

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ROWANDER ALEXANDRE MOURA

**O ESTUDO DE ADSORÇÃO DOS CORANTES AZUL ROYAL TIAFIX  
E PRETO TIASSOLAN UTILIZANDO O CARVÃO DE OSSO COMO  
ADSORVENTE**

Goiânia  
2016



**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

**1. Identificação do material bibliográfico:**     **Dissertação**     **Tese**

**2. Identificação da Tese ou Dissertação**

Nome completo do autor: Rowander Alexandre Moura

Título do trabalho: O estudo de adsorção dos corantes Azul Royal Tiafix e Preto Tiassolan utilizando o carvão de osso como adsorvente

**3. Informações de acesso ao documento:**

Concorda com a liberação total do documento  SIM     NÃO<sup>1</sup>

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

  
Assinatura do (a) autor (a)

Data: 27 / 07 / 2016

<sup>1</sup> Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

ROWANDER ALEXANDRE MOURA

**O ESTUDO DE ADSORÇÃO DOS CORANTES AZUL ROYAL TIAFIX  
E PRETO TIASSOLAN UTILIZANDO O CARVÃO DE OSSO COMO  
ADSORVENTE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, PPGEQ, da Universidade Federal de Goiás, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Araceli Aparecida Seolatto**

**Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fernanda Ferreira Freitas**

Goiânia

2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Alexandre Moura, Rowander

O estudo de adsorção dos corantes Azul Royal Tiafix e Preto Tiassolan utilizando o carvão de osso como adsorvente [manuscrito] / Rowander Alexandre Moura. - 2016.  
CVI, 106 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Araceli Aparecida Seolatto; co-orientadora Dra. Fernanda Ferreira Freitas.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Goiânia, 2016.

Bibliografia.

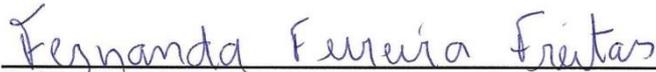
Inclui siglas, fotografias, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. planejamento fatorial. 2. carvão de osso. 3. adsorção. I. Aparecida Seolatto, Araceli, orient. II. Título.

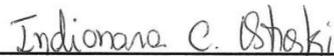
CDU 66.0

## Folha de Aprovação

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pelo discente Rowander Alexandre Moura, em 08/07/2016:



Prof. Dra. Fernanda Ferreira Freitas (UFG) - Coorientadora



Prof. Dra. Indianara Conceição Ostroski (UFG) - Membro Interno



Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira (IFG) - Membro Externo

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu querido Paizinho Enio  
e à minha amada Mãezinha Elizete.

Só se pode alcançar um grande êxito  
quando nos mantemos fiéis a nós mesmos.

Friedrich Nietzsche

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiro gostaria de agradecer a Deus pela sabedoria que me é dada diariamente, pois através desta sigo pleno e focado na realização daquilo que foi traçado para o meu caminho.

Aos meus pais, que são os meus maiores exemplos de vida.

Aos meus irmãos que sempre acreditaram e apostaram no meu sucesso, sendo assim essa vitória também é de vocês.

A todos os meus familiares que torceram e batalharam junto a mim nessa jornada.

Aos meus tão especiais amigos, eu amo vocês!

Aos professores do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, pois muitos de vocês fizeram com que essa caminhada fosse cumprida com louvor.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Araceli Aparecida Seolatto por me orientar e me auxiliar na execução deste trabalho, me dando força nos momentos em que pensei que não fosse conseguir.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Fernanda Ferreira Freitas por me acolher e me ajudar na etapa de finalização, na qual já estava descreditando que conseguiria encerrar.

À Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Caridad Nodá Perez, assim como todos os docentes que fazem parte do mesmo.

À CAPES pela bolsa de estudos.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo realizar o estudo de adsorção dos corantes denominados AR.TF e P.TS utilizando o carvão de osso como adsorvente. Para a determinação das características físicas do carvão foram utilizadas as técnicas de análise granulométrica, adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77K, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. No que tange à natureza química do carvão aplicou-se as técnicas de espectroscopia no infravermelho e ponto de carga zero (PCZ). Realizou-se a cinética de adsorção para a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção, sendo este atingido em aproximadamente 1 hora e 30 minutos para o corante AR.TF e 4 horas e 50 minutos para o corante P.TS. Os dados experimentais obtidos na cinética de adsorção foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudoprimera ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula tendo o modelo de pseudosegunda ordem sido o que melhor representou o processo de adsorção de ambos os corantes. Utilizou-se um planejamento fatorial do tipo composto central  $2^3$  sendo as variáveis a agitação, a temperatura e o pH e a resposta quantificada a capacidade de adsorção ( $q$ ). Por meio deste, tornou-se possível analisar a influência dos fatores, assim como interações entre estes, colaborando com a obtenção da influência das variáveis independentes na resposta de estudo. Realizou-se por fim, os experimentos em diferentes temperaturas para a construção das isotermas de adsorção, ajustando os valores atingidos aos modelos de Langmüir e Freundlich. Para os corantes AR.TF e P.TS teve-se uma melhor adequação dos dados ao modelo de Freundlich, porém é importante ressaltar que alguns dados também se ajustaram bem ao modelo de Langmüir. Esse fato faz com que seja possível levantar a hipótese da coexistência de dois tipos de adsorção na aplicação do carvão de osso como adsorvente para os corantes deste trabalho. De modo geral o carvão de osso se mostrou aceitável como adsorvente para a adsorção dos corantes AR.TF e P.TS, apresentando uma eficiência de remoção maior para o corante AR.TF.

Palavras-chaves: planejamento fatorial, carvão de osso, adsorção.

## ABSTRACT

This project aimed to carry out the study of adsorption of dyes called AR.TF and P.TS using bone char as an adsorbent. To determine the physical characteristics of char were used the particle size analysis techniques, adsorption and desorption of  $N_2$  at 77K, scanning electron microscopy and X – ray diffraction. Regarding the coal chemical nature was employed the techniques infrared spectroscopic and point of zero charge (PZC). It was conducted adsorption kinetics for the determination of the adsorption equilibrium time, being achieved in approximately 1 hour and 30 minutes to the AR.TF dye and 4 hours and 50 minutes to the P.TS dye. The experimental data obtained in the adsorption kinetics were fitted to the kinetic model pseudo first order pseudo second order and intra particle diffusion model having been pseudo second order best represented the adsorption of both dyes. It was used a  $2^3$  factorial design of the central composite type, being the variables agitation, temperature and pH and quantified response the adsorption capacity ( $q$ ). With this, it became possible to analyze the influence of factors as well as the interactions between them, collaborating with obtaining the influence of the independent variables on the response study. Finally, it was performed the experiments at different temperatures for constructing the adsorption isotherms, by adjusting the values at the Langmuir and Freundlich models. For dyes AR.TF and P.TS had to be a better adequacy of the data to the Freundlich model, but it is important to note that some data are also adjusted well to the Langmuir model. Through this fact makes it possible to hypothesize the coexistence of two adsorption kinds at the adsorption process of dyes of this project. Generally the bone char showed acceptable as adsorbent for the adsorption of AR.TF and P.TS dyes having a higher removal efficiency for the dye AR.TF.

Keywords: factorial design, bone coal, adsorption

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula geral do cromóforo das acridinas (em cima); Alaranjado de acridina(esquerda); Acriflavina (direita).....	31
Figura 2. Fórmula básica do cromóforo das antraquinonas e alguns corantes representantes. ....	32
Figura 3. Corante Orange G.....	32
Figura 4. Negro Amido 10B (acima); BriebichEscarlato (abaixo). ....	33
Figura 5. Vermelho Sírio F3B.....	33
Figura 6. Ácido pícrico e Amarelo Martius, exemplos de corantes nitro (diferentes representações do grupo nitro e fórmula geral destes corantes). ....	34
Figura 7. Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, 1982.....	40
Figura 8. Exemplos de grupos funcionais que podem estar na superfície do carvão. ....	41
Figura 9. Isotermas de adsorção segundo a classificação de BRUNAUER, EMMETT e TELLER Tipo I – V, e segundo PIERCE, Tipo VI. ....	49
Figura 10. Classificação das isotermas segundo GILES.....	50
Figura 11. Micrografia obtida por MEV do carvão de osso com aumento de 300 vezes.....	62
Figura 12. Micrografia obtida por MEV do carvão de osso com aumento de 1500 vezes.....	63
Figura 13. Micrografia obtida por MEV do carvão de osso com aumento de 3000 vezes.....	63
Figura 14. Micrografia obtida por MEV do carvão de osso com aumento de 5000 vezes.....	64
Figura 15. Difrátograma de Raios – X do Carvão de Osso. ....	65
Figura 16. Espectro de Infravermelho do Carvão de Osso. ....	66
Figura 17. Ponto de Carga Zero do Carvão de Osso. ....	67
Figura 18. Espectro de Varredura do corante AR.TF. ....	68
Figura 19. Espectro de Varredura do corante P.TS. ....	68
Figura 20. Curva de Calibração do corante AR.TF .....	69
Figura 21. Curva de Calibração do corante P.TS.....	69
Figura 22. Cinética de Adsorção do corante AR.TF .....	70
Figura 23. Cinética de Adsorção do corante P.TS .....	70
Figura 24. Cinética de adsorção do modelo de Pseudoprimeira Ordem obtida para o corante AR.TF. ....	72
Figura 25. Cinética de adsorção do modelo de Pseudoprimeira Ordem obtida para o corante P.TS. ....	73
Figura 26. Cinética de adsorção do modelo de Pseudosegunda Ordem obtida para o corante AR.TF. ....	73
Figura 27. Cinética de adsorção do modelo de Pseudosegunda Ordem obtida para o corante P.TS. ....	74

Figura 28. Cinética de adsorção do modelo de Difusão Intrapartícula obtida para o corante AR.TF. ....	74
Figura 29. Cinética de adsorção do modelo de Difusão Intrapartícula obtida para o corante P.TS. ....	75
Figura 30. Gráfico de Pareto para a resposta da adsorção do corante AR.TF.....	78
Figura 31. Superfície de Resposta da adsorção do corante AR.TF considerando a Agitação <i>versus</i> Temperatura. ....	79
Figura 32. Curva de Nível da adsorção do corante AR.TF considerando a Agitação <i>versus</i> Temperatura. ....	79
Figura 33. Superfície de Resposta da adsorção do corante AR.TF considerando o pH <i>versus</i> Temperatura.....	80
Figura 34. Curva de Nível da adsorção do corante AR.TF considerando o pH <i>versus</i> Temperatura.....	80
Figura 35. Superfície de Resposta da adsorção do corante AR.TF considerando a Agitação <i>versus</i> pH. ....	81
Figura 36. Curva de Nível da adsorção do corante AR.TF considerando a Agitação <i>versus</i> pH. ....	81
Figura 37. Gráfico dos resíduos para a adsorção do corante AR.TF. ....	82
Figura 38. Gráfico de Pareto para a resposta da adsorção do corante P.TS. ....	86
Figura 39. Superfície de Resposta da adsorção do corante P.TS considerando a Agitação <i>versus</i> Temperatura. ....	87
Figura 40. Curva de Nível da adsorção do corante P.TS considerando a Agitação <i>versus</i> Temperatura. ....	87
Figura 41. Superfície de Resposta da adsorção do corante P.TS considerando o pH <i>versus</i> Temperatura. ....	88
Figura 42. Curva de Nível da adsorção do corante P.TS considerando o pH <i>versus</i> Temperatura.....	88
Figura 43. Superfície de Resposta da adsorção do corante P.TS considerando o pH <i>versus</i> Agitação.....	89
Figura 44. Curva de Nível da adsorção do corante P.TS considerando o pH <i>versus</i> Agitação. ....	89
Figura 45. Gráfico dos resíduos para a adsorção do corante P.TS.....	90
Figura 46. Ajuste da isoterma de Langmuir para o Corante AR.TF na temperatura de 25°C. ....	94
Figura 47. Ajuste da isoterma de Langmuir para o Corante AR.TF na temperatura de 35°C. ....	94
Figura 48. Ajuste da isoterma de Langmuir para o Corante AR.TF na temperatura de 45°C. ....	95
Figura 49. Ajuste da isoterma de Freundlich para o Corante AR.TF na temperatura de 25°C. ....	95
Figura 50. Ajuste da isoterma de Freundlich para o Corante AR.TF na temperatura de 35°C. ....	96
Figura 51. Ajuste da isoterma de Freundlich para o Corante AR.TF na temperatura de 45°C. ....	96

Figura 52. Ajuste da isoterma de Langmüir para o Corante P.TS na temperatura de 25°C. ....	97
Figura 53. Ajuste da isoterma de Langmüir para o Corante P.TS na temperatura de 35°C. ....	97
Figura 54. Ajuste da isoterma de Langmüir para o Corante P.TS na temperatura de 45°C. ....	98
Figura 55. Ajuste da isoterma de Freundlich para o Corante P.TS na temperatura de 25°C. ....	98
Figura 56. Ajuste da isoterma de Freundlich para o Corante P.TS na temperatura de 35°C. ....	99
Figura 57. Ajuste da isoterma de Freundlich para o Corante P.TS na temperatura de 45°C. ....	99

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre a Adsorção Física e a Adsorção Química. ....	37
Tabela 2. Valores das variáveis da adsorção dos corantes AR.TF e P.TS, codificados e não codificados, utilizando o carvão de osso como adsorvente. ....	59
Tabela 3. Informações do carvão de osso obtidas através da técnica de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> . ....	61
Tabela 4. Dados das cinéticas de Pseudoprimeira Ordem, Pseudosegunda Ordem e Difusão Intrapartícula, dos corantes AR.TF e P.TS. ....	71
Tabela 5. Matriz do planejamento experimental fatorial com os resultados da capacidade de adsorção para o corante AR.TF. ....	75
Tabela 6. Regressão múltipla com todas as variáveis, seus respectivos fatores e interações e os níveis de significância para a adsorção do corante AR.TF. ....	76
Tabela 7. Regressão múltipla com as variáveis significativas, seus respectivos fatores e interações e os níveis de significância para a adsorção do corante AR.TF. ....	77
Tabela 8. Matriz do planejamento experimental fatorial com os resultados da capacidade de adsorção para o corante P.TS. ....	84
Tabela 9. Regressão múltipla com todas as variáveis, seus respectivos fatores e interações e os níveis de significância para a adsorção do corante P.TS. ....	85
Tabela 10. Regressão múltipla com as variáveis significativas, seus respectivos fatores e interações e os níveis de significância para a adsorção do corante P.TS. ....	85
Tabela 11. Dados dos ajustes do modelo de Langmüir para os corantes AR.TF e P.TS nas diferentes temperaturas. ....	91
Tabela 12. Dados dos ajustes do modelo de Freundlich para os corantes AR.TF e P.TS nas diferentes temperaturas. ....	92

## LISTA DE ABREVIATURAS

CNRH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
ANA	Agência Nacional de Águas
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
AR.TF	Corante Azul Royal Tiafix
P.TS	Corante Preto Tiassolan
$q_{máx}$	Capacidade Máxima de Adsorção
$q$	Capacidade de Adsorção
$d_p$	Diâmetro Médio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difratometria de Raios – X
BET	Modelo de Brunauer, Emmelt, Teller
BJH	Modelo de Barret, Joynere, Halenda
DR	Modelo de Dubunin-Radushkevich
$L_c$	Espessura Média na Direção Perpendicular aos Planos Aromáticos
$d_{002}$	Espaçamento Interplanar Médio dos Microcristalites Tipo Grafite
PCZ	Ponto de Carga Zero
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
CAM	Central de Análise Multiusuário
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LabMic	Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução
KBr	Brometo de Potássio
HCl	Ácido Clorídrico
NaOH	Hidróxido de Sódio
rpm	Rotação por Minuto

EDS	Espectroscopia Dispersiva em Comprimento de Onda
p	Nível de Significância
R <sup>2</sup>	Coefficiente de Correlação Linear

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	23
2.1	A Indústria Têxtil .....	23
2.2	Os Corantes Têxteis.....	25
2.2.1	Fixação dos Corantes Têxteis .....	27
2.2.1.1	<b>Ligações Iônicas</b> .....	27
2.2.1.2	<b>Forças de Van der Waals</b> .....	28
2.2.1.3	<b>Corantes com Ligações de Hidrogênio</b> .....	28
2.2.1.4	<b>Corantes com Ligações Covalentes</b> .....	28
2.2.2	Classificação dos Corantes Têxteis.....	28
2.2.2.1	<b>Conforme o Tipo de Aplicação</b> .....	29
2.2.2.2	<b>De acordo com seus grupos funcionais</b> .....	31
2.3	Os Tratamentos para Remoção da Cor de Efluentes.....	34
2.3.1	Tratamento Biológico.....	34
2.3.2	Tratamentos Químicos .....	35
2.3.3	Oxidação .....	35
2.3.4	Tratamento Eletroquímico .....	35
2.3.5	Tratamentos Físico-Químicos.....	36
2.3.6	Adsorção .....	36
2.3.6.1	<b>Aplicações da Adsorção</b> .....	38
2.3.7	O Carvão Ativado .....	39
2.3.7.1	<b>O Carvão de Osso</b> .....	42
2.3.8	Caracterização do Adsorvente .....	43
2.3.8.1	<b>Caracterização Física dos Adsorventes</b> .....	43
2.3.8.2	<b>Caracterização Química dos Adsorventes</b> .....	44
2.3.9	Modelos Cinéticos de Adsorção .....	45
2.3.9.1	<b>Modelo Cinético de Pseudoprimeira Ordem</b> .....	46
2.3.9.2	<b>Modelo Cinético de Pseudosegunda Ordem</b> .....	46
2.3.9.3	<b>Modelo de Difusão Intrapartícula</b> .....	47
2.3.10	As Isotermas de Adsorção.....	47
2.3.10.1	<b>A Classificação das Isotermas</b> .....	48

3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	53
3.1	Materiais Utilizados .....	53
3.2	Métodos Utilizados .....	53
3.2.1	Caracterização do Adsorvente .....	53
3.2.1.1	<b>Granulometria</b> .....	54
3.2.1.2	<b>Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub></b> .....	54
3.2.1.3	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	55
3.2.1.4	<b>Difração de Raios – X (DRX)</b> .....	55
3.2.1.5	<b>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)</b> .....	55
3.2.1.6	<b>Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)</b> .....	56
3.3	Metodologias Analíticas .....	57
3.3.1	Ensaio de Varredura .....	57
3.3.2	Curvas de Calibração .....	57
3.3.3	Cinética de Adsorção .....	57
3.3.4	Planejamento Fatorial .....	58
3.3.5	Testes para Construção das Isotermas .....	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	61
4.1	Caracterização do Adsorvente .....	61
4.1.1	Granulometria .....	61
4.1.2	Adsorção e Dessorção de N <sub>2</sub> .....	61
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	62
4.1.4	Difração de Raio – X .....	64
4.1.5	Espectroscopia no Infravermelho .....	65
4.1.6	Ponto de Carga Zero .....	67
4.1.7	Ensaio de Varredura .....	67
4.1.8	Curvas de Calibração .....	68
4.1.9	Cinética de Adsorção .....	69
4.1.10	Planejamento Fatorial do tipo Composto Central para o corante AR.TF. 75	
4.1.11	Planejamento Fatorial do tipo Composto Central para o corante P.TS.	83
4.1.12	Isotermas de Adsorção .....	91
5	CONCLUSÕES .....	101
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	103

## 1 INTRODUÇÃO

Segundo o Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento de Recursos Hídricos publicado em 2015 a demanda hídrica global é fortemente influenciada pelo crescimento da população, pela urbanização, pelas políticas de segurança alimentar e energética, e pelos processos macroeconômicos, tais como a globalização do comércio, as mudanças na dieta e o aumento do consumo. Em 2050, prevê-se um aumento da demanda hídrica mundial de 55%, principalmente devido à crescente demanda do setor industrial, dos sistemas de geração de energia termoelétrica e dos usuários domésticos.

Por atribuição estabelecida na Resolução nº 58/2006 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), a cada quatro anos a ANA (Agência Nacional de Águas) elabora o Relatório de Conjuntura dos Recursos Hídricos, com a publicação anual de informes que atualizam o seu conteúdo, como o Informe 2015. Neste, anualmente são fornecidas informações sobre a situação e a gestão dos recursos hídricos no Brasil. No relatório, lançado pela ANA no ano de 2015, os setores com maior consumo de água no país foram: irrigação (75%), animal (9%), abastecimento humano urbano (8%), abastecimento humano rural (2%) e indústria (6%).

No âmbito nacional a degradação dos corpos d'águas vem ocorrendo, em intensidades e tempos variados, em grande parte dos centros urbanos brasileiros. Os impactos dessa degradação têm reflexos econômicos, tais como: o aumento do custo de tratamento das águas destinadas ao consumo, o aumento de custos hospitalares com internações, a perda de produtividade na agricultura e na pecuária, a redução de valores turísticos, culturais e paisagísticos.

Em relação à questão do desenvolvimento industrial observa-se com destaque, dentre os vários setores, as indústrias têxteis. Os setores de atividades como os de tingimento de fios, lavanderias industriais, secadeiras e alvejadeiras de tecidos, geram uma grande quantidade de rejeito contendo produtos químicos presentes no efluente industrial. Normalmente, este rejeito é submetido a um tratamento na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) das próprias empresas, transformando-se em resíduos sólidos, denominado por lodos (HEREK *et al.*, 2009).

As indústrias têxteis têm grande dificuldade em tratar eficientemente as águas residuárias geradas em sua complexa cadeia produtiva, particularmente em relação à remoção de corantes desses efluentes que, mesmo em pequenas quantidades,

conferem cor intensa. Além disso, existem os impactos ambientais causados pela geração do lodo gerado no tratamento do efluente da indústria têxtil, que na maioria das vezes, não apresenta tratamento e destinação final adequado (GALASSI, *et al.*, 2012). O destino final do lodo gerado nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETE's) é um sério problema, em nível mundial (NUVOLARI, *et al.*, 2009).

Devido à baixa biodegradabilidade dos corantes, os processos convencionais de tratamento dos efluentes têxteis tornam-se não muito eficientes. Contudo, existem vários métodos de tratamento deste tipo de efluente, que envolvem processos físico-químicos, químicos e biológicos. Dentre eles, estão processos oxidativos avançados, biodegradação, fitoquímica, degradação química, eletrofloculação, coagulação, osmose reversa, precipitação e adsorção, entre outros. Dentre estes, a adsorção é bastante empregada. As vantagens, em comparação aos outros métodos, incluem baixo custo, devido à simplicidade de operação, as elevadas taxas de remoção e, em alguns casos, a possibilidade de recuperação do adsorvente, por ser um método não destrutivo (ARAMI *et al.*, 2005; MAGDALENA *et al.*, 2008).

Alguns fatores podem afetar a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH no meio e a temperatura. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorvato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetro moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior (VASQUES, 2008). Em estudos da área, o carvão ativado tem sido um dos adsorventes mais utilizados na remoção de cor e no tratamento de efluentes têxteis. Além disso, o desenvolvimento de adsorventes alternativos de baixo custo para remoção de corantes tem sido o foco de muitas pesquisas (AKSU, 2005; CALVO *et al.*, 2002; JU *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2008; COSTA *et al.*, 2009; SMITH *et al.*, 2009; RAFATULLAH *et al.*, 2010; (KURNIAWAN, *et al.*, 2006; SILVA, *et al.*, 2014; RIOS, *et al.*, 2014).

Frente ao exposto, o presente trabalho teve como objetivo geral avaliar o processo de adsorção de dois corantes comerciais, sendo que para tal avaliação foram escolhidos como adsorvatos o corante Azul Royal Tiafix e o corante Preto Tiassolan, até então nunca vistos na literatura e nem estudados na adsorção, e como adsorvente o carvão de osso.

Para alcançar o objetivo principal, foram determinados os objetivos específicos, apresentados abaixo:

- Caracterização física e química do adsorvente utilizado neste estudo;
- Realização do ensaio de varredura para determinação dos melhores comprimentos de ondas de absorção dos adsorvatos utilizados nos testes;
- Avaliação da cinética do processo de adsorção dos corantes, para determinação dos tempos de equilíbrio e também ajuste dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula;
- Realização de um planejamento fatorial do tipo composto central para verificar a influência das variáveis agitação, temperatura e pH na resposta da capacidade de adsorção ( $q$ );
- Proposição e ajuste dos modelos de Langmüir e Freundlich para o processo de adsorção estudado, com estimação de parâmetros, tais como: capacidade máxima de adsorção ( $q_{máx}$ ), constantes de cada modelo, entre outros.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 A Indústria Têxtil

Englobados dentro da indústria têxtil têm-se os grupos diversos e os fragmentos de estabelecimentos, que produzem e/ou processam artigos relativos à produção têxtil (fibras, fios e tecidos) para, posteriormente, serem transformados em vestuário, artigos domésticos e bens industriais. A classificação das indústrias têxteis é feita basicamente em três categorias, a de tecidos de algodão, lã e sintéticos e as mesmas desempenham um importante papel na economia de muitos países (MEIER e MATTJIE, 2011, PEREIRA *et al.*, 2010).

No Brasil a indústria têxtil e de confecção representa uma das mais importantes atividades econômicas, representando um total de 33 mil empresas, onde realizou-se um faturamento de US\$ 36,2 bilhões no ano de 2015, figurando como a quinta maior produtora têxtil e contando com o quarto maior parque produtivo de confecção do mundo. O setor é o segundo maior empregador da indústria de transformação brasileira, oferecendo 16,7% dos empregos, perdendo apenas para o de alimentos e bebidas (TEXBRASIL, 2015). Estes dados revelam o potencial que o setor tem para contribuir com o desenvolvimento da competitividade do país.

A cadeia de produtividade de uma indústria têxtil é dividida em segmentos, sendo estes: fiação, retorcão, tinturaria, estamparia, engomagem, malharia e confecção. A contribuição para a para geração de efluentes líquidos nos estágios de formação do fio e de formação do tecido é pequena, quando comparada às operações dos estágios de processos molhados ou acabamento. Os últimos são realizados em um tipo especial de indústria do setor têxtil, as lavanderias industriais, que realizam etapas de tingimento e lavagem de vestuário (ABRAHÃO e SILVA, 2002).

