



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

DANIELSON XAVIER DOS SANTOS SÁ

**ANÁLISE TERMODINÂMICA DE UM PROCESSO DE ADSORÇÃO UTILIZANDO
O CORANTE *DRIMAREN BLUE* EM CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE
RESÍDUO DE UM PROCESSO DE PIRÓLISE**

RECIFE
2023

DANIELSON XAVIER DOS SANTOS SÁ

**ANÁLISE TERMODINÂMICA DE UM PROCESSO DE ADSORÇÃO UTILIZANDO
O CORANTE *DRIMAREN BLUE* EM CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE
RESÍDUO DE UM PROCESSO DE PIRÓLISE**

Trabalho de conclusão de Curso
apresentado à Coordenação do Curso de
Graduação em Química Industrial da
Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial à obtenção do título
Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti

Recife
2023

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

Sá, Danielson Xavier dos Santos.

Análise termodinâmica de um processo de adsorção utilizando o corante
DRIMAREN BLUE em carvão ativado proveniente de resíduo de um processo
de pirólise / Danielson Xavier dos Santos Sá. - Recife, 2023.

37p. : il., tab.

Orientador(a): Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Química Industrial -
Bacharelado, 2023.

1. Adsorção. 2. Carvão. 3. Corante. 4. Drimaren Blue. 5. Equilíbrio adsorptivo.
I. Cavalcanti, Jorge Vinícius Fernandes Lima . (Orientação). II. Título.

620 CDD (22.ed.)

DANIELSON XAVIER DOS SANTOS SÁ

**ANÁLISE TERMODINÂMICA DE UM PROCESSO DE ADSORÇÃO UTILIZANDO
O CORANTE *DRIMAREN BLUE* EM CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE
RESÍDUO DE UM PROCESSO DE PIRÓLISE**

Trabalho de conclusão de Curso
apresentado à Coordenação do Curso de
Graduação em Química Industrial da
Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial à obtenção do título
Bacharel em Química Industrial.

Aprovado em: 11/05/2023

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Prof. Dr. Antônio Demóstenes de Sobral (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Doutorando em Eng. Química Paulo Henrique Miranda de Farias (Examinador
Interno)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as oportunidades que tive nessa vida e que me fizeram conquistar os meus objetivos.

Sou grato às pessoas que me apoiaram durante essa caminhada.

Agradeço aos amigos e colegas que sempre foram presentes durante essa graduação.

Agradeço aos professores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco pelo conhecimento exposto, com especial atenção ao professor Jorge, pela orientação e dedicação durante a realização deste TCC.

Agradeço à instituição UFPE pelos conhecimentos que adquiri ao longo de minha graduação.

RESUMO

Os compostos orgânicos, que são classificados por corantes, são usados em processos industriais do tipo têxtil para a coloração dos tecidos. Nesses processos, são usadas grandes quantidades de águas que geram resíduos, os quais não podem ser diretamente jogados nos corpos hídricos sem o devido tratamento, o que pode aumentar a carga de poluição deles. Nesse sentido, deve-se buscar meios de tratamento dessas águas, pode-se destacar o processo de adsorção com o uso de carvão ativado. Neste trabalho, analisou-se o processo de adsorção do corante têxtil *DRIMAREN BLUE* com o uso do carvão ativado do tipo SYNTH(comercial) e o da UFPB(pirolisado). Buscou-se não só uma aplicação desse método e uma ampla modelagem matemática, como também o uso dos dados dos processos adsorptivos para a construção das isothermas de adsorção de Freundlich-Langmuir, que foi o modelo mais adequado para avaliar a eficiência da adsorção. Ainda nessa pesquisa, foi desenvolvida a preparação de soluções do corante DRIMAREN BLUE, sendo elas em diversas concentrações para serem usadas no processo de adsorção com os carvões citados. Foram realizadas as leituras espectrofotométricas das soluções preparadas e com isso, obteve-se os valores de absorvância para a construção da curva analítica. A curva de calibração foi desenvolvida com o uso de uma planilha de cálculo. Foram realizadas análise do equilíbrio adsorptivo e do estudo termodinâmico de adsorção com o uso de diferentes temperaturas. Para a obtenção dos dados termodinâmicos foi usada a equação de Van't Hoff, para o estudo da variação da entalpia do processo e da análise da energia livre de Gibbs trabalhou-se com a linearização $\ln K$ versus $1/T(K)$. As isothermas de adsorção foram obtidas com os dados experimentais de equilíbrio e as análises foram feitas nas temperaturas de 14°C, 27°C e 40°C. Constatou-se que o carvão ativado do tipo SYNTH se mostrou mais eficaz do que o carvão do tipo UFPB e revelou ainda valores termodinâmicos que mostraram que esse processo adsorptivo é: físico, endotérmico ($\Delta H_{ads} = +52,20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ - SYNTH), ($\Delta H_{ads} = +41,30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ - UFPB) e espontâneo ($\Delta G_{ads} = -15,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$ - SYNTH), ($\Delta G_{ads} = -17,96 \text{ kJ.mol}^{-1}$ - UFPB).

Palavras-chave: Adsorção. Carvão. Corante. Drimaren Blue. Equilíbrio adsorptivo.

ABSTRACT

Organic compounds, which are classified by dyes, are used in textile-type industrial processes for coloring fabrics. In these processes, large amounts of water are used that generate waste, which cannot be directly thrown into water bodies without proper treatment, which can increase their pollution load. In this sense, one should look for ways to treat these waters, the adsorption process with the use of activated carbon can be highlighted. In this work, the adsorption process of the textile dye DRIMAREN BLUE was analyzed with the use of SYNTH (commercial) and UFPB (pyrolyzed) activated carbon. We sought not only an application of this method and a broad mathematical modeling, but also the use of data from the adsorptive processes for the construction of the Freundlich-Langmuir adsorption isotherms, which was the most appropriate model to evaluate the adsorption efficiency. Still in this research, the preparation of solutions of the dye DRIMAREN BLUE was developed, in different concentrations to be used in the adsorption process with the mentioned charcoals. The spectrophotometric readings of the prepared solutions were carried out and with that, the absorbance values for the construction of the analytical curve were obtained. The calibration curve was developed using a spreadsheet. Analysis of the adsorptive equilibrium and the thermodynamic study of adsorption with the use of different temperatures were carried out. To obtain the thermodynamic data, the Van't Hoff equation was used, for the study of the enthalpy variation of the process and the Gibbs free energy analysis, the linearization $\ln K$ versus $1/T(K)$ was used. The adsorption isotherms were obtained with the experimental equilibrium data and the analyzes were performed at temperatures of 14°C, 27°C and 40°C. It was found that SYNTH-type activated charcoal was more effective than UFPB-type charcoal and also revealed thermodynamic values that showed that this adsorptive process is: physical, endothermic ($\Delta H_{ads} = +52,20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ - SYNTH), ($\Delta H_{ads} = +41,30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ - UFPB) and spontaneous ($\Delta G_{ads} = -15,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$ - SYNTH), ($\Delta G_{ads} = -17,96 \text{ kJ.mol}^{-1}$ - UFPB).

