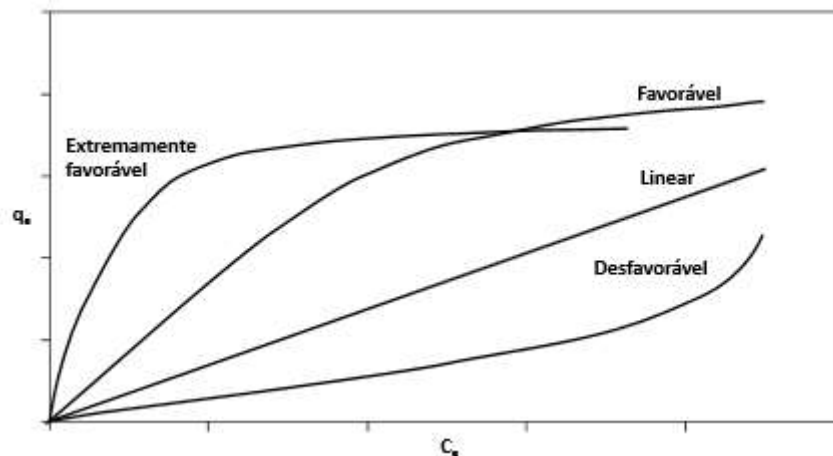
q_{eq} – Capacidade adsortiva no equilíbrio (mg.g^{-1}).

2.5.1. Isotermas de adsorção

Nascimento *et al.* (2014) definem as isotermas como diagramas que relacionam a variação da concentração de equilíbrio na interface sólida com a pressão parcial (gases) ou concentração (líquidos), em uma dada temperatura. Elas podem ser obtidas plotando-se os valores de q_{eq} vs C_{eq} . A Figura 3 mostra as possíveis formas de isotermas de adsorção.

A isoterma linear ocorre quando a capacidade adsortiva é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato no líquido. A favorável indica que a capacidade adsortiva é elevada para uma baixa concentração de equilíbrio. A desfavorável acontece quando a capacidade adsortiva independe da concentração de equilíbrio e que ela é baixa mesmo para grandes concentrações de equilíbrio (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 3 – Formas possíveis das isotermas de adsorção

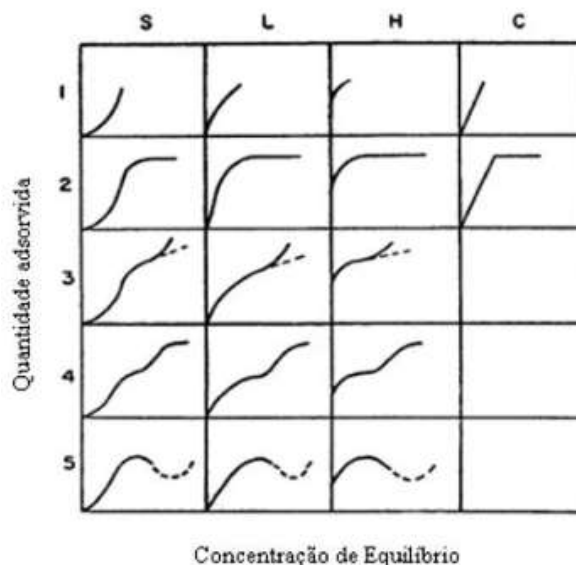


Fonte: NASCIMENTO *et al.* (2014).

De acordo com Carvalho (2010), as isotermas de adsorção também podem ser classificadas quanto ao formato da curva, como mostra a Figura 4, e são divididas nos grupos S, L, H e C, e subgrupos 1, 2, 3, 4 e 5.

O tipo S indica adsorção cooperativa e ocorre se as interações entre as moléculas do adsorbato são mais intensas que aquelas existentes entre o adsorbato e o adsorvente. A do tipo L indica uma elevada afinidade entre soluto e adsorvente e geralmente expressa processos de quimissorção, que em casos extremos torna-se o tipo H. A forma C está relacionada com uma afinidade relativa, entre adsorbato e a interface sólida, constante (CARVALHO, 2010).

Figura 4 – Formas das isotermas de adsorção



Fonte: CUNHA (2017).

2.5.1.1. Isoterma de Langmuir

A equação para o modelo de Langmuir fundamenta-se nas seguintes hipóteses: existe um número definido de sítios ativos, os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, a adsorção ocorre em uma monocamada e cada sítio só pode comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Esta isoterma baseia-se em uma modelagem teórica onde a condição de máxima adsorção ocorrerá quando houver a formação de uma monocamada (CUNHA, 2017).

A isoterma de Langmuir está representada através da Equação 3.

$$q = \frac{q^{sat} K_L C}{1 + K_L C} \quad (3)$$

Em que:

q^{sat} – Capacidade adsortiva máxima (mg.g^{-1}).

K_L – Constante de equilíbrio de adsorção (L.mg^{-1}).

Essa isoterma ainda pode ser linearizada, como mostra a Equação 4.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q^{sat}} + \frac{1}{K_L q^{sat}} \left(\frac{1}{C} \right) \quad (4)$$

O fator de separação (R_L), expresso através da Equação 5, é um parâmetro importante para indicar o grau de desenvolvimento do processo adsorativo (SANTOS, 2017).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

Se $0 < R_L < 1$, a adsorção é favorável, se $R_L > 1$ é desfavorável, e se $R_L = 1$, a isoterma é linear (SANTOS, 2017).

2.5.1.2. Isoterma de Freundlich

A equação proposta por Freundlich (Equação 6) aplica-se a sistemas não ideais, com superfície heterogênea e adsorção multicamada. Essa isoterma propõe uma distribuição exponencial para representar os diferentes tipos de sítios adsorativos com suas distintas energias (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q = K_F C^{1/n} \quad (6)$$

Em que:

K_F – Constante de equilíbrio de adsorção ($\text{mg}^{[1-(1/n)]} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$).

n – Constante de heterogeneidade da superfície.

Essa isoterma ainda pode ser linearizada, como mostra a Equação 7.

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad (7)$$

Quando n está entre 1 e 10, a adsorção é dita favorável, quando igual a 1, apresenta a forma linear e quando estiver entre 0 e 1, é desfavorável (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Quando maior o valor de n , mais heterogênea será a superfície (CUNHA, 2017). Quanto maior o valor de K_F maior será a capacidade adsorptiva (PAIVA, 2011).

Este modelo não exige que a cobertura apresente valor constante, referente à monocamada, e dados experimentais com valores elevados de concentração residual não se ajustam bem a essa isoterma, pois, fisicamente, é impossível a capacidade adsorptiva crescer indefinidamente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.5.1.3. Isoterma de Langmuir-Freundlich

Esta isoterma é um modelo híbrido entre as equações de Langmuir e o modelo de potência de Freundlich e pode ser representada pela Equação 8 (SILVA, 2008).

$$q = \frac{q^{sat} K_{LF} C^{1/n}}{1 + K_{LF} C^{1/n}} \quad (8)$$

Em que:

K_{LF} – Constante de equilíbrio de adsorção ($L^{1/n} \cdot mg^{-1/n}$).

Essa isoterma ainda pode ser linearizada, como mostra a Equação 9.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q^{sat}} + \frac{1}{K_{LF} q^{sat}} \left(\frac{1}{C} \right)^{1/n} \quad (9)$$

2.6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Nascimento *et al.* (2014) define cinética adsorptiva como a taxa de migração de um ou mais componentes do meio líquido, para o interior dos poros do adsorvente, em relação ao tempo.

O estudo da cinética de adsorção é importante para a análise de projetos de tratamentos de efluentes industriais e o dimensionamento de colunas de adsorção, pois, a partir dela, é possível traçar o perfil de como a concentração do soluto varia com o tempo. Além disso, é possível extrair informações sobre os mecanismos que controlam o processo adsorptivo, como

transferência de massa entre as fases, difusão nos poros e na superfície, e reação química (MOREIRA, 2008).

Enquanto o estudo do equilíbrio procura determinar a capacidade máxima de adsorção na saturação, o cinético aponta para a taxa na qual a adsorção ocorre (SANTOS, 2017).

A velocidade de adsorção pode ser influenciada por alguns fatores, tais como: temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorbato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A eficiência de adsorção (e) pode ser determinada através da Equação 10:

$$e = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (10)$$

Em que:

C_t - Concentração do adsorbato em um dado instante (mg.L^{-1}).

2.6.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

Segundo Rodrigues Filho (2012), a equação de Lagergren, representada pela Equação 11, foi a primeira equação utilizada para o estudo da adsorção líquido-sólido, baseada na capacidade do adsorvente.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (11)$$

Em que:

q_t – Capacidade adsorptiva em um dado instante (mg.g^{-1}).

k_1 – Constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Resolvendo-se essa EDO aplicando-se as condições de contorno: $q_t = 0$ e $t = 0$ quando $q_t = q_t$ e $t = t$, obtém-se a Equação 12.

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln q_{eq} - k_1 t \quad (12)$$

Rearranjando-se a Equação 12 (Apêndice D) obtém-se a Equação 13.

$$q_t = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (13)$$

2.6.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

Este modelo prevê o modelo cinético por toda a faixa de tempo e tem sido bastante empregado para descrever processos de quimissorção (MOREIRA, 2008). Este modelo está expresso através da Equação 14.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (14)$$

Em que:

k_2 – Constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Resolvendo-se essa EDO com as mesmas condições de contorno utilizadas na Equação 11, obtém-se a equação 15.

$$\frac{t}{(q_{eq} - q_t)} = \frac{1}{q_{eq}^2} + k_2 t \quad (15)$$

Linearizando, encontra-se a Equação 16.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (16)$$

Rearranjando-se a Equação 16 (Apêndice D) obtém-se a Equação 17.

$$q_t = \frac{q_{eq} t}{\left(\frac{1}{k_2 q_{eq}}\right) + t} \quad (17)$$

2.7. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A termodinâmica estuda o fluxo de energia em condições de equilíbrio, ou estados próximos a este, e sobre as propriedades que estão atreladas a esta condição (PAIVA, 2011).

A elevação da temperatura provoca um aumento na energia cinética, mobilidade e taxa de difusão intrapartícula das moléculas do soluto, influenciando diretamente na constante de velocidade de adsorção. Além disso, pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorbato, alterando a capacidade adsortiva (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Segundo Nascimento *et al.* (2014), a temperatura exerce dois efeitos significativos sobre o processo adsorativo:

1. Devido a diminuição da viscosidade do fluido, a difusão das moléculas do adsorbato na camada limite externa e interna nos poros é facilitada.
2. A mudança de temperatura provoca alteração no estado de equilíbrio para um dado adsorbato.