Na etapa de tingimento, por exemplo, a escolha do corante a ser utilizado é extremamente importante, uma vez que cada tipo de fibra a ser tingida requer corantes com características próprias e bem definidas. Já com relação à forma de fixação das moléculas de corantes a essas fibras, geralmente, é feita em solução aquosa e pode envolver, entre outras, quatro tipos de interações: ligações iônicas, forças intermoleculares (ligações de hidrogênio e Van der Waals) e ligações

covalentes (GUARATINI e ZANONI, 2000). Alguns dos corantes sintéticos presentes nos efluentes industriais e seus produtos de degradação podem ser carcinogênicos e tóxicos e, conseqüentemente, o seu tratamento não pode depender somente da biodegradação (HAMEED *et al.*, 2007).

A tecnologia no tingimento é constituída de dezenas de etapas que são selecionadas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas, entre outras (GUARATINI e ZANONI, 2000).

O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. Isso vem do fato, de que além da padronagem e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, como elevado grau de fixação em relação à luz, à lavagem e à transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Com o intuito de garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência dos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viável economicamente (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A indústria têxtil tornou-se uma das mais significativas consumidoras de produtos químicos, com relação às indústrias de outros setores. Estes produtos são aplicados na fabricação de fibras sintéticas, naturais e também podem ser utilizados como auxiliares no beneficiamento (BELTRAME, 2000).

O setor industrial têxtil é tido como um dos maiores geradores de efluentes líquidos, sendo este fato justificado devido à grande quantidade de água utilizada nos processos de acabamento. O processo de lavagem na indústria têxtil exige quantidades elevadas de água. Segundo dados, dependendo da máquina utilizada, cada quilo de tecido enxaguado pode consumir até 300 litros de água. As águas de processo, águas de lavagem e águas de resfriamento formam juntas o efluente líquido final, sendo que a segunda representa cerca de 60% a 70% do total do consumo de água (SILVA, 2008).

A complexidade dos efluentes líquidos gerados por essas indústrias vem em consequência da presença da ampla variedade de corantes e outros produtos tais como dispersantes, ácidos, bases, sais, detergentes, umectantes, oxidantes, entre outros. Logo, a descarga desses efluentes líquidos contém um alto teor de corantes

orgânicos sintéticos, uma grande quantidade de surfactantes, sólidos dissolvidos e, possivelmente, metais pesados como cromo, níquel e cobre (KANNAN e SUNDARAM, 2001; AHMED e DHEDAN, 2012; HAN *et al.*, 2011).

O grande problema de cor intensa nos efluentes têxteis vem em consequência da grande quantidade de corantes não fixados, ionizados, principalmente aqueles classificados como corantes reativos que possuem pequena degradabilidade, tornando sua eliminação difícil tanto pelos processos de tratamento físico-químicos quanto pelo biológico (ANDRADE, 2003). Estimativas apontam que cerca de 1% a 15% dos corantes utilizados pelas indústrias têxteis são perdidos durante o processo de tingimento e liberado no efluente. Além disso, devido à intensidade de cor, causada pela presença de alta concentração de corantes são capazes de impedir a fotossíntese (LIU, 2011).

Antes do descarte nos corpos receptores, os efluentes líquidos provenientes da indústria têxtil devem ser submetidos a um tratamento, devido à sua toxicidade aos ecossistemas aquáticos. A etapa final da tintura pode contribuir significativamente no lançamento de rejeitos com a presença de diversas substâncias químicas com composição variável (corante, umectante, antiespumante, eletrólitos, dispersantes, etc.) utilizadas nas etapas de montagem e fixação, considerando o tipo de corante e do modo de aplicação requerido. Além disso, alguns problemas envolvendo a classe de corantes diretos são preocupantes, principalmente se considerarmos que este grupo de corantes é um dos mais utilizados no Brasil para a tintura de algodão (GUARATINI e ZANONI, 2000).

## **2.2 Os Corantes Têxteis**

Não se sabe de fato a origem exata do surgimento dos corantes, porém existem indícios de que há aproximadamente 40.000 anos atrás, iniciou-se o uso de pigmentos naturais pelas primeiras civilizações humanas. Os primitivos utilizavam pigmentos para demarcação de territórios, inscrições em rochas e árvores, para tingir peles e para pintar seus corpos em épocas de guerra. No período glacial, caçadores utilizavam de fuligem e ocre para pintar manuscritos em cavernas, e em múmias egípcias, datadas de 2.500 anos atrás, detectou-se a utilização de pigmentos em amostras de tecidos coletadas por historiadores (DELAMARE e GUINEAU, 2000).

Até o século XIX, todos os corantes eram de origem natural, ou seja, eram obtidos da extração de vegetais, minerais, insetos e moluscos. Muitos dos corantes naturais utilizados ao longo da história ainda são utilizados até hoje, como por exemplo, o índigo descoberto pelos egípcios e que era extraído das plantas *Isatistinctoriae* a *Indigoferatinctoria*. Já o uso de corantes artificiais iniciou-se a partir de 1856, com a síntese da Mauveína, pelo químico inglês William Henry Perkin, considerada então, como o primeiro corante sintético produzido. A partir daí, deu-se abertura para a produção de corantes sintéticos em grande escala, como por exemplo, a produção de índigo através de uma rota sintética utilizando-se a anilina como precursor (COSTA, 2007).

Com relação à classificação os corantes podem ser categorizados como corantes ou pigmentos. Embora não se tenha distinção quanto ao uso desses termos, há diferenças conceituais entre eles. Os pigmentos são partículas sólidas orgânicas ou inorgânicas, coloridas, brancas, pretas ou fluorescentes, que são praticamente insolúveis no meio no qual são aplicados, dispersando-se em substâncias auxiliares ou sobre substratos, conservando sua estrutura de partícula cristalina durante o processo de coloração. Por outro lado, os corantes são aplicados a diversos substratos, a partir de um líquido no qual são totalmente, ou pelo menos parcialmente solúveis, devendo possuir uma afinidade específica com o substrato ao qual são aplicados (IMMICH, 2006).

Nos últimos 100 anos, cerca de mais de 20.000 novos corantes foram sendo sintetizados. Considerando a grande e variada demanda, pesquisadores das grandes empresas fabricantes de corantes são levados a produzir compostos com propriedades particulares para os diferentes fins, sendo estes, para indústrias de couro, papel, cosméticos, plásticos, alimentícia, automotiva, madeireira, vernizes, solventes e tintas, farmacêuticas, de saponáceos e detergentes e principalmente para a indústria têxtil (GUARATINI *et al.*, 2000; INDEX COLOR, 2002; COSTA, 2007).

Somente na indústria têxtil já estão catalogados mais de 8.000 corantes sintéticos (INDEX COLOR, 2002), onde tal variedade é justificada pelos diferentes critérios que influenciam na escolha de determinado corante, como por exemplo, natureza da fibra têxtil, características estruturais do corante e da fibra, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação, custo econômico, dentre outras propriedades (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Os corantes são substâncias normalmente aplicáveis em soluções e que se fixam a um substrato. São, em geral, moléculas pequenas que contêm dois componentes principais: o cromóforo, responsável pela cor e o grupo funcional, que liga o corante à fibra, e devem ser estáveis à luz e aos processos de lavagem (BONANCÊA, 2010; BELTRAME, 2000). A maioria dos corantes comercialmente usados é resistente à luz, biodegradação, à fotodegradação e à ação de agentes oxidantes (REZENDE, 2012).

Existem vários grupos cromóforos utilizados na síntese de corantes. No entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence à família dos azos corantes, que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos (-N=N-) ligados a sistemas aromáticos. Os azos corantes representam cerca de 60% dos corantes usados no mundo, sendo extensivamente aplicados no tingimento de fibras têxteis (KUNZ *et al.*, 2002).

### **2.2.1 Fixação dos Corantes Têxteis**

Corantes têxteis são tidos como compostos orgânicos cuja finalidade é conferir coloração a um determinado substrato, ou seja, a uma determinada fibra, seja esta sintética ou natural. A forma da fixação da molécula do corante as fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: ligações iônicas, ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals e ligações covalentes (GUARATINI e ZANONI, 2000).

#### **2.2.1.1 Ligações Iônicas**

A fixação do corante fundamentada em ligações iônicas é tida como tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo de grupos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e poliamida (GUARATINI e ZANONI, 2000).

### **2.2.1.2 Forças de Van der Waals**

Os tingimentos baseados nas forças de Van de Waals admitem a interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais  $\pi$  do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose (GUARATINI e ZANONI, 2000).

### **2.2.1.3 Corantes com Ligações de Hidrogênio**

São tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante, e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose (GUARATINI e ZANONI, 2000).

### **2.2.1.4 Corantes com Ligações Covalentes**

São provindos da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico), e um grupo nucleofílico. Exemplo desse tipo de tingimento é a interação covalente entre um corante contendo grupos reativos e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão (GUARATINI e ZANONI, 2000).

## **2.2.2 Classificação dos Corantes Têxteis**

Os corantes podem ser classificados conforme o tipo de aplicação e fixação em cima da fibra, ou de acordo com seus grupos funcionais, incluindo o grupo cromóforo (ISENMANN, 2013). A seguir serão relacionados diferentes tipos de

corantes classificados entre o tipo de aplicação e de acordo com seus grupos funcionais.

### 2.2.2.1 Conforme o Tipo de Aplicação

Tem-se como objetivo principal em qualquer aplicação de corantes a fixação permanente e eficiente, no objeto a ser colorido. As tinturas aplicadas em têxteis exigem uma ligação íntima entre o corante e a fibra do tecido, para que resista não só ao movimento do tecido e ao contato físico do toque seco, mas, sobretudo ao entrar em contato com a água da lavagem. Sendo assim, os corantes mais permanentes, geralmente são aqueles de ligação mais forte com a fibra. Porém, sua própria hidrofobicidade é um fator importante para a permanência no local onde foram aplicados. Dito isto, é possível afirmar que a forma de embutir o corante na estrutura secundária e terciária da fibra também influencia na sua durabilidade (ISENMANN, 2013).

Para uma possível classificação dos corantes parte-se do aspecto mais prático: a forma como é aplicado no tingimento do tecido. Abaixo segue a classificação dos corantes conforme o método pelo qual é fixado pela fibra têxtil:

**Corantes ácidos:** São compostos aniônicos com um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular e solúveis em água. A afinidade entre a fibra e o corante é resultante das ligações iônicas entre a parte sulfônica ácida do corante e os grupos amino básicos presentes nas fibras, que são convertidos em grupos catiônicos pela adição de ácido no processo de tingimento. As cores são, geralmente, brilhantes e o material tingido apresenta resistência de boa a excelente. Os corantes ácidos simples apresentam baixas propriedades de solidez, enquanto os ácidos metalizados que apresentam uma boa propriedade de solidez (IMMICH, 2006). Quimicamente os corantes ácidos consistem em antraquinona, trifenilmetano, azina, xanteno, xetonimina, compostos nitro e nitrosos. São corantes aniônicos solúveis na água, aplicados em fibras nitrogenadas tais como: lã, seda, *nylon* e fibras acrílicas modificadas, de banhos neutros ou ácidos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

**Corantes azoicos** (naftóis): São constituídos de dois compostos quimicamente reativos, um sal de diazônio e um aromático rico em elétrons. Esse acoplamento fornece um corante hidrofóbico, logo deve ser executado nas

imediações da fibra (ISENMANN, 2013). Produzem tonalidades brilhantes e escuras de amarelo, laranja, vermelho, marrom, preto e azul. O corante apresenta boa solidez à luz e resistência ao peróxido e outros alvejantes. No entanto, seu uso tem declinado nos últimos anos devido aos custos de aplicação e suspeitas quanto à possível presença de naftilaminas carcinogênicas no efluente (IMMICH, 2006).

**Corantes básicos (catiônicos):** São aqueles de baixa solubilidade em água, sendo que ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante, e os sítios aniônicos da fibra. São fortemente ligados e não migram facilmente. Produzem cores brilhantes e boa resistência (exceto em fibras naturais), e apresentam uma cartela de cores ilimitada (IMMICH, 2006).

**Corantes diretos ou substantivos:** São compostos aniônicos e solúveis em água. Produzem cores escuras e brilhantes, que variam quanto à solidez à luz. A resistência à lavagem é limitada e o uso de fixadores químicos pode aumentar sua resistência à umidade. A estrutura molecular dos corantes diretos é estreita e plana, permitindo que estas moléculas se alinhem com as fibrilas planas da celulose, sendo as moléculas de corante retidas por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio. Os corantes são adsorvidos dentro das fibras hidrofílicas na medida em que elas se expandem na solução aquosa. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeitos (IMMICH, 2006).

**Corantes dispersos:** Compostos aniônicos, comercializados na forma pulverizada e líquida. São aplicados como uma dispersão de particulados muito finos no banho. As fibras de poliéster são tingidas quase exclusivamente com corantes dispersos. Também podem ser utilizados para a obtenção de cores claras em poliamidas e acrílicos. Apresentam boa solidez à luz, resistência à transpiração e lavagens a úmida e a seco (IMMICH, 2006). Esses corantes são especialmente estáveis, com moléculas grandes e insolúveis (ISENMANN, 2013).

**Corantes reativos:** São aqueles que contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem diversos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoestilsulfonila como grupos reativos. Nesse tipo de corantes, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo

nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose (IMMICH, 2006). Essa família de corantes é a mais moderna e ao mesmo tempo uma das mais resistentes frente à lavagem, devido à ligação covalente forte. As reações responsáveis pela ligação com a fibra (principalmente celulósica) são a substituição nucleofílica em aromáticos e a "adição de *Michael*". Certamente, esta família representa a mais importante, no contexto do tingimento do algodão (ISENMANN, 2013).

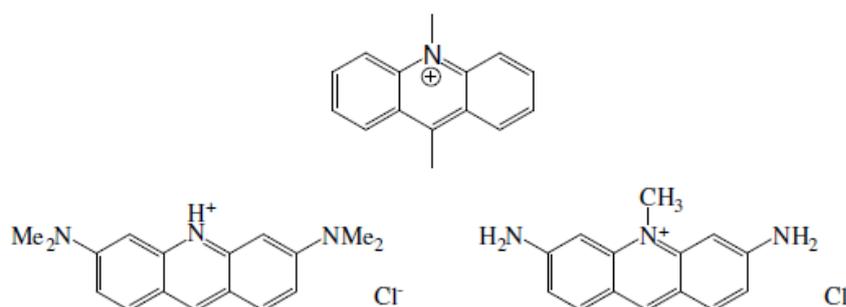
### 2.2.2.2 De acordo com seus grupos funcionais

Informações levantadas indicam o conhecimento de mais de 50 diferentes grupos cromóforos, isto é, grupos específicos dentro da molécula que absorvem seletivamente uma parte do espectro eletromagnético, próximo à região visível. Segue uma descrição breve de cada grupo cromóforo:

- Acridinas

A fórmula geral do cromóforo mostra um sistema anelado quinóide. Também nota-se uma carga positiva no nitrogênio, ou seja, a natureza destes corantes é "básica", sendo que alguns são fluorescentes. Os representantes mais famosos são o Alaranjado de acridina e a acriflavina.

**Figura 1. Fórmula geral do cromóforo das acridinas (em cima); Alaranjado de acridina (esquerda); Acriflavina (direita).**

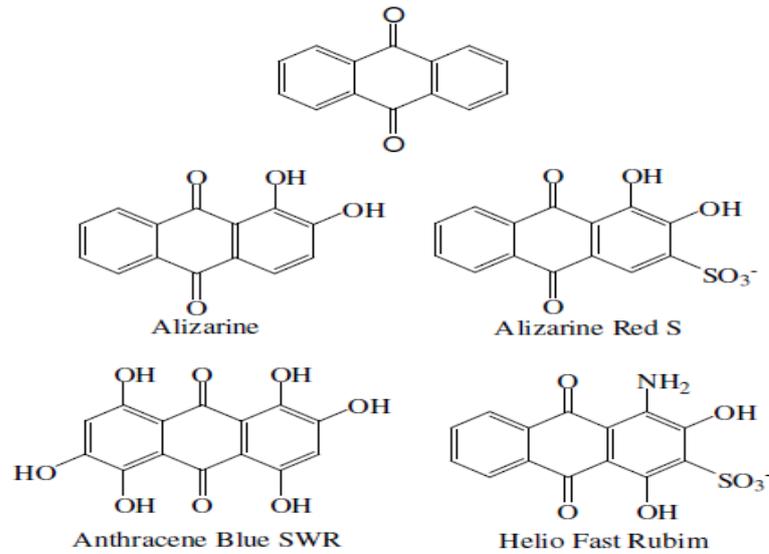


Fonte: Adaptado de ISENMANN, 2013.

- Antraquinona

O cromóforo é uma quinona, e os grupos auxocrômicos mais frequentemente encontrados são hidroxila e amina. A alizarina (corante natural na raiz da *Rubia*) é um exemplo dessa classe.

Figura 2. Fórmula básica do cromóforo das antraquinonas e alguns corantes representantes.



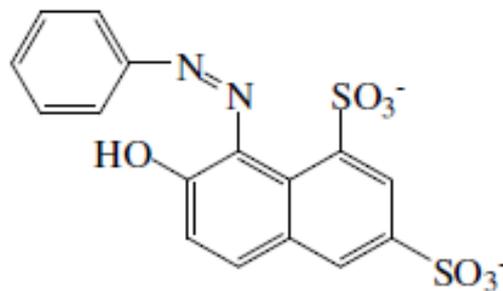
Fonte: Adaptado de ISENMANN, 2013.

- Corantes azos

Estes certamente representam a classe mais versátil e são também os corantes orgânicos produzidos em maiores toneladas. Segue uma subdivisão destes corantes, conforme o número de unidades  $-\text{N}=\text{N}-$  na molécula. Além destas, eles apresentam as mais diversas características, provenientes tanto do componente diazo quanto do componente de acoplamento.

- Monoazos

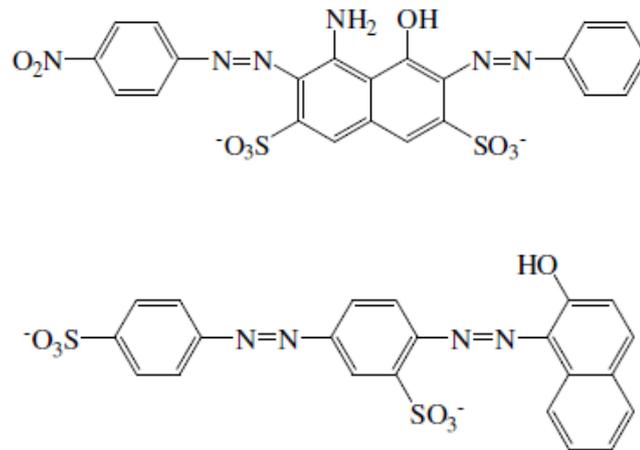
Figura 3. Corante Orange G.



Fonte: Adaptado de ISENMANN, 2013.

- Bisazo

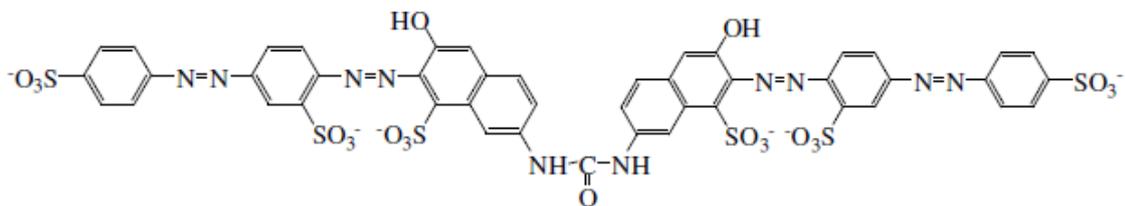
Figura 4. Negro Amido 10B (acima); BriebichEscarlato (abaixo).



Fonte: Adaptado de ISENMANN, 2013.

- Tetrakisazo

Figura 5. Vermelho Sírio F3B

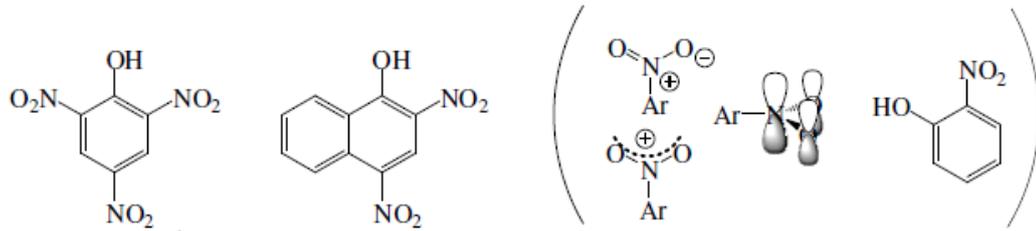


Fonte: Adaptado de ISENMANN, 2013.

- Corantes nitros

Os elétrons  $\pi$  dentro do grupo nitro são deslocalizados. As duas ligações N-O dentro do grupo  $-\text{NO}_2$  são equidistantes, logo sua distância fica entre simples e dupla ligação. Quando este grupo for ligado ao anel aromático, ter-se-á uma forte interação com os elétrons  $\pi$  do sistema de *Hückel*. Em consequência, os compostos nitros aromáticos têm curta distância entre HOMO e LUMO, e muitos deles absorvem a luz na gama do visível. Os corantes assim formados são invariavelmente corantes ácidos.

**Figura 6. Ácido pícrico e Amarelo Martius, exemplos de corantes nitro (diferentes representações do grupo nitro e fórmula geral destes corantes).**



Fonte: Adaptado de ISENMANN, 2013.

## 2.3 Os Tratamentos para Remoção da Cor de Efluentes

Em se tratando de efluentes contaminados por corantes têxteis, um dos maiores problemas está relacionado à alta estabilidade desses compostos, que são extremamente resistente à luz e a agentes oxidantes moderados, o que tem promovido o desenvolvimento de tecnologia adequada para o tratamento de efluentes deste tipo.

Os tratamentos convencionais, tanto físico-químicos quanto biológicos, além do custo bastante elevado, não são eficientes na remoção dos corantes têxteis (LEAL, 2003), devido à sua complexa constituição química e variedade, visto que existem disponíveis para indústria, mais de 100.000 corantes comerciais, sendo que cerca de 2.000 para a indústria têxtil (HARTMANN, 2005; SILVA, 2011). Dentre eles, alguns dos encontrados na literatura, são citados a seguir.

### 2.3.1 Tratamento Biológico

O tratamento biológico pode ser considerado uma alternativa mais econômica quando comparado com outros processos químicos e físicos (FORGACS, *et al.*, 2004). Alguns métodos de biodegradação, tais como descoloração por fungos, algas e bactérias, degradação microbiológica, adsorção por biomassa microbiológica e sistemas de bioremediação, são frequentemente aplicados para tratamento de efluentes industriais, pois muitos microrganismos como bactérias, algas e fungos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes (CRINI, 2005). Entretanto, suas aplicações são geralmente restritas. Este tipo de tratamento requer uma

grande extensão de área e é limitado pela sensibilidade das variações climáticas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos.

### **2.3.2 Tratamentos Químicos**

Alguns métodos químicos utilizados no tratamento de efluentes industriais incluem coagulação ou floculação (GOLOB, *et al.*, 2005), combinados com flotação e filtração, métodos de oxidações convencionais por agentes oxidantes, ozonização (OGUZ, *et al.*, 2005; JÓZWIAK, *et al.*, 2007) ou processos eletroquímicos (CRINI, 2005). Estas técnicas químicas são geralmente dispendiosas e, embora o corante seja removido, ocorre geração de lodos, que é outro resíduo. Existe também a possibilidade de um problema de poluição secundária aparecer devido ao excessivo uso de produtos químicos.

### **2.3.3 Oxidação**

O processo químico de oxidação para remoção de cor é frequentemente é o mais usado devido ao seu manejo simples. Os corantes modernos são resistentes a condições moderadas de oxidação, como ocorre em sistemas de tratamento biológico. Então, uma remoção de cor adequada deve ser realizada por agentes oxidantes mais poderosos, como por exemplo, ozônio (OGUZ, *et al.*, 2005; JÓZWIAK, *et al.*, 2007) ou até mesmo pelo processo de decomposição oxidativa utilizando processo *Fenton* (JÓZWIAK, *et al.*, 2007).

### **2.3.4 Tratamento Eletroquímico**

O tratamento eletroquímico de efluentes coloridos é considerado um método poderoso de controle de poluição, oferecendo boa eficiência de remoção. Este processo não requer nenhum tipo de produto químico adicional. Os equipamentos necessários e a operação são geralmente simples. Porém, são processos que podem promover a formação de subprodutos indesejáveis que podem ser mais nocivos do que as espécies iniciais do processo (GUARATINI e ZANONI, 2000).

### 2.3.5 Tratamentos Físico-Químicos

Diferentes métodos físicos são também amplamente usados para a remoção de cor, tais como processos de filtração com membrana (nanofiltração, osmose reversa, eletrodialise) (MO, *et al.*, 2006), troca iônica e técnicas de adsorção por carvão ativado, por exemplo. A maior inconveniência do processo de membrana é o custo de instalação do processo e o custo de reposição periódica da membrana, inviabilizando economicamente muitas vezes sua utilização (LORENC-GRABOWSKA, *et al.*, 2007).

### 2.3.6 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados de adsorvatos, e a fase sólida que retém o adsorvato é chamada de adsorvente. Já o processo de remoção das moléculas a partir da superfície do adsorvente é chamado dessorção (GEADA, 2006; LEAL, 2003; MASEL, 1996).

A migração dos componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Geralmente, o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo, onde neste passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

Assim que as moléculas de adsorvato presentes na fase fluída atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, contribui para a criação de um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula de adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

Em termos simples, a adsorção é classificada em dois tipos: a adsorção física, também conhecida como fisissorção e a adsorção química ou quimissorção. Entretanto, existem situações em que os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (CHEREMISINOFF e ELLERBUSCH, 1978; CIOLA, 1981).

A fisissorção é um processo que pode ser caracterizado pela fraca interação das moléculas adsorvidas com a superfície do adsorvente. As forças envolvidas são da mesma ordem de grandeza das forças de Van der Waals e a entalpia de adsorção está na faixa observada para entalpias de condensação ou evaporação dos gases (0,5 a 5 kcal.mol<sup>-1</sup>). Essa energia é insuficiente para o rompimento das ligações e as moléculas mantêm, assim, sua identidade. A fisissorção ocorre a temperaturas baixas e, devido à baixa energia de interação com a superfície, atinge rapidamente o equilíbrio, sendo um processo reversível (ATKINS e PAULA, 2008; SCHMAL, 2010).