Keywords: Adsorption. Coal. Dye. Drimaren Blue. Adsorptive equilibrium.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação de soluções, absorbâncias e concentrações.....	24
Tabela 2 - Dados da adsorção de equilíbrio do carvão SYNTH - T1/C1.....	25
Tabela 3 - Dados da adsorção de equilíbrio do carvão SYNTH - T2/C1	26
Tabela 4 - Dados da adsorção de equilíbrio do carvão SYNTH - T3/C1.....	26
Tabela 5 - Dados da adsorção de equilíbrio do carvão UFPB - T1/C2.....	26
Tabela 6 - Dados da adsorção de equilíbrio do carvão UFPB - T2/C2.....	27
Tabela 7 - Dados da adsorção de equilíbrio do carvão UFPB - T3/C2.....	27
Tabela 8 - Dados da adsorção de equilíbrio do carvão SYNTH(C1) com o corante DRIMAREN BLUE.....	27
Tabela 9 - Dados da adsorção de equilíbrio do carvão UFPB(C2) com o corante DRIMAREN BLUE.....	29
Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do carvão SYNTH(C1) com o corante DRIMAREN BLUE.....	30
Tabela 11 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do carvão UFPB(C2) com o corante DRIMAREN BLUE.....	31

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diferentes tipos de isothermas.....	16
Figura 2 - Corante DRIMAREN BLUE em pó.....	20
Figura 3 - Balança analítica.....	20
Figura 4 - Solução de estoque do corante DRIMAREN BLUE.....	21
Figura 5 - Curva de calibração do corante DRIMAREN BLUE.....	24
Figura 6 - Isotherma de Equilíbrio de Langmuir-Freundlich para o carvão SYNTH(C1) e o Corante DRIMAREN BLUE.....	28
Figura 7 - Isotherma de Equilíbrio de Langmuir-Freundlich para o carvão UFPB(C2) e o Corante DRIMAREN BLUE.....	29
Figura 8 - Gráfico termodinâmico da equação de Van't Hoff para a adsorção do corante DRIMAREN BLUE com os carvões SYNTH(C1) e UFPB(C2).....	32

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Equação de balanço de massa para o adsorvente e adsorvato.....	15
Equação 2 - Equação da Isoterma de Freundlich.....	16
Equação 3 - Forma linearizada da Equação Isoterma de Freundlich.....	17
Equação 4 - Equação da Isoterma de Langmuir.....	17
Equação 5 - Forma linearizada da Equação Isoterma de Langmuir.....	18
Equação 6 - Equação da Isoterma de Langmuir-Freundlich.....	18
Equação 7 - Equação da energia livre de Gibbs no equilíbrio químico.....	19
Equação 8 - Algebrismo da equação livre de Gibbs no equilíbrio químico.....	19
Equação 9 - Equação de Vant' Hoff.....	19
Equação 10 - Equação de diluição.....	21
Equação 11 - Equação da curva de calibração.....	25
Equação 12 - Equação de Lambert-Beer.....	25

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL	13
2.2	DO CORANTE AZO COM FUNÇÃO DE ADSORVATO	13
2.3	DO CARVÃO ATIVADO COM FUNÇÃO DE ADSORVENTE	14
2.4	DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	14
2.4.1	Das isotermas de adsorção	15
2.4.1.1	Isoterma de Freundlich	16
2.4.1.2	Isoterma de Langmuir	17
2.4.1.3	Isoterma de Langmuir-Freundlich	18
2.5	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	18
3	METODOLOGIA	20
3.1	DA PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES COM O CORANTE DRIMAREN BLUE	20
3.2	DA PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO COM O USO DE ALÍQUOTAS DAS SOLUÇÕES DILUÍDAS DO CORANTE DRIMAREN BLUE	21
3.3	DO ESTUDO DA ADSORÇÃO EM EQUILÍBRIO	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1	DOS RESULTADOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS	24
4.2	DA CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO	24
4.2.1	Da Obtenção da curva de calibração em função das soluções preparadas com o corante DRIMAREN BLUE	24
4.3	DO ESTUDO DA ADSORÇÃO EM EQUILÍBRIO	25
4.3.1	Da adsorção com o carvão SYNTH(C1)	25
4.3.2	Da adsorção com o carvão UFPB(C2)	26
4.4	ESTUDO DO EQUILÍBRIO ADSORTIVO DO CORANTE DRIMAREN BLUE COM O CARVÃO SYNTH(C1)	27
4.5	ESTUDO DO EQUILÍBRIO ADSORTIVO DO CORANTE DRIMAREN BLUE COM O CARVÃO UFPB(C2)	29
4.6	DA ANÁLISE DOS DADOS TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO	30
5	CONCLUSÃO	34
	REFERÊNCIAS	35

1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento das indústrias que trabalham com efluentes líquidos, tornou-se necessário desenvolver ações que propusessem proteger o meio ambiente, no tocante à eliminação de efluentes nos corpos hídricos, com a consequente diminuição da carga de poluição, sempre observando os parâmetros estabelecidos em legislação específica.

Aliado a isso e para que alguns objetivos sejam atingidos, faz-se necessário uso de operações unitárias por transferência de massa, com o propósito de separar as substâncias indesejáveis, isto é, que não podem ser descartadas para o meio ambiente de modo irregular.

Alguns parâmetros de controle ambiental, tais como concentração de compostos presentes nas águas e suas classificações, são listados na Resolução do CONAMA nº430/11, que complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 e que estabelece alguns padrões de qualidade para os corpos hídricos e para os efluentes.

Considerando os compostos que comumente podem ser lançados em corpos hídricos sem o devido tratamento, destacam-se os corantes têxteis que conferem cor à água e prejudicam a passagem de luz natural, inviabilizando o processo natural de fotossíntese aquática, encerrando na proliferação de micro-organismos indesejáveis e causando turbidez elevada (SANTOS, 2019).

Dentre as operações unitárias que podem ser usadas em estações de tratamento de efluentes (ETE), após as suas etapas ordinárias, como filtração, flotação e decantação, destaca-se a adsorção, que tem como definição, segundo Nascimento (2014), “uma operação que estuda a habilidade de um composto de conseguir concentrar em sua superfície, ou em seus poros, uma certa quantidade de uma substância de interesse, que se queira separar, e essas substâncias podem estar dissolvidas em sistemas líquidos ou gasosos.”

Ademais, dentre materiais adsorventes utilizados ordinariamente destaca-se o carvão ativado, que é um sólido comumente microporoso ou mesoporoso, de

elevada área superficial específica, e que é proveniente de materiais carbonáceos, madeira, hulha, lignina, casca de coco e açúcares (GUILARDUCI *et al.*, 2006).

Dentro dessa temática, pode-se destacar que o fenômeno da adsorção consiste numa interação na área de interface do adsorvente com o adsorvato. Esta interação pode ser dividida em adsorção física que representa uma menor interação entre adsorvente - adsorvato ($\Delta H_{ads} < 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e adsorção química que é regida por fortes forças atrativas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Ainda nessa temática, o presente trabalho de conclusão de curso trata sobre o estudo do processo adsorptivo de um corante tipo azo (Drimaren Blue) por um carvão ativado comercial (SYNTH) e por um carvão proveniente do resíduo de um processo de pirólise, originado de uma combustão em baixa concentração de oxigênio para geração de gás de síntese, chamado de carvão UFPB.

Vale ressaltar que para o estudo das isotermas de adsorção e da sua termodinâmica, as curvas de equilíbrio em diferentes temperaturas encerram em diferentes constantes de equilíbrio e que a relação entre estas constantes e a temperatura fornecem dados sobre as propriedades termodinâmicas do processo de adsorção ΔH_{ads} , ΔS_{ads} , ΔG_{ads} , (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Como objetivo geral, espera-se, com esse trabalho, levantar informações necessárias sobre as energias envolvidas no processo adsorptivo carvão-corante, e sua espontaneidade quando do aumento ou diminuição da temperatura. Como objetivos específicos, destacam-se a quantificação da capacidade máxima adsorptiva do material [$q^{sat} = f(\text{temperatura})$, mg.g^{-1}], realizar uma ampla modelagem matemática do processo adsorptivo, estimando [$K = f(\text{temperatura})$] e as propriedades termodinâmicas (ΔH_{ads} , ΔS_{ads} , ΔG_{ads}), já descritas, utilizando-se para tal finalidade da equação de Van't Hoff [$\ln k = f(1/T)$].