O aumento da temperatura também pode desobstruir poros no interior da estrutura sólida, influenciando no efeito de peneira molecular (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Quando as moléculas são adsorvidas, elas perdem ao menos um grau de liberdade. Assim, quando um processo é espontâneo, deve haver um decaimento na energia livre de

Gibbs na entropia. Dessa forma, deve-se determinar esses dois parâmetros para constatar se a adsorção ocorre espontaneamente (PAIVA, 2011).

A constante de equilíbrio termodinâmico (K_e) pode ser calculada a partir da Equação 18:

$$K_e = \frac{q_{eq}}{C_{eq}} \quad (18)$$

Para o cálculo de K_e deve-se plotar um gráfico de $\ln(q_{eq}/C_{eq})$ em função de q_{eq} . A partir da equação da reta obtida, extrapola-se o valor de q_{eq} para zero, e obtém-se o valor da constante de equilíbrio termodinâmico. Encontrado o valor da constante, determina-se o valor da energia livre de Gibbs de adsorção (ΔG_{Ads}) através da Equação 19.

$$\Delta G_{Ads} = -RT \ln K_e \quad (19)$$

Em que:

R – Constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T – Temperatura (K).

A variação da energia livre de Gibbs de adsorção também pode ser determinada pela Equação 20:

$$\Delta G_{Ads} = \Delta H_{Ads} - T\Delta S_{Ads} \quad (20)$$

Em que:

ΔH_{Ads} – Variação da entalpia de adsorção (J.mol^{-1}).

ΔS_{Ads} – Variação da entropia de adsorção ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Substituindo (19) em (20) e isolando-se o termo $\ln(K_e)$, obtém-se a equação de Van't Hoff (Equação 21), através da qual é possível determinar os valores de ΔH_{Ads} e ΔS_{Ads} .

$$\ln K_e = -\frac{\Delta H_{Ads}}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + \frac{\Delta S_{Ads}}{R} \quad (21)$$

Construindo-se o gráfico de $\ln(K_e)$ por $1/T$ obtém-se uma equação da reta cujo coeficiente angular é o termo $-\Delta H_{Ads}/R$, e o coeficiente linear é $\Delta S_{Ads}/R$.

2.8. LEI DE LAMBERT-BEER

Segundo Pimentel (1996), a concentração de um analito qualquer em uma amostra não pode ser determinada diretamente, pois esta grandeza não é uma propriedade física observável. Assim sendo, a concentração pode ser encontrada através de métodos que relacionem propriedades características do analito com a concentração do mesmo.

Dentre essas propriedades podemos destacar a absorção ou emissão de radiação eletromagnética e condutividade. Desta forma, torna-se necessário a construção de uma curva de calibração analítica que correlacione satisfatoriamente essas duas grandezas (PIMENTEL, 1996).

De acordo com Skoog *et al.* (2015), a Lei de Lambert-Beer, descrita pela Equação 22, demonstra como a absorbância é correlacionada com a concentração do analito.

$$A = abc \quad (22)$$

Em que:

A – Absorbância do composto no comprimento de onda escolhido. Recomenda-se que o comprimento de onda fixado seja aquele onde o composto demonstre maior absorção de energia.

a – Absortividade específica característica do composto ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

b – Caminho óptico, ou seja, distância percorrida pelo feixe de luz ao atravessar a amostra. É a espessura da cubeta (cm).

c – Concentração do analito ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão detalhados as principais metodologias realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho. Serão apresentados a seguir os procedimentos de preparo das amostras, a metodologia de construção das curvas analíticas de calibração por espectroscopia de absorção no UV-Visível, preparação do material adsorvente e os procedimentos empregados no estudo de equilíbrio, cinética e termodinâmica adsorptiva.

3.1. PREPARO DAS AMOSTRAS

Inicialmente pesou-se $1,000 \pm 0,001$ g do corante Nylosan Azul Brilhante em uma balança analítica de precisão (Libror EB-330H).

Preparou-se uma solução 1 g.L^{-1} , ou 1000 mg.L^{-1} , através da dissolução do corante em água destilada, e posterior aferição em balão volumétrico de 1 L. Logo após, preparou-se as seguintes soluções pelo método das diluições: 25; 50; 75; 100; 150; 200 e 300 mg.L^{-1} .

Todas as soluções produzidas foram armazenadas em recipientes âmbar, para evitar a fotodegradação do corante.

3.2. CURVA ANALÍTICA DO CORANTE

As soluções de 25; 50; 75; 100 e 150 mg.L^{-1} foram previamente filtradas em papel de filtro qualitativo (Unifil 80 g.m^{-2}), com o objetivo de corrigir o erro causado pela retenção de corante pelo papel de filtro no momento da separação do adsorvente. Posteriormente foram analisadas em um espectrofotômetro UV-visível (CELM E-225 D), mostrado na Figura 5, com comprimento de onda em 650 nm ($\lambda_{\text{máx}}$), que é a faixa de maior absorção, conforme Cavalcanti *et al.* (2018).

Figura 5 – Espectrofotômetro CELM E-225 D



Fonte: Autor.

Após colhidos, os dados passaram por uma regressão linear, utilizando-se o *software* Origin 8.0 Pro, afim de encontrar uma equação da reta que associasse a absorbância com a concentração, cujo coeficiente angular fosse o produto ab .

3.3. MATERIAIS ADSORVENTES

Dois tipos de carvão foram utilizados para os ensaios adsorptivos: o carvão em pó vendido pela Synth® (comercial) e o carvão em pó oriundo da reciclagem de madeira (*in natura*) (Apêndice A).

Anteriormente a cada ensaio, os carvões eram postos sob uma lâmpada de secagem de infravermelho durante 1 h para que toda a umidade e possíveis voláteis adsorvidos fossem removidos e não interferissem nos resultados.

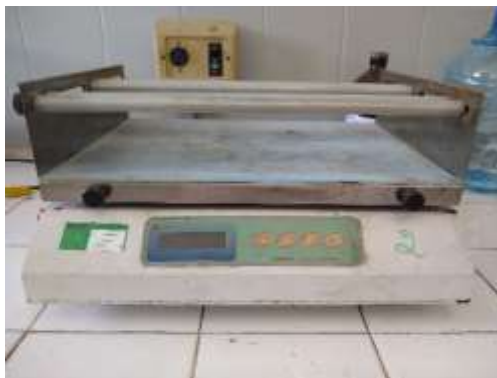
3.3.1. Relação massa/volume dos adsorventes

A relação massa/volume ($X = m/V$), para os carvões (*in natura* e comercial), foram previamente testadas, em sistemas contendo 1; 2; 3 e 4 g.L⁻¹, sendo esta relação adequada para o domínio do trabalho $(dC/dX)_{X>2} \approx 0$.

Utilizou-se a solução do corante Nylosan Azul Brilhante de 100 mg.L⁻¹ para a realização dos experimentos. Adicionou-se a cada erlenmeyer de 125 mL, 50 mL da solução. Para cada um dos sistemas foram realizados ensaios com o carvão comercial e *in natura*, totalizando 8 sistemas. Após 30 min sob movimentação constante, em mesa agitadora (Quimis Q225M), a 210 RPM, as amostras foram filtradas para a separação do adsorvente e analisadas em um espectrofotômetro de UV-Visível.

O ensaio foi realizado a 30 °C. Os dados colhidos foram plotados utilizando-se o *software* Origin 8.0 Pro.

Figura 6 – Mesa agitadora Quimis Q225M



Fonte: Autor.

3.4. PROCESSOS ADSORTIVOS

3.4.1. Estudo de Equilíbrio Adsorptivo

Os ensaios de equilíbrio foram realizados em soluções do corante nas concentrações de 25; 50; 100; 150; 200 e 300 mg.L⁻¹. Transferiu-se 50 mL de cada solução para erlenmeyers de 125 mL contendo 0,1 g de adsorvente. Para cada um dos sistemas foram realizados ensaios com o carvão comercial e *in natura*, totalizando 12 sistemas. As suspensões foram mantidas sob agitação de 210 RPM durante 120 min, e em seguida foram filtradas e analisadas em um espectrofotômetro de UV-Visível. O ensaio foi realizado a 30 °C.

O procedimento foi realizado em duplicata e os dados obtidos foram modelados utilizando-se o *software* Origin 8.0 Pro.

3.4.2. Estudo Cinético Adsorptivo

Para o estudo cinético foram utilizadas 50 mL da solução de corante com concentração 100 mg.L⁻¹, e 0,1 g de adsorvente. Foi quantificado o decaimento da concentração do corante em função dos tempos 1; 3; 5; 10; 20; 30; 60 e 120 min. Para cada um dos sistemas foram realizados ensaios com o carvão comercial e *in natura*, totalizando 16 sistemas. Ressalta-se que, em cada um dos intervalos, foi preparado um sistema único, em duplicata. A agitação de 210 RPM era cessada, o erlenmeyer vertido para filtração, e era realizada a análise espectrofotométrica da solução remanescente. E assim foram realizados em ensaios

isoladamente, para não comprometer a relação massa/volume do sistema. Após o término dos períodos, as amostras foram filtradas e analisadas em um espectrofotômetro de UV-Visível. O ensaio foi realizado a 30 °C.

O procedimento foi realizado em duplicata e os dados obtidos foram modelados utilizando o *software* Origin 8.0 Pro.

3.4.3. Estudo Térmico Adsorativo

Primeiro realizou-se a construção de uma nova curva de calibração para as soluções de 50; 100 e 150 mg.L⁻¹. Transferiu-se um volume de 50 mL de cada solução para erlenmeyers de 250 mL contendo 0,1 g de adsorvente. As suspensões foram mantidas sob agitação de 210 RPM para duas temperaturas: 25 °C em mesa agitadora, e 40 °C em uma incubadora (Marconi MA-420), mostrada na Figura 7, durante 120 min. Para cada um dos sistemas foram realizados ensaios com o carvão comercial e *in natura*, para ambas as temperaturas, totalizando 12 sistemas. Após o término dos períodos, as amostras foram filtradas (ainda a quente, para as de 40 °C) e analisadas em um espectrofotômetro de UV-Visível.

O procedimento foi realizado em duplicata e os dados obtidos foram modelados utilizando o *software* Origin 8.0 Pro.

Figura 7 – Incubadora Marconi MA-420



Fonte: Autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo tem por finalidade apresentar e discutir os principais resultados obtidos a partir dos estudos de equilíbrio, cinética e termodinâmica dos sistemas adsorptivos descritos, a fim de avaliar a viabilidade do uso do carvão feito de biomassa de madeira em substituição a carvões vendidos comercialmente.