A quimissorção, ao contrário, é irreversível e envolve interações fortes (ligações químicas). As entalpias de quimissorção são da ordem de -10 a -100 kcal.mol<sup>-1</sup>, portanto, da mesma ordem de grandeza que as envolvidas em ligações químicas (ATKINS e PAULA, 2008; SCHMAL, 2010). No processo de quimissorção, especialmente em baixas temperaturas, longos períodos são necessários até que o equilíbrio seja atingido. Há dois tipos de quimissorção: a ativada e a não ativada. No primeiro tipo, a taxa de adsorção varia com a temperatura, com uma energia de ativação própria e ela segue a equação de Arrhenius. Já a não ativada acontece rapidamente, o que indica uma energia de ativação praticamente nula (SCHMAL, 2010).

Na Tabela 1 apresentam-se, resumidamente, algumas características, para efeito de comparação entre os fenômenos de adsorção física e química.

**Tabela 1. Comparação entre a Adsorção Física e a Adsorção Química.**

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de Van der Waals.	Forças comparáveis a ligações químicas.
A espécie adsorvida conserva a sua natureza.	A espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a uma espécie diferente.
A quantidade adsorvida depende	A quantidade adsorvida depende

<p>mais do adsorvato do que do adsorvente.</p> <p>Especificidade baixa.</p> <p>Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato.</p> <p>Energia de ativação baixa.</p> <p>Adsorção possível em multicamadas.</p> <p>Fácil dessorção.</p>	<p>tanto adsorvato quanto do adsorvente.</p> <p>Especificidade alta.</p> <p>A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas.</p> <p>Energia de ativação pode ser elevada.</p> <p>Adsorção no máximo em monocamadas.</p> <p>A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas.</p>
--	--

Fonte: Adaptado de SCHMAL 2010.

A adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas tanto para reutilização de águas como para regeneração de muitos adsorventes após seu uso. Contudo, o primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta capacidade de adsorção e elevada eficiência para a remoção do adsorvato (OGUZ, *et al.*, 2005; MEIER e MATTJIE, 2011).

### 2.3.6.1 Aplicações da Adsorção

Processos de adsorção são largamente utilizados para remoção de cor, odores ou gosto no tratamento e purificação de águas, óleos, produtos farmacêuticos e efluentes de processos. A adsorção possui inúmeras aplicações a nível industrial, entre os quais (GEADA, 2006):

- Desumidificação de ar e outros gases;
- Remoção de odores e impurezas de gases industriais;
- Recuperação de vapores de solventes a partir de misturas diluídas com ar e outros gases;
- Fracionamento de misturas gasosas de hidrocarbonetos;
- Remoção da umidade dissolvida em gasolina;
- Descoloração de produtos petrolíferos;
- Descoloração de soluções aquosas de açúcar;

- Remoção de corantes de óleos e xaropes;
- Purificação de óleos vegetais e animais.

Os parâmetros que mais influenciam a extensão do processo de adsorção são (MORAIS, 1996):

- Natureza do adsorvente: área superficial específica, porosidade, tamanho e distribuição dos poros, grupos de superfície;
- Natureza do adsorvato: quanto menor for a sua solubilidade no solvente maior será a sua adsorção (regra de Lundelius);
- A adsorção de substâncias orgânicas a partir de soluções aquosas aumenta com o comprimento da cadeia daquelas, em função do aumento da disponibilidade de sítio (regra de Traube);
- pH: ao afetar a ionização das substâncias em solução influencia-se a sua adsorção;
- Presença de outras substâncias adsorvíveis: a sua presença diminui a adsorção;
- Concentração de soluto na solução: a adsorção aumenta com a concentração, geralmente segundo as isotermas de Langmuir e Freundlich;
- Interações específicas entre o soluto e o adsorvente ou entre aquele e outras substâncias adsorvidas;
- Interações específicas derivadas de ter ocorrido adsorção química;

### **2.3.7 O Carvão Ativado**

Por definição tem-se que carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma micro cristalina, não grafítica e que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e, assim, sucessivamente (CLAUDINO, 2003).

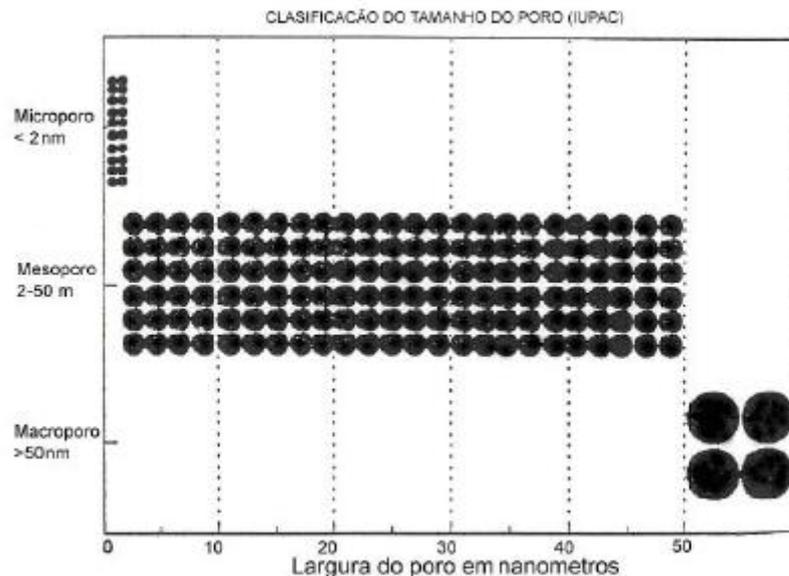
A estrutura é constituída por um conjunto irregular de camadas de carbono e os espaços entre as camadas constituem a porosidade do material. Esta constituição evita a formação de grafite, mesmo quando o carvão é aquecido a 300°C. Por possuir uma estrutura porosa interna altamente desenvolvida e, ao

mesmo tempo, acessível para diversos adsorvatos, é que o carvão ativado é considerado o adsorvente mais importante (ROY, 1995).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro médio (Figura 7), como:

- Macroporos: possuem diâmetro médio  $d_p > 50\text{nm}$ , sendo normalmente considerados sem importância para a adsorção, tendo como função apenas servir como meio de transporte para moléculas gasosas.
- Mesoporos: o diâmetro médio encontra-se entre  $2\text{nm} \leq d_p \leq 50\text{ nm}$ . São considerados importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
- Microporos: possuem diâmetro médio  $d_p < 2\text{ nm}$ . A principal característica é contribuir para a adsorção de moléculas com dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.

**Figura 7. Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, 1982.**



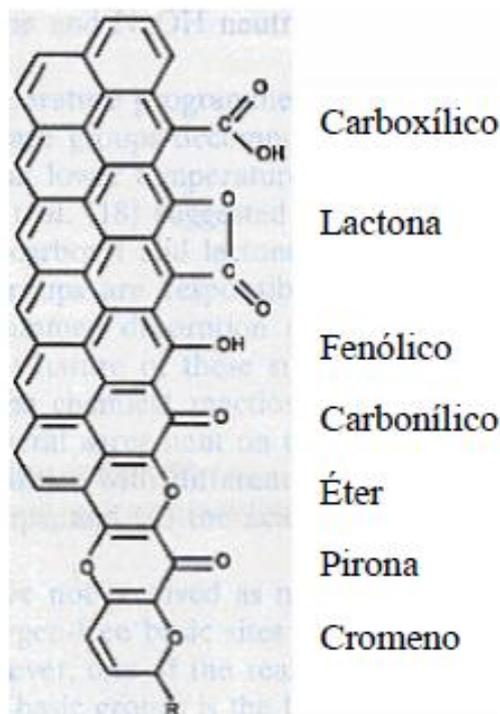
Fonte: Disponível em: <[http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/10607/10607\\_4.PDF](http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/10607/10607_4.PDF)>

O controle da distribuição do tamanho de poros é um aspecto importante na preparação de carvões ativados. Geralmente, carvões ativados são predominantemente microporosos, porém em aplicações em fase líquida, meso e macroporos são muito importantes para facilitar o acesso das moléculas do adsorvato para o interior da partícula. Em geral, tem se observado que os tamanhos

de poros que fornecem a maior capacidade de adsorção estão correlacionados com as dimensões das moléculas do adsorvato: a adsorção de pequenas moléculas se relaciona com o volume microporoso e a adsorção de grandes moléculas (como as moléculas de corantes) se correlaciona mais diretamente com o volume de meso e macroporos (KRUPPA e CANNON, 1996).

Os carvões ativados têm uma grande quantidade de carbono, e podem apresentar uma grande quantidade de grupos funcionais localizados na superfície do adsorvente, tais como, grupos carboxílicos (ácidos carboxílicos, lactonas e anidridos de ácido), grupos fenólicos, grupos carbonílicos, grupos pironas, grupos cromenos, entre outros, (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2000), como apresentado na Figura 8. São amplamente utilizados em adsorção de compostos orgânicos, purificação de água e ar e sistemas de recuperação de solventes (AL-DEGS *et al.*, 2008). Também empregados na remoção de metais pesados e substâncias geradoras de sabor e odor, além de remoção de corantes de soluções aquosas (ATTIA *et al.*, 2006).

**Figura 8. Exemplos de grupos funcionais que podem estar na superfície do carvão.**



Fonte: RODRÍGUEZ e MOLINA, 1998.

Os grupos funcionais presentes em sua superfície são relevantes para o processo de adsorção, pois podem contribuir retendo o adsorvato mais fortemente por quimissorção (LYUBCHIK *et al.*, 2004; LEYVA-RAMOS *et al.*, 1995) ou, até

mesmo, por troca iônica, principalmente, dos íons  $H^+$ . Sendo assim, possivelmente em um carvão pode ocorrer tanto a fisissorção, nos poros, quanto a quimissorção e/ou troca iônica, nos sítios formados pelos grupos funcionais (LYUBCHIK *et al.*, 2004).

Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores utilizados são as cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêsego, de damasco, de amêndoa, de ameixa, de azeitona e grão de café, entre outros materiais carbonáceos (CLAUDINO, 2003).

### **2.3.7.1 O Carvão de Osso**

Tradicionalmente, o carvão de osso vem sendo utilizado na remoção de cor na indústria do açúcar, porém tem despertado grande interesse em diversas aplicações no tratamento de águas contaminadas com compostos tanto orgânicos quanto inorgânicos (RIBEIRO *et al.*, 2011). Este tipo de carvão pode ser produzido pela calcinação dos ossos secos e moídos a  $800^{\circ}C$  em atmosfera com concentração limitada de oxigênio. Enquanto os carvões ativados convencionais apresentam majoritariamente carbono, o carvão de osso apresenta somente cerca de 10% em massa de carbono (CHOY e MCKAY, 2005).

Com relação à composição, a maior parte (aproximadamente de 90%) é composta de fosfato de cálcio ( $Ca_3(PO_4)_2$ ), sendo este encontrado na forma de hidroxiapatita. Entretanto, está presente em quantidades menores (por volta de 10%) o carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ), o que confere uma característica alcalina, tornando o carvão de osso bastante interessante para a aplicação em tratamento de efluentes ácidos (MORENO-PIRAJÁN, *et al.*, 2010).

No tratamento de efluentes líquidos contendo metais, por exemplo, o uso do carvão de osso vem sendo investigado, principalmente devido às suas características tais como: alta porosidade, área superficial específica e características alcalinas da superfície (devido à presença dos carbonatos) entre outras (WILSON *et al.*, 2003; DAHBI *et al.*, 2002; CHEUNG *et al.*, 2004).

### 2.3.8 Caracterização do Adsorvente

A capacidade de adsorção de um adsorvente é determinada principalmente pela sua textura (área superficial e porosidade). Em contrapartida, a química da superfície de um adsorvente é igualmente importante para sua capacidade, principalmente na adsorção de soluções (YOUSSEF *et al.*, 2004). Sabendo disso, a caracterização dos adsorventes torna-se importante, uma vez que sua aplicação industrial se baseia tanto em suas características texturais, quanto em sua estrutura química.

#### 2.3.8.1 Caracterização Física dos Adsorventes

Existem várias técnicas para caracterizar a estrutura porosa dos adsorventes. As mais utilizadas são a adsorção física de gases e vapores. Geralmente, utiliza-se a adsorção e dessorção de  $N_2$ , porém,  $CO_2$  também pode ser utilizado (SCHNEIDER, 2006). Também, técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difractometria de Raios – X (DRX) podem ser utilizadas para esse tipo de caracterização.

O método de adsorção e dessorção de  $N_2$  baseia-se na teoria das multicamadas, na qual se considera que a adsorção sobre camadas com um número de moléculas, que podem variar entre zero e infinito, seja equivalente à condensação do adsorvato líquido sobre a superfície. As quantidades de gás adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio (GREGG e SING, 1982).

Para a determinação da área superficial, o modelo de Brunauer, Emmett, Teller (BET) é o mais utilizado (GREGG e SING, 1982). O modelo BET não é o mais indicado para materiais microporosos, tais como a maioria dos carvões ativados, pois não prevê a condensação capilar e por isso não se aplica a microporos; porém, é muito conhecido, e serve como comparação entre adsorventes. Para melhor caracterizar materiais microporosos recomenda-se a determinação do volume de poros (RODRÍGUEZ e MOLINA, 1998).

Para o cálculo do volume de poros, o modelo de Barret, Joyner, Halenda (BJH) é o mais popular para cálculos de distribuição de tamanho de mesoporos. O modelo de Dubunin-Radushkevich (DR) fornece avaliação da área superficial total e

do volume dos microporos, para materiais microporosos. O modelo DR considera ainda, os microporos como do tipo fenda, sendo este modelo, utilizado usualmente para materiais relativamente duros e com alta área superficial (GREGG e SING, 1982).

A MEV fornece uma análise da morfologia e da organização estrutural da superfície do carvão, através da produção de imagens de alta resolução. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de fácil interpretação. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica.

Já a DRX é uma técnica não destrutiva, amplamente estabelecida para medir com boa reprodutibilidade os parâmetros estruturais dos materiais carbonosos. O valor de  $L_c$ , (espessura média na direção perpendicular aos planos aromáticos) representa a dimensão média estatística de bilhões de cristalitos na amostra, em nível nanométrico. Materiais carbonosos, como carvões podem ser diferenciados a partir das dimensões de seus cristalitos. Quanto mais ordenada for a estrutura carbonosa maior será a dimensão dos cristalitos ( $L_c$ ). A cristalinidade de uma estrutura carbonosa pode ser identificada pela forma do pico  $d_{002}$  (espaçamento interplanar médio dos microcristalites tipo grafite) do carbono (SAHAJWALLA, 2000).

### **2.3.8.2 Caracterização Química dos Adsorventes**

A caracterização química da superfície dos adsorventes visa, principalmente, à determinação da quantidade de heteroátomos, seus tipos de ligação e a natureza dos grupos de superfície. O oxigênio é o heteroátomo mais comum nos poros do carvão e existe uma série de grupos oxigênio superficiais de importância para suas propriedades de adsorção. Como a maioria dos carvões ativados é preparada por processos térmicos, o produto resultante geralmente tem baixa quantidade de grupos oxigênios superficiais (a maior parte originada pela quimissorção do oxigênio do ar).

Um método que pode ser utilizado na caracterização dos adsorventes é o de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR). O método se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as

quais correspondem a níveis de energia da molécula. Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e, eventualmente, do acoplamento vibrônico (CHEN *et al.*, 2004).

Por meio da determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) tem-se a faixa de pH na qual o balanço das cargas negativas e positivas da superfície do adsorvente é nula. Sendo assim, por análise desse parâmetro é possível trabalhar no sentido de aperfeiçoar o processo de adsorção, levando também em consideração as características do adsorvato.

### **2.3.9 Modelos Cinéticos de Adsorção**

O dinamismo do processo de adsorção pode ser interpretado segundo o mecanismo difusional ou ainda a partir de um tratamento cinético. Estas duas interpretações devem orientar bem evidentemente a velocidades iguais para o processo. O sistema de fixação do adsorvato à superfície do adsorvente pode ser decomposto em etapas elementares sucessivas, onde cada uma dessas etapas pode controlar o fenômeno global dentro das condições dadas (SCHMIDT, 1998).

Considerando uma partícula de adsorvente, supostamente porosa, colocada no seio do fluido, a adsorção do soluto sobre o adsorvente necessita de (FOGLER, 1999):

a) Transporte do seio da fase fluida até a vizinhança imediata da superfície externa do adsorvente. Esta transferência resulta de um processo de difusão molecular que ocorre da fase fluida ao exterior da partícula;

b) Transferência do exterior da partícula ao interior dos poros. Esta etapa resulta igualmente de um processo de difusão que pode ser revelado da junção de outros fenômenos. Esta difusão ocorre na fase fluida mais interior dos poros do sólido;

c) Adsorção propriamente dita, que é a fixação na superfície do adsorvente (paredes dos poros). Esta etapa é muito rápida e não influencia o processo global;

d) Transferência sobre a superfície dela mesma, na fase adsorvida, das regiões de concentrações elevadas até a região de fraca concentração. Este processo é uma migração na superfície.

A cinética da adsorção é extremamente relevante, uma vez que controla a eficiência do processo. Existem diferentes modelos nos quais se podem ajustar os dados do processo de adsorção com relação ao tempo. Entre os principais e mais usados têm-se o modelo de Pseudoprimeira Ordem, de Pseudosegunda Ordem e Difusão Intrapartícula.

### 2.3.9.1 Modelo Cinético de Pseudoprimeira Ordem

A equação de Lagergren é utilizada para entender o mecanismo de adsorção de adsorvatos em fase líquida. Este modelo cinético é empregado para descrever o processo de difusão entre o adsorvato e a superfície do adsorvente (LARGEGRÉN, 1898). Uma análise simples deste modelo cinético de adsorção é apresentada na Equação 1 (WANG *et al.*, 2005 e GULNAZ *et al.*, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Equação 1})$$

em que  $q_t$  é a quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um tempo  $t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $k_1$  é a constante de pseudoprimeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo de contato. A integração da equação (1) com as condições iniciais  $q_t = 0$  para  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  para  $t = t$ , levam a:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_1 - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{Equação 2})$$

### 2.3.9.2 Modelo Cinético de Pseudosegunda Ordem

Esse modelo traz que a taxa de adsorção depende da quantidade adsorvida ao quadrado (HO e MCKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_s \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 3})$$

em que,  $k_s$  é a constante de pseudosegunda ordem ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Integrando a equação (4), com as condições iniciais  $q_t = 0$  para  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  para  $t = t$ , o modelo cinético de pseudosegunda ordem não linear é:

$$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_s \cdot t} \quad (\text{Equação 4})$$

A taxa de adsorção inicial ( $h_0$ , expressa em  $\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) pode ser obtida quando o valor de  $t$  aproxima-se de zero.

$$h_0 = k_s \cdot q_e^2 \quad (\text{Equação 5})$$

### 2.3.9.3 Modelo de Difusão Intrapartícula

A possibilidade da resistência da difusão intrapartícula influenciar na adsorção foi investigada utilizando-se o modelo de difusão intrapartícula dado por (PEREZ-MARIIN, 2007):

$$q_t = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C \quad (\text{Equação 6})$$

em que  $k_{id}$  é a constante da difusão intrapartícula ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$ ), e  $C$  é a constante relacionada com a espessura das camada de difusão ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

O gráfico de  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  na forma linear pode apresentar uma multilinearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. A primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorvato na solução (CHEN *et al.*, 2008).

### 2.3.10 As Isotermas de Adsorção

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que pode ser acumulada (adsorção) ou retirada (dessorção) da superfície do mesmo. Uma maneira comum de descrever essa acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente ( $q_e$ ) em função da concentração de adsorvato ( $C_e$ ) em solução. Uma expressão desse tipo é denominada de isoterma de adsorção (LETTERMAN, 1999; OSCIK e COOPER 1982).

O procedimento experimental para avaliar quantitativamente a adsorção por meio das isotermas é bastante simples: basta colocar o adsorvente em contato com a solução contendo o componente a ser adsorvido até que se atinja o equilíbrio. Após a filtração, é possível obter a concentração de equilíbrio em solução ( $C_{eq}$  em  $mg.L^{-1}$ ) e a quantidade de material adsorvido ( $q$  em  $mg.g^{-1}$ ). Os gráficos assim obtidos são denominados de isotermas e podendo apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o processo de adsorção. As isotermas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (PERRY, 1998).

A quantidade de adsorvato por unidade de massa de material adsorvente ( $q$  em  $mg.g^{-1}$ ) obtida em reatores do tipo batelada é calculada de acordo com a seguinte relação:

$$q = \frac{(C_o - C_e).V}{m} \quad \text{(Equação 8)}$$

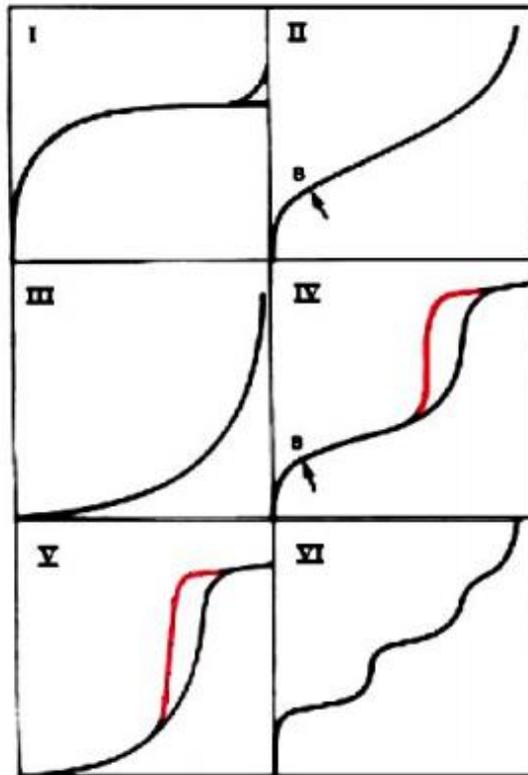
$C_o$  é a concentração inicial do adsorvato ( $mg.L^{-1}$ ),  $C_e$  concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio ( $mg.L^{-1}$ ),  $V$  volume da batelada (L) e  $m$  massa do material adsorvente (g).

As isotermas de adsorção são normalmente desenvolvidas para avaliar a capacidade do carvão ativado para a adsorção de uma molécula em particular. Elas constituem a primeira informação experimental, que é geralmente usada como uma janela para discriminar entre os diferentes carvões ativados, o mais apropriado para uma determinada aplicação (CHEREMISINOFF e ELLERBUSCH, 1978; MORENO-CASTILLA, 2004).

### 2.3.10.1 A Classificação das Isotermas

Existem diversos tipos de isotermas, contudo, a maioria destas isotermas pode ser agrupada em seis classes, enquadradas nos tipos de I a V da classificação proposta por BET (GREGG e SING, 1982) e por PIERCE enquadrada o tipo VI (SMÍSEK e CERNY, 1970). Na Figura 9 é apresentado um esboço destes tipos de isotermas.

**Figura 9. Isotermas de adsorção segundo a classificação de BRUNAUER, EMMETT e TELLER Tipo I – V, e segundo PIERCE, Tipo VI.**

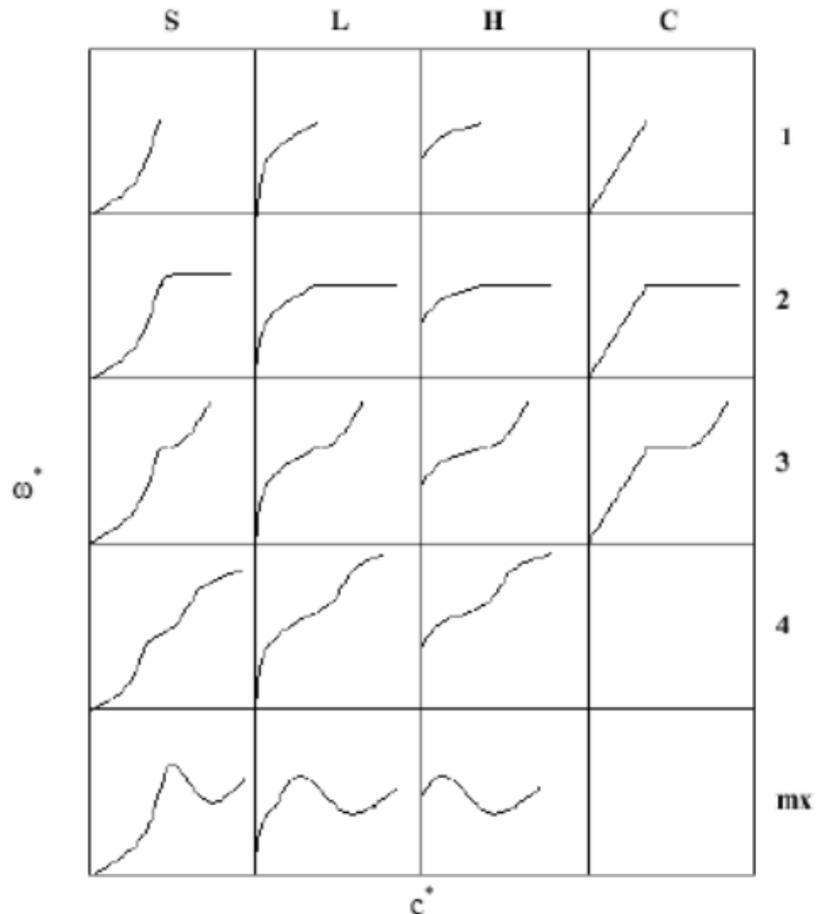


Fonte: Adaptado de SCHEER, 2002.

A isoterma do tipo I pode ser limitada a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente. Isotermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material, na isoterma do tipo IV indica a presença de microporos associados à mesoporos (RODELLA, 2001). Finalmente, isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos.

Existe outra classificação mais detalhada das isotermas de adsorção em fase líquida divididas em quatro classes (S, L, H, e C) e quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4) (GILES *et al.*, 1970), conforme mostrada na Figura 10.

Figura 10. Classificação das isotermas segundo GILES.



Fonte: Giles *et al.*, 1970.

As isotermas do tipo S (sigmoidal) apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente - adsorvato são mais fracas que as interações adsorvato - adsorvato e solvente - adsorvente.

As isotermas do tipo L (de Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo, devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos.

As isotermas do tipo H ("high affinity") aparecem quando o adsorvato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta logo após o equilíbrio é alcançado.