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 DA INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil consome grande quantidade de água em seus processos industriais, e esse composto é um dos seus maiores insumos. Para se produzir 1 tonelada de produto têxtil, é usado de 200 a 270 toneladas de água, que gera um efluente com grande carga poluidora (BELTRAME, 2000, apud SILVA FILHO, 1994).

As Indústrias têxteis são uma das que mais utilizam corantes durante o processo produtivo. Há uma estimativa de que mais de 800 milhões de toneladas de corantes sintéticos sejam produzidos anualmente e de que aproximadamente 50% dessa quantidade sejam de corantes do tipo “azo”, os quais podem levar a geração de subprodutos de conhecido caráter carcinogênico (FERREIRA, 2013, apud GRELUK; HUBICKI, 2011).

2.2 DO CORANTE AZO COM FUNÇÃO DE ADSORVATO

Segundo BELTRAME (2000), “Os corantes são, em geral, moléculas pequenas que contém dois componentes principais: o cromóforo, responsável pela cor e o grupo principal, que liga o corante à fibra.”

Corantes azo são compostos químicos que apresentam a ligação (-N=N-), em que o nitrogênio será ligado quimicamente a um radical orgânico, normalmente de origem aromática (BELTRAME, 2000).

O corante do tipo azo realizará a função de adsorvato no processo de adsorção. Conforme já descrito, corantes têxteis são bastante solúveis e conferem cor à água/efluente, impossibilitando a fotossíntese aquática e encerrando em corpos hídricos com alta turbidez e com proliferação em demasia de micro-organismos indesejáveis (SANTOS, 2019).

2.3 DO CARVÃO ATIVADO COM FUNÇÃO DE ADSORVENTE

O carvão ativado (CA) é o nome comercial de um grupo de carvões que se caracterizam por ter uma estrutura porosa e uma superfície interna elevada. Representa um tipo comum de adsorventes que tem grande afinidade com compostos orgânicos, sendo um dos adsorventes mais usados em processos de adsorção. Existem duas principais formas de apresentação do carvão ativado: granular e pulverizado (FERNANDES, 2005).

No tratamento de efluentes o carvão é utilizado na forma granular e em pó. Na forma de pó, é utilizado em processos de lodos ativados e na forma granular em equipamentos de adsorção (BELTRAME, 2000).

2.4 DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A contaminação química da água a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como metais tóxicos, BTEX, HPA's, ânions, entre outros, desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos. Essas substâncias, encontradas em quantidade de traço, geralmente oferecem resistência aos métodos de degradação biológica ou não são removidos efetivamente por análises de tratamento físico-químicos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

No combate à poluição ambiental por corantes, vários métodos são utilizados no tratamento de águas residuais, como exemplo a adsorção (CASTRO, *et al.*, 2018).

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície de determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Ainda segundo Nascimento (2014), “Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química.”

2.4.1 Das isotermas de adsorção

O equilíbrio de adsorção é geralmente essencial para obter informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de sólido, este comumente chamado de adsorvente ou adsorbente, entra em contato com um determinado volume de líquido contendo um soluto adsorvível, este chamado de adsorvato ou adsorbato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples, em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas, quando a adsorção ocorre em batelada, com volume finito (MEZZANI, 2002).

Na sequência quando o equilíbrio de adsorção é atingido, temos a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q , em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente). Assim, podemos obter um gráfico de q versus C_e . Contudo, precisa-se saber como obter o valor das variáveis C_e e q . Para obter os valores de C_e , após o equilíbrio ser atingido, separa-se o adsorvente da solução utilizando um filtro de membrana, papel de filtro ou por centrifugação, e analisa-se a solução sobrenadante para determinar a concentração residual de adsorvato (C_e). Esta pode ser determinada por técnicas analíticas (dependendo do adsorvato utilizado) tais como cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria no ultravioleta ou visível, espectrometria de absorção ou emissão ou outros meios adequados (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Já para obter valores de q , devemos fazer um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos, demonstrado na equação nº1 (ARAÚJO *et al.*, 2009).

Equação de balanço de massa para o adsorvente e adsorvato.

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

Onde:

q : capacidade de adsorção;

C_o : concentração inicial do adsorvato;

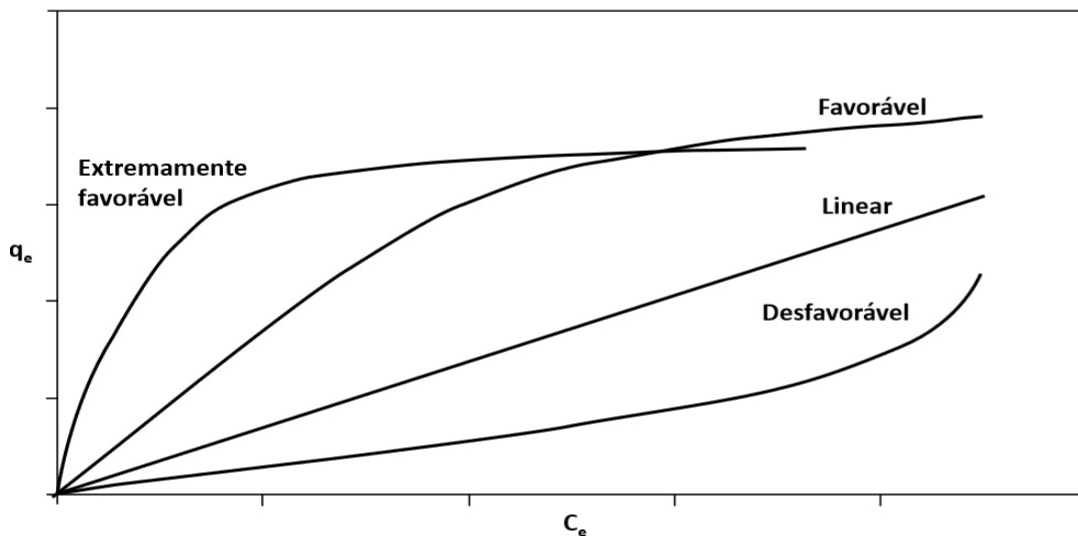
C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio;

V : volume da solução;

m : massa do adsorvente.

As isothermas podem apresentar os seguintes tipos de curvas:

Figura 1 – Diferentes tipos de isothermas



Fonte: NASCIMENTO *et al.*, 2014 apud Moreira 2008.

2.4.1.1 Isotherma de Freundlich

Os trabalhos de Freundlich relacionam as massas do adsorbato, adsorvente e concentração da solução pela seguinte fórmula (CASTELLAN, 1980):

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

Onde se têm:

q_e : quantidade de soluto adsorvido ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C_e : concentração de equilíbrio em solução ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_f : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg g^{-1}) (L mg^{-1}) $^{1/n}$.

A equação 2 pode ser linearizada, assim tornando-se:

$$\text{Log } (x/m) = \log K + 1/n \log c \quad (3)$$

Onde:

$$q=(x/m)$$

x = massa da substância adsorvida;

m = massa da substância adsorvente;

c = a concentração da solução;

K e n = são constantes.