4.1. CURVA ANALÍTICA DO CORANTE

A construção da curva de calibração para o corante NAB se fez necessária para a determinação indireta de sua concentração no meio líquido, a partir de uma correlação entre essa grandeza e a absorbância da amostra.

Utilizou-se as soluções do corante Nylosan Azul Brilhante, preparadas a partir da solução matriz pelo método das diluições, com concentrações entre 25 mg.L⁻¹ e 150 mg.L⁻¹. Concentrações maiores não foram analisadas por conta da limitação do equipamento de espectrofotometria de UV-Visível disponibilizado, que possui uma leitura máxima de 2,000 para a absorbância. A Tabela 2 apresenta os valores das absorbâncias encontradas para cada uma das amostras.

Tabela 2 – Dados para a construção da curva de calibração

| C₀ (mg.L⁻¹) | A_{λ = 650 nm} |
|--|-------------------------------|
| 0 | 0,000 |
| 25 | 0,302 |
| 50 | 0,568 |
| 75 | 0,812 |
| 100 | 1,087 |
| 150 | 1,565 |

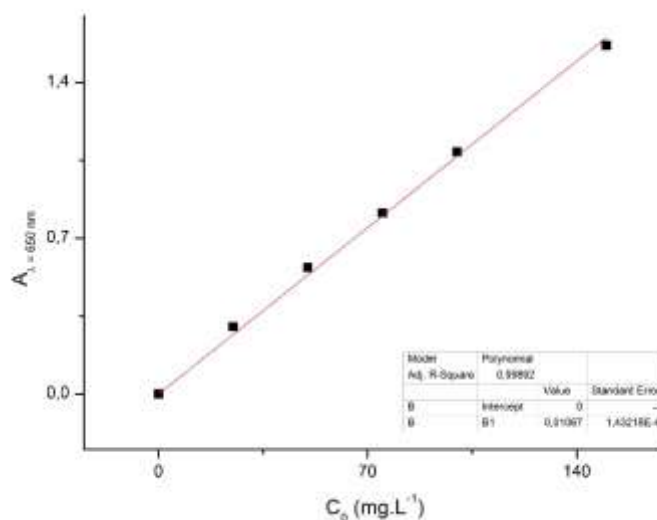
Fonte: Autor.

A partir dos dados contidos na Tabela 2, foi possível construir uma curva analítica do tipo $y = \alpha x + \beta$, que assemelha-se à lei de Lambert-Beer para β (coeficiente linear) igual a zero, representada na Equação 22, em que: y equivale a absorbância, α , que é o coeficiente angular, é o produto ab , e x , a concentração do soluto.

A curva plotada apresentou coeficiente angular igual a 0,0107 L.mg⁻¹, sendo o coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9989 e a soma do quadrado dos erros (SSE) igual a 4,2x10⁻³. Indicando, esses dois parâmetros, que os resultados experimentais adequaram-se

satisfatoriamente ao ajuste linear. Assim, a função que relaciona a concentração de corante com a absorvância é: $A = 0,0107C$, e está representada graficamente através da Figura 8.

Figura 8 – Curva de calibração do corante



Fonte: Autor.

4.2. DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO MASSA/VOLUME

A determinação da relação massa de adsorvente por volume de solução se fez necessária para que nos ensaios adsorptivos seguintes pudesse ser utilizado uma quantidade de carvão que apresentasse boa eficiência sem tornar a operação dispendiosa.

A Tabela 3 apresenta os valores das absorvâncias encontrados, e respectivas concentrações residuais (determinadas a partir da relação descrita em 4.1), para cada um dos sistemas analisados.

Tabela 3 – Dados referentes à relação m/V a 30 °C

| m (g) | X (g.L ⁻¹) | <i>In natura</i> | | <i>Comercial</i> | |
|-------|------------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| | | $A_{\lambda = 650 \text{ nm}}$ | C (mg.L ⁻¹) | $A_{\lambda = 650 \text{ nm}}$ | C (mg.L ⁻¹) |
| 0,05 | 1 | 1,060 | 99,07 | 0,635 | 59,35 |
| 0,10 | 2 | 0,472 | 44,11 | 0,416 | 38,88 |
| 0,15 | 3 | 0,454 | 42,43 | 0,392 | 36,64 |
| 0,20 | 4 | 0,445 | 41,59 | 0,383 | 35,79 |

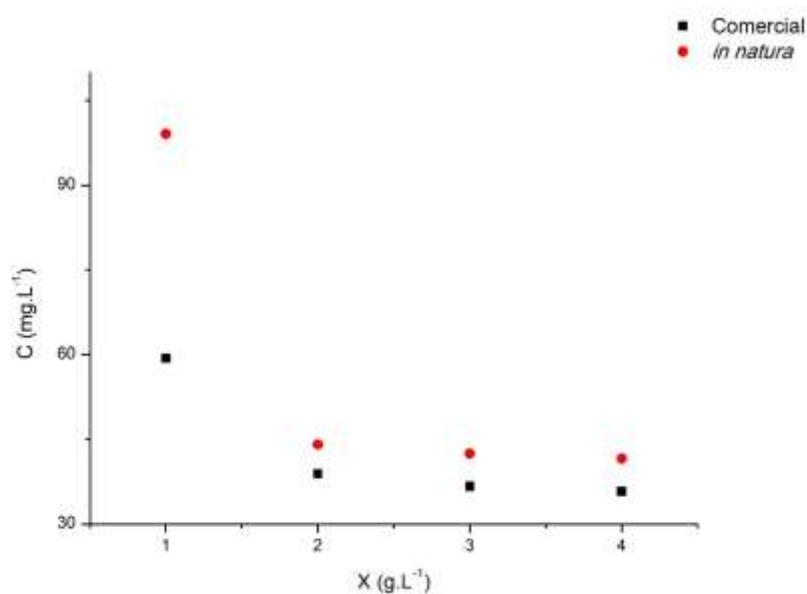
Fonte: Autor.

Plotando-se os dados contidos na Tabela 3, é possível construir o gráfico mostrado na Figura 9, que relaciona a capacidade de remoção do corante para cada valor de X.

Avaliando-se a curva é possível constatar que o carvão comercial foi capaz de remover 40,65% do corante com uma relação de 1 g.L^{-1} , enquanto o *in natura* removeu apenas 0,93%. Já com $X = 2 \text{ g.L}^{-1}$, o comercial removeu 61,12% e o *in natura* 55,89%, indicando que houve um decaimento considerável na concentração do NAB com o acréscimo de apenas 0,05 g de carvão (para ambos os tipos). Todas essas porcentagens foram em relação à concentração inicial.

Nas relações seguintes não ocorreram variações relevantes na concentração do adsorbato, mantendo-se praticamente constante, mesmo elevando-se a quantidade de carvão no sistema.

Figura 9 – Curva da relação m/V de adsorvente a 30°C



Fonte: Autor.

Desta maneira optou-se por considerar a relação 2 g.L^{-1} nas etapas experimentais posteriores, visto ser essa a que expressou resultados mais satisfatórios dentre os sistemas estudados. Assim, utilizar uma quantidade maior de carvão apenas tornaria os ensaios mais onerosos, sem surtir efeito considerável sobre a remoção do corante.

4.3. ANÁLISE DO ESTUDO DE EQUILÍBRIO

As informações referentes ao equilíbrio são necessárias para a construção das isotermas de adsorção e o cálculo dos parâmetros dos modelos testados.

Os dados relacionados aos estudos de equilíbrios do carvão comercial estão dispostos na Tabela 4. As concentrações de equilíbrio foram determinadas pela relação descrita na seção 4.1 e a capacidade adsortiva, pela Equação 2.

Tabela 4 – Dados de equilíbrio para o carvão comercial a 30 °C

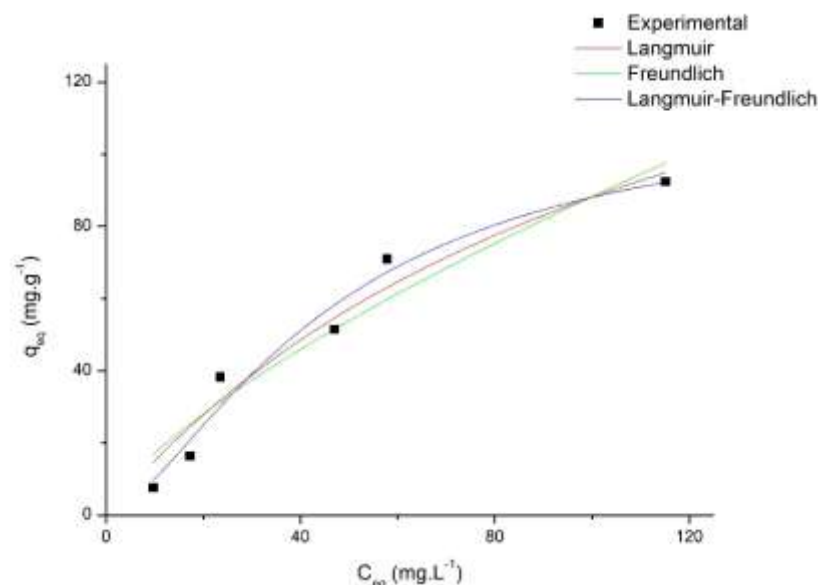
| C_0 (mg.L ⁻¹) | $A_{\lambda = 650 \text{ nm}}$ | C_{eq} (mg.L ⁻¹) | q_{eq} (mg.g ⁻¹) |
|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 25 | 0,104 | 9,72 | 7,64 |
| 50 | 0,185 | 17,29 | 16,36 |
| 100 | 0,251 | 23,46 | 38,27 |
| 150 | 0,503 | 47,01 | 51,50 |
| 200 | 0,619 | 57,85 | 71,07 |
| 300 | 1,232 | 115,14 | 92,43 |

Fonte: Autor.

Plotando-se os dados de q_{eq} vs C_{eq} contidos na Tabela 4, é possível construir as isotermas mostradas na Figura 10, que relacionam a capacidade de remoção do corante, no equilíbrio, com a concentração de equilíbrio.

A isoterma de Langmuir-Freundlich foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando um coeficiente de determinação igual a 0,9515 e soma do quadrado dos erros igual a 151,90. Para a isoterma de Langmuir, $R^2 = 0,9437$ e $SSE = 235,46$ e para a de Freundlich, $R^2 = 0,9128$ e $SSE = 364,53$.