As isotermas do tipo C ("constant partition") possuem um início linear indicando que o número de sítios ativos é constante.

Subgrupo 2 - Indica a saturação da superfície em que o adsorvato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas.

Subgrupo 3 - caracterizada por uma subida após um ponto de inflexão.

Subgrupo 4 - Indica a formação de camadas múltiplas de adsorvato adsorvido.

Subgrupo mx - A isoterma apresenta um máximo a altas concentrações. É um caso raro e indica que em altas concentrações do adsorvato as interações adsorvato - adsorvato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorvato-adsorvente.

As isotermas podem frequentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato na fase fluida. Dentre os modelos mais utilizados para adsorção em materiais carbonáceos têm-se os modelos de Langmuir e de Freundlich, uma vez que estes representam bem a maioria dos dados de equilíbrio (RAJI e ANIRUDHAN, 1998).

- Isoterma de Langmüir

É tido como o modelo mais simples das isotermas de adsorção. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares, em sua natureza, àquelas que envolvem combinação química. Considera-se que o sistema é ideal, as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com a adsorção em monocamadas em superfície homogênea. Cada sítio pode acomodar somente um composto adsorvido e a energia do composto adsorvido é a mesma em todos os sítios da superfície (ROMERO-GONZÁLEZ *et al.*, 2005).

Esta forma de isoterma é a mais utilizada, sendo expressa com a Equação 9:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + Q_m \cdot C_e} \quad (\text{Equação 9})$$

$Q_e$  é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente,  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio,  $Q_m$  é a capacidade máxima de adsorção,  $k_L$  é a constante de Langmüir que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível.

A falha do modelo de Langmuir aparece quando tipos diferentes de sítios ativos têm diferentes capacidades de adsorção, ou ainda em situações onde a adsorção ocorre apenas em sítios específicos. O modelo também falha quando, devido à própria estrutura cristalina do material adsorvente, a energia da superfície das faces é distinta da energia dos cantos, acarretando calores de adsorção e capacidades de adsorção diferentes (CIOLA, 1981). Mesmo com estas limitações, o

modelo é amplamente empregado e se ajusta a dados de equilíbrio de diversos adsorventes, tais como carvões (SOARES, 1998) e zeólitas (BARROS *et al.*, 2004).

- Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Este modelo pode ser expresso por (LI *et al.*, 2005):

$$q_e = k_F C_e^{1/n}$$

(Equação 10)

$k_F$  é a constante de capacidade de adsorção relativa do adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $n$  é a constante que se relaciona com a distribuição dos sítios ativos (CIOLA, 1981). Quando  $1/n < 1$ , a isoterma é favorável à remoção do composto inicialmente em solução e é, muitas vezes, mais adequada para a adsorção de líquidos (McCABE *et al.*, 2001).

A dedução matemática deste modelo assume uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato. De fato, o modelo de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente, ou seja, quando  $C_e$  tende ao infinito,  $q_e$  também tende ao infinito. Entretanto, a equação de Freundlich também é muito utilizada e se ajusta relativamente bem aos dados experimentais de diversos adsorventes tais como zeólitas (BARROS *et al.*, 2004) e carvões (MURILLO *et al.*, 2004; CLAUDINO *et al.*, 2004).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais Utilizados

Utilizou-se como adsorvente durante o desenvolvimento do projeto de pesquisa o carvão de osso, gentilmente cedido pela empresa Bonechar Carvão Ativado, situada na cidade de Maringá – PR. Já os corantes empregados como adsorvatos nos testes foram cedidos, pela empresa Aupicor Química, localizada na cidade de Pomerode – SC. Dentre todos, selecionou-se dois corantes de cores e classes diferentes, sendo os nomes comerciais e as siglas adotadas respectivamente para representá-los: Azul Royal Tiafix Mer 100% (AR.TF) e Preto Tiassolan LR/O CONC. (P.TS).

Já os equipamentos utilizados para a realização dos experimentos deste estudo foram:

- Agitador de peneiras eletromagnético, *Bertel*;
- Difratorômetro de Raios – X, *XRD – 6000, Shimadzu*;
- Equipamento ASAP 2020, Micromeritics;
- Espectrofotômetro Lambda 45 UV/VIS Spectrometer, Perkin Elmer;
- Espectrofotômetro Spectrum 400 FT-IR/FT-FIR, Perkin Elmer.
- Estufa de secagem com renovação e circulação de ar, *Nova Ética*;
- Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol, JSM – 6610, equipado com EDS, Thermo Scientific NSS Spectral Imaging;
- pHmetro TC-51, Tecnal;
- Shaker orbital TE – 4200, Tecnal;
- Sistema de deposição de filmes de ouro, *Denton Vacuum, Desk V*.

#### 3.2 Métodos Utilizados

##### 3.2.1 Caracterização do Adsorvente

Para o carvão de osso realizaram-se algumas técnicas que contribuíram para a caracterização do mesmo. Para a determinação das características físicas, utilizou-se de técnicas como análise granulométrica, adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a

77K, microscopia eletrônica de varredura (MEV ou *Scanning Electron Microscopy – SEM*) e difração de raios - X (DRX ou *X – Ray Diffraction – XRD*).

No que tange à natureza química do carvão aplicou-se técnicas como espectroscopia no infravermelho (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR*) e ponto de carga zero (PCZ). Todas as técnicas empregadas, sendo para a determinação de particularidades físicas ou químicas, foram utilizadas com o intuito de se obter o maior número de informações possíveis acerca das características do carvão de osso tais como: tamanho médio de partículas do carvão, área específica, tamanho de poros, os grupos funcionais do carvão e o pH de balanço nulo de cargas superficiais.

### **3.2.1.1 Granulometria**

Utilizou-se como equipamento para a realização desta análise um agitador eletromagnético e uma série de peneiras do tipo *Tyler* com diferentes *mesh's*. Para o experimento pesou-se 200 g do carvão de osso bovino numa série de peneiras com *mesh's* variando entre 10, 20, 35, 48 e 100, sendo que o *mesh* de interesse utilizado nos experimentos subsequentes foi o de 100. O agitador de peneiras foi ajustado para operar com valor de vibrações 5 durante 30 minutos. Repetiu-se o procedimento até que fossem peneiradas 1000 gramas do carvão.

### **3.2.1.2 Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub>**

As análises de Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub> foram realizadas na CAM – Central de Análise Multiusuário, localizada no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, utilizando o equipamento *ASAP 2020*. Por meio deste método foi permitido se ter uma ideia do tamanho e do volume dos poros presentes no carvão de osso, assim como a classificação destes poros segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada).

Primeiramente, fez-se a secagem da amostra do carvão de osso bovino a 120°C por 24 horas em estufa de secagem com renovação e circulação de ar. Em seguida pesou-se 0,250 g da amostra, sendo esta submetida a uma corrente de N<sub>2</sub>. Dessa maneira, foram feitas as medições de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> na temperatura do nitrogênio líquido, a 77 K.

### **3.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Por meio dessa técnica foi feita a observação e a caracterização do material adsorvente, do ponto de vista da morfologia e da organização estrutural. O conhecimento da distribuição dos poros no carvão de osso se torna importante, uma vez que esta característica influencia diretamente no processo de adsorção.

A amostra para análise foi encaminhada ao LabMic – Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução, que se encontra no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. Utilizou-se o sistema de deposição de filmes para a metalização da amostra com ouro e o microscópio eletrônico de varredura para a geração das imagens. As condições de operação do microscópio foram determinadas pelo profissional técnico que realizou a análise.

### **3.2.1.4 Difração de Raios – X (DRX)**

Ainda em se tratando da estrutura do carvão de osso, o uso da técnica de DRX permitiu uma possível caracterização, quanto à cristalinidade ou amorfismo do material adsorvente. Visto isso, o arranjo dos átomos na estrutura do adsorvente também influencia na adsorção, principalmente quando se tem a fisissorção.

Para a análise a amostra foi seca em estufa de secagem com renovação e circulação de ar, armazenada e, posteriormente, enviada para ser analisada utilizando o difratômetro de raios – X, da CAM. As condições de operação do equipamento, assim como o preparo da amostra para a leitura foram determinadas pelo técnico responsável. O difratograma obtido após a análise foi interpretado e sugeriu uma provável organização da estrutura do adsorvente.

### **3.2.1.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)**

Com o intuito de determinar as frequências de vibrações dos possíveis grupos funcionais presentes no carvão de osso pulverizado aplicou-se a técnica de Espectroscopia no Infravermelho. Cada grupo possui uma frequência característica, sendo assim, possível propor por meio desta análise a presença dos grupos que fazem parte do carvão de osso.

Este experimento foi realizado na CAM, onde a amostra do material adsorvente foi previamente seca em estufa de secagem a 100°C por 10 horas. Em seguida a amostra foi colocada juntamente com brometo de potássio (KBr), em proporções adequadas, em um almofariz e com o auxílio de um pistilo misturou-se intimamente para reduzir o tamanho das partículas e homogeneizar a mistura. Esta foi colocada em um molde pastilhador e prensada, para que dessa maneira fosse obtida a pastilha. De forma análoga foi preparada uma pastilha utilizando somente o KBr puro, para ser usada como “branco” na leitura do espectrofotômetro *Spectrum 400 FT-IR/FT-FIR*.

A faixa de variância do espectro de leitura pré-estabelecida foi de 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ , sendo feitos 8 *scans* durante a análise com o intuito de obter-se espectros com maior confiabilidade.

### **3.2.1.6 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)**

Tem-se como ponto de carga zero o pH do adsorvente no qual o balanço entre as cargas positivas e negativas é nulo. Por meio dessa nulidade torna-se viável a realização do controle do pH do sistema para favorecer o processo de adsorção, uma vez que se pode ter a superfície do adsorvente carregada com carga positiva ou negativa.

O procedimento para a determinação do PCZ foi realizado preparando-se uma mistura de 0,005 g do adsorvente em 50 mL de água deionizada, sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12). Esse procedimento foi baseado no “experimento de 11 pontos” (REGABULTO E ROBES, 2004).

Os pH's foram ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl) 0,1  $\text{mol.L}^{-1}$  ou hidróxido de sódio (NaOH) 0,1  $\text{mol.L}^{-1}$ . Após 24 horas, sob agitação em *shaker* orbital, na temperatura de 25°C e rotação de 150 rpm, com o pHmêtro mediu-se o pH final das soluções. A partir do gráfico de pH final versus pH inicial, determinou-se o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  que corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial.

### 3.3 Metodologias Analíticas

Dentre os ensaios analíticos realizados têm-se o ensaio de varredura para a determinação do melhor comprimento de onda, a construção das curvas de calibração dos corantes, a cinética de adsorção, o planejamento fatorial e os testes para construção das isotermas.

#### 3.3.1 Ensaio de Varredura

Com o intuito de determinar o melhor comprimento de onda dos corantes AR.TF e P.TS fez-se um ensaio de varredura espectral na faixa do visível. Preparou-se uma solução de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de cada corante e utilizando o espectrofotômetro *Lambda 45 UV/VIS* na CAM realizou-se a varredura. Como resultado obteve-se um gráfico do espectro de varredura.

#### 3.3.2 Curvas de Calibração

Para a construção das curvas de calibração preparou-se 100 mL de soluções estoque dos corantes AR.TF e P.TS, ambas com concentração de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ . A partir destas, foram feitas soluções em diferentes concentrações para estabelecer um intervalo para a curva, sendo essas variações dadas pelas concentrações de 20, 30, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ . Após serem preparadas, retirou-se uma alíquota de cada solução para posterior leitura de absorvância, nos comprimentos de onda determinados no ensaio de varredura, utilizando o espectrofotômetro *Lambda 45 UV/VIS* na CAM. Os dados obtidos foram usados na construção dos gráficos das curvas de calibração.

#### 3.3.3 Cinética de Adsorção

Os experimentos em bateladas para a determinação da cinética de adsorção foram realizados em duplicatas, em frascos erlenmeyers com capacidade para dois litros, submetidos à agitação em *shaker* orbital, na temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e agitação de 150 rpm, a fim de determinar o tempo de equilíbrio de adsorção. Um litro de uma solução com concentração de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  do corante AR.TF foi preparada e colocada

nos frascos, e em seguida adicionou-se 50 mg de carvão dando início ao teste. Em tempos predeterminados alíquotas de 5mL foram sendo retiradas, filtradas e armazenadas totalizando no final vinte e seis alíquotas, para posterior leitura dos valores de absorvância. O tempo de duração do teste foi de 19 horas, contadas a partir da adição do carvão.

Repetiu-se o procedimento citado acima, utilizando uma solução do corante P.TS. Adotou-se as mesmas condições experimentais de temperatura e agitação (25°C e 150 rpm, respectivamente) e os mesmos parâmetros como concentração, massa de carvão, tempo predeterminado de retirada e igual número de alíquotas, filtração e armazenagem.

De posse das alíquotas pós-testes dos dois corantes realizou-se as leituras de absorvância utilizando-se o espectrofotômetro *Lambda 45 UV/VIS*. Os valores obtidos foram coletados e utilizados na construção dos gráficos de cinética de adsorção.

### **3.3.4 Planejamento Fatorial**

Para a avaliação da capacidade de adsorção ( $q$ ) foi aplicado um planejamento fatorial do tipo composto central a dois níveis, com três variáveis, acrescido de três réplicas no ponto central,  $2^3$  ensaios para a investigação de um modelo linear e ainda seis experimentos nos pontos axiais ( $\alpha$ ), totalizando 17 experimentos (BOX e HUNTER, 1987).

Este tipo de planejamento permite que se estudem os efeitos dos fatores de controle sobre uma ou mais repostas. Além disso, torna-se possível também analisar as interações entre os fatores, o que pode possibilitar a realização de um experimento mais eficiente.

Com o intuito de aprimorar o planejamento faz-se necessário a inclusão de pontos centrais, pois estes viabilizam o cálculo de resíduos e a obtenção de informações úteis sobre o comportamento das repostas, além de tornar evidente a qualidade da repetibilidade. O planejamento fatorial ainda pode ser aumentado além dos pontos centrais, através da inserção de pontos axiais que possibilitam a estimação dos parâmetros de uma superfície de segunda ordem.

Levando em consideração as análises estatísticas a serem efetuadas, definiu-se como os fatores de controle, ou seja, aqueles que sofreram alteração

deliberadamente nos experimentos: a agitação (A), a temperatura (T) e o pH; já como variável de resposta, que é aquela que sofre os efeitos nos experimentos quando estímulos são introduzidos propositalmente nos fatores de controle, adotou-se a capacidade de adsorção (q).

Por meio do *software Statistica* gerou-se uma matriz experimental para o planejamento em questão. Os valores das variáveis do planejamento experimental, codificados e não codificados, são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2. Valores das variáveis da adsorção dos corantes AR.TF e P.TS, codificados e não codificados, utilizando o carvão de osso como adsorvente.**

Experimento	Agitação (rpm)	Temperatura (°C)	pH
1	(-1) 70	(-1) 25	(-1) 4
2	(-1) 70	(-1) 25	(1) 6
3	(-1) 70	(1) 35	(-1) 4
4	(-1) 70	(1) 35	(1) 6
5	(1) 150	(-1) 25	(-1) 4
6	(1) 150	(-1) 25	(1) 6
7	(1) 150	(1) 35	(-1) 4
8	(1) 150	(1) 35	(1) 6
9	(-1,68) 42,7	(0) 30	(0) 5
10	(1,68) 177,3	(0) 30	(0) 5
11	(0) 110	(-1,68) 21,6	(0) 5
12	(0) 110	(1,68) 38,4	(0) 5
13	(0) 110	(0) 30	(-1,68) 3,32
14	(0) 110	(0) 30	(1,68) 6,68
15	(0) 110	(0) 30	(0) 5
16	(0) 110	(0) 30	(0) 5
17	(0) 110	(0) 30	(0) 5

Para a realização dos experimentos foram preparadas soluções de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  para cada um dos corantes. No ajuste do pH das soluções utilizou-se  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ou  $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Os testes foram realizados em duplicatas em erlenmeyers de 125 mL contendo 40 mL da solução e 40 mg do carvão de osso. Os parâmetros pH, temperatura e agitação seguiram os valores apresentados na Tabela 2.

Antes da adição do carvão uma alíquota da solução de cada ponto foi retirada para posterior leitura de absorvância e determinação da concentração inicial real das soluções. O teste foi realizado sob agitação em *shaker* orbital, e ao término do ensaio alíquotas foram retiradas, filtradas e armazenadas.

A partir das alíquotas pré e pós-testes efetuou-se as leituras de absorvância na CAM, utilizando-se o Espectrofotômetro *Lambda 45 UV/VIS*. Os resultados obtidos foram coletados e utilizados para o cálculo da capacidade de adsorção ( $q$ ). Com o auxílio do *software Statistica* e determinados os valores de  $q$  foi possível realizar os ajustes, definir os parâmetros de controle que exerciam maior influência no processo de adsorção e gerar as superfícies de resposta do planejamento fatorial utilizado neste trabalho.

### 3.3.5 Testes para Construção das Isotermas

Para a construção das isotermas preparou-se soluções dos corantes AR.TF e P.TS nas seguintes concentrações: 60, 80, 100, 160, 200, 260, 300, 400, 500 e 600 mg.L<sup>-1</sup>. Os pH's das soluções foram ajustados utilizando-se HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ou NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Após esse ajuste as soluções foram divididas em duplicatas de 40 mL cada e colocadas em frascos erlenmeyers de 125 mL. Uma alíquota de cada amostra foi retirada e armazenada, antes da adição do carvão de osso. Em seguida, adicionou-se 40 mg do carvão em cada um dos frascos e submeteu-se à agitação em *shaker* orbital, na temperatura de 25°C e agitação de 150 rpm. Após 10 horas de teste, novas alíquotas foram retiradas, filtradas e armazenadas para a leitura de absorvância finalizando essa etapa.

Todas as alíquotas foram lidas no espectrofotômetro *Lambda 45 UV/VIS da CAM*, obtendo os valores de absorvância pré e pós-teste. Por meio destes dados, determinou-se as concentrações iniciais e finais das soluções dos corantes, e em seguida, por meio da Equação 8 foi possível calcular a capacidade de adsorção ( $q$ ) para as diferentes concentrações. Esse mesmo procedimento foi repetido, porém agora para as temperaturas de 35 e 45°C.

Por fim, com os valores de  $q$  calculados realizou-se os ajustes por meio do *software Statistica* utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich, com o intuito de se obter os parâmetros do modelo, como a capacidade máxima de adsorção ( $q_{máx}$ ). As isotermas de adsorção também foram obtidas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização do Adsorvente

#### 4.1.1 Granulometria

A etapa de granulometria teve como finalidade auxiliar na separação, por meio do tamanho, as partículas da amostra de carvão de osso recebida. O estudo para o cálculo do diâmetro destas partículas não foi realizado, uma vez que o intuito foi somente obter uma amostra do carvão homogênea, no que tange a questão da distribuição do tamanho das partículas. Porém, segundo a tabela de equivalência da abertura de malha e tamis disponível (Escala Tyler), como o *mesh* utilizado no estudo foi entre 48 e 100, logo o diâmetro das partículas são maiores que 0,149 mm.

#### 4.1.2 Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> fazem parte de um conjunto de técnicas que proporcionaram a caracterização física do adsorvente. Os parâmetros obtidos foram área superficial, diâmetro médio de poros, volume de total de poros e volume de microporos. Segundo a IUPAC e pelos dados apresentados na Tabela 3 foi possível classificar os poros do carvão de osso em mesoporos.

**Tabela 3. Informações do carvão de osso obtidas através da técnica de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>.**

Área Superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diâmetro Médio (Å)	Volume Total de Poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume de Microporos (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Tipo de Carvão
123,1	99,5	0,22	0,005	Mesoporoso

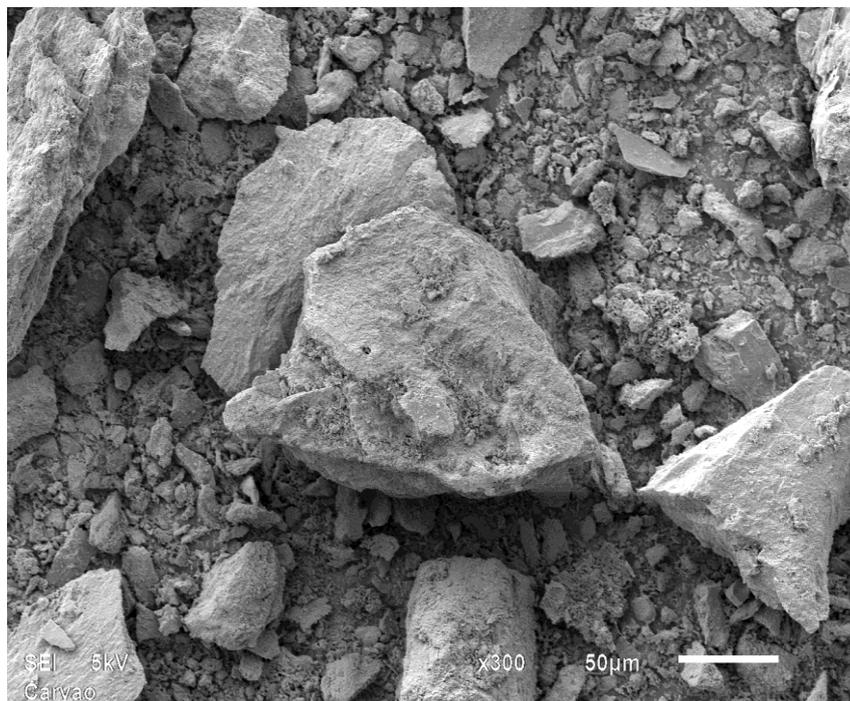
Vale ressaltar que a alta porosidade é uma das características mais desejáveis para a aplicação de materiais adsorventes em ensaios de adsorção de tratamento de efluentes. Acredita-se, dependendo do que se quer adsorver, que carvões que apresentam maiores áreas superficiais têm melhor desempenho em se tratando de adsorção, devido a possibilidade de maior preenchimento, e também melhor aproveitamento das áreas superficiais dos carvões ativados (ZAGO, 2010).

### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

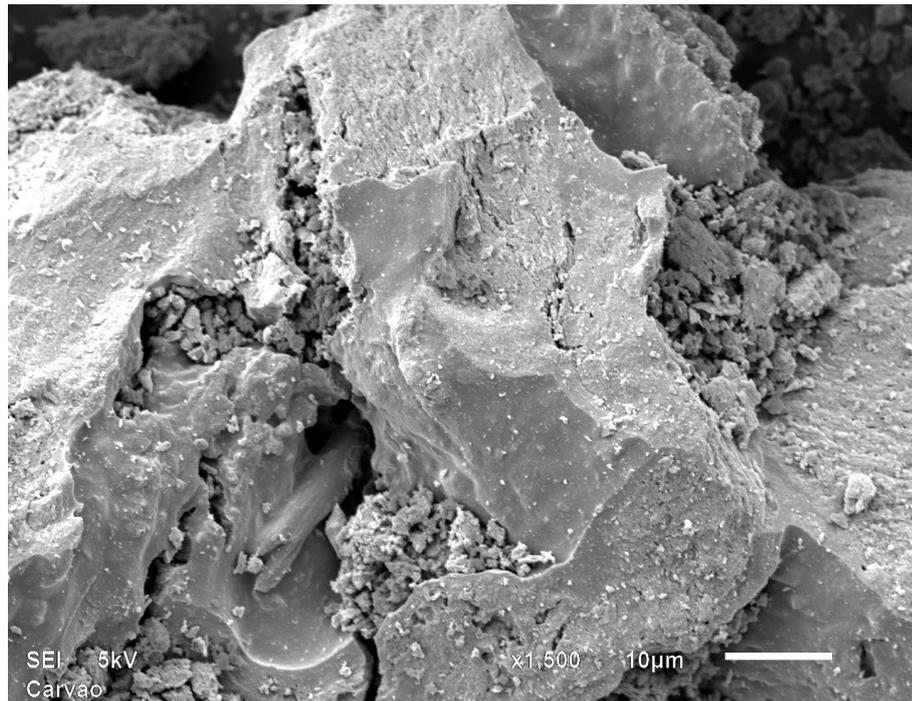
Analisando as micrografias obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura apresentadas nas Figuras 11, 12, 13 e 14 é possível observar que o carvão de osso apresenta estrutura superficial irregular com a ausência de poros bem definidos, assim como a falta da distribuição uniforme dos mesoporos. Também faz-se visível pequenas partículas finas ligadas à superfície do carvão, que poderiam vir a ser eliminadas, por exemplo, por meio de lavagens com água destilada.

Ribeiro (2011) utilizou, acoplada à MEV, a técnica de espectroscopia dispersiva em comprimento de onda (EDS), evidenciando elevados teores de cálcio e fósforo, como era de se esperar pelo fato da predominância da hidroxiapatita na composição do carvão de osso. Além disso, estes dados obtidos estão de acordo com os dados apresentados na literatura (WILSON, *et al.*, 2003; SAN MIGUEL, *et al.*, 2006).