Assim, deverá se construir um gráfico $\log(X/m)$ x $\log c$, para que se possa obter os parâmetros $1/n$ e K .

Pode-se destacar que Segundo Mendes (2016) o modelo de Freundlich é utilizado quando a superfície do adsorvente é heterogênea e ocorre a formação de mais de uma camada de adsorção.

2.4.1.2 Isoterma de Langmuir

O modelo da isoterma de Langmuir é uma das equações mais usadas quando se fala em adsorção, e apresenta a seguinte equação:

$$q_e = (q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (4)$$

Onde se têm:

q_e = quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

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

K_L =constante de interação adsorvato/adsorvente ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);

C_e =concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Vale ressaltar que esse modelo enfatiza uma adsorção em monocamada, e que cada sítio adsorativo comporta apenas uma molécula (NASCIMENTO *et al.* 2014).

Ademais, a equação 4 pode se tornar expressão linearizada:

$$1/q_e = 1/q_{\max} + 1/(K_L \cdot q_{\max} \cdot C_e) \quad (5)$$

Dessa forma é possível construir o gráfico $1/q \times 1/C_e$ que será produzida uma linha reta com ajuste linear com mínimos quadrados. Tendo ainda, $1/(K_L \cdot q_{\max})$, como sendo a inclinação da reta e ponto $1/q_{\max}$ a interceptação (NASCIMENTO *et al.* 2014).

2.4.1.3 - Isoterma de Langmuir-Freundlich

Pode-se entender esse modelo como sendo a combinação entre os dois modelos anteriores. A modelagem matemática segue abaixo:

$$q_{eq} = \frac{q_{\max} \cdot K \cdot C_{eq}^{1/n}}{1 + K \cdot C_{eq}^{1/n}} \quad (6)$$

Os parâmetros, $q_{\max}$. e K expressam a máxima capacidade de adsorção e a constante de equilíbrio, respectivamente.

O q_{eq} expressa a capacidade de adsorção no equilíbrio, C_{eq} representa a concentração de equilíbrio e $1/n$ representa o grau do modelo.

2.5 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Analisando a termodinâmica do processo adsorativo, e considerando K_L a constante de equilíbrio proveniente da isoterma de Langmuir, e K_F a constante de equilíbrio proveniente da isoterma de Freundlich.

A isoterma de Langmuir ainda quantifica a capacidade máxima adsorativa (q^{sat}), que representa a quantidade máxima (na saturação) que o material adsorvente consegue remover de adsorvato ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$).

Ressalta-se ainda que os experimentos de equilíbrio devem ser realizados em diferentes temperaturas, e consequentemente encerrarão com diferentes constantes

de equilíbrio.

Finalmente, uma vez quantificada as constantes de equilíbrio em diferentes temperaturas, pode-se utilizar a energia de Gibbs como função da temperatura, no equilíbrio, para quantificar as propriedades termodinâmicas do processo adsorptivo, conforme apresentam as Equações 7, 8 e 9, sendo está última a equação de Van't Hoff.

Trabalhos termodinâmicos para o equilíbrio de adsorção podem ser estudados pelas equações abaixo (SMITH,1980).

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K \quad (7)$$

$$\Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} = - RT \ln K \quad (8)$$

$$\ln K = (- \Delta H^{\circ}/R)(1/T) + (\Delta S^{\circ}/R) \quad (9)$$

Sendo:

ΔG° = Variação da energia livre de Gibbs padrão;

ΔH° = Variação de entalpia padrão;

$\ln K$ = Logaritmo neperiano da constante de equilíbrio;

ΔS° = Variação de entropia padrão;

T = Temperatura em Kelvin;

R = Constante dos gases de valor 8,314 J/mol.K .

Neste cenário, apresentando pela Equação 9, a relação entre $\ln K$ versus $1/T(K)$ fornece a variação da entalpia de adsorção (através do coeficiente angular) e a entropia de adsorção (através do coeficiente linear). Dependendo do valor quantificado da variação da entalpia e do comportamento da curva de equilíbrio em relação à temperatura, será possível afirmar se este processo adsorptivo será físico ou químico.

3 METODOLOGIA

As atividades foram realizadas no Laboratório de Cromatografia Instrumental do DEQ da UFPE.

As análises de adsorção foram realizadas em duplicata e calculada a média aritmética para os resultados obtidos.

As adsorções foram feitas em três temperaturas, a primeira de $14^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, a segunda de $27^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e a terceira de $40^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

A modelagem matemática foi realizada com o uso do programa ORIGIN.

3.1 DA PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES COM O CORANTE DRIMAREN BLUE

Foi medido em balança analítica 1,0 grama do corante DRIMAREN BLUE, o qual estava no estado físico sólido e em pó. O corante foi dissolvido em 1000 mL de água destilada, sendo essa a solução de estoque.

Figura 2 - Corante Drimaren Blue em pó



Fonte: O autor (2023).

Figura 3 - Balança analítica



Fonte: O autor (2023).

A solução do corante DRIMAREN foi preparada e completado o seu volume até 1000 mL, logo após, a solução foi transferida para um recipiente de vidro ambar, com volume de 1L, conforme figura 04.

Figura 4 - Solução de estoque do corante DRIMAREN BLUE



Fonte: O autor (2023).

Com o uso da solução de estoque e da equação 10, equação para a diluição de soluções, tomou-se alíquotas da solução de estoque para a preparação das soluções das análises, usando processo de diluição.

Obtiveram-se soluções de concentrações:

25 mgL⁻¹ ; 50 mgL⁻¹ ; 100 mgL⁻¹ ; 150 mgL⁻¹; 175 mgL⁻¹ ; 200 mgL⁻¹ ; 250 mgL⁻¹ , 300 mgL⁻¹, 350 mgL⁻¹ e 400 mgL⁻¹.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (10)$$

Onde:

C_1 = Concentração da solução de estoque

V_1 = Volume da alíquota a ser retirada da solução de estoque

V_2 = Volume da solução final(que se quer fazer)

C_2 = Concentração da solução diluída

3.2 DA PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO COM O USO DE ALÍQUOTAS DAS SOLUÇÕES DILUÍDAS DO CORANTE DRIMAREN BLUE

Tomou-se as alíquotas para cada solução diluída do corante DRIMAREN BLUE, uma etapa por vez, com o uso de uma pipeta graduada, funil de vidro, papel de filtro, béquer, suporte universal com garras e bastão de vidro.

As amostras selecionadas foram filtradas, o mesmo procedimento foi realizado no momento da adsorção do corante com os carvões ativado. Isso

possibilitou que ambas as soluções, tanto as que ainda não foram submetidas ao processo de adsorção com o carvão ativado, como as que foram submetidas ao processo em destaque, que elas passassem pelos mesmos procedimentos de filtragem, sendo desconsiderada a retenção do corante que o papel de filtro possa apresentar, evitando assim, possíveis erros para a modelagem matemática.

Usou-se um comprimento de onda de 600 nm, em razão de apresentar o melhor resultado de absorbância para o corante da análise. O espectrofotômetro UV-Vis (ultravioleta-visível), disponível no Laboratório de Cromatografia Industrial, para a construção da curva de calibração com o uso das soluções de concentrações abaixo:

25 mgL⁻¹ ; 50 mgL⁻¹ ; 100 mgL⁻¹ ; 150 mgL⁻¹; 200 mgL⁻¹ ; 250 mgL⁻¹ , 300 mgL⁻¹ , 350 mgL⁻¹ e 400 mgL⁻¹.