Sendo a isoterma de Langmuir-Freundlich a que melhor representa esse equilíbrio adsortivo, pode-se estipular a capacidade adsortiva máxima como sendo 115,12 mg.g⁻¹, coeficiente de heterogeneidade igual a 0,65 e constante de equilíbrio, $2,80 \times 10^{-3} \text{ L}^{1,53} \cdot \text{mg}^{-1,53}$ (Apêndice C).

Figura 10 – Isotermas de equilíbrio para o carvão comercial a 30 °C

Fonte: Autor.

Esses resultados estão condizentes com os obtidos por Cunha (2017), que também estudou a adsorção do corante NAB pelo carvão ativado fornecido pela Synth®. De acordo com os experimentos, a isoterma de Langmuir-Freundlich adequou-se melhor aos dados colhidos, apresentando $q^{\text{sat}} = 123,01 \text{ mg.g}^{-1}$, $n = 0,44$ e $K_{\text{LF}} = 3,44 \times 10^{-4} \text{ L}^{2,29} \cdot \text{mg}^{-2,29}$.

Assumindo-se os dados fornecidos por Cunha (2017) como os de referência, encontra-se um erro relativo de apenas 6,42% para a capacidade adsorptiva de saturação, indicando a concordância entre os resultados, de onde pode-se supor que a capacidade real de máxima adsorção do carvão comercial está entre 115 e 123 mg.g^{-1} .

Os dados relacionados aos estudos de equilíbrio do carvão *in natura* estão dispostos na Tabela 5. As concentrações e capacidades adsorptivas foram determinadas da mesma maneira citada para a Tabela 4.

Tabela 5 – Dados de equilíbrio para o carvão *in natura* a 30 °C

| $C_0 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$ | $A_{\lambda = 650 \text{ nm}}$ | $C_{\text{eq}} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$ | $q_{\text{eq}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ |
|----------------------------------|--------------------------------|--|--|
| 25 | 0,200 | 18,69 | 3,15 |
| 50 | 0,233 | 21,78 | 14,11 |
| 100 | 0,266 | 24,86 | 37,57 |
| 150 | 0,517 | 48,32 | 50,84 |
| 200 | 0,631 | 58,97 | 70,51 |
| 300 | 1,241 | 115,98 | 92,01 |

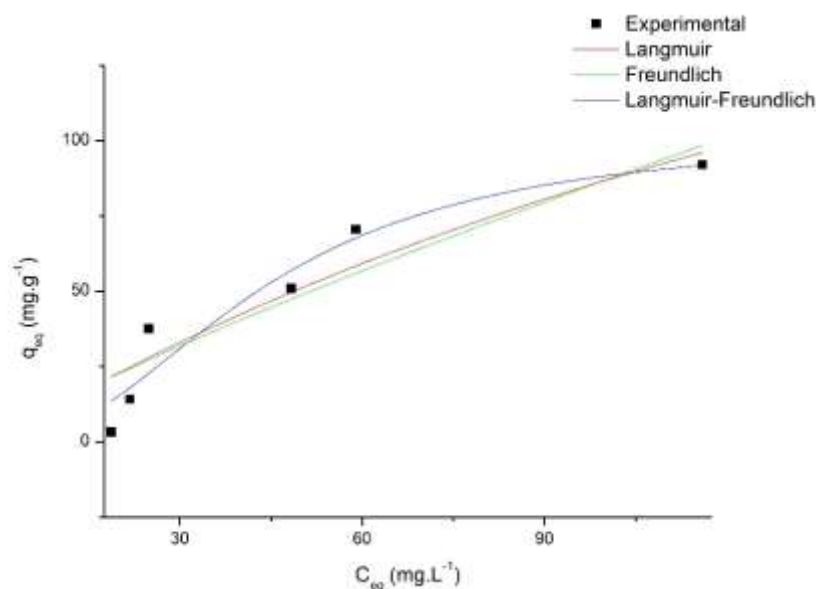
Fonte: Autor.

Plotando-se os dados de q_{eq} vs C_{eq} contidos na Tabela 5, é possível construir as isotermas mostradas na Figura 11, que relacionam a capacidade de remoção do corante, no equilíbrio, com a concentração de equilíbrio.

A isoterma de Langmuir-Freundlich foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais, dentre os modelos testados, apresentando um coeficiente de determinação igual a 0,8862 e soma do quadrado dos erros igual a 385,94. Para a isoterma de Langmuir, $R^2 = 0,8438$ e $SSE = 706,74$ e para a de Freundlich, $R^2 = 0,8206$ e $SSE = 811,80$.

Sendo a isoterma de Langmuir-Freundlich a que melhor representa esse equilíbrio adsorptivo, pode-se estipular a capacidade adsorptiva máxima como sendo $102,14 \text{ mg.g}^{-1}$, coeficiente de heterogeneidade igual a 0,45 e constante de equilíbrio, $2,26 \times 10^{-4} \text{ L}^{2,23}.\text{mg}^{-2,23}$ (Apêndice C).

Figura 11 – Isotermas de equilíbrio para o carvão *in natura* a 30°C



Fonte: Autor.

Silva (2017) também estudou a adsorção do corante NAB pelo carvão ativado, feito da reciclagem de madeira, fornecido pela UFPB. De acordo com os experimentos, a isoterma de Langmuir-Freundlich adequou-se melhor aos dados colhidos, apresentando $q^{\text{sat}} = 157,57 \text{ mg.g}^{-1}$, $n = 0,45$ e $K_{LF} = 6,30 \times 10^{-5} \text{ L}^{2,22}.\text{mg}^{-2,22}$.

Assumindo-se os dados de Silva (2017) como os de referência, encontra-se um erro relativo de 35,18%. Isso pode se dar pela diferença de propriedades, ocasionada, principalmente, pela variedade entre as matérias-primas, já que estes carvões são oriundos de processos de reciclagem.

Para ambos os carvões, a isoterma de Langmuir-Freundlich exibiu forma característica de uma isoterma favorável. Nesse caso, ainda que a concentração de adsorbato seja pequena, uma quantidade considerável dele será adsorvida pelos carvões estudados.

Comparando-se os dois carvões é possível constatar que o carvão *in natura* apresentou uma capacidade adsortiva máxima cerca de 11,28% menor que o carvão comercial. Ambos ajustaram-se melhor à isoterma de Langmuir-Freundlich, indicando uma não homogeneidade dos sítios ativos dos adsorventes em isotermas favoráveis.

Os elevados valores de SSE indicam que houve uma diferença relevante entre os dados experimentais e os modelos de isotermas plotados. Uma das causas possíveis para a ocorrência desses erros é a transferência de resíduos de carvão não retidos durante a filtração para a solução filtrada, que provoca alteração na leitura dessas soluções no espectrofotômetro de UV-Visível.

4.4. ANÁLISE DO ESTUDO CINÉTICO

Conduziu-se os ensaios cinéticos com o objetivo de avaliar o modelo mais adequado na descrição da cinética de adsorção dos carvões, comparar a saturação dos carvões em função do tempo e avaliar a taxa de variação da concentração do corante com o tempo.

Os dados relacionados à cinética de adsorção do carvão comercial e *in natura* estão presentes nas Tabelas 6 e 7, respectivamente. As concentrações residuais foram determinadas pela relação descrita em 4.1 e as capacidades adsortivas, pela Equação 1.

Tabela 6 – Dados cinéticos para o carvão comercial a 30 °C

| t (min) | $A_{\lambda = 650 \text{ nm}}$ | $C_t \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$ | $q_t \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ |
|---------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 0 | 1,087 | 100,00 | 0,00 |
| 1 | 0,610 | 57,01 | 21,50 |
| 3 | 0,442 | 41,31 | 29,35 |
| 5 | 0,410 | 38,32 | 30,84 |
| 10 | 0,310 | 28,97 | 35,51 |
| 20 | 0,210 | 19,63 | 40,19 |
| 30 | 0,192 | 17,94 | 41,03 |
| 60 | 0,176 | 16,45 | 41,78 |
| 120 | 0,216 | 20,19 | 39,91 |

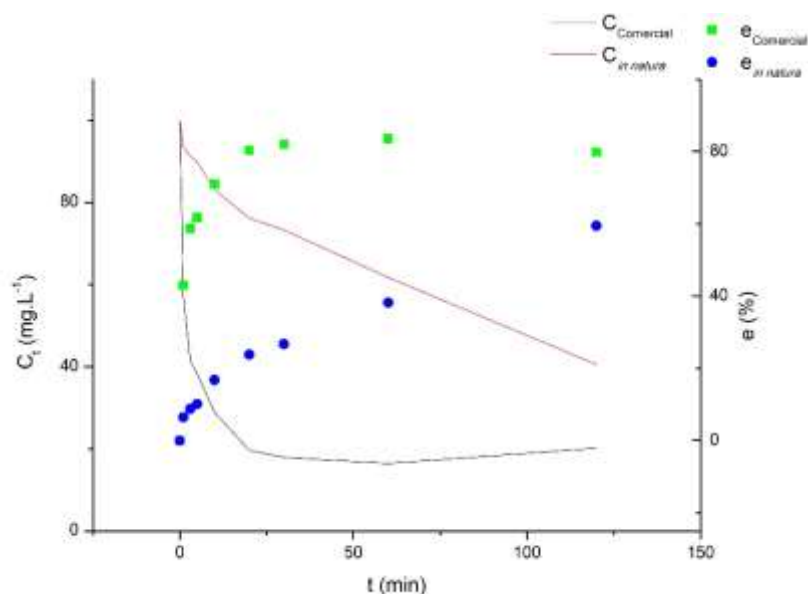
Fonte: Autor.

Tabela 7 – Dados cinéticos para o carvão *in natura* a 30 °C

| t (min) | $A_{\lambda = 650 \text{ nm}}$ | $C_t \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$ | $q_t \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ |
|---------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 0 | 1,087 | 100,00 | 0,00 |
| 1 | 1,001 | 93,55 | 3,22 |
| 3 | 0,976 | 91,21 | 4,39 |
| 5 | 0,962 | 89,91 | 5,05 |
| 10 | 0,890 | 83,18 | 8,41 |
| 20 | 0,815 | 76,17 | 11,92 |
| 30 | 0,784 | 73,27 | 13,36 |
| 60 | 0,661 | 61,78 | 19,11 |
| 120 | 0,434 | 40,56 | 29,72 |

Fonte: Autor.

A Figura 12 representa, graficamente, como se deu a taxa de variação da concentração com o tempo. A partir dela é possível constatar que o carvão comercial foi capaz de remover 79,81% do corante ao fim dos ensaios, enquanto o *in natura* removeu 59,44%, nas mesmas condições experimentais. Esse resultado para o carvão *in natura* estão condizentes com os determinados por Silva (2017), que encontrou 61% para a capacidade de remoção desse carvão. Verifica-se ainda que a capacidade de remoção de corante pelo carvão *in natura* foi 25,52% menor que a do comercial, após 120 min de contato entre as fases.