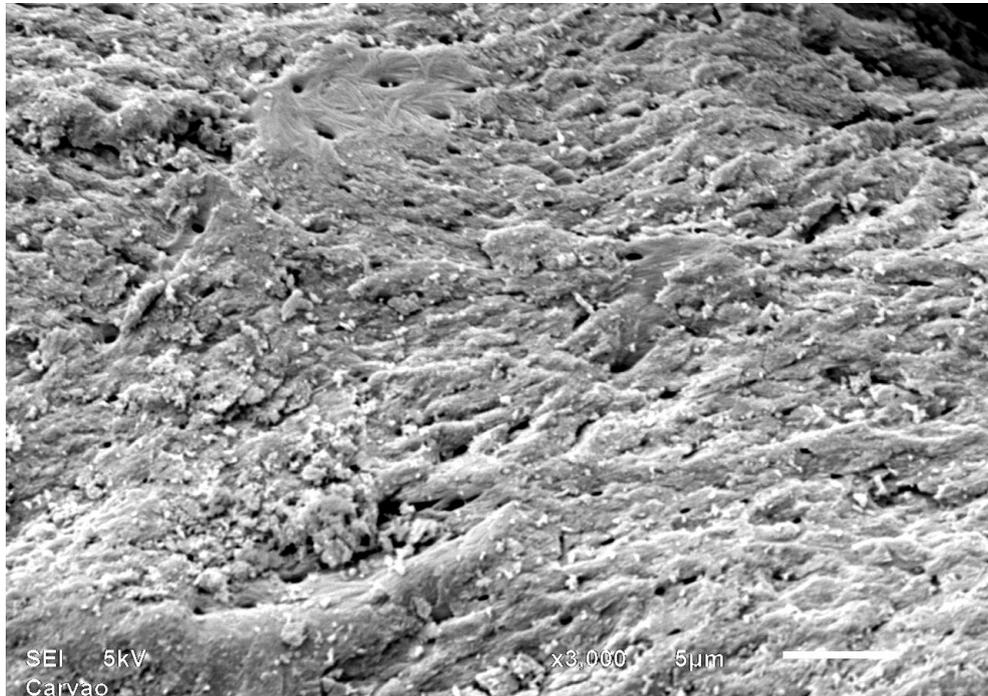
**Figura 11. Micrografia obtida por MEV do carvão de osso com aumento de 300 vezes.**



**Figura 12. Micrografia obtida por MEV do carvão de osso com aumento de 1500 vezes.**



**Figura 13. Micrografia obtida por MEV do carvão de osso com aumento de 3000 vezes.**



**Figura 14. Micrografia obtida por MEV do carvão de osso com aumento de 5000 vezes.**

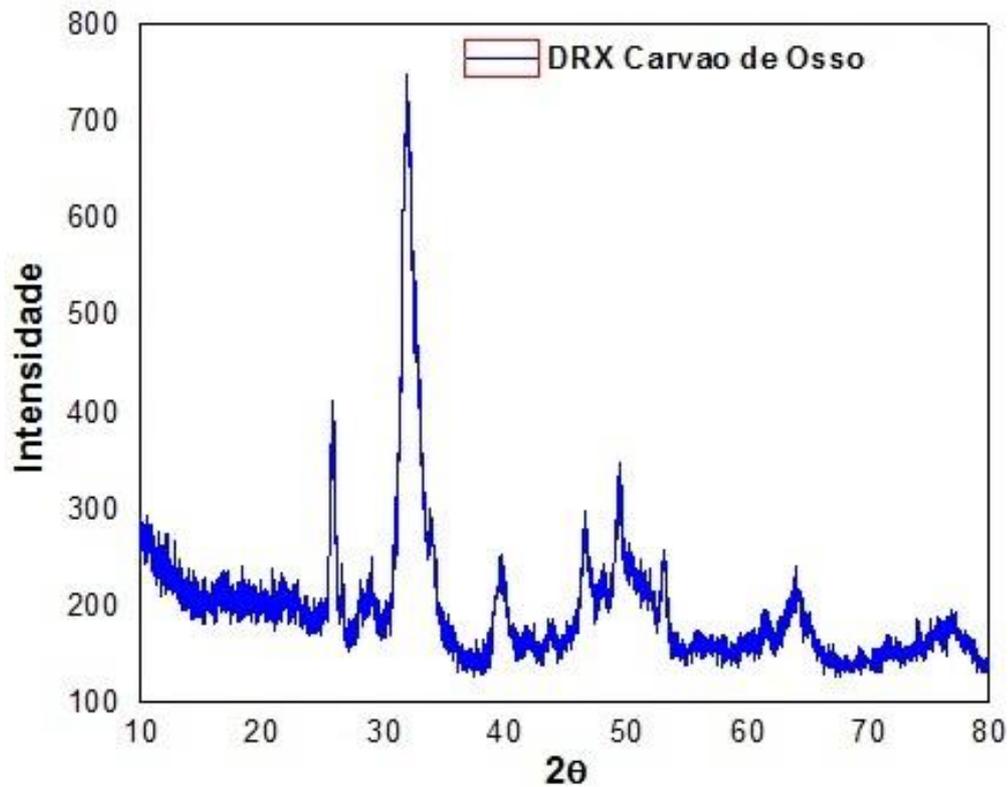


#### **4.1.4 Difração de Raio – X**

Analisando o perfil do difratograma apresentado na Figura 15 nota-se que o adsorvente apresenta estrutura cristalina. Esse fato vem de encontro à composição do carvão de osso, que conforme foi dito no Capítulo 1, 90% do total é apresentado como hidroxiapatita, que possui estrutura cristalina e o difratograma com características de picos próximas às apresentadas na literatura (RIBEIRO, 2011).

Além da presença de hidroxiapatita têm-se em menor proporção o mineral calcita. Este fato é reforçado pela análise do espectro de infravermelho da próxima sessão, e pelo segundo pico da Figura 15, sendo este com intensidade de aproximadamente 3 Å.

Figura 15. Difratoograma de Raios – X do Carvão de Osso.

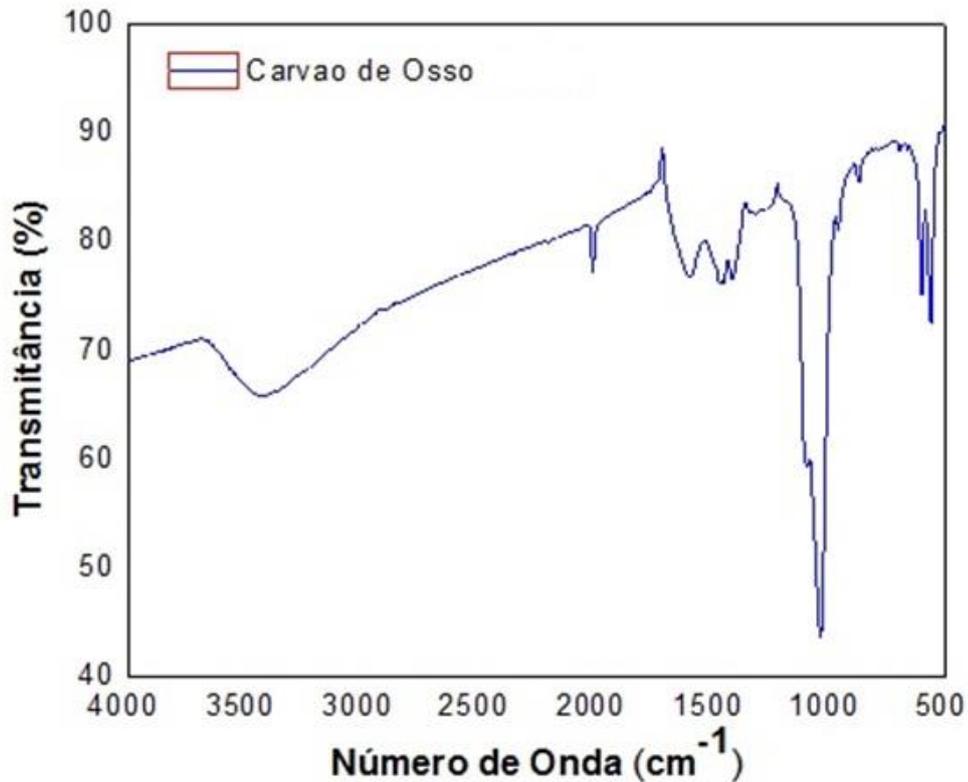


Os pesquisadores Koutcheiko *et al.* (2007), estudaram a caracterização de carvões de origem animal (bioorganic char). A parte mineral desses carvões pode conter potássio, sódio, ferro, silício, cálcio, magnésio, fósforo, cloreto e, mais raramente, metais como cromo, zinco, alumínio e manganês. A amostra do carvão de osso apresentou diversidade de fases cristalinas, tais como: cálcio e fósforo, elementos também encontrados por Koutcheiko *et al.*,(2007).

#### 4.1.5 Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 16 traz o espectro de infravermelho do carvão de osso, com as respectivas bandas referentes aos possíveis grupos funcionais presentes na estrutura. O carvão de osso é um adsorvente misto, no qual o carbono é distribuído ao longo de uma estrutura porosa de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). Desta forma, este possui cerca de 10% de carbono e 90% de fosfato de cálcio (CHOY e McKAY, 2005).

Figura 16. Espectro de Infravermelho do Carvão de Osso.



A análise do espectro no infravermelho do carvão de osso sugere a presença de grupos hidroxilas presentes sob a forma de grupos carboxílicos na região de  $3450\text{ cm}^{-1}$ . Já em  $1030$  e  $603\text{ cm}^{-1}$  é presumível identificar as possíveis bandas do grupo fosfato, o que pode corresponder à presença da hidroxiapatita, tida como fase majoritária no carvão. Em  $1600\text{ cm}^{-1}$  tem-se o estiramento  $\text{C}=\text{O}$  (referentes lactonas, cetonas e ácidos carboxílicos), e por fim em  $1448\text{ cm}^{-1}$  o grupo carbonato, devido às ligações estruturais da molécula da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), apresentada em fase minoritária no carvão. A presença da calcita também é notada no difratograma de raios - X. Existem algumas variações, que podem corresponder ao tratamento aplicado ao carvão para algumas especificidades.

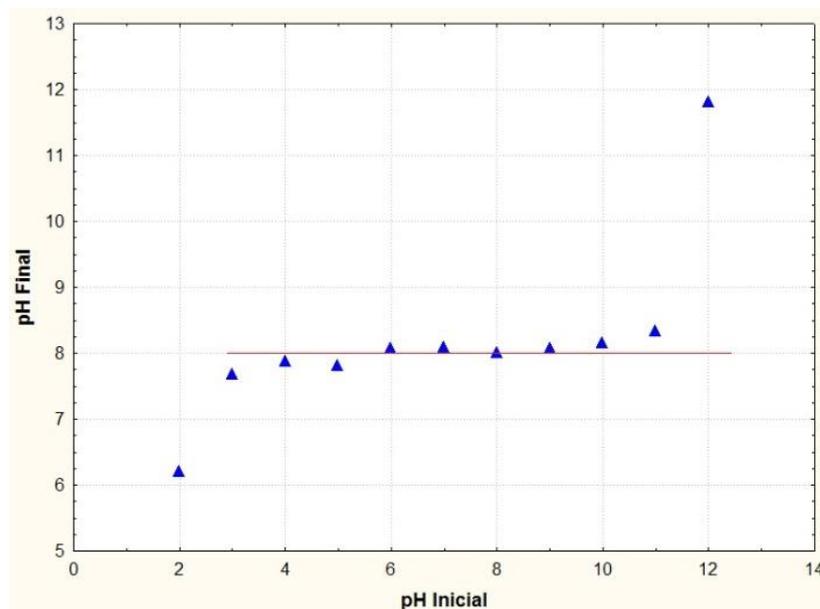
Em Zago (2010) foram determinadas bandas próximas como, por exemplo, a presença de uma banda de estiramento da ligação  $\text{C}=\text{O}$  de ácidos carboxílicos, carbonilas e lactonas, em torno de  $1.650\text{ cm}^{-1}$ , a vibração  $\text{C}-\text{O}$  do grupo lactona observada em  $1.111\text{ cm}^{-1}$  e ainda as quinonas com os grupamentos carbonilas em um mesmo anel que absorvem entre  $1.690$  e  $1.655\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.1.6 Ponto de Carga Zero

O resultado obtido para o  $pH_{PCZ}$  foi calculado fazendo-se uma média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final, mostrados na Figura 17. O valor encontrado para o adsorvente utilizado foi de 8,03, valor no qual o carvão de osso atua como uma solução tampão. Em soluções com pH's acima desse valor, a adsorção de cátions é favorecida, uma vez que se tem a superfície do carvão carregada negativamente. Já quando ocorre o contrário, ou seja, em soluções com pH's abaixo de 8,03 a adsorção de ânions é beneficiada, pelo fato da superfície do carvão estar carregada positivamente (BANSAL E GOYAL, 2005; SRIVASTAVA et al., 2006).

O  $pH_{PCZ}$  de adsorventes depende de vários fatores como natureza da cristalinidade, razão Si/Al, conteúdo de impurezas, temperatura, eficiência de adsorção de eletrólitos, grau de adsorção de íons  $H^+$  e  $OH^-$ , etc. e, portanto, ele deve variar de adsorvente para adsorvente (FUNGARO E BORRELY, 2012).

Figura 17. Ponto de Carga Zero do Carvão de Osso.

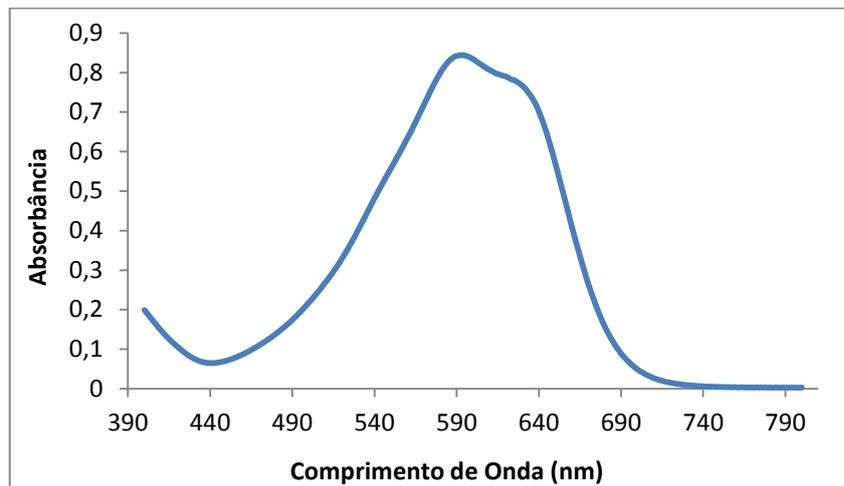


#### 4.1.7 Ensaio de Varredura

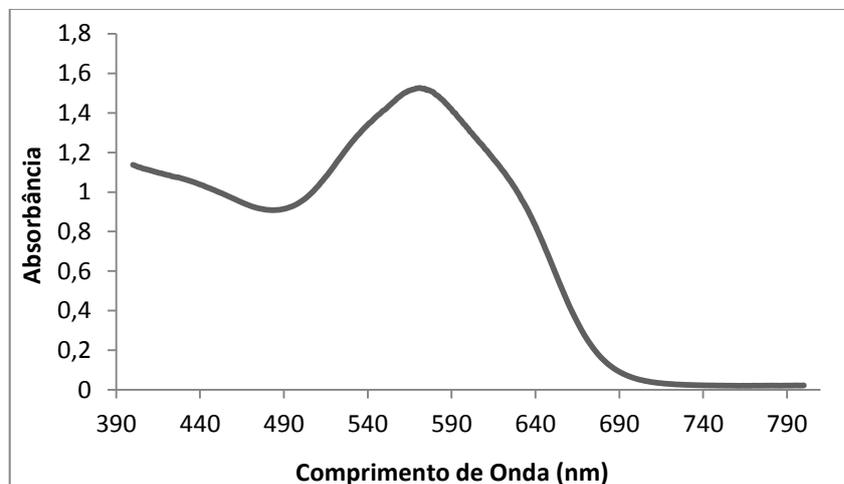
Por meio do ensaio de varredura foi possível determinar o comprimento de onda no qual os corantes AR.TF e P.TS absorveram o máximo de radiação. Para o corante AR.TF o comprimento de onda foi de 591,2 nm, e já para o corante P.TS

571,9 nm. Esses dados foram obtidos pelo espectro de cada corante apresentados nas Figuras 18 e 19. Todos os ensaios que seguiram utilizando a técnica de espectroscopia de UV/Vis tomaram como base os comprimentos de ondas aqui determinados.

**Figura 18. Espectro de Varredura do corante AR.TF.**



**Figura 19. Espectro de Varredura do corante P.TS.**

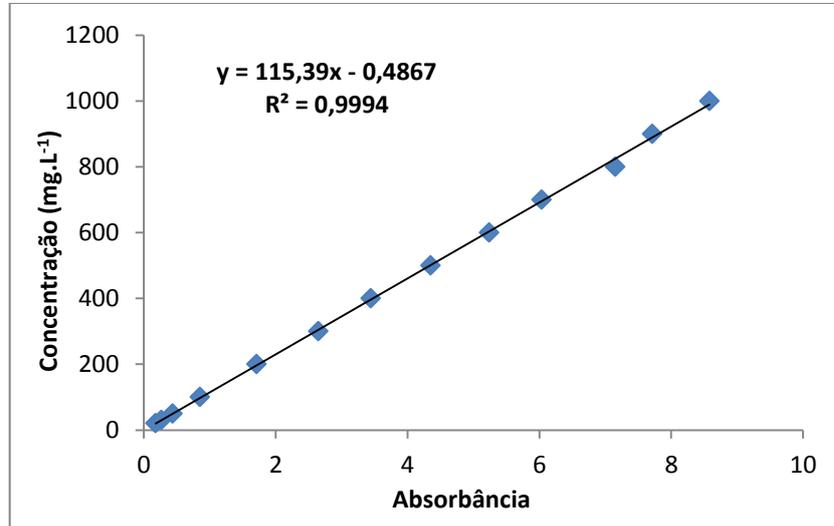


#### 4.1.8 Curvas de Calibração

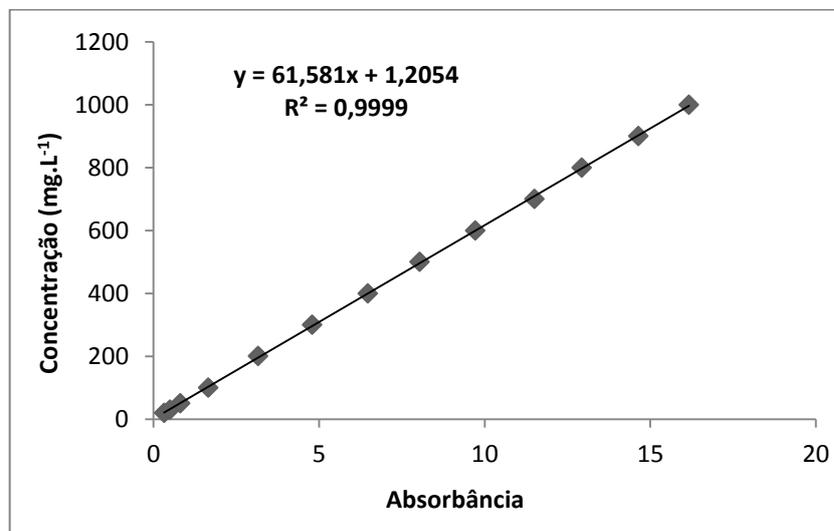
As curvas de calibração foram confeccionadas para que fosse possível determinar a concentração real das soluções dos corantes pré e pós-testes de adsorção com o carvão de osso, por meio da correlação linear entre a absorvância e a concentração. Os gráficos das curvas dos corantes AR.TF e P.TS são

representados pelas Figuras 20 e 21, respectivamente. Sabe-se que quanto mais próximo de 1  $R^2$ , melhor será o ajuste realizado pela regressão linear.

**Figura 20. Curva de Calibração do corante AR.TF**



**Figura 21. Curva de Calibração do corante P.TS**

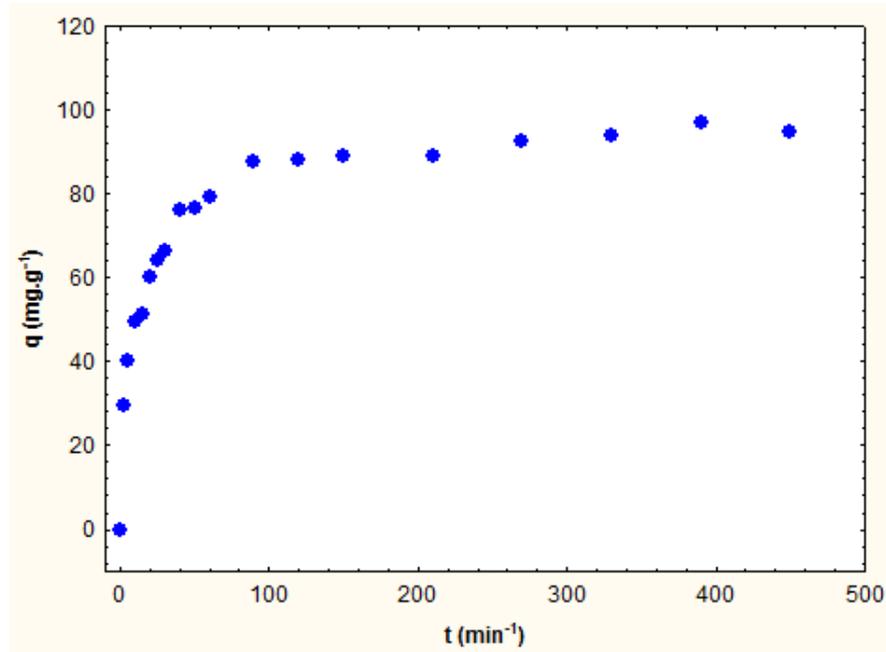


#### 4.1.9 Cinética de Adsorção

Com o objetivo de determinar o tempo de equilíbrio de adsorção dos corantes AR.TF e P.TS realizou-se o estudo da cinética de adsorção. Para a realização deste ensaio, partiu-se do princípio da escolha das condições que teoricamente demorariam mais tempo para atingir o equilíbrio. Pelo gráfico da Figura 22 é possível

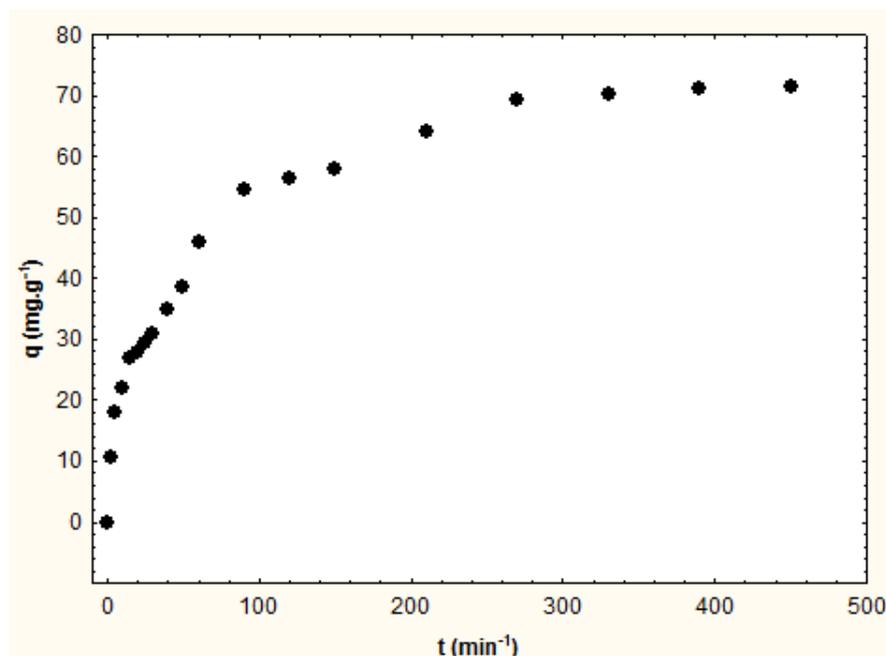
observar que para o corante AR.TF, a partir de 1 hora e 30 minutos de teste o equilíbrio de adsorção foi alcançado.

**Figura 22. Cinética de Adsorção do corante AR.TF**



Já para o corante P.TS, de acordo com o representado na Figura 23, foram necessárias 4 horas e 50 minutos de teste até que este equilíbrio fosse finalmente atingido.

**Figura 23. Cinética de Adsorção do corante P.TS**



Comparando as duas cinéticas acima apresentadas nota-se que o corante AR.TF levou menos tempo para atingir o equilíbrio de adsorção, alcançando o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ), de  $97,2 \text{ mg.g}^{-1}$ . Em contrapartida, o corante P.TS apresentou um  $q_e$  de  $71,1 \text{ mg.g}^{-1}$  em um período de teste mais longo.

Com os dados dos ensaios desta etapa, realizou-se também um estudo cinético utilizando os modelos cinéticos linearizados de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula, onde os valores obtidos após os ajustes utilizando o *software Statistica* são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4. Dados das cinéticas de Pseudoprimeira Ordem, Pseudosegunda Ordem e Difusão Intrapartícula, dos corantes AR.TF e P.TS.**

<b>Pseudoprimeira Ordem</b>							
Corante AR.TF				Corante P.TS			
$q_{exp}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{calc}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$	$q_{exp}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{calc}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$
93,8	0,00639	46,6	0,82	71,1	0,01353	52,3	0,93
<b>Pseudosegunda Ordem</b>							
$q_{exp}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$K_2$ ( $\text{g/mg.min}^{-1}$ )	$q_{calc}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$	$q_{exp}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$K_2$ ( $\text{g/mg.min}^{-1}$ )	$q_{calc}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$
93,8	0,00117	94,3	0,99	71,1	0,00037	76,3	0,99
<b>Difusão Intrapartícula</b>							
$q_{exp}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$K_3$ ( $\text{mg/g.min}^{0,5}$ )	C ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$	$q_{exp}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$K_3$ ( $\text{mg/g.min}^{0,5}$ )	C ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$
93,8	4,79487	31,8	0,75	71,1	3,24233	13,1	0,88

De acordo com os resultados obtidos pelos modelos, observou-se que o modelo de pseudosegunda ordem apresentou resultados melhores quando comparado aos modelos de pseudoprimeira ordem e difusão intrapartícula. Assim como um bom  $R^2$ , observa-se uma proximidade nos valores de  $q_{exp}$  e  $q_{calc}$ , podendo assim propor que o modelo de pseudosegunda ordem é o que melhor representa o comportamento cinético dos sistemas. Os percentuais de erro entre as capacidades de adsorção experimental e calculada para os corantes AR.TF e P.TS são, respectivamente, 0,5% e 6,8%.

O modelo de pseudosegunda ordem baseia-se em uma equação geral de reação de segunda ordem para mecanismos de processos heterogêneos de adsorção (CHEUNG, *et al*, 2004). Por isso, os dados obtidos reforçam essa condição, uma vez que o carvão de osso utilizado como adsorvente neste estudo contém inúmeros grupos funcionais aniônicos distintos que foram detectadas pelo FTIR. Assim pressupõe-se que a cinética de pseudosegunda ordem seja também

importante no processo de adsorção de corantes. Além disso, o ajuste de dados experimentais ao modelo de pseudosegunda ordem é um indicativo de que a etapa limitante no processo de adsorção dos corantes é um processo quimissorativo ou até mesmo de troca iônica (HO *et al.*, 1999).

As Figuras 24, 25, 26, 27, 28 e 29 apresentam, respectivamente, as cinéticas de adsorção de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula obtidas para os corantes AR.TF e P.TS.