3.3 DO ESTUDO DA ADSORÇÃO EM EQUILÍBRIO

Para esse estudo foram utilizados 36 Erlenmeyers, 18 para cada tipo de carvão ativado (SYNTH e UFPB).

Pesou-se 0,1 g de cada carvão e colocou-se nas vidrarias citadas (18 do carvão SYNTH e 18 do carvão da UFPB).

Foram usados 50 mL das soluções de concentrações 25 g/mL; 50 g/mL; 150 g/mL; 250 g/mL; 300 g/mL e 400 g/mL para cada um dos dezoito Erlenmeyer contendo o carvão do tipo Synth, sendo seis vidrarias para as adsorções nas temperaturas de 14°C, mais seis para a temperatura de 27°C e mais seis para a temperatura de 40°C.

Também foram usados dezoito Erlenmeyers para adsorção com o carvão do tipo UFPB, com concentrações das soluções de 25 g/mL; 50 g/mL; 100 g/mL; 150 g/mL; 200 g/mL e 250 g/mL.

As adsorções foram realizadas: na temperatura de 14°C, em geladeira do laboratório de Cromatografia Industrial, na temperatura de 27°C em mesa agitadora e na temperatura de 40°C em mesa agitadora com controle de temperatura

(SHAKER), até a obtenção do equilíbrio de adsorção, durante o período de 2 horas, sob uma agitação de 200 rpm. Após o período citado, as soluções foram retiradas dos equipamentos, filtradas de modo rápido para não ocasionar ou minimizar erros devido a variação de temperatura durante o processo de filtração. Na sequência, foram realizadas as análises espectrofotométricas no espectrofotômetro de UV-Vis, disponível nesse mesmo laboratório.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DOS RESULTADOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

Os resultados obtidos, com as operações de diluição realizadas na metodologia descrita no item 3.1 e suas análises espectrofotométricas, estão dispostas na tabela 1, tais resultados, foram medidos em duplicata e retiradas as médias aritméticas.

Realizou-se a análise espectrofotométrica com água destilada, no intuito de realizar o teste em branco para zerar o espectrofotômetro.

Tabela 1 – Relação de soluções, absorbâncias e concentrações.

Soluções diluídas	Absorbância	Concentração(mgL ⁻¹)
1	0,199	25
2	0,382	50
3	0,782	100
4	1,235	150
5	1,299	175
6	1,591	200
7	1,995	250

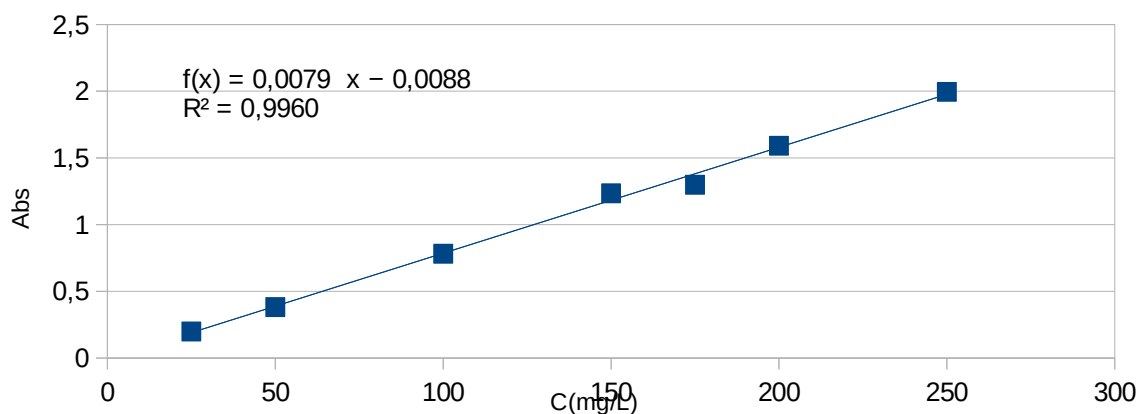
Fonte: O autor (2023).

4.2 DA CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

4.2.1 Da Obtenção da curva de calibração em função das soluções preparadas com o corante DRIMAREN BLUE

Foi construída a curva de calibração com o uso de uma planilha eletrônica, obtendo-se o resultado conforme a figura 5.

Figura 5 - Curva de calibração do corante DRIMAREN BLUE



Fonte: O autor (2023).

Do uso dos dados da tabela 1 foi obtida a equação de reta:

$$y = 0,0079X + 0,0088 \quad (11)$$

Da análise da curva de calibração obteve-se: o coeficiente de correlação de Person $R^2 = 0,996$, o coeficiente angular de 0,0079 e o coeficiente linear de 0,0088.

Vale salientar que o estudo da Lei de Lambert-Beer pode elucidar uma relação direta de proporcionalidade entre a absorbância das soluções com as suas concentrações, relação está que pode ser representada por:

$$\text{Abs} = a \times b \times C \quad (12)$$

Onde:

Abs = Absorbância das soluções;

a = absortividade (que é característica de cada meio);

b = Caminho ótico (percurso a ser seguido pela luz);

C = Concentração das soluções em mg.L^{-1}

4.3 DO ESTUDO DA ADSORÇÃO EM EQUILÍBRIO

4.3.1 Da adsorção com o carvão SYNTH(C1)

Com o uso da equação $y = 0,0079X + 0,0088$ foram calculados os dados da adsorção em equilíbrio do corante DRIMAREN BLUE com o carvão do tipo SYNTH(C1), para as temperaturas de $T1 = 14^\circ\text{C}$, $T2 = 27^\circ\text{C}$ e $T3 = 40^\circ\text{C}$, dados descritos nas tabelas 2, 3 e 4.

Tabela 2 – Dados da adsorção de equilíbrio do carvão SYNTH - T1/C1

T1/C1	Abs	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mol/m ³)	q (mol/kg)
25	0,071	10,10	7,45	0,016	0,012
50	0,120	16,30	16,85	0,026	0,027
150	0,197	26,05	61,97	0,041	0,098
250	0,581	74,66	87,67	0,118	0,139
300	0,924	118,08	90,96	0,187	0,144
400	1,648	209,72	95,14	0,332	0,151

Fonte: O autor (2023).

Tabela 3 – Dados da adsorção de equilíbrio do carvão SYNTH - T2/C1

T2/C1	Abs	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mol/m ³)	q (mol/kg)
25	0,092	12,76	6,12	0,020	0,010
50	0,133	17,95	16,03	0,028	0,025
150	0,239	31,37	59,32	0,050	0,094
250	0,572	73,52	88,24	0,116	0,140
300	0,801	102,51	98,75	0,162	0,156
400	1,321	168,33	115,84	0,267	0,183

Fonte: O autor (2023).

Tabela 4 – Dados da adsorção de equilíbrio do carvão SYNTH - T3/C1

T3/C1	Abs	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mol/m ³)	q (mol/kg)
25	0,081	11,37	6,82	0,018	0,011
50	0,149	19,97	15,01	0,032	0,024
150	0,256	33,52	58,24	0,053	0,092
250	0,535	68,84	90,58	0,109	0,143
300	0,670	85,92	107,04	0,136	0,170
400	1,179	150,35	124,82	0,238	0,198

Fonte: O autor (2023).

Com os dados das tabelas 2, 3 e 4 do carvão SYNTH(C1) houve uma maior capacidade de adsorção, a qual se verifica com um “q^{sat}” de 124,82 mg/g (capacidade de adsorção máxima) para a temperatura de 40°C(T3).