Figura 12 – Eficiência de remoção do corante a 30 °C

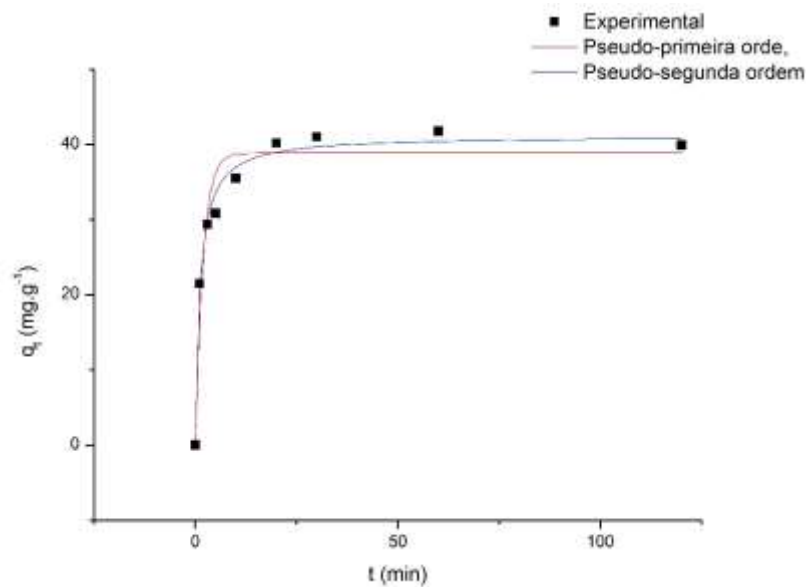
Fonte: Autor.

Plotando-se os dados de q_t vs t contidos nas Tabelas 6 e 7, é possível determinar qual dos modelos cinéticos melhor representa os processos adsorptivos estudados. Analisando os

gráficos mostrados nas Figuras 13 e 14, verifica-se que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor se ajusta aos dados experimentais para ambos os carvões. Para o carvão comercial o coeficiente de determinação foi de 0,9838 e para o *in natura*, 0,9538. Já a soma do quadrado dos erros foi de 20,65 para o carvão comercial e 27,86 para o *in natura*. Para o modelo de pseudo-primeira ordem, o carvão comercial obteve $R^2 = 0,9320$ e $SSE = 86,56$ e para o *in natura*, $R^2 = 0,9385$ e $SSE = 37,03$.

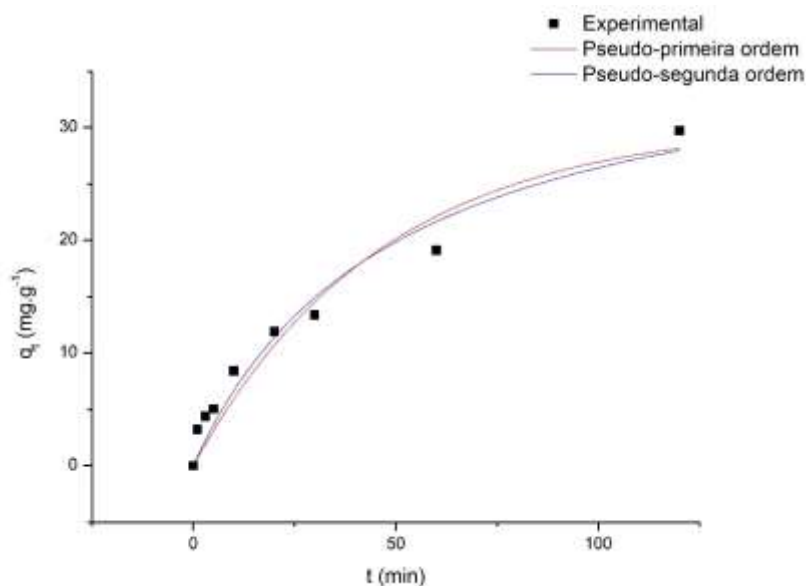
Sendo o modelo de pseudo-segunda ordem o que melhor representa a cinética dos processos adsorptivos descritos, obtém-se, para o carvão comercial: $q_{eq} = 41,15 \text{ mg.g}^{-1}$ e $k_2 = 2,16 \times 10^{-2} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, e para o *in natura*: $q_{eq} = 39,49 \text{ mg.g}^{-1}$ e $k_2 = 5,13 \times 10^{-4} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ (Apêndice F).

Figura 13 – Modelos cinéticos para o carvão comercial a 30 °C



Fonte: Autor.

Figura 14 – Modelos cinéticos para o carvão *in natura* a 30 °C



Fonte: Autor.

Estes resultados estão condizentes com os encontrados por Cunha (2017) e Silva (2017) que também apontaram o modelo de pseudo-segunda ordem como o mais adequado a esses processos adsorptivos. Cunha (2017) encontrou $q_{eq} = 40,75 \text{ mg.g}^{-1}$ e $k_2 = 1,67 \times 10^{-2} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ para o carvão comercial. Já Silva (2017) determinou $q_{eq} = 39,45 \text{ mg.g}^{-1}$ e $k_2 = 5,00 \times 10^{-4} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, para o carvão *in natura*.

Assumindo-se os dados de Cunha (2017) como os de referência, encontra-se um erro relativo de apenas 0,98% para a capacidade adsorptiva no equilíbrio e 29,34% para a constante cinética, para o sistema com carvão comercial, indicando a concordância entre os resultados, e de onde pode-se supor que a capacidade real de adsorção no equilíbrio deste carvão está entre 40 e 41 mg.g^{-1} .

Assumindo-se os dados de Silva (2017) como os de referência, encontra-se um erro relativo de apenas 0,10% para a capacidade adsorptiva no equilíbrio e 2,60% para a constante cinética, para o sistema com o carvão *in natura*, indicando a concordância entre os resultados, e de onde pode-se supor que a capacidade real de adsorção no equilíbrio deste carvão está entre 39 e 40 mg.g^{-1} .

Comparando-se os dois carvões é possível constatar que o carvão *in natura* apresentou uma capacidade adsorptiva no equilíbrio apenas 4,03% menor que o carvão comercial.

4.5. ANÁLISE DO ESTUDO TÉRMICO

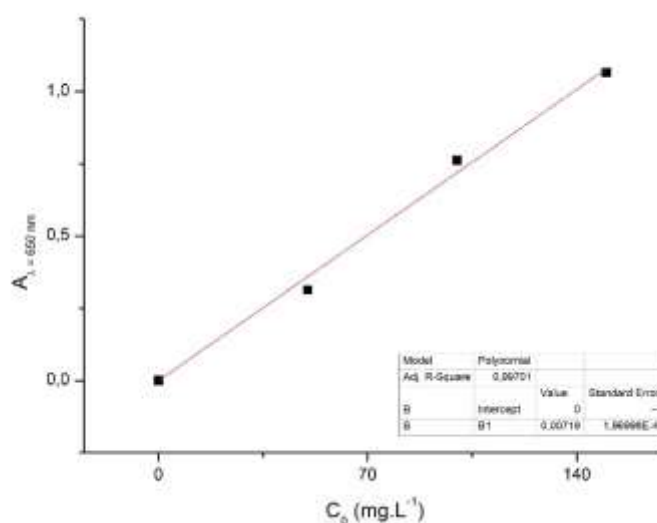
Depois de certo tempo de armazenamento das soluções, o corante pode perder um pouco de sua parte cromófora, se dispersar, sofrer autodepuração, ou algum outro tipo de degradação, o que modificaria a leitura de sua absorvância. Para evitar erros decorrentes desses fatores, fez-se uma nova leitura de absorvância das soluções de 50; 100 e 150 mg.L⁻¹, com a finalidade de se construir uma nova curva de calibração. A Tabela 8 apresenta os valores das absorvâncias encontrados para cada uma das amostras.

Tabela 8 – Dados para a curva de calibração do ensaio térmico

| C₀ (mg.L⁻¹) | A_{λ = 650 nm} |
|--|-------------------------------|
| 0 | 0,000 |
| 50 | 0,314 |
| 100 | 0,762 |
| 150 | 1,066 |

Fonte: Autor.

A partir dos dados contidos na Tabela 8, foi possível construir uma curva analítica do tipo $y = \alpha x$. A curva plotada apresentou coeficiente angular igual a 0,0072 L.mg⁻¹, sendo o $R^2 = 0,9966$ e a SSE a $4,1 \times 10^{-3}$. Indicando, esses dois parâmetros, que os resultados experimentais adequaram-se satisfatoriamente ao ajuste linear. Assim, a função que relaciona a concentração de corante com a absorvância é: $A = 0,0072C$, e está representada graficamente através da Figura 15.

Figura 15 – Curva de calibração do ensaio térmico

Fonte: Autor.

O estudo térmico tem como objetivo verificar a influência da temperatura sobre a adsorção e determinar a ordem de grandeza da entalpia de adsorção.

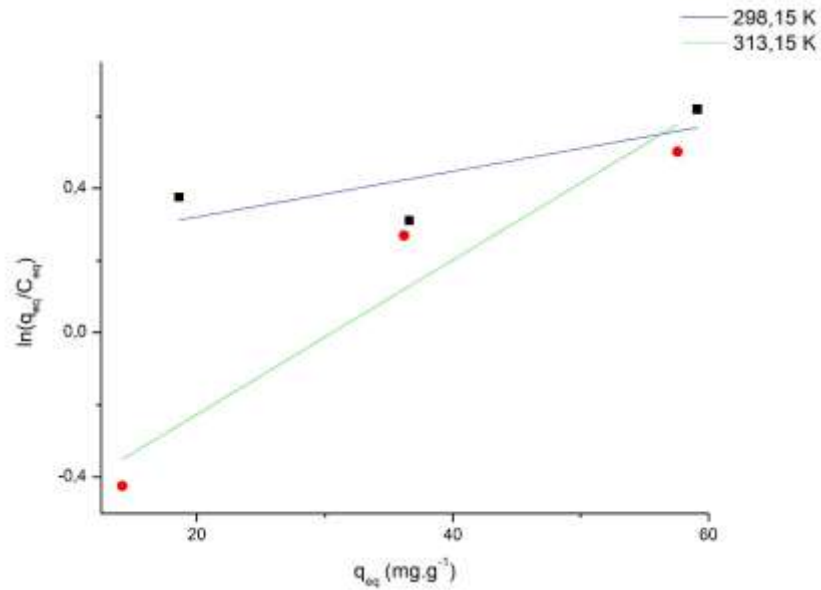
Os dados relacionados aos estudos termodinâmicos do carvão comercial estão dispostos na Tabela 9. A capacidade adsortiva foi determinada pela Equação 2.