**Figura 24. Cinética de adsorção do modelo de Pseudoprimeira Ordem obtida para o corante AR.TF.**

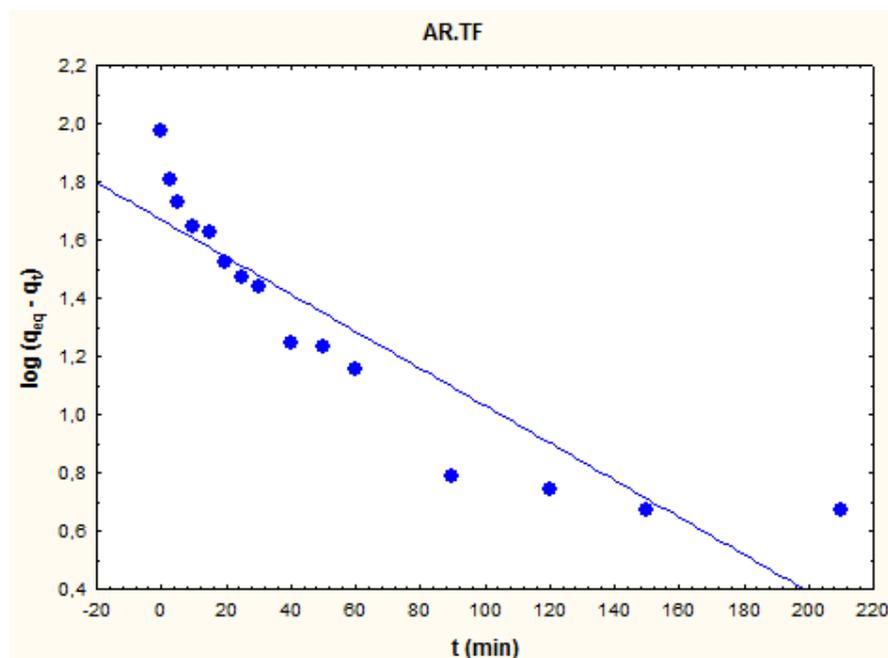


Figura 25. Cinética de adsorção do modelo de Pseudoprimeira Ordem obtida para o corante P.TS.

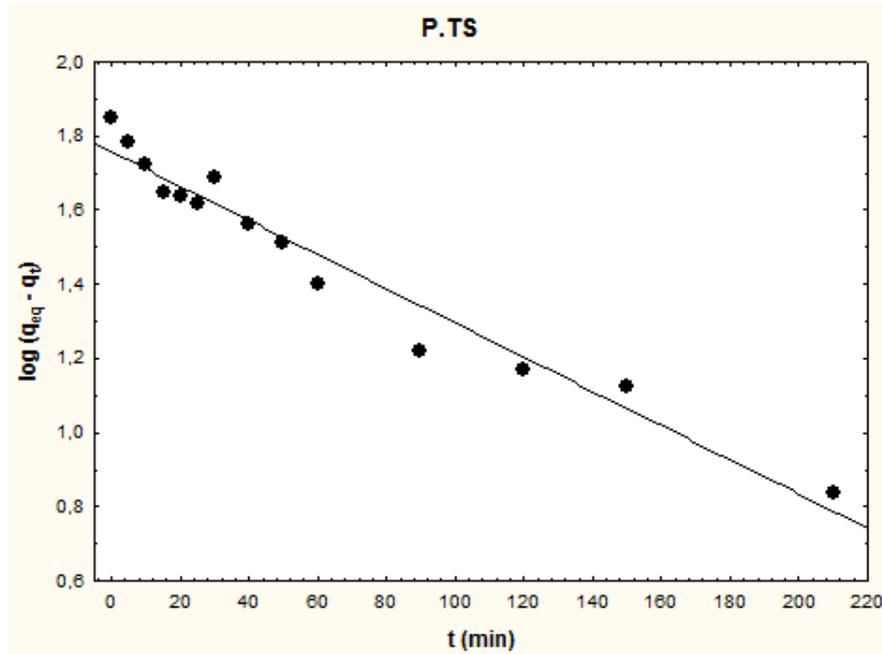


Figura 26. Cinética de adsorção do modelo de Pseudo segunda Ordem obtida para o corante AR.TF.

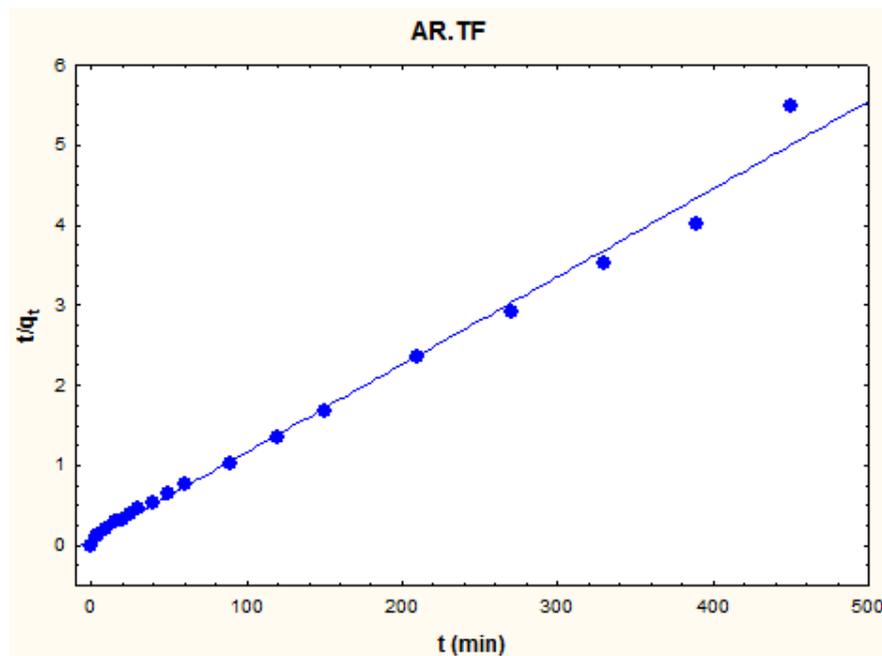


Figura 27. Cinética de adsorção do modelo de Pseudosegunda Ordem obtida para o corante P.TS.

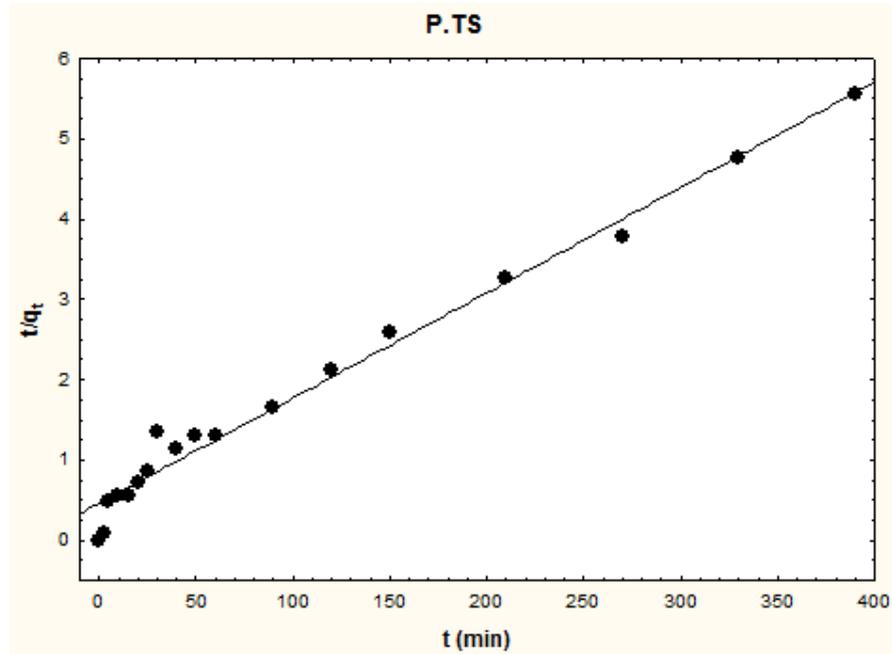


Figura 28. Cinética de adsorção do modelo de Difusão Intrapartícula obtida para o corante AR.TF.

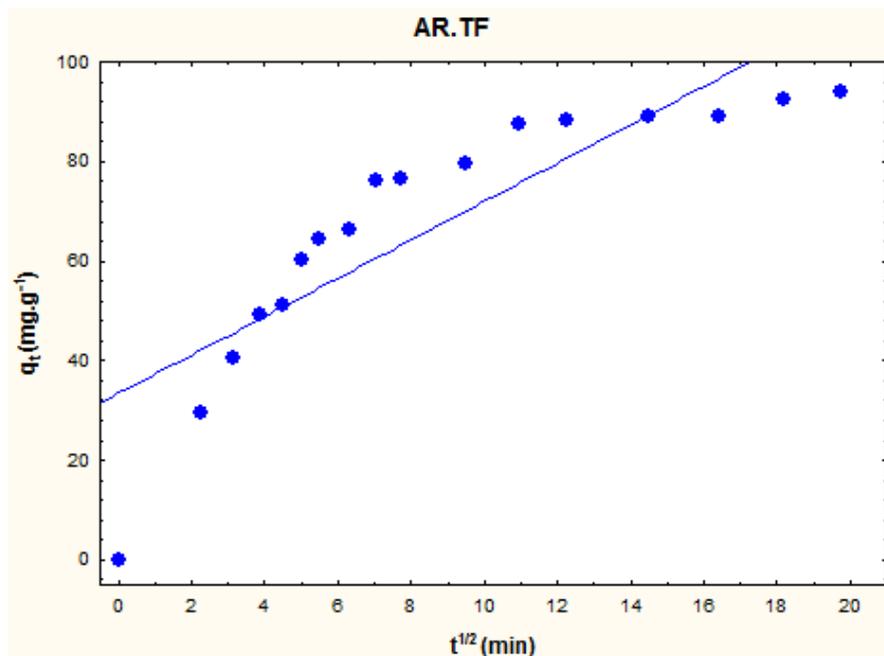
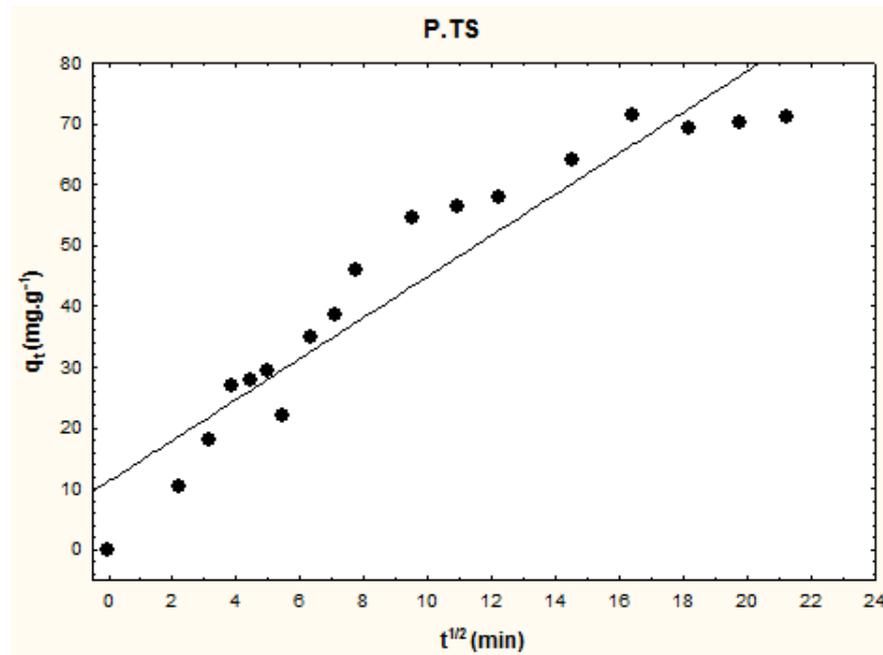


Figura 29. Cinética de adsorção do modelo de Difusão Intrapartícula obtida para o corante P.TS.



#### 4.1.10 Planejamento Fatorial do tipo Composto Central para o corante AR.TF.

Os resultados da capacidade de adsorção ( $q$ ) obtidos no estudo da adsorção do corante AR.TF foram analisados estatisticamente mediante o planejamento experimental, por meio do *software Statistica*. Nos planejamentos experimentais em questão adotou-se um nível de significância de 95%, ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com valores de  $p < 0,05$ .

Tabela 5. Matriz do planejamento experimental fatorial com os resultados da capacidade de adsorção para o corante AR.TF.

Experimento	Agitação (rpm)	Temperatura (°C)	pH	Q (mg.g <sup>-1</sup> )
1	(-1) 70	(-1) 25	(-1) 4	40,4
2	(-1) 70	(-1) 25	(1) 6	51,1
3	(-1) 70	(1) 35	(-1) 4	61,1
4	(-1) 70	(1) 35	(1) 6	64,4
5	(1) 150	(-1) 25	(-1) 4	41,5
6	(1) 150	(-1) 25	(1) 6	45,7
7	(1) 150	(1) 35	(-1) 4	88,5
8	(1) 150	(1) 35	(1) 6	97,5

9	(-1,68) 42,7	(0) 30	(0) 5	55,3
10	(1,68) 177,3	(0) 30	(0) 5	64,8
11	(0) 110	(-1,68) 21,6	(0) 5	49,5
12	(0) 110	(1,68) 38,4	(0) 5	92,6
13	(0) 110	(0) 30	(-1,68) 3,32	59,7
14	(0) 110	(0) 30	(1,68) 6,68	57,3
15	(0) 110	(0) 30	(0) 5	49,9
16	(0) 110	(0) 30	(0) 5	50,5
17	(0) 110	(0) 30	(0) 5	50,9

Examinando a Tabela 5 observa-se que o maior valor para a capacidade de adsorção ( $q$ ), de  $97,4 \text{ mg.g}^{-1}$ , se deu no Experimento 8 onde são encontrados os valores de rotação (150 rpm), temperatura ( $35^{\circ}\text{C}$ ) e pH (6). Já no Experimento 12 tem-se  $92,6 \text{ mg.g}^{-1}$ , para agitação (110 rpm), temperatura ( $38,4^{\circ}\text{C}$ ) e pH (5). Por fim, no Experimento 7 encontra-se a capacidade de adsorção de  $88,5 \text{ mg.g}^{-1}$  em 150 rpm de rotação,  $35^{\circ}\text{C}$  de temperatura e 4 de pH. Nos três experimentos citados são apresentados os melhores resultados de  $q$  e ao analisar-se os valores dos níveis dos fatores nota-se, em comum, que nestes tem-se as temperaturas mais elevadas.

Já quando se considera os Experimentos 1 e 5 é possível perceber os menores valores para a capacidade de adsorção, respectivamente,  $40,4 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $41,5 \text{ mg.g}^{-1}$ . Extrai-se que os valores para o fator temperatura são os menores nestes dois experimentos, representados por  $25^{\circ}\text{C}$ . Sendo assim, por meio desta colocação infere-se que a adsorção do corante AR.TF no carvão de osso, se dá de maneira mais efetiva em temperaturas a partir de  $35^{\circ}\text{C}$ .

Na Tabela 6 estão apresentadas as análises de todos os efeitos principais e as interações de regressão múltipla, obtidos a partir dos resultados da Tabela 6 para a adsorção do corante AR.TF.

**Tabela 6. Regressão múltipla com todas as variáveis, seus respectivos fatores e interações e os níveis de significância para a adsorção do corante AR.TF.**

Fatores e Interações	Coefficiente de Regressão	Nível de Significância (p)
Termo Independente	50,42390	0,000000
Agitação (rpm) (L)	3,59316	0,001527
Agitação (rpm) (Q)	3,42901	0,002017

Temperatura (°C) (L)	13,34667	0,000001
Temperatura (°C) (Q)	7,33670	0,000032
pH (L)	0,00532	0,993777
pH (Q)	2,89013	0,004716
Agitação*Temperatura	10,96192	0,000020
Agitação*pH	2,76192	0,022788
Temperatura*pH	2,53692	0,031461
$R^2 = 0,99337$		

Após a análise de regressão múltipla (Tabela 6) obteve-se o modelo completo (Equação 11), em que se descreve a capacidade de adsorção, com os fatores significativos e não significativos:

$$[\text{Capacidade de Adsorção}] = 50,42390 + 3,59316A + 3,42901A^2 + 13,34667T + 7,33670T^2 + 0,00532\text{pH} + 2,89013\text{pH}^2 + 10,96192A*T + 2,76192A*\text{pH} + 2,53692T*\text{pH} \quad (\text{Equação 11})$$

em que, A = Agitação (rpm) e T = Temperatura (°C).

Pela Tabela 6 verifica-se que, para a resposta da adsorção do corante AR.TF utilizando o carvão de osso como adsorvente em um nível de 95% (valores de significância menores ou iguais a 0,05), com exceção do fator pH (L) todos os outros fatores estudados foram significantes. Além disso, as interações Agitação\*Temperatura, Agitação\*pH e Temperatura\*pH também apresentaram significância ao avaliarmos os valores de p demonstrados. Sendo assim, considerando apenas os fatores significativos obtém-se a Tabela 7.

**Tabela 7. Regressão múltipla com as variáveis significativas, seus respectivos fatores e interações e os níveis de significância para a adsorção do corante AR.TF.**

Fatores e Interações	Coefficiente de Regressão	Nível de Significância (p)
Termo Independente	50,42379	0,000000
Agitação (rpm) (L)	3,59220	0,000526
Agitação (rpm) (Q)	3,42938	0,000791
Temperatura (°C) (L)	13,34570	0,000000
Temperatura (°C) (Q)	7,33707	0,000006
pH (Q)	2,89050	0,002127
Agitação*Temperatura	10,96357	0,000003

Agitação*pH	2,76357	0,011899
Temperatura*pH	2,53857	0,017399
$R^2 = 0,99337$		

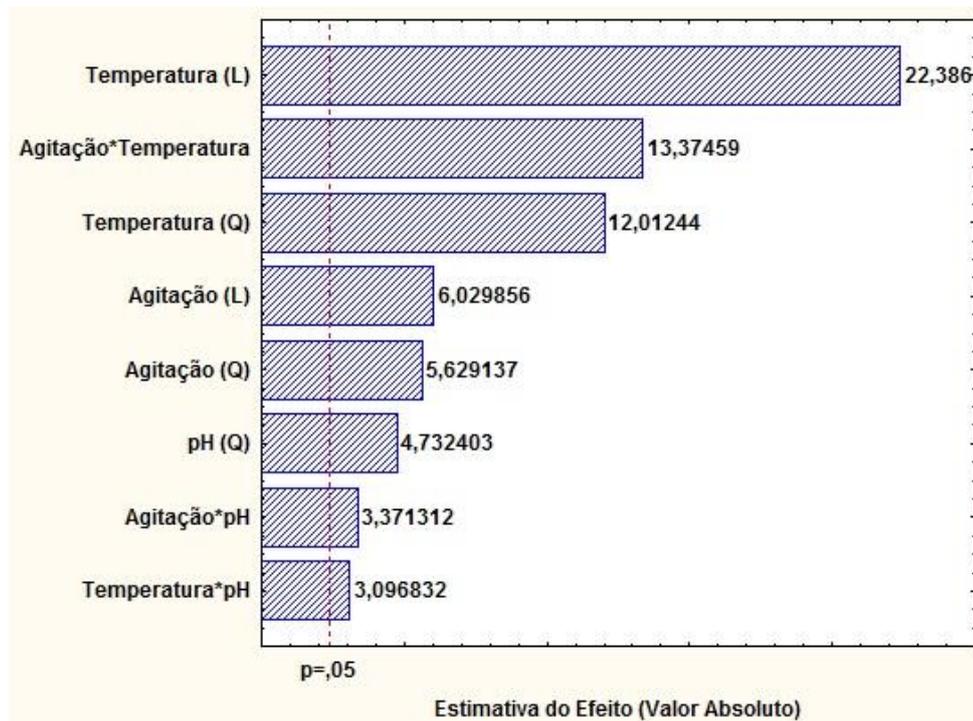
Depois de ajustado o modelo com apenas as variáveis significativas, obtém-se a Equação 12. É válido ressaltar também o bom coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) atingido pelo modelo estudado (0,99337), o que indica um bom ajuste dos dados ao modelo em questão.

$$[\text{Capacidade de Adsorção}] = 50,42379 + 3,59220A + 3,42938A^2 + 13,34570T + 7,33707T^2 + 2,89050pH^2 + 10,96357A*T + 2,76357A*pH + 2,53857T*pH$$

(Equação 12)

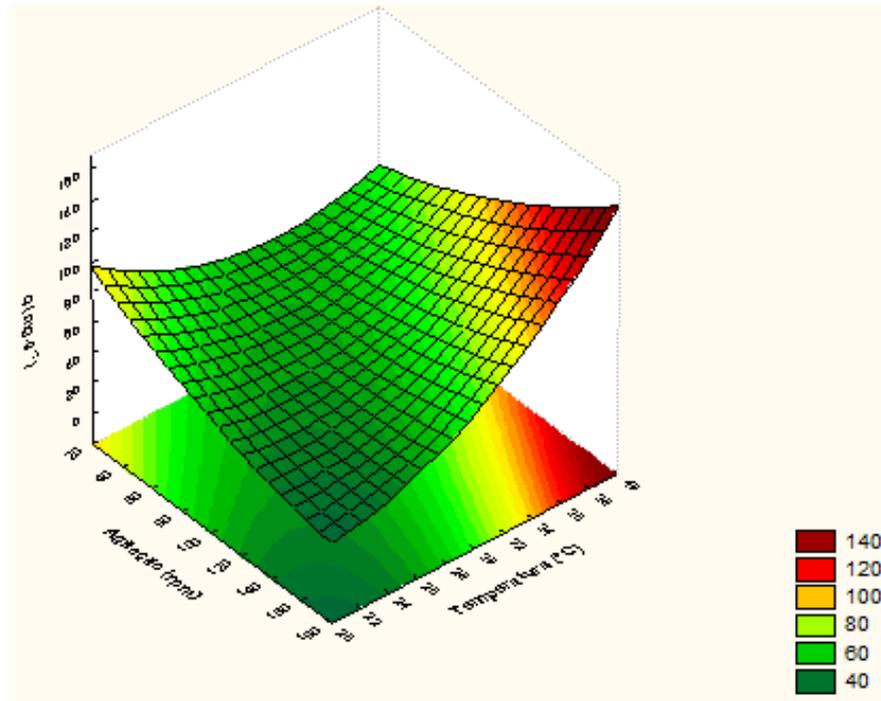
Pelo Gráfico de Pareto representado na Figura 30, e considerando também a Equação 12, é possível observar os fatores significativos em uma escala decrescente, tal como: Temperatura (L) < Agitação\*Temperatura < Temperatura (Q) < Agitação (L) < Agitação (Q) < pH (Q) < Agitação\*pH < Temperatura\*pH. Sendo assim, infere-se que o pH é o fator que menos influencia no processo adsorptivo do corante AR.TF com o carvão de osso, enquanto por outro lado a temperatura é o fator que mais influencia este processo.

Figura 30. Gráfico de Pareto para a resposta da adsorção do corante AR.TF.



As Figuras 31, 32, 33, 34, 35 e 36 apresentam as superfícies de resposta e as curvas de nível baseadas na Equação 12.

**Figura 31. Superfície de Resposta da adsorção do corante AR.TF considerando a Agitação versus Temperatura.**



**Figura 32. Curva de Nível da adsorção do corante AR.TF considerando a Agitação versus Temperatura.**

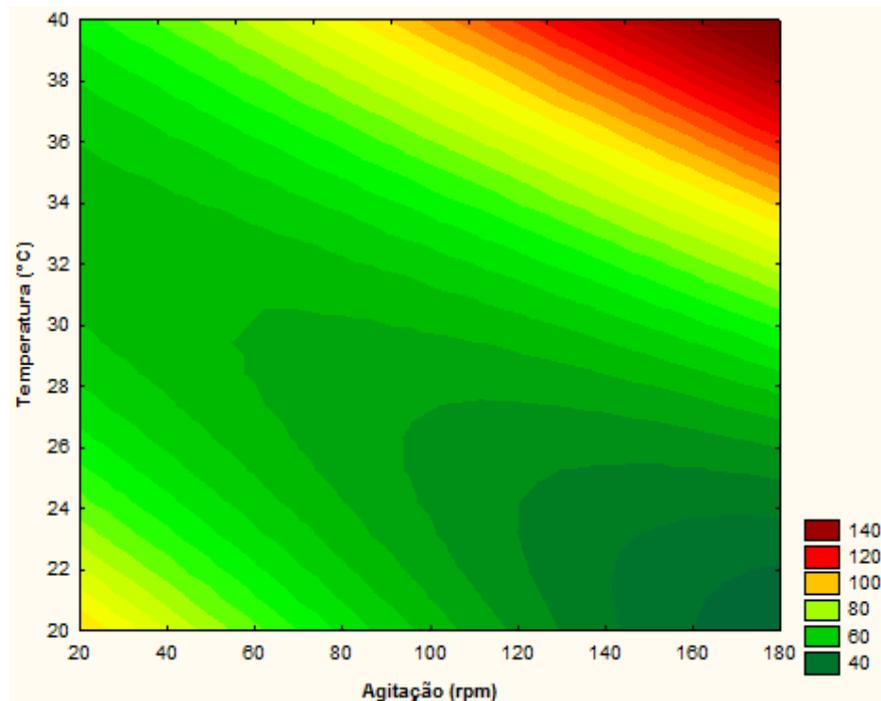


Figura 33. Superfície de Resposta da adsorção do corante AR.TF considerando o pH versus Temperatura.