A capacidade de adsorção foi favorecida pelo aumento da temperatura.

4.3.2 Da adsorção com o carvão UFPB(C2)

O mesmo procedimento desenvolvido para a adsorção do DRIMAREN BLUE com o carvão SYNTH(C1) foi utilizado para o carvão UFPB(C2), conforme dados descritos nas tabelas 5, 6 e 7.

Tabela 5 – Dados da adsorção de equilíbrio do carvão UFPB - T1/C2

T1/C2	Abs	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mol/m ³)	q (mol/kg)
25	0,130	17,57	3,72	0,028	0,006
50	0,136	18,33	15,84	0,029	0,025
100	0,274	35,80	32,10	0,057	0,051
150	0,468	60,35	44,82	0,096	0,071
200	0,715	91,62	54,19	0,145	0,086
250	0,902	115,29	67,35	0,183	0,107

Fonte: O autor (2023).

Tabela 6 – Dados da adsorção de equilíbrio do carvão UFPB - T2/C2

T2/C2	Abs	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mol/m ³)	q (mol/kg)
25	0,112	15,291	4,854	0,024	0,008
50	0,141	18,962	15,519	0,030	0,025
100	0,299	38,962	30,519	0,062	0,048
150	0,485	62,506	43,747	0,099	0,069
200	0,701	89,848	55,076	0,142	0,087
250	0,823	105,291	72,354	0,167	0,115

Fonte: O autor (2023).

Tabela 7 – Dados da adsorção de equilíbrio do carvão UFPB - T3/C2

T3/C2	Abs	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mol/m ³)	q (mol/kg)
25	0,110	15,04	4,98	0,024	0,008
50	0,234	30,73	9,63	0,049	0,015
100	0,360	46,68	26,66	0,074	0,042
150	0,485	62,51	43,75	0,099	0,069
200	0,590	75,80	62,10	0,120	0,098
250	0,725	92,89	78,56	0,147	0,124

Fonte: O autor (2023).

Com os dados das tabelas 5, 6 e 7, do carvão UFPB(C2), houve uma maior capacidade de adsorção, a qual se verifica com um “ q^{sat} ” de 78,56 mg/g para a temperatura de 40°C(T3).

A capacidade de adsorção desse carvão também foi favorecida pelo aumento da temperatura.

4.4 ESTUDO DO EQUILÍBRIO ADSORTIVO DO CORANTE DRIMAREN BLUE COM O CARVÃO SYNTH(C1)

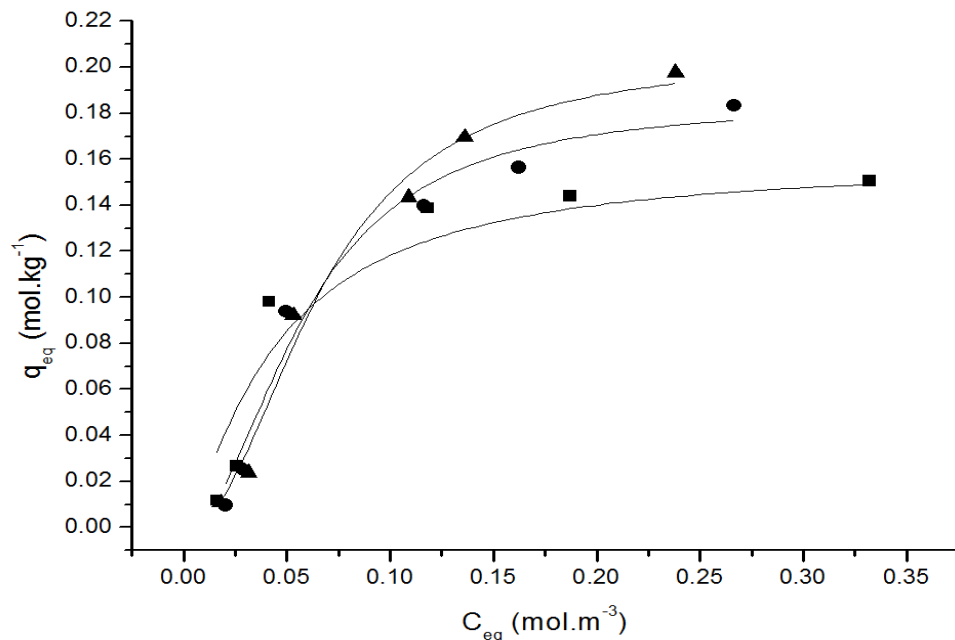
Foi utilizada a Isoterma de Equilíbrio do modelo de Langmuir-Freundlich, a qual mostrou os dados conforme a tabela 8, como também se obteve o seu gráfico que está representado na figura 6:

Tabela 8 – Dados da adsorção de equilíbrio do carvão SYNTH(C1) com o corante DRIMAREN BLUE

C1/T1		C1/T2		C1/T3	
Isoterma de Langmuir-Freundlich (14°C)		Isoterma de Langmuir-Freundlich (27°C)		Isoterma de Langmuir-Freundlich (40°C)	
q^{sat}	$0,166 \pm 0,011$ mol/kg	q^{sat}	$0,184 \pm 0,012$ mol/kg	q^{sat}	$0,205 \pm 0,009$ mol/kg
K_{LF}	$57,76 \pm 16,12$	K_{LF}	$312,48 \pm 80,29$	K_{LF}	$347,26 \pm 97,81$
n	1,31	n	2,03	n	2,15
R^2	0,908	R^2	0,968	R^2	0,982

Fonte: O autor (2023).

Figura 6: Isoterma de Equilíbrio de Langmuir-Freundlich para o carvão SYNTH(C1) e o Corante DRIMAREM BLUE



Fonte: O autor (2023).

As representações contidas no gráfico são: a temperatura de 14°C está relacionada com a legenda ■, a temperatura de 27°C com a legenda ● e a temperatura de 40°C com a legenda ▲.

Percebe-se que a adsorção do corante DRIMAREN BLUE com o carvão do tipo SYNTH(C1) apresentou um maior q^{sat} na temperatura T3(40°C), com um valor de $0,205 \pm 0,009 \text{ mol/kg}$, apresentando um R^2 de 0,982 (alinhamento dos pontos da curva), o que indica um processo de adsorção mais favorável, segundo o modelo que foi usado e o programa para a modelagem matemática (ORIGIN).

Ademais, dá análise do gráfico de adsorção, ficou evidenciado que para concentrações de equilíbrio mais baixas, conseguiu-se um q^{sat} mais elevado, com o aumento da temperatura T3(40°C), ficou evidenciado que a adsorção é favorecida pelo aumento de temperatura.

O parâmetro “n” dentro do intervalo de 1 a 10 é dito favorável para uma adsorção. Os resultados de adsorção para o carvão SYNTH deram dentro desse intervalo, logo o processo é favorável para as três temperaturas das análises.