Tabela 9 – Dados termodinâmicos para o carvão comercial

| T (K) | C ₀ (mg.L ⁻¹) | A _{λ = 650 nm} | C _{eq} (mg.L ⁻¹) | q _{eq} (mg.g ⁻¹) | q _{eq} /C _{eq} (L.g ⁻¹) | ln(q _{eq} /C _{eq}) |
|---------------|---|-------------------------|--|--|--|---------------------------------------|
| 298,15 | 50 | 0,092 | 12,78 | 18,61 | 1,46 | 0,3761 |
| | 100 | 0,193 | 26,81 | 36,60 | 1,37 | 0,3114 |
| | 150 | 0,229 | 31,81 | 59,10 | 1,86 | 0,6195 |
| 313,15 | 50 | 0,156 | 21,67 | 14,17 | 0,65 | -0,4249 |
| | 100 | 0,199 | 27,64 | 36,18 | 1,31 | 0,2693 |
| | 150 | 0,251 | 34,86 | 57,57 | 1,65 | 0,5016 |

Fonte: Autor.

A Figura 16 apresenta as curvas das duas temperaturas para o carvão comercial. Para a temperatura de 25 °C a curva encontrada foi: $\ln(q/C) = 0,0063q + 0,1945$. Para a temperatura de 40 °C a curva encontrada foi: $\ln(q/C) = 0,0214q - 0,6543$.

Figura 16 – Curvas $\ln(q_{eq}/C_{eq})$ vs q para o carvão comercial

Fonte: Autor.

Partindo da definição trazida pela Equação 18, pode-se calcular os valores de K_e para ambas temperaturas extrapolando-se o valor de q para zero, nas equações da reta encontradas. Para encontrar a energia livre de Gibbs em cada temperatura, faz-se uso da Equação 19. Assim:

Para 298,15 K:

$$K_e = e^{0,1945} = 1,2147$$

$$\Delta G_{Ads} = -8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298,15 \text{ K} \times \ln 1,2147 = -482,13 \text{ J.mol}^{-1}$$

Para 313,15 K:

$$K_e = e^{-0,6543} = 0,5198$$

$$\Delta G_{Ads} = -8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313,15 \text{ K} \times \ln 0,5198 = 1,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Os dados relacionados aos estudos termodinâmicos do carvão *in natura* estão dispostos na Tabela 10. A capacidade adsortiva foi determinada pela Equação 2.

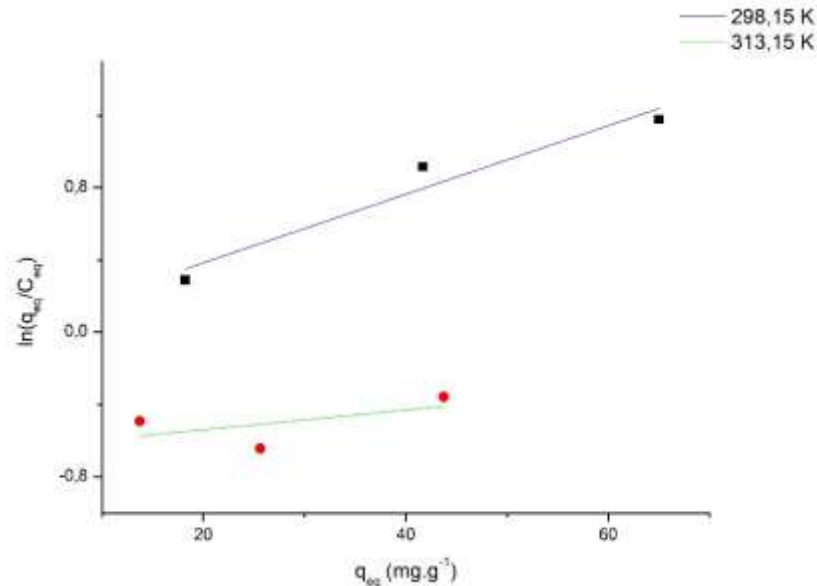
Tabela 10 – Dados termodinâmicos para o carvão *in natura*

| T (K) | C ₀ (mg.L ⁻¹) | A _λ = 650 nm | C _{eq} (mg.L ⁻¹) | q _{eq} (mg.g ⁻¹) | q _{eq} /C _{eq} (L.g ⁻¹) | ln(q _{eq} /C _{eq}) |
|---------------|---|-------------------------|--|--|--|---------------------------------------|
| 298,15 | 50 | 0,098 | 13,61 | 18,19 | 1,34 | 0,2902 |
| | 100 | 0,120 | 16,67 | 41,67 | 2,50 | 0,9163 |
| | 150 | 0,144 | 20,00 | 65,00 | 3,25 | 1,1787 |
| 313,15 | 50 | 0,162 | 22,50 | 13,75 | 0,61 | -0,4925 |
| | 100 | 0,351 | 48,75 | 25,63 | 0,53 | -0,6431 |
| | 150 | 0,450 | 62,50 | 43,75 | 0,70 | -0,3567 |

Fonte: Autor.

A Figura 17 apresenta as curvas das duas temperaturas para o carvão *in natura*. Para a temperatura de 25 °C a curva encontrada foi: $\ln(q/C) = 0,019q + 0,0047$. Para a temperatura de 40 °C a curva encontrada foi: $\ln(q/C) = 0,0055q - 0,6487$.

Figura 17 – Curvas $\ln(q_{eq}/C_{eq})$ vs q para o carvão *in natura*



Fonte: Autor.

Os valores de K_e e ΔG_{Ads} podem ser calculados da mesma forma mostrada para o carvão *in natura*. Assim:

Para 298,15 K:

$$K_e = e^{0,0047} = 1,0047$$

$$\Delta G_{Ads} = -8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298,15 \text{ K} \times \ln 1,0047 = -11,65 \text{ J.mol}^{-1}$$

Para 313,15 K:

$$K_e = e^{-0,6487} = 0,5227$$

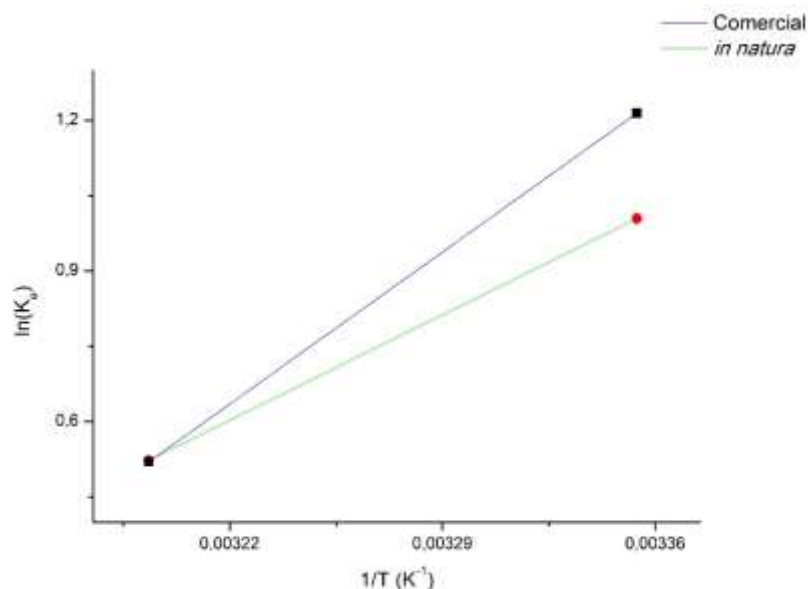
$$\Delta G_{Ads} = -8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298,15 \text{ K} \times \ln 0,5227 = 1,69 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

A partir dos resultados obtidos é possível constatar que a elevação da temperatura provoca um decaimento no valor da constante de equilíbrio termodinâmico para os dois adsorventes utilizados. Isso implica que a adsorção do corante pelo carvão é desfavorecida com o aumento da temperatura e que, portanto, trata-se de um processo exotérmico.

Para o carvão comercial a queda no valor da constante foi de 57,21% e para o carvão *in natura*, 47,97%, com um aumento de apenas 15 °C na temperatura de operação. Também foi possível observar que os processos adsorptivos, para esses sistemas, só são espontâneos e favoráveis a 25 °C, devido ao valor negativo das energias livres de Gibbs.

Plotando-se as curvas de $\ln(K_e)$ vs $1/T$, Figura 18, é possível determinar a variação de entalpia e de entropia para cada sistema. A curva encontrada para o carvão comercial foi: $\ln(K_e) = 5283,3(1/T) - 17,526$, e para o *in natura*: $\ln(K_e) = 4067(1/T) - 13,636$.

Figura 18 – Gráfico de $\ln(K_e)$ vs $1/T$ para cada adsorvente



Fonte: Autor.

Fazendo-se uso das relações incluídas na equação de Van't Hoff, determina-se o ΔH_{Ads} e ΔS_{Ads} para cada carvão.

Para o carvão comercial:

$$\Delta H_{Ads} = -8,314 J.mol^{-1}.K^{-1} * 5283,3 K = -43,92 kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta S_{Ads} = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1} * (-17,526) = -145,71 J.mol^{-1}.K^{-1}$$

Para o carvão *in natura*:

$$\Delta H_{Ads} = -8,314 J.mol^{-1}.K^{-1} * 4067 K = -33,81 kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta S_{Ads} = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1} * (-13,636) = -113,37 J.mol^{-1}.K^{-1}$$

Como as variações de entalpia foram negativas, confirma-se, matematicamente, a hipótese de um processo exotérmico. Além disso, os valores estão em torno de 30 e 40 kJ.mol⁻¹, que é característico de adsorção física. Assim, constata-se que as interações entre as superfícies dos carvões e o corante são meramente eletrostáticas ou por forças intermoleculares fracas. Os valores negativos de ΔS_{Ads} mostram que a desordem na interface adsorvato/solução diminuiu durante a adsorção.

Com os parâmetros termodinâmicos estipulados, é possível determinar, aproximadamente, a temperatura na qual a adsorção deixa de ser espontânea para cada sistema.