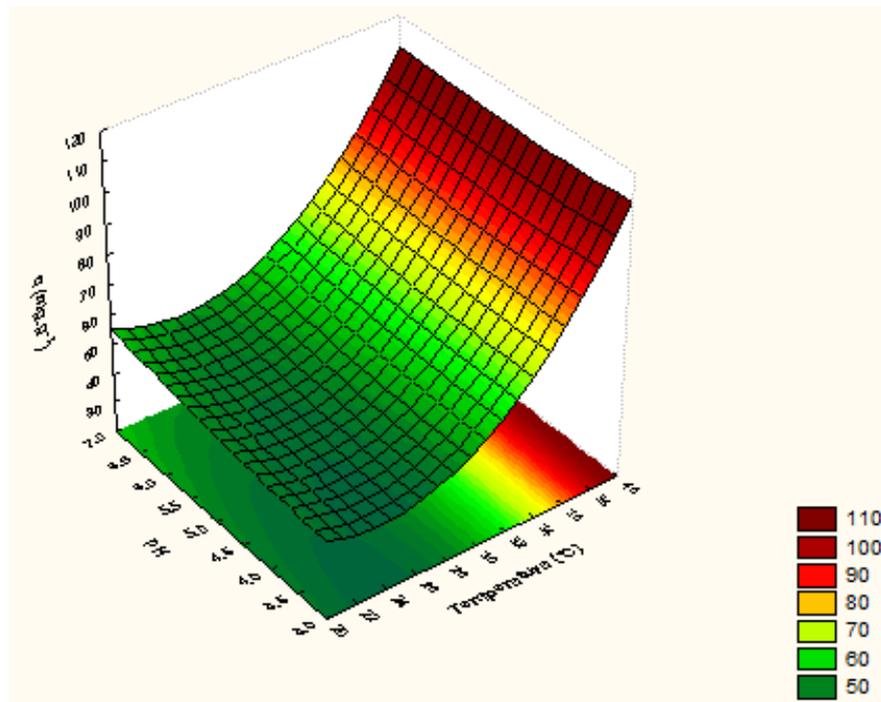


Figura 34. Curva de Nível da adsorção do corante AR.TF considerando o pH versus Temperatura.

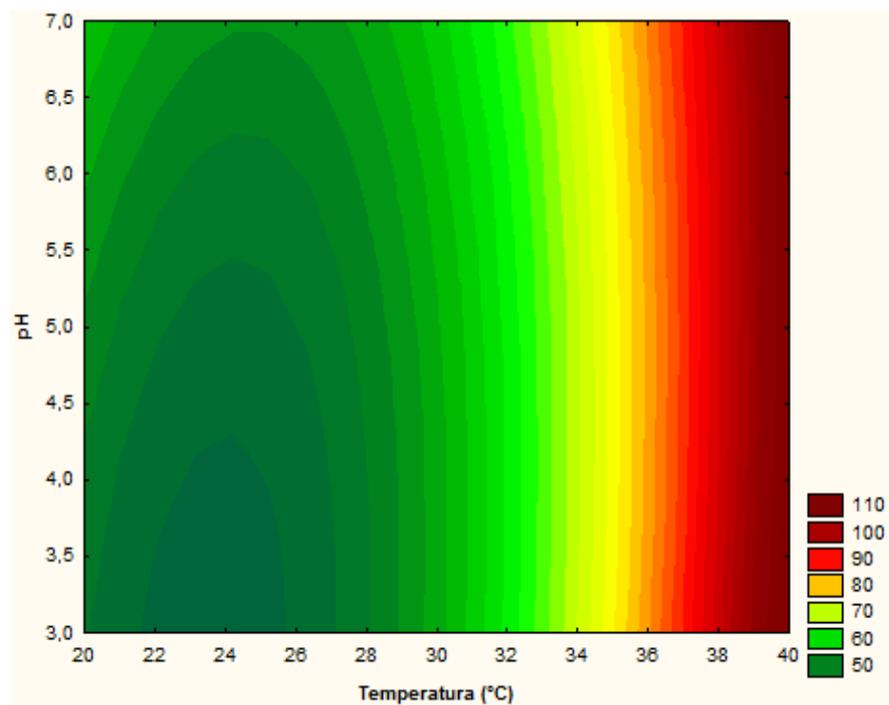


Figura 35. Superfície de Resposta da adsorção do corante AR.TF considerando a Agitação *versus* pH.

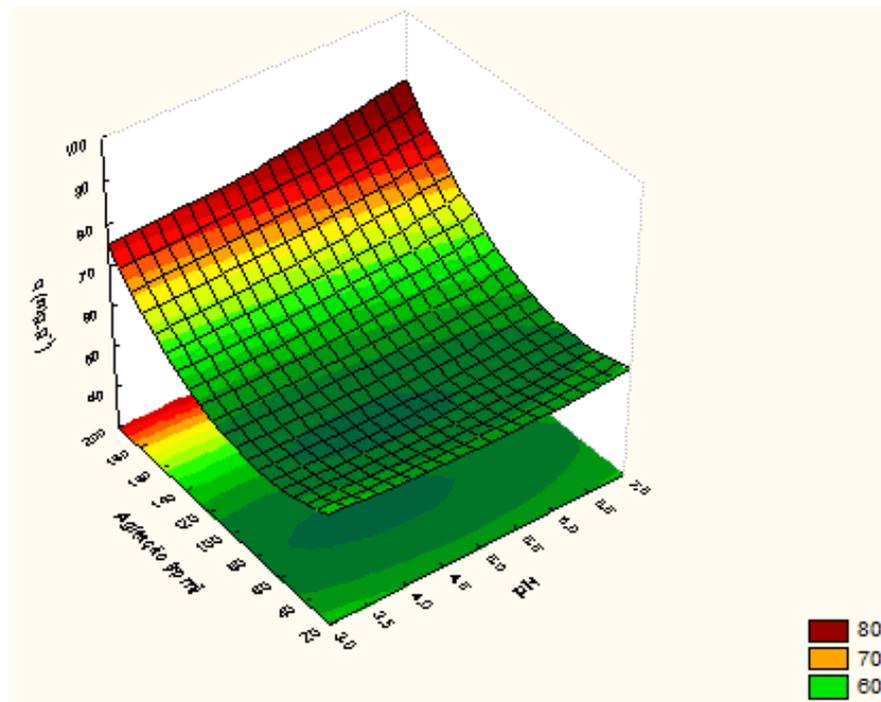
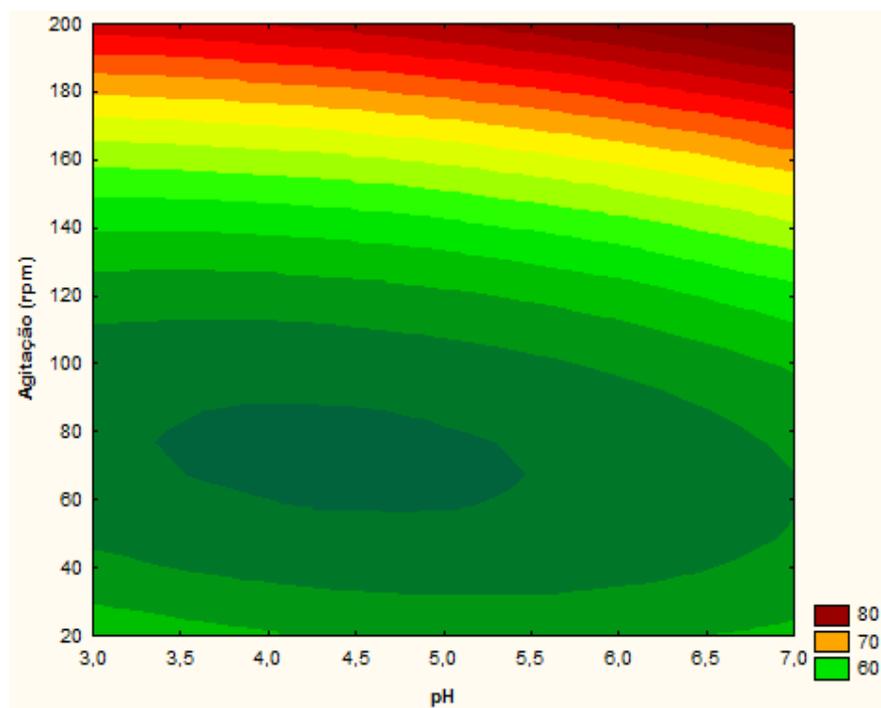


Figura 36. Curva de Nível da adsorção do corante AR.TF considerando a Agitação *versus* pH.



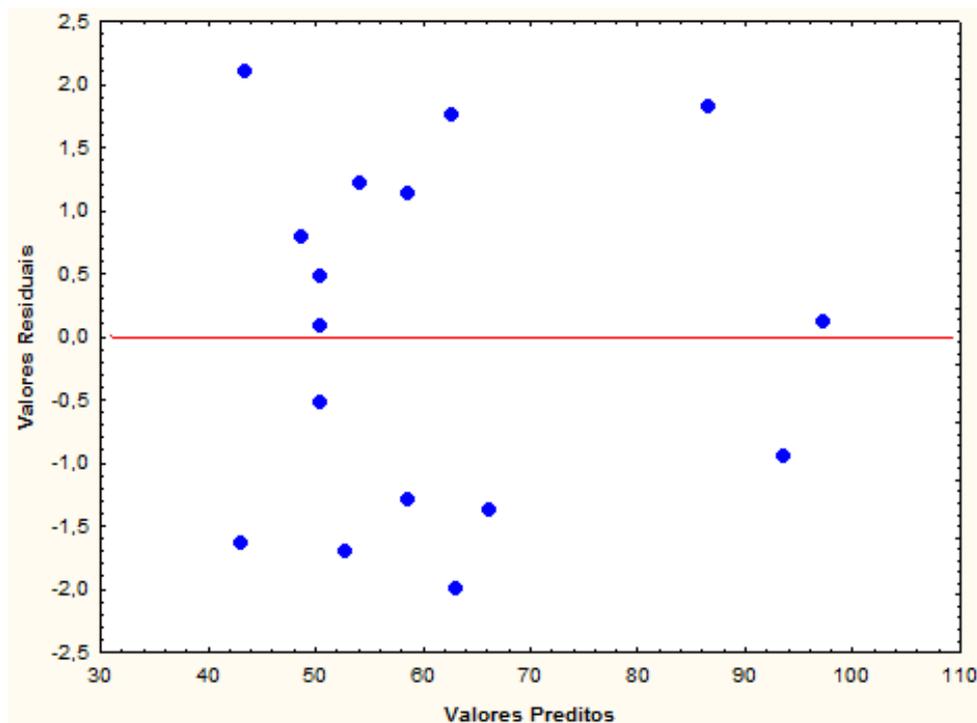
Pelas Figuras 31 e 32 nota-se, tanto pela superfície de resposta quanto pela curva de nível, que em temperaturas e agitações maiores obtém-se um melhor valor para a capacidade de adsorção. Essa afirmação vem de encontro aos dados

apresentados na Tabela 6, onde no Experimento 8 (temperatura 35°C e agitação 150 rpm) foi apresentado o maior valor de  $q$  ( $97,5 \text{ mg.g}^{-1}$ ) neste estudo do corante AR.TF.

Já considerando o pH *versus* a temperatura, na superfície de resposta (Figura 33) e na curva de nível (Figura 34), reforça-se mais uma vez que em temperaturas em torno de 38°C têm-se um aumento na capacidade de adsorção. Considerando o Experimento 12, mostrado na Tabela 6, observa-se que na temperatura de 38,7°C obteve-se o segundo maior valor para  $q$ , de  $92,6 \text{ mg.g}^{-1}$ . Porém, supõe-se pela análise que o pH não influencia diretamente no processo, o que pode permitir uma faixa de pH mais extensa para se estudar a adsorção do corante AR.TF no carvão de osso.

Considerando as Figuras 35 e 36, onde fez-se a superfície e a curva adotando a agitação *versus* o pH, tem-se que valores maiores de agitação a capacidade de adsorção é mais bem representada. Ao observar o fator pH nesta situação observa-se uma ligeira alteração, considerada positiva para valores de pH mais altos.

**Figura 37. Gráfico dos resíduos para a adsorção do corante AR.TF.**



Pelo gráfico dos resíduos apresentado na Figura 37, nota-se a dispersão dos pontos em torno do ponto de zero, o que aumenta a validade da análise estatística realizada para a adsorção do corante AR.TF.

Utilizando a técnica de planejamento fatorial para avaliar as melhores condições de trabalho na adsorção de corantes têxteis, Bandeira, *et al.* (2014), obtiveram cerca de 98% de remoção do corante reativo amarelo bifuncional 3R-200% empregando dolomita termicamente modificada, quando utilizou a menor massa de adsorvente. Silva Filho *et al.* (2005) destacaram que os níveis e as variáveis que mais influenciaram na adsorção do Remazol Black B por lama vermelha neutralizada foi menor velocidade de agitação e a menor quantidade de adsorvente, chegando a um percentual de 70% de remoção.

#### **4.1.11 Planejamento Fatorial do tipo Composto Central para o corante P.TS.**

De maneira análoga ao que foi feito para o corante AR.TF, os resultados da capacidade de adsorção ( $q$ ) obtidos no estudo da adsorção do corante P.TS também foram analisados estatisticamente mediante o planejamento experimental, através do *software Statistica*. Permaneceu-se um nível de significância de 95%, considerando significativos os parâmetros com valores de  $p < 0,05$ .

Por meio do exame da Tabela 8 nota-se que no Experimento 10 (177,3 rpm de agitação, 30°C de temperatura e 5 de pH) foi onde se deu o maior valor para a capacidade de adsorção ( $q$ ), de 36,3 mg.g<sup>-1</sup> para o corante P.TS. Contudo, no Experimento 5 tem-se 31,7 mg.g<sup>-1</sup> de  $q$ , com agitação (150 rpm), temperatura (25°C) e pH (4). No Experimento 11 encontra-se a capacidade de adsorção de 28,5 mg.g<sup>-1</sup> em 110 rpm de rotação, 21,6°C de temperatura e 5 de pH. Por fim, nos experimentos 1 e 9 também são encontrados dados consideráveis para capacidade de adsorção do corante P.TS. Nestes experimentos citados os melhores resultados de  $q$  são observados em níveis de agitação maiores e pH menores. Sendo assim, através desta colocação pressupõe-se que a adsorção do corante P.TS no carvão de osso, se dá de maneira mais eficaz em agitações mais altas e pH mais baixos.

**Tabela 8. Matriz do planejamento experimental fatorial com os resultados da capacidade de adsorção para o corante P.TS.**

Experimento	Agitação (rpm)	Temperatura (°C)	pH	q (mg.g <sup>-1</sup> )
1	(-1) 70	(-1) 25	(-1) 4	27,7
2	(-1) 70	(-1) 25	(1) 6	17,5
3	(-1) 70	(1) 35	(-1) 4	19,8
4	(-1) 70	(1) 35	(1) 6	18,5
5	(1) 150	(-1) 25	(-1) 4	31,7
6	(1) 150	(-1) 25	(1) 6	19,2
7	(1) 150	(1) 35	(-1) 4	23,7
8	(1) 150	(1) 35	(1) 6	21,3
9	(-1,68) 42,7	(0) 30	(0) 5	26,5
10	(1,68) 177,3	(0) 30	(0) 5	36,3
11	(0) 110	(-1,68) 21,6	(0) 5	28,5
12	(0) 110	(1,68) 38,4	(0) 5	21,3
13	(0) 110	(0) 30	(-1,68) 3,32	22,5
14	(0) 110	(0) 30	(1,68) 6,68	6,86
15	(0) 110	(0) 30	(0) 5	20,4
16	(0) 110	(0) 30	(0) 5	19,7
17	(0) 110	(0) 30	(0) 5	20,9

As análises de todos os efeitos principais, assim como as interações de regressão múltipla, obtidos a partir dos resultados da Tabela 8, para a adsorção do corante P.TS estão apresentados na Tabela 9.

Com a regressão múltipla (Tabela 9) foi possível descrever o modelo completo (Equação 13), em que se determina a capacidade de adsorção, com os fatores significativos e não significativos:

$$[\text{Capacidade de Adsorção}] = 18,90120 + 2,09287A + 3,77077A^2 - 1,13997T + 1,47863T^2 - 7,21049pH - 5,53545pH^2 + 0,25766A*T + 0,38173A*pH + 3,00473T*pH$$

(Equação 13)

Via Tabela 9 certifica-se que, para a resposta da adsorção do corante P.TS utilizando o carvão de osso como adsorvente em um nível de 95% (valores de

significância menores ou iguais a 0,05), que os fatores Temperatura (L) e as interações Agitação\*Temperatura e Agitação\*pH não foram significativas.

**Tabela 9. Regressão múltipla com todas as variáveis, seus respectivos fatores e interações e os níveis de significância para a adsorção do corante P.TS.**

Fatores e Interações	Coefficiente de Regressão	Nível de Significância (p)
Termo Independente	18,90120	0,000002
Agitação (rpm) (L)	2,09287	0,006761
Agitação (rpm) (Q)	3,77077	0,000244
Temperatura (°C) (L)	-1,13997	0,060315
Temperatura (°C) (Q)	1,47863	0,015038
pH (L)	-7,21049	0,000120
pH (Q)	-5,53545	0,001442
Agitação*Temperatura	0,25766	0,656970
Agitação*pH	0,39173	0,615426
Temperatura*pH	3,00473	0,009305
$R^2 = 0,98697$		

Reajustando o modelo levando em consideração agora somente as variáveis significativas (Tabela 10), obtém-se a Equação 14. O coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) obtido para o modelo foi de 0,99337, indicando um bom ajuste dos dados.

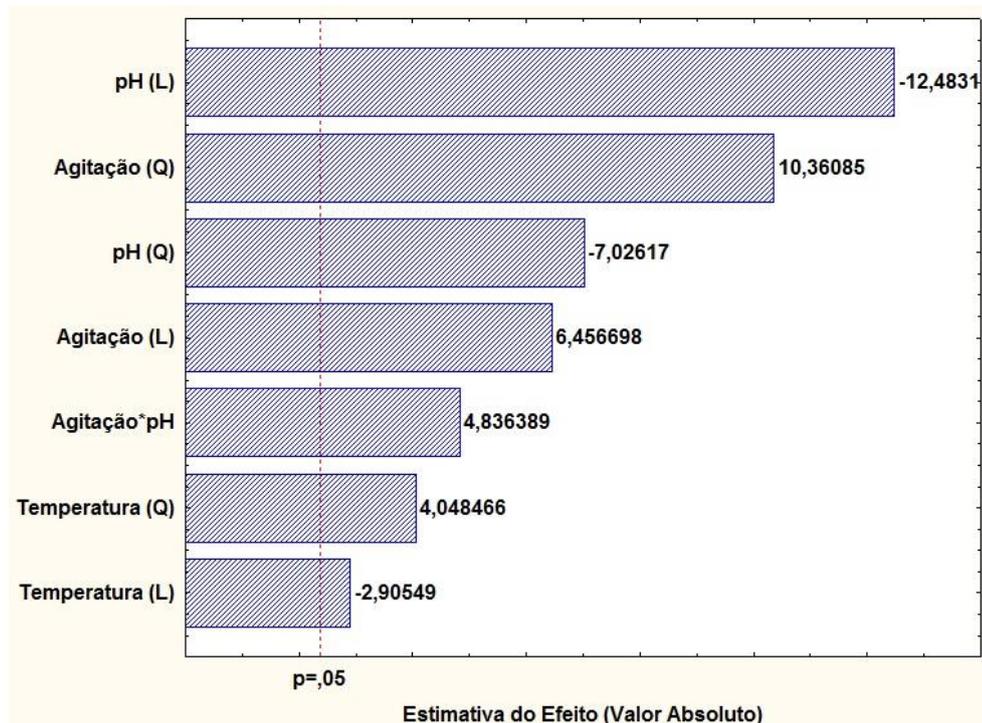
$$[\text{Capacidade de Adsorção}] = 18,89988 + 2,19669A + 3,76877A^2 - 1,14697T + 1,47662T^2 - 7,21829pH - 5,53647pH^2 + 2,99459T \cdot pH \quad (\text{Equação 14})$$

**Tabela 10. Regressão múltipla com as variáveis significativas, seus respectivos fatores e interações e os níveis de significância para a adsorção do corante P.TS.**

Fatores e Interações	Coefficiente de Regressão	Nível de Significância (p)
Termo Independente	18,89988	0,000002
Agitação (rpm) (L)	2,19669	0,006761
Agitação (rpm) (Q)	3,76877	0,000244
Temperatura (°C) (L)	-1,14697	0,060315
Temperatura (°C) (Q)	1,47662	0,015038
pH (L)	-7,21829	0,000120
pH (Q)	-5,53647	0,001442
Temperatura*pH	2,99459	0,009305
$R^2 = 0,98513$		

A Figura 38 traz o Gráfico de Pareto para a adsorção do corante P.TS, que quando analisado em conjunto com a Equação 14, estabelece uma ordem de influencia dos fatores significativos, sendo: pH (L) < pH (Q) < Agitação (Q) < Temperatura\*pH < Agitação (L) < Temperatura (Q) < Temperatura (L). Assim sendo, tem-se que a temperatura é o fator que menos influencia na adsorção do corante P.TS com o carvão de osso, e em contrapartida o pH é o fator que mais influencia este processo.

**Figura 38. Gráfico de Pareto para a resposta da adsorção do corante P.TS.**



Nas Figuras 39, 40, 41, 41, 43 e 44 têm-se a representação das superfícies de resposta e das curvas de nível baseadas na Equação 14.

Figura 39. Superfície de Resposta da adsorção do corante P.TS considerando a Agitação *versus* Temperatura.

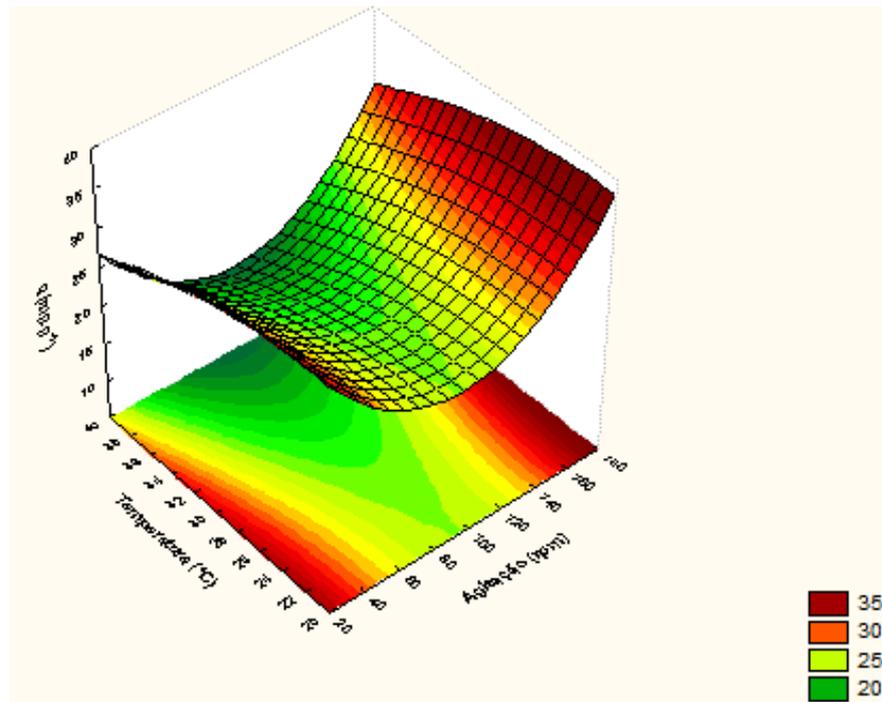


Figura 40. Curva de Nível da adsorção do corante P.TS considerando a Agitação *versus* Temperatura.

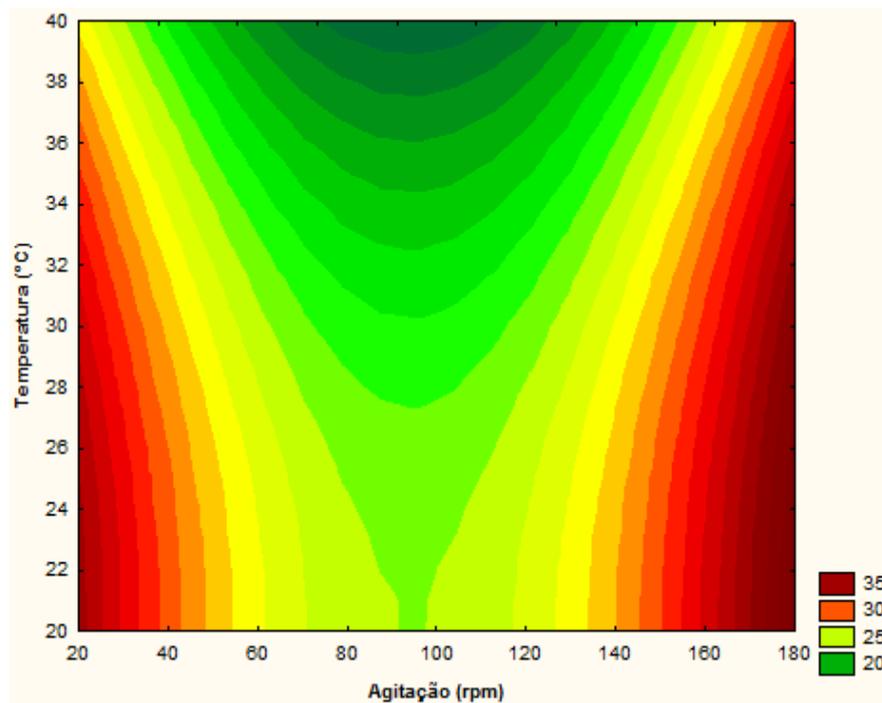


Figura 41. Superfície de Resposta da adsorção do corante P.TS considerando o pH versus Temperatura.

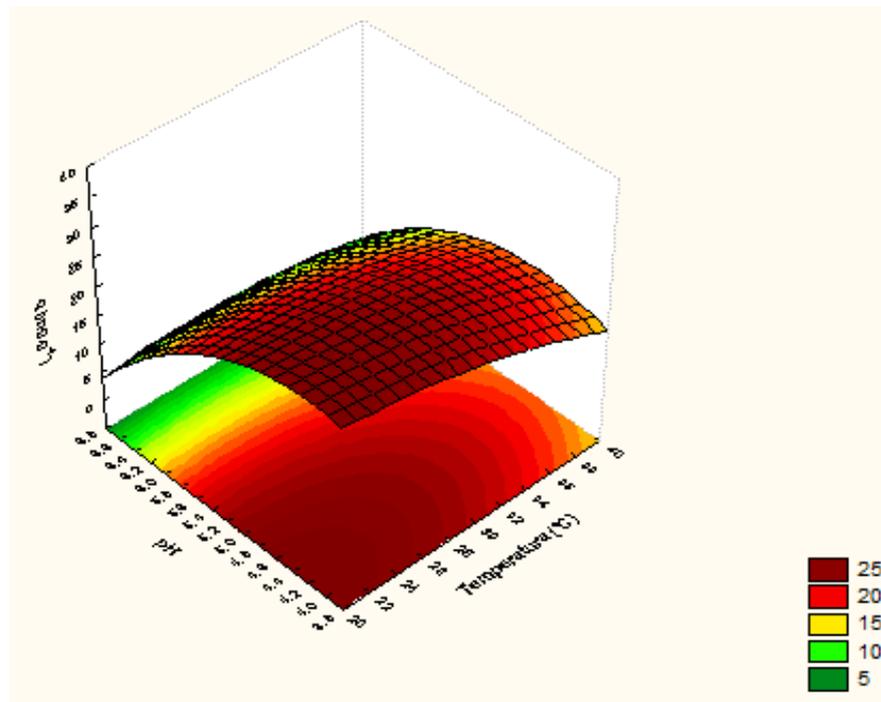


Figura 42. Curva de Nível da adsorção do corante P.TS considerando o pH versus Temperatura.