4.5 ESTUDO DO EQUILÍBRIO ADSORTIVO DO CORANTE DRIMAREN BLUE COM O CARVÃO UFPB(C2)

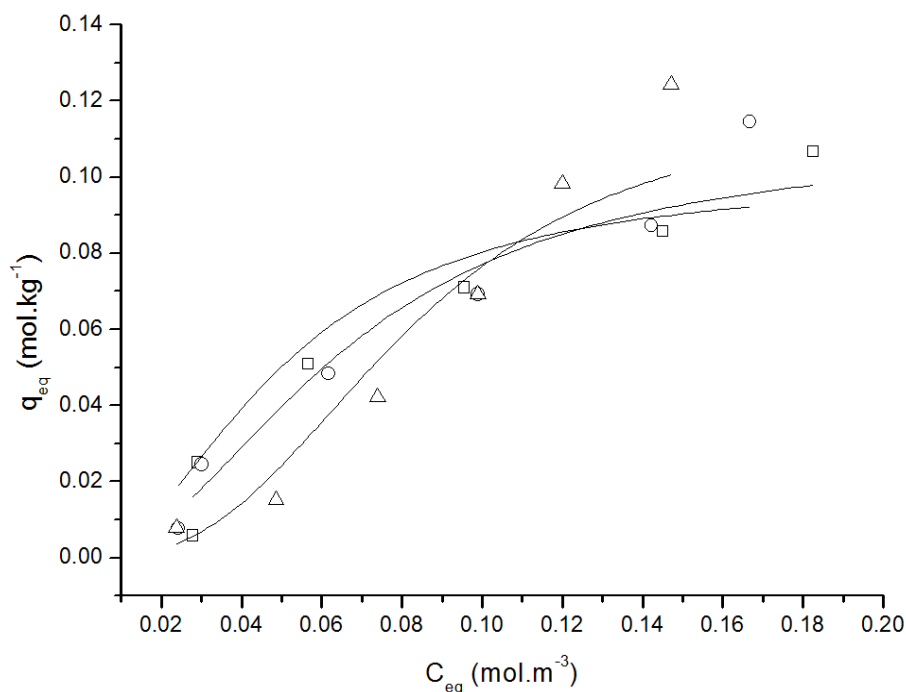
Foi utilizada a Isoterma de Equilíbrio do modelo de Langmuir-Freundlich, a qual mostrou os dados conforme a tabela 9, como também o seu gráfico está representado na figura 7.

Tabela 9 – Dados da adsorção de equilíbrio do carvão UFPB(C2) com o corante DRIMAREN BLUE

C2/T1		C2/T2		C2/T3	
Isoterma de Langmuir-Freundlich (14°C)		Isoterma de Langmuir-Freundlich (27°C)		Isoterma de Langmuir-Freundlich (40°C)	
q^{sat}	$0,111 \pm 0,010 \text{ mol/kg}$	q^{sat}	$0,125 \pm 0,012 \text{ mol/kg}$	q^{sat}	$0,132 \pm 0,018 \text{ mol/kg}$
K_{LF}	$262,12 \pm 99,53$	K_{LF}	$400,01 \pm 163,15$	K_{LF}	$1112,90 \pm 275,10$
n	2,05	n	1,99	n	2,80
R^2	0,945	R^2	0,939	R^2	0,920

Fonte: O autor (2023).

Figura 7: Isoterma de Equilíbrio de Langmuir-Freundlich para o carvão UFPB(C2) e o Corante DRIMAREN BLUE



Fonte: O autor (2023).

As representações contidas no gráfico são: a temperatura de 14°C está relacionada com a legenda □, a temperatura de 27°C com a legenda ○ e a temperatura de 40°C com a legenda Δ.

Percebe-se que a adsorção do corante DRIMAREN BLUE com o carvão do tipo UFPB(C2) apresentou um maior q^{sat} na temperatura T3(40°C), com um valor de $0,132 \pm 0,018$ mol/kg, mesmo apresentando um R^2 de menor valor 0,920 (alinhamento dos pontos da curva), o que indica um processo de adsorção mais favorável, segundo o modelo que foi usado e o programa para a modelagem matemática (ORIGIN).

Vale ressaltar que dá análise do gráfico de adsorção figura 7, ficou evidenciado que em concentrações de equilíbrio mais baixas, conseguiu-se um q^{sat} mais elevado, com o aumento da temperatura T3(40°C), ficou evidenciado que a adsorção é favorecida pelo aumento de temperatura.

O parâmetro “n” dentro do intervalo de 1 a 10 é dito favorável para uma adsorção. Os resultados de adsorção para o carvão UFPB deram dentro desse intervalo, logo o processo é favorável para as três temperaturas das análises.

4.6 DA ANÁLISE DOS DADOS TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO

Os parâmetros termodinâmicos da adsorção do carvão SYNTH(C1) com o corante DRIMAREN BLUE estão relacionados na tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção do carvão SYNTH(C1) com o corante DRIMAREN BLUE

C1	14,0 °C	27,0 °C	40,0 °C
T(K)	287,15	300,15	313,15
1/T	0,0035	0,0033	0,0032
K	57,76	312,49	347,26
lnK	4,06	5,74	5,85

$$y = - 6278,88x + 26,16$$

$$R^2 = 0,63$$

$$\Delta S = 217,51 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = +52,20 \text{ kJ.mol}^{-1} (< 80 \text{ kJ.mol}^{-1})$$

Fonte: O autor (2023).

Percebe-se que com a temperatura T3 de 40°C foi obtido uma constante K com valor mais alto de 347,26, o que evidencia uma adsorção favorecida a essa temperatura.

Através do estudo da curva de calibração $y = - 6278,88x + 26,16$ foi obtida a variação de entalpia ($\Delta H = +52,20 \text{ kJ.mol}^{-1}$) que mostra uma adsorção baseada em

um processo endotérmico. Ainda nessa temática, a análise da variação de entropia na adsorção ocorre com o aumento da desordem, isto é, evidenciado pelo valor positivo da entropia ($\Delta S = 217,51 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

Os parâmetros termodinâmicos da adsorção do carvão UFPB(C2) com o corante DRIMAREN BLUE estão relacionados na tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção do carvão UFPB(C2) com o corante DRIMAREN BLUE

C2	14,0 °C	27,0 °C	40,0 °C
T(K)	287,15	300,15	313,15
1/T	0,0035	0,0033	0,0032
K	262,12	400,01	1112,9
lnK	5,57	5,99	7,01
$y = - 4967,63x + 22,76$ $R^2 = 0,87$ $\Delta S = 189,25 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $\Delta H = +41,30 \text{ kJ.mol}^{-1} (< 80 \text{ kJ.mol}^{-1})$			

Fonte: O autor (2023).

Percebe-se que com a temperatura T3 de 40°C foi obtido uma constante K com valor mais alto de 1112,9, o que evidencia uma adsorção mais favorecida a essa temperatura.

Através do estudo da curva de calibração $y = - 4967,63x + 22,76$, foi obtida a variação de entalpia ($\Delta H = +41,30 \text{ kJ.mol}^{-1}$) que mostra uma adsorção baseada em um processo endotérmico.

E dá análise da variação de entropia, a adsorção ocorre com o aumento da desordem, evidenciado pelo valor positivo da entropia ($\Delta S = 189,25 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

Vale ressaltar que o valor R^2 do carvão UFPB(C2) foi maior do que o valor R^2 do carvão SYNTH(01), isto se deve a um maior alinhamento dos pontos para a construção da curva de calibração.

Os dados termodinâmicos denotam que a adsorção está relacionada com um processo endotérmico, os dados revelam que adsorção do carvão SYNTH(01) é mais endotérmica do que a adsorção com o carvão da UFPB(02).