Para isso basta aplicar a Equação 20 e considerar $\Delta G_{\text{Ads}} = 0$. Assim:

Para o carvão comercial:

$$T = \frac{\Delta H_{\text{Ads}}}{\Delta S_{\text{Ads}}} = \frac{-43920 \text{ J.mol}^{-1}}{-145,71 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}} = 301,42 \text{ K} = 28,27 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Para o carvão *in natura*:

$$T = \frac{\Delta H_{\text{Ads}}}{\Delta S_{\text{Ads}}} = \frac{-33810 \text{ J.mol}^{-1}}{-113,37 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}} = 298,23 \text{ K} = 25,08 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PROJETOS FUTUROS

Este capítulo tem por finalidade apresentar as principais decorrências dos resultados obtidos, bem como propor ideias para a elaboração de projetos futuros relacionados a esse.

5.1. CONCLUSÕES

A partir dos dados produzidos em laboratório foi possível avaliar a eficiência da remoção do corante NAB por carvão ativado produzido a partir de biomassa de madeira de reciclagem, em comparação a outro carvão ativado vendido comercialmente pela Synth®. A partir de uma análise preliminar pôde-se constatar que a relação m/V ótima para esses sistemas é de 2 g de carvão por litro de solução do corante.

No que se refere aos ensaios de equilíbrio, a isoterma de Langmuir-Freundlich foi a que mais se ajustou aos dados experimentais para os dois carvões, indicando que a adsorção ocorre em multicamada. A capacidade máxima de adsorção para o carvão comercial foi de 115,12 mg.g⁻¹ a 30 °C, contra 102,14 mg.g⁻¹ do carvão *in natura*.

Os estudos cinéticos indicaram que o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem, para ambos carvões. As eficiências de remoção foram relativamente altas, cerca de 80% para o comercial e 60% para o *in natura*.

Quanto aos testes termodinâmicos, eles indicaram que a elevação da temperatura desfavorece a adsorção. Fato comprovado pela diminuição do valor da constante de equilíbrio ao passar de 25 °C para 40 °C. A adsorção deixa de ser espontânea com o aumento da temperatura devido aos valores positivos de ΔG_{Ads} . Os valores negativos de ΔH_{Ads} apontam para um processo exotérmico, e com ordem de grandeza característico de adsorção física. Os valores negativos de ΔS_{Ads} comprovam a diminuição da desordem na interface adsorvente/solução.

Os parâmetros encontrados para o carvão *in natura* indicam que ele apresenta um bom potencial para a remoção do NAB, mesmo se comparado ao carvão comercial, porém que se faz necessário estudos mais detalhados para analisar a eficiência deste adsorvente para a remoção de outros tipos de corantes. Só assim pode-se avaliar a possibilidade de sua utilização para o tratamento de efluentes têxteis. Além de ser um adsorvente feito a partir de um material natural, alternativo, de baixo custo e abundante, ainda é uma alternativa para a destinação final de resíduos da indústria madeireira. Todas essas vantagens somadas tornam o adsorvente de biomassa uma alternativa promissora para a produção de carvão ativado.

5.2. SUGESTÕES PARA PROJETOS FUTUROS

- Realizar os testes de adsorção utilizando efluentes sintéticos e reais para a comparação dos resultados.
- Estudar a influência da concentração de adsorbato sobre a cinética adsortiva.
- Estudar a influência do pH sobre o processo adsortivo.
- Analisar o processo de recuperação do adsorvente (dessorção).
- Avaliar o processo de adsorção em sistema contínuo, através de uma coluna de leito fixo, que reflete melhor o comportamento real do processo.
- Realizar a operação em sistemas contendo múltiplos estágios.
- Estudar a viabilidade da reutilização do adsorvente.

REFERÊNCIAS

ABIT. **Perfil do setor.** Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor#sthash.Dqb2QtO9.dpuf>. Acesso em: 04 de novembro de 2019.

ALMEIDA, E. 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.** Disponível em: <http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/boletim-das-aguas/artigos-cientificos/a-industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes/view>. Acesso em: 19 de novembro de 2019.

ARAÚJO, A. A. D.; BAPTISTTELLA, A. M. S.; SILVA NETO, A. F.; MADEIRA, V. S.; VALE M. M. **Estudo do lodo galvânico (Cr/Cu) na adsorção do Nylosan Azul Brilhante NB 180 em solução aquosa.** In: XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2018, São Paulo, SP. Anais. São Paulo: Blucher, 2018. p. 245-248.

BRASIL. **Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965 do Ministério da Saúde.** Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. Diário Oficial da União, Brasília, DF. 09 de abril de 1965. Seção 1, página 3610.

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

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos se solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão.** 2010. 107 f. Dissertação de mestrado em tecnologia nuclear - Materiais. Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, 2010.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química.** Rio de Janeiro/RJ: LTC, 1986.

CAVALCANTI, E. **História da indústria têxtil em Pernambuco – Da primeira fábrica até o Bicudo.** Disponível em: textileindustry.ning.com/m/discussion?id=2370240%3ATopic%3A228323. Acesso em: 03 de novembro de 2019.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; SILVA, M. J. F. M.; SILVA, G. M.; FONSECA, C. C.; SERAFIM, N. B. V.; SOUTO MAIOR, R. W.; SANTOS, J. S. **Estudo de adsorção do corante têxtil Nylosan Azul Brilhante em argila organofílica.** In: XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. São Paulo, SP. Anais. São Paulo: Blucher, 2018. p. 1626-1629.

CAVALCANTI, J. V. F. L. **Preparação e utilização de uma argila organofílica como adsorvente de fenol.** 2008. 78 f. Dissertação de mestrado em engenharia química – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2008.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 2003. 90 f. Dissertação de mestrado em engenharia química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2003.

CLEMENTINO, M. L.M. **A Evolução da Indústria Têxtil no Contexto da Afirmação do Imperialismo Americano**. Disponível em:

<http://www.ub.edu/geocrit/coloquio2012/actas/01-M-Miranda.pdf>. Acesso em: 03 de novembro de 2019.

CPRH. **Controle de carga orgânica em efluentes líquidos industriais**. Disponível em: <http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/normas-cprh-2001.pdf>. Acesso em: 03 de novembro de 2019.

CUNHA, C. J. C. M. R. **Estudo do processo de adsorção para remoção do corante Nylosan Azul Brilhante utilizando o carvão synth**. 2017. 45 f. Trabalho de conclusão de curso em engenharia química – Uninassau, Recife, PE, 2017.

DIAS JÚNIOR, M, L. **Incorporação de lodo têxtil em blocos cerâmicos**. 2013. 89 f. Trabalho de conclusão de curso em tecnologia em processos químicos – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, PR, 2013.

ESTEVES, E. **Polo de confecções do agreste, um potencial ainda pouco conhecido**. Disponível em: especiais.leiaja.com/descosturandoacrise/materia1.html. Acesso em: 04 de novembro de 2019.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípio das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro/RJ: LTC, 1982.

GUARATINI, C.C. I.; ZANONI, M.V.B. **Corantes Têxteis**: Revisão. Química Nova. São Paulo, SP, v. 23, n. 1, p. 71-78, 31 de março de 1999.

MANGUEIRA, E, S, V. **Produção de Carvão Ativado a Partir de Endocarpo de Coco da Baía Aplicado ao Processo de Adsorção do Herbicida Metribuzin**. 2014. 103 f. Dissertação de mestrado em engenharia civil e ambiental – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2014.

MARINHO, M, L; MORAES, V. H. T.; VASCONCELOS, M.; NASCIMENTO, W. S.; SERAPIÃO, D. X.; MELO, A. M. M. A. **Análise ecotoxicológica e mutagênica da região têxtil de toritama utilizando *Daphnia magna* e *Biomphalaria glabrata***. In: IV ENCONTRO ANUAL DA BIOFÍSICA, Recife, PE. Anais. Recife: Blucher, 2017. p 36-38.

MELLO, V. F. B.; GAMA, J.; FERREIRA, J. M.; BARAUNA, O. S.; JUCÁ, J. F. T.; MOTTA SOBRINHO, M. A. **Estudo e caracterização de propriedades da argila esmectita na remoção de corantes têxteis**. Matéria. Rio de Janeiro, RJ, v. 18, n. 4, p. 1467-1482, 01 de dezembro de 2013.

MELLO, V. F. B. **Otimização do tratamento de lixiviados e corantes por processos físico-químicos**. 2011. 106 f. Dissertação de mestrado em engenharia civil – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2011.

MONTEIRO FILHA, D. C. M.; CORRÊA, A. **O complexo têxtil**. Disponível em <https://docplayer.com.br/5877623-O-complexo-textil-dulce-correa-monteiro-filha-abidack-correa-1-1-introducao.html>. Acesso em: 03 de novembro de 2019.

MORAIS, E. D. **Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (*cocosnuciferalinn*) utilizando H_3PO_4 , CH_3COONa e KOH como ativantes.** 2014. 58 f. Dissertação de mestrado em engenharia química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2014.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.** 2008. 133 f. Dissertação de mestrado em engenharia civil e saneamento ambiental – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2008.

MÜLLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. **Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público.** Engenharia Sanitária e Ambiental. São Paulo, SP, v. 14, n. 1, p. 29-38, 01 de março de 2009.

NASCIMENTO, R, F; LIMA, A, C, A; VIDAL, C, B; RAULINO, G, S, C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 1. ed. Fortaleza/CE: UFC, 2014.

PAIVA, T. M. N. **Remoção de corante têxtil ácido por adsorção utilizando conchas de amêijoá.** 2011. 85 f. Dissertação de mestrado em engenharia química – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2011.

PASCHOAL F. M. M.; TREMILIOSI-FILHOS G. **Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais.** Química Nova. São Paulo, SP, v. 28, n. 5, p. 766-772, 01 de outubro de 2005.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. **Corantes têxteis: Uma Revisão.** Holos. Natal, RN, v. 5, n. 29, 09 de dezembro de 2013.

PEREIRA, E, I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando $FeCl_3$ como agente ativante.** 2010. 72 f. Dissertação de mestrado em química – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2010.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. **Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de $FeCl_3$ como agente ativante.** Química Nova. São Paulo, SP, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, 01 de janeiro de 2008.

PIMENTEL, M, F. **Calibração: Uma revisão para químicos analíticos.** Química Nova. São Paulo, SP, v. 1, n. 1, p. 268-277, 01 de janeiro de 1996.

RIBAS, M, C. **Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais - estudos em batelada e coluna de leito fixo.** 2016. 154 f. Dissertação de mestrado em engenharia química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2016.

RODRIGUES FILHO, G.M. **Adsorção do corante amarelo reativo BF-4G 200% por argila esmectita.** 2012. 204 f. Tese de doutorado em engenharia química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.

SALES, D, C, S. **Adsorção e transferência de massa em carvões ativados utilizados para armazenamento de metano em reservatório**. 2009. 165 f. Dissertação de mestrado em engenharia química – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2009.

SANTOS, E, M, A.; NASCIMENTO, A, T, P; PAULINO, T, R, S; BARROSO, B, C, S; AGUIAR, C, R. **Reator anaeróbio tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria têxtil**. Engenharia Sanitária e Ambiental. São Paulo, SP, v. 22. n. 2, 21 de novembro de 2016.

SILVA, L. K. A. **Estudo de adsorção de corantes têxteis em carvão ativado obtido em gaseificador**. 2017. 41 f. Trabalho de conclusão de curso em engenharia química – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2017.

SILVA, T. C. **Avaliação do resíduo argiloso proveniente da indústria do alumínio como adsorvente de corantes têxteis**. 2008. 102 f. Dissertação de mestrado em engenharia química – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2008.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998. 83 f. Dissertação de mestrado em engenharia química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1998.

VALENCIA, C, A, V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 2007. 116 f. Dissertação de mestrado em engenharia metalúrgica e de materiais – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

VELOSO, L. A. **Corantes e pigmentos**. Dossiê Técnico. Instituto de Tecnologia do Paraná, Curitiba, PR, 2012.

VIEIRA, F, D, P. **Descoloração e degradação de corantes têxteis por cianobactérias**. 2007. 49 f. Trabalho de conclusão de curso em engenharia ambiental – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2007.

APÊNDICES

APÊNDICE A – PREPARAÇÃO DO CARVÃO *IN NATURA*

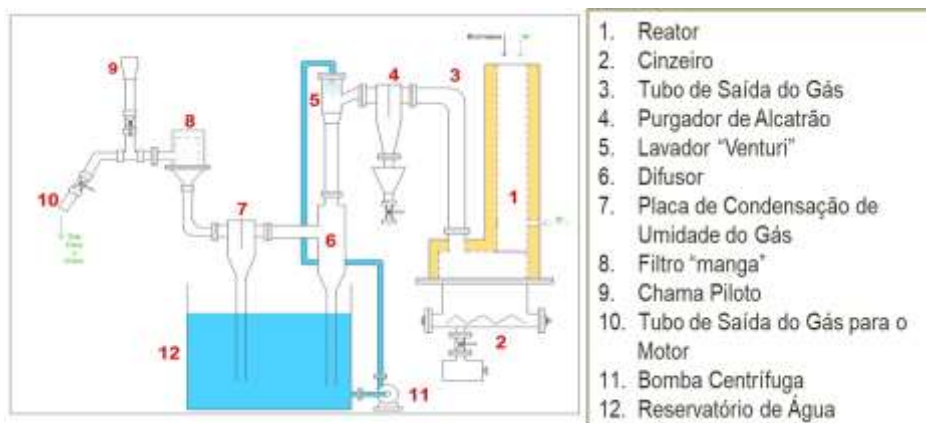
Segundo Silva (2017), o carvão *in natura* utilizado nos ensaios adsorptivos foi produzido como subproduto da queima incompleta de resíduos da indústria madeireira (móveis antigos da UFPB) para a produção de gases de síntese (CO e CH_4) e posterior geração de energia, em um gaseificador. O equipamento utilizado é de origem indiana, do *Indian Institute of Science/Combustion Gas Propulsion Laboratory (IISc/CGPL)*, e possui uma capacidade térmica de 4 kW. Ele está instalado no Laboratório de Carvão Ativado da UFPB (João Pessoa, PB). O material mostrado na Figura 19 é introduzido no gaseificador de leito fixo, esquematizado na Figura 20, co-corrente, que possui topo aberto para alimentação. Essa massa de material desce por gravidade a medida que vai sendo consumido. Esse carvão residual é levado para o laboratório onde é lavado, triturado em 100 mesh e usado como adsorvente. Como se trata de uma patente ainda em desenvolvimento, não é possível divulgar informações mais detalhadas sobre o equipamento e o processo utilizado para obtenção do adsorvente.

Figura 19 – Gaseificador a gás natural



Fonte: SILVA (2017).

Figura 20 – Esquema do gaseificador de leito fixo



Fonte: SILVA (2017).

APÊNDICE B – MODELOS PARA AS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

As funções do Origin 8.0 Pro utilizadas para modelar as isotermas de equilíbrio são as mostradas a seguir.

Para a isoterma de Langmuir utilizou-se a função LangmuirEXT1 da categoria Power, fixando-se o valor de $c = 0$, para modelar os dados de equilíbrio de adsorção. Essa função é representada matematicamente pela Equação 21.

$$y = \frac{abx^{(1-c)}}{1 + bx^{(1-c)}} \quad (21)$$

Onde:

$$a = q^{sat}$$

$$b = K_L$$

Para a isoterma de Freundlich utilizou-se a função Allometric1 da categoria Power, para modelar os dados de equilíbrio de adsorção. Essa função é representada matematicamente pela Equação 22.

$$y = ax^b \quad (22)$$

Onde:

$$a = K_F$$

$$b = \frac{1}{n} \therefore n = \frac{1}{b}$$

Para a isoterma de Langmuir-Freundlich utilizou-se a Equação 20, sem fixar o valor de c . Assim:

$$(1 - c) = \frac{1}{n} \therefore n = \frac{1}{(1 - c)}$$

APÊNDICE C – DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO

Todos os fatores, referentes a cada isoterma, foram estipulados de acordo com as relações apresentadas no Apêndice B.

Os parâmetros referentes à isoterma de Langmuir, estão contidos na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros da isoterma de Langmuir a 30 °C

| | a | b | q^{sat} (mg.g⁻¹) | K_L (L.mg⁻¹) |
|------------------|----------|-----------------------|--|--|
| Comercial | 193,2561 | 8,40x10 ⁻³ | 193,2561 | 8,40x10 ⁻³ |
| in natura | 288,8327 | 4,30x10 ⁻³ | 288,8327 | 4,30x10 ⁻³ |

Fonte: Autor.

Os parâmetros referentes à isoterma de Freundlich, estão contidos na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros da isoterma de Freundlich a 30 °C

| | a | b | K_F (mg^[1-(1/n)].L^{1/n}.g⁻¹) | n |
|------------------|----------|----------|--|----------|
| Comercial | 3,3120 | 0,7130 | 3,3120 | 1,4025 |
| in natura | 1,8601 | 0,8347 | 1,8601 | 1,1980 |

Fonte: Autor.

Os parâmetros referentes à isoterma de Langmuir-Freundlich, estão contidos na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros da isoterma de Langmuir-Freundlich a 30 °C

| | a | b | c | q^{sat} (mg.g⁻¹) | K_{LF} (L^{1/n}.mg^{-1/n}) | n |
|------------------|----------|----------|----------|--|---|----------|
| Comercial | 115,1214 | 0,0028 | -0,5344 | 115,1214 | 2,80x10 ⁻³ | 0,6517 |
| in natura | 102,1404 | 0,0002 | -1,2281 | 102,1404 | 2,26x10 ⁻⁴ | 0,4488 |

Fonte: Autor.

APÊNDICE D – REARRANJO DOS MODELOS CINÉTICOS

1. Modelo de pseudo-primeira ordem

Partindo-se da Equação 12:

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln q_{eq} - k_1 t$$

Reorganizando de maneira a isolar o termo logarítmico:

$$\ln(q_{eq} - q_t) - \ln q_{eq} = -k_1 t$$

$$\ln\left(\frac{q_{eq} - q_t}{q_{eq}}\right) = -k_1 t$$

Aplicando exponencial de ambos os lados:

$$\frac{q_{eq} - q_t}{q_{eq}} = e^{-k_1 t}$$

Isolando-se q_t :

$$q_{eq} - q_t = q_{eq} e^{-k_1 t}$$

$$q_t = q_{eq} - q_{eq} e^{-k_1 t}$$

$$q_t = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t})$$

2. Modelo de pseudo-segunda ordem

Partindo-se da Equação 16:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}$$

Realizando-se a soma entre as frações do lado direito da equação:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{k_2 q_{eq} t + 1}{k_2 q_{eq}^2}$$

Invertendo-se ambos os lados da equação:

$$\frac{q_t}{t} = \frac{k_2 q_{eq}^2}{k_2 q_{eq} t + 1} \therefore q_t = \frac{k_2 q_{eq}^2 t}{k_2 q_{eq} t + 1}$$

Dividindo-se numerador e denominador da fração, do lado direito da equação, por $k_2 q_{eq}$:

$$q_t = \frac{q_{eq} t}{\left(\frac{1}{k_2 q_{eq}}\right) + t}$$

APÊNDICE E – MODELOS PARA A CINÉTICA ADSORTIVA

As funções do Origin 8.0 Pro utilizadas para modelar as equações cinéticas são as mostradas a seguir.

Para o modelo de pseudo-primeira ordem utilizou-se a função BoxLucas1 da categoria Exponential, para modelar os dados da cinética de adsorção. Essa função é representada matematicamente pela Equação 23.

$$y = a(1 - e^{-bt}) \quad (23)$$

Onde:

$$a = q_{eq}$$

$$b = k_1$$

Para o modelo de pseudo-segunda ordem utilizou-se a função Hyperbl da categoria Hyperbola, para modelar os dados da cinética de adsorção. Essa função é representada matematicamente pela Equação 24.

$$y = \frac{P_1 x}{P_2 + x} \quad (24)$$

Onde:

$$P_1 = q_{eq}$$

$$P_2 = \frac{1}{k_2 q_{eq}} \therefore k_2 = \frac{1}{P_2 q_{eq}}$$

APÊNDICE F – DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Todos os fatores, referentes a cada modelo cinético, foram estipulados de acordo com as relações apresentadas no Apêndice E.

Os parâmetros referentes ao modelo de pseudo-primeira ordem, estão contidos na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem a 30 °C

| | A | b | q_{eq} (mg.g⁻¹) | k₁ (min⁻¹) |
|-------------------------|----------|----------|---|---|
| Comercial | 38,8438 | 0,5426 | 38,8438 | 0,5426 |
| <i>in natura</i> | 30,4333 | 0,0216 | 30,4333 | 0,0216 |

Fonte: Autor.

Os parâmetros referentes ao modelo de pseudo-segunda ordem, estão contidos na Tabela 15.

Tabela 15 – Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem a 30 °C

| | P₁ | P₂ | q_{eq} (mg.g⁻¹) | k₂ (g.mg⁻¹.min⁻¹) |
|-------------------------|----------------------|----------------------|---|---|
| Comercial | 41,1535 | 1,1264 | 41,1535 | 2,16x10 ⁻² |
| <i>in natura</i> | 39,4943 | 49,4014 | 39,4943 | 5,13x10 ⁻⁴ |

Fonte: Autor.