As duas adsorções são classificadas como físicas, pois em razão do valor de referência que foi adotado para este Trabalho que é de 80 kJ.mol^{-1} . Este valor é superior aos valores das entalpias de adsorção dos carvões SYNTH(01) e o da

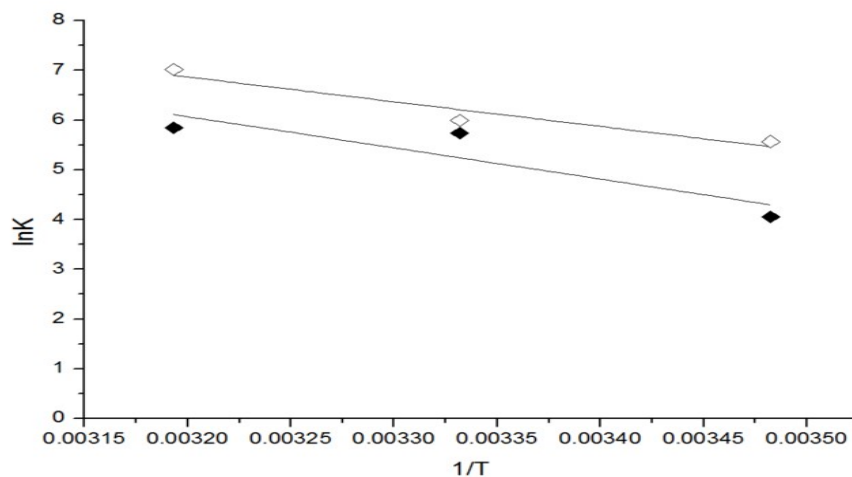
UFPB(02).

Com o uso da equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (ATKINS, 2007) e dos dados de temperatura de T3-40°C (313,15 K), de $\Delta S = 217,51 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ e de $\Delta H = +52,20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para a adsorção do carvão SYNTH, pode-se calcular o ΔG_{ads} para a temperatura em destaque, que deu $\Delta G_{\text{ads}} = -15,91 \text{ kJ/mol}$. O processo de adsorção revelou ser espontâneo.

Método semelhante foi aplicado à adsorção do carvão UFPB com os dados termodinâmicos: $\Delta S = 189,25 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $\Delta H = +41,30 \text{ kJ.mol}^{-1}$, temperatura de T3-40°C (313,15 K), dando um $\Delta G_{\text{ads}} = -17,96 \text{ kJ/mol}$. O que também revelou ser um processo de adsorção espontâneo e mais espontâneo do que a adsorção com o carvão SYNTH.

A figura 8 mostra a relação do $\ln K \times 1/T(K)$ e na sequência se tem o algebrismo desenvolvido para a obtenção dos dados termodinâmicos.

Figura 8: Gráfico termodinâmico da equação de Van't Hoff para a adsorção do corante DRIMAREN BLUE com os carvões SYNTH(C1) e UFPB(C2)



Fonte: O autor (2023).

As legendas a seguir representam: ◊ curva analítica para o carvão UFPB e ◆ curva analítica para o carvão SYNTH.

O estudo da equação de Van't Hoff inicia-se com o algebrismo das equações da termodinâmica abaixo:

Condição de equilíbrio:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \text{ (01)}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln K$$

$$0 = \Delta G^0 + RT\ln K$$

$\Delta G^0 = -RT\ln K$ (02) igualando-se as expressões 01 e 02, obtem-se a 03:

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT\ln K \text{ (03)}$$

$$RT\ln K = -\Delta H^0 + T\Delta S^0$$

Forma linearizada:

$$\ln K = (-\Delta H^0/R) \cdot (1/T) + (\Delta S^0/R) \quad \text{equação de Vant' Hoff}$$

Destacam-se os pontos:

$(-\Delta H^0/R)$ = coeficiente angular

$(\Delta S^0/R)$ = coeficiente linear

Considera-se ainda a constante universal dos gases com o valor de $R = 8,314$ J/mol.K para a obtenção dos dados termodinâmicos de adsorção.

5 CONCLUSÃO

A adsorção do carvão ativado com o uso do corante têxtil DRIMAREN BLUE se mostrou bastante promissora para os trabalhos em processo adsorptivo. O carvão SYNTH evidenciou os melhores resultados para o processo de adsorção.

Com os dados de adsorção de equilíbrio foram construídos os gráficos apresentados, com o uso do software Origin, o que trouxe modelos mais ajustados para essa pesquisa.

A adsorção de equilíbrio se mostrou mais ajustada ao modelo de Langmuir-Freundlich para o carvão SYNTH, na temperatura de 40°C, obtendo um resultado de “ q^{sat} ” de 124,82 mg/g para essa temperatura.

O carvão da UFPB mostrou-se adsorver menos o corante DRIMAREN BLUE do que o carvão SYNTH, fatores relacionados com uma menor eficiência adsorptiva podem estar presentes em carvões de pouco rendimento para esse processo, tipo: poucos sítios de adsorção existentes entre o adsorvente e o adsorvato, à presença de grupos funcionais que não interagem de uma forma mais efetiva com o corante ou às impurezas contidas no carvão.

A adsorção do corante DRIMAREN BLUE com o carvão UFPB mostrou-se ser mais espontânea, dando um $\Delta G_{ads(313,15K)} = -17,96$ kJ/mol, valor mais alto do que a variação da energia livre de Gibbs para a adsorção do corante DRIMAREN BLUE com o carvão SYNTH. Vale destacar que os processos de adsorção aqui estudados são todos espontâneos e apresentam um aumento de desordem com valores de entropia positivos.

O carvão do tipo SYNTH pode ser utilizado como elemento filtrante para águas industriais têxteis que carregam consigo corantes do tipo azo, dentre os quais o corante Drimaren Blue que foi o objeto de nosso estudo.

Dessa forma, foi obtido um resultado satisfatório para a adsorção do corante Drimaren Blue com o carvão ativado do tipo SYNTH e o carvão do tipo UFPB.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C., GIMENES, M. L., BARROS, M. A. S. D. **Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinada.** Revista SCIENTIA PLENA, v.5, 12. 2009, Disponível em: <http://www.scientiaplena.org.br/sp/article/view/680/350>>. Acesso em: 2 fev. 2023.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** Porto Alegre: Bookman. 2007.
- BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e Proposta de Tratamento.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2000.
- CASTELLAN, G. W. **Físico Química 1.** LTC, 1980.
- CONAMA, Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Brasília, DF, 2005.
- CONAMA, Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.** Brasília, DF, 2011.
- CASTRO, A. S.; FRANCO, C. R.; CIDADE, M. J. A. **Adsorção de Corantes Indosol, Laranja Indosol e Vermelho Drimaren em Solução Aquosa por Argila Branca.** Rev. Virtual Química, 2018.
- GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. **ADSORÇÃO DE FENOL SOBRE CARVÃO ATIVADO EM MEIO ALCALINO.** Química Nova, São João Del Rei – MG, Vol. 29, No. 6, 1226-1232, 2006. Disponível em: <http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/Vol29No6_1226_14-AR05422.pdf>. Acesso: 18 mai. 2022.
- FERREIRA, F. T. **Adsorção do corante Amarelo de Tartrazina utilizando carvão ativado e casca de arroz.** TCC (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2013.
- FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.
- MENDES, E. **Modelagem cinética da adsorção e da dessorção de íons zinco por micropartículas de vidro ricas em sódio no desenvolvimento de aluminossilicatos antimicrobianos atóxicos.** 2016. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.
- MEZZANI, I. A. **Utilização de carvão adsorvente para o tratamento de efluentes contendo pesticida.** Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

NASCIMENTO, R.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Editora Guanabara – Rio de Janeiro, 1980.

SANTOS, V. S. **"Eutrofização"**; *Brasil Escola* 2019. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/biologia/eutrofizacao.htm>> . Acesso em 25 de abril de 2023.