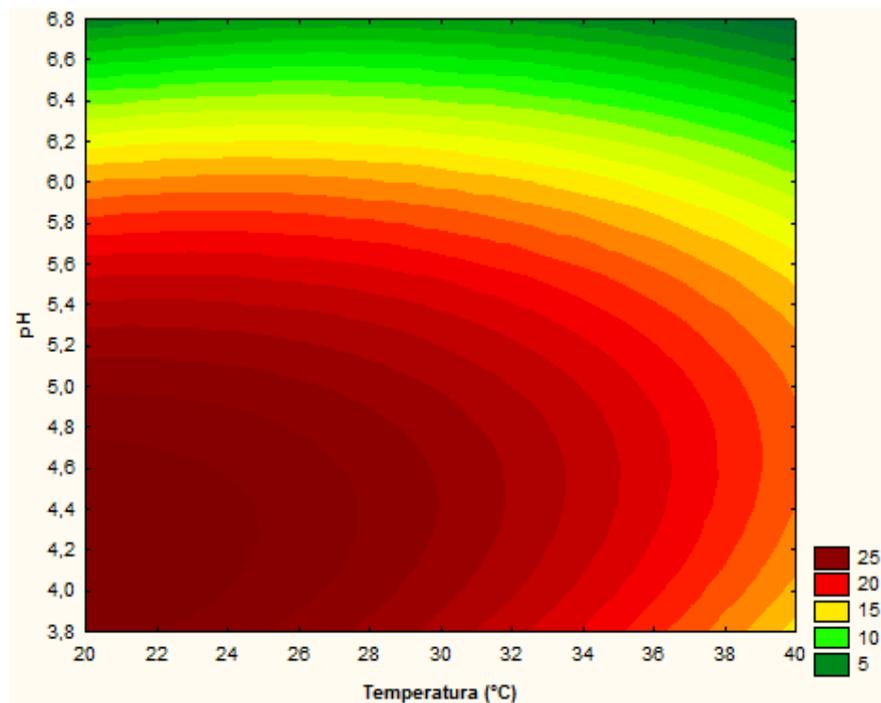


Figura 43. Superfície de Resposta da adsorção do corante P.TS considerando o pH *versus* Agitação.

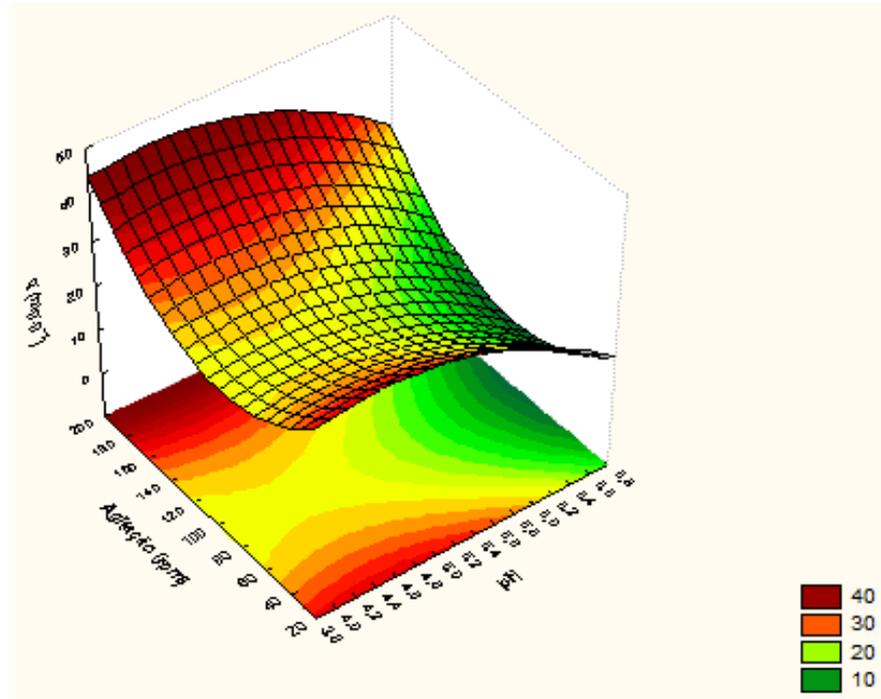
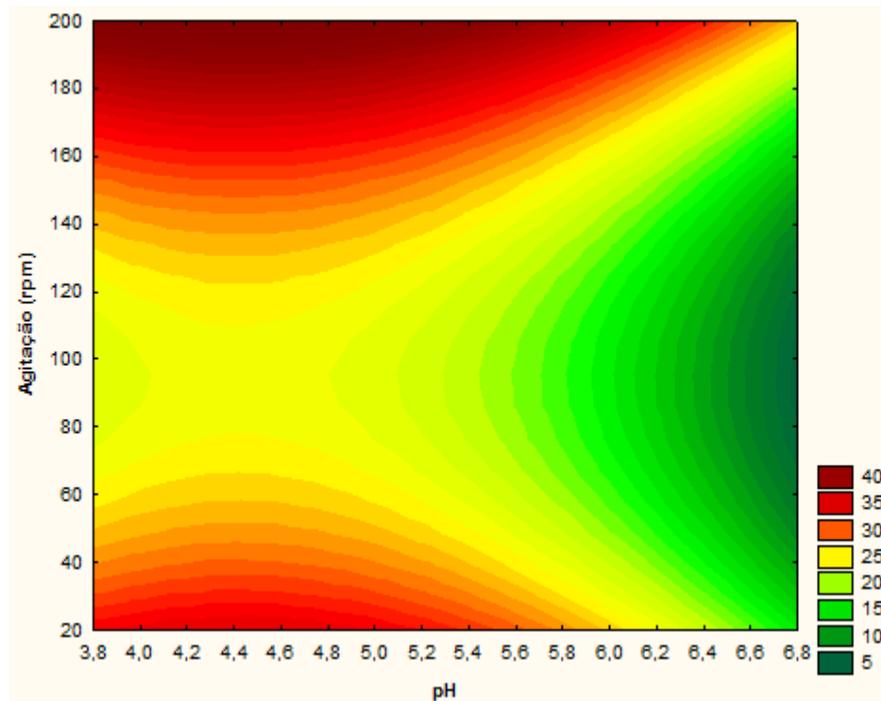


Figura 44. Curva de Nível da adsorção do corante P.TS considerando o pH *versus* Agitação.



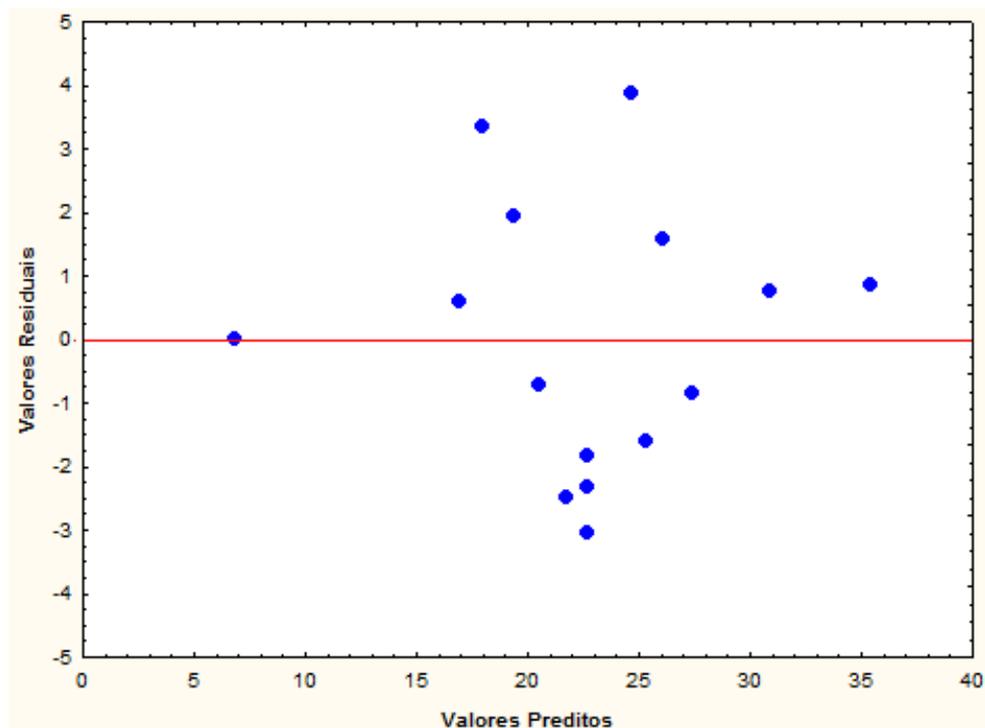
Analisando as Figuras 39 e 40 é notável que a adsorção do corante P.TS obteve-se maiores respostas em temperaturas mais baixas, quando considerado a interação temperatura e agitação. Nos Experimentos 1 e 11 é possível constatar

essa suposição, onde, respectivamente, obteve-se  $27,7 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $28,5 \text{ mg.g}^{-1}$  para a capacidade de adsorção.

A hipótese de que em valores de pH menores a capacidade de adsorção é aumentada pode ser confirmada pela análise da superfície de resposta e pela curva de nível representadas pela Figura 41 e 42. Com o valor de pH em 4 no Experimento 5 foi observado  $31,7 \text{ mg.g}^{-1}$  de  $q$ , sendo este o dado mais alto encontrado neste estudo do corante P.TS. Os comportamentos vistos nas Figuras 43 e 44 são análogos aos citados nas Figuras 41 e 42, o que reforça a dedução de que em pH's menores a adsorção do corante P.TS se dá de maneira mais eficaz.

De maneira geral, quando comparados os estudos da adsorção dos corantes AR.TF e P.TS é importante ressaltar que para o primeiro a adsorção com o carvão de osso foi melhor. Este fato pode ser confirmado fazendo uma confrontação dos dados apresentados nas Tabelas 6 e 9.

**Figura 45. Gráfico dos resíduos para a adsorção do corante P.TS.**



Na Figura 45 a dispersão dos pontos em torno do ponto de zero, faz com que se tenha um aumento na validade da análise estatística realizada para a adsorção do corante P.TS.

#### 4.1.12 Isotermas de Adsorção

Os dados obtidos pelos ajustes dos modelos das isotermas de Langmüir e Freundlich, para os corantes AR.TF e P.TS nas temperaturas de 25, 35 e 45°C são apresentados nas Tabelas 11 e 12, respectivamente.

Os parâmetros das isotermas de Langmüir e de Freundlich foram estimados pelo método de regressão não linear, cuja utilização visou minimizar os erros advindos da linearização. No que se refere à equação de Langmuir, por exemplo, o aspecto negativo proveniente do uso de sua forma linear, dá-se pelo fato de, ao plotar  $C_{eq}$  contra  $C_{eq}/q$ , reduz-se a variabilidade dos dados, uma vez que  $C_{eq}$  é plotado contra si mesmo. Além disso, nem sempre a adoção de formas lineares irá proporcionar curvas mais bem ajustadas às isotermas obtidas experimentalmente (HARTER, R.D, 1991). Dessa forma, neste trabalho efetuou-se o ajuste dos modelos utilizando a forma não linear das equações dos modelos de Langmuir e de Freundlich.

**Tabela 11. Dados dos ajustes do modelo de Langmüir para os corantes AR.TF e P.TS nas diferentes temperaturas.**

Modelo de Langmüir				
Corante AR.TF				
Temperatura (°C)	$q_{máx}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_L$	$R_L$	$R^2$
25	73,905	0,0549	0,2241 a 0,0291	0,9868
35	129,21	0,0280	0,3581 a 0,0537	0,9695
45	118,81	0,0695	0,1899 a 0,0236	0,9198
Corante P.TS				
Temperatura (°C)	$q_{máx}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_L$	$R_L$	$R^2$
25	147,98	0,0038	0,8234 a 0,3321	0,9619
35	137,77	0,0032	0,8471 a 0,3712	0,9923

**Tabela 12. Dados dos ajustes do modelo de Freundlich para os corantes AR.TF e P.TS nas diferentes temperaturas.**

Modelo de Freundlich			
Corante AR.TF			
Temperatura (°C)	$K_F$	1/n	$R^2$
25	26,79	0,1639	0,9935
35	25,14	0,2638	0,9909
45	44,85	0,1659	0,9933
Corante P.TS			
Temperatura (°C)	$K_F$	1/n	$R^2$
25	2,5428	0,5849	0,9895
35	2,6583	0,5715	0,9813

Ao comparar os valores de  $R^2$ , de ambos os corantes estudados, apresentados nas Tabelas 11 e 12 é possível inferir que os dados se ajustaram melhor pelo modelo de Freundlich nas diferentes temperaturas. Porém, nos ajustes do modelo de Langmüir mostrados na Tabela 11, também se obteve valores de  $R^2$  consideráveis, o que possivelmente indica a tendência de no processo adsorptivo estudado coexistirem a adsorção em monocamada e em multicamada, respectivamente adsorção química e adsorção física.

Quando o parâmetro do modelo de Freundlich,  $1/n$ , é menor que 1, pode-se afirmar que a remoção é favorável, e a remoção do composto ou íon inicialmente em solução é, muitas vezes, mais adequada para adsorção de líquidos (McCABE *et al.*, 1993). Portanto, para os corantes estudados, de acordo com a Tabela 12, pode-se concluir que o processo de adsorção dos corantes AR.TF e P.TS utilizando o carvão de osso como adsorvente é favorável, pois todos os valores obtidos para  $1/n$  foram menores do que 1.

Outro fator que também explica o fato do modelo de Freundlich fornecer os melhores ajustes para o carvão de osso é que este adsorvente é composto basicamente por carbono e fosfato de cálcio na forma de hidroxiapatita, estando esta distribuída aleatoriamente pela superfície do carvão (DANNY *et al.*, 2003). Já correlacionando o modelo de isoterma e o modelo cinético que foram mais bem ajustados para o sistema em estudo, têm-se que cineticamente o modelo de pseudosegunda ordem traz a proposição da ocorrência de um processo de adsorção quimissorptivo.

Entretanto, apesar do modelo de Freundlich representar bem os dados, e mesmo com a heterogeneidade nos sítios de adsorção, não se pode afirmar o que a

interação entre o local da superfície e com o corante pode ser descrita por um único fenômeno, que no caso, seria somente a adsorção. É importante ressaltar ainda que a adsorção em carvão de osso ocorre também por troca iônica, sendo que, em seguida à troca iônica, a adsorção pode eventualmente ocorrer inclusive em multicamadas (SUZUKI, 1984). Realmente, estudos prévios já demonstraram que mesmo os trocadores iônicos mais tradicionais como as zeólitas, a troca iônica é seguida por um processo de adsorção (BARROS *et al.*, 2004; SHIBATA e SEFF, 1982; WIERS *et al.*, 1982).

Ao analisar os dados obtidos para o corante P.TS, uma colocação a ser feita recai sobre o não ajuste em nenhum dos modelos na temperatura de 45°C. Estes valores não foram significativos após serem tratados pelos *softwares* disponíveis, e por este motivo não estão aqui citados. Nas Figuras 48 e 51 têm-se a representação gráfica destes dados na temperatura de 45°C para o P.TS, em que é possível observar a dispersão dos pontos no gráfico.

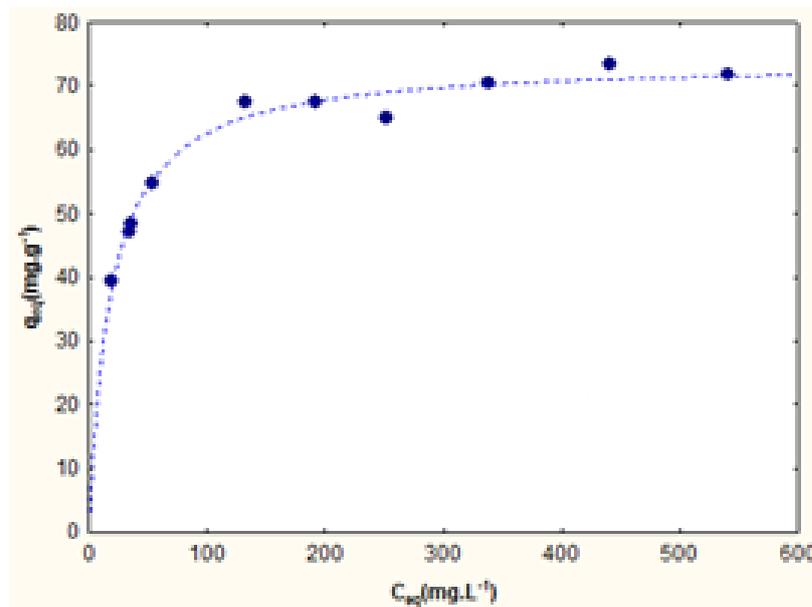
Apesar do modelo de Langmüir não representar o processo de maneira adequada, por meio da constante de Langmüir,  $K_L$ , calculou-se o fator de separação,  $R_L$ , que fornece uma previsão acerca da isoterma, considerando que esta é favorável ( $0 < R_L < 1$ ), irreversível ( $R_L = 0$ ), desfavorável ( $R_L > 1$ ) e linear ( $R_L = 1$ ) (ABDULKARIM e ABU AL-RUB, 2004). Os valores  $R_L$  calculados para os corantes AR.TF e P.TS na temperatura de 35°C, apresentados na Tabela 6, variaram, respectivamente, de 0,3581 a 0,0537 e de 0,8471 a 0,3712. Logo a adsorção destes corantes em estudo utilizando o carvão de osso como adsorvente pode ser classificada como sendo um processo favorável.

A temperatura exerce dois efeitos no processo de adsorção. Com o aumento da temperatura há um aumento na velocidade de difusão das moléculas do adsorvato através da camada limite e nos poros internos do material adsorvente, devido à diminuição da viscosidade da solução, e pode haver também da reatividade do adsorvato (AL-QODAH, 2000). Outro efeito está relacionado à alteração da capacidade de equilíbrio do adsorvato com o adsorvente com a variação da temperatura. Desses efeitos resultam os diferentes valores para a capacidade de adsorção determinados em diferentes condições de temperatura (DOGAN *et al.*, 2000).

Ao observar os maiores valores das capacidades máximas de adsorção do modelo de Langmüir na Tabela 11 torna-se possível fazer uma conexão com os

dados obtidos no planejamento fatorial. Isso pelo fato de que para o corante AR.TF tanto no planejamento quanto nos ensaios para a construção das isotermas a capacidade de adsorção mais alta se deu em temperaturas em torno de 35°C. Já para o corante P.TS esse pico máximo da capacidade de adsorção nos testes do planejamento experimental e da construção das isotermas foi observado nas temperaturas em torno de 25°C.

**Figura 46. Ajuste da isoterma de Langmuir para o Corante AR.TF na temperatura de 25°C.**



**Figura 47. Ajuste da isoterma de Langmuir para o Corante AR.TF na temperatura de 35°C.**

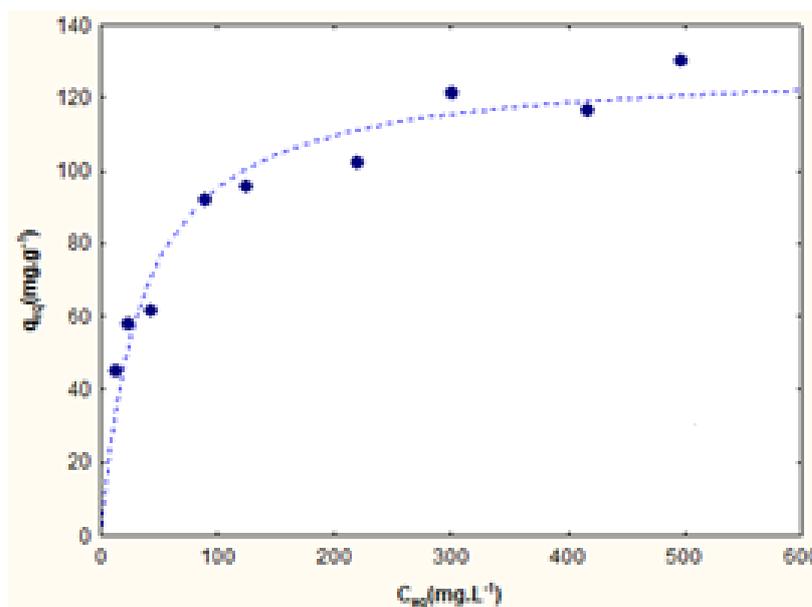


Figura 48. Ajuste da isoterma de Langmuir para o Corante AR.TF na temperatura de 45°C.

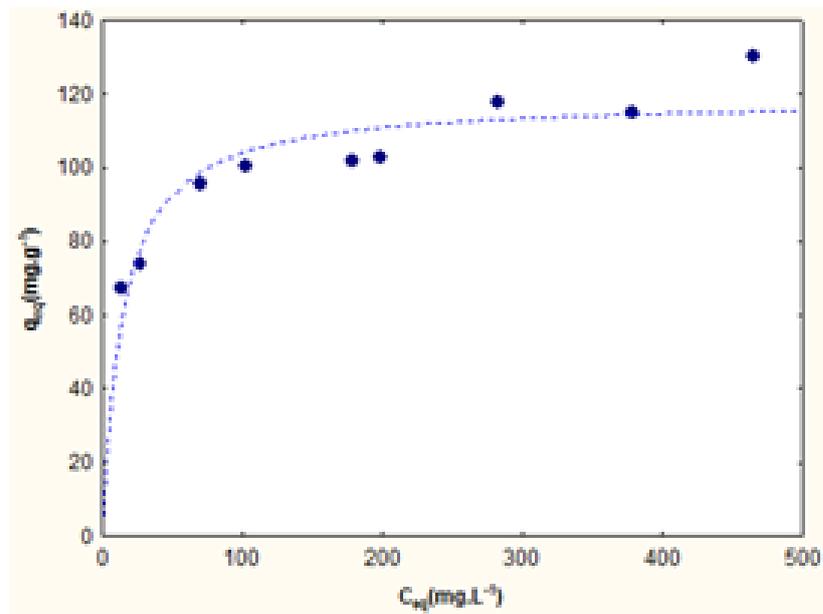


Figura 49. Ajuste da isoterma de Freundlich para o Corante AR.TF na temperatura de 25°C.

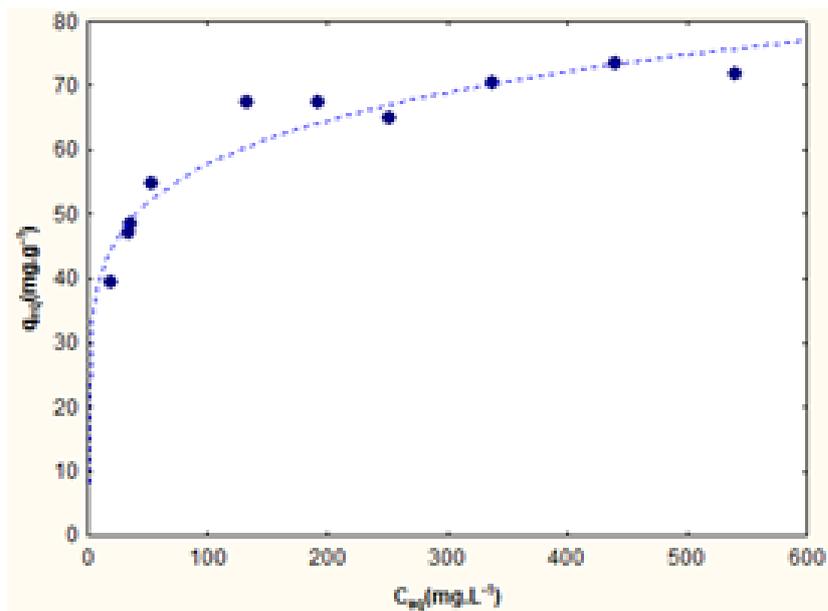


Figura 50. Ajuste da isoterma de Freundlich para o Corante AR.TF na temperatura de 35°C.

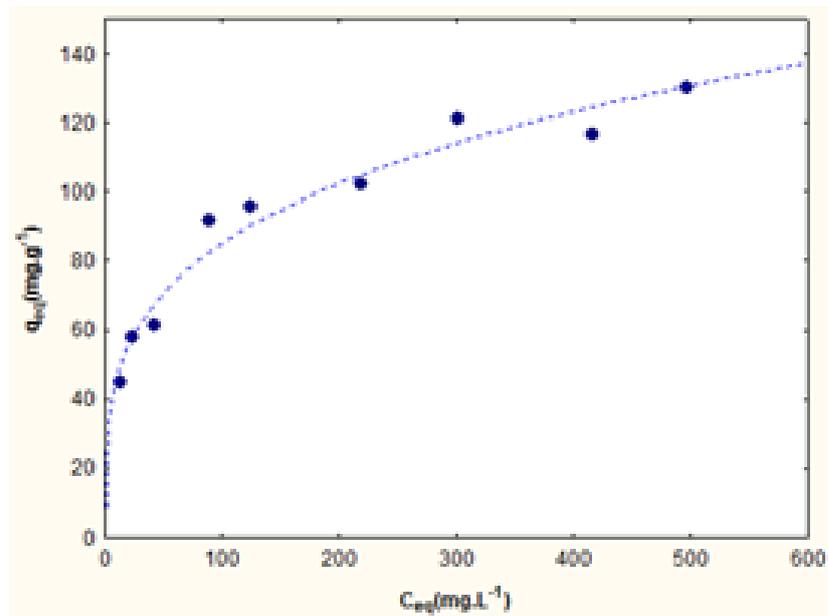


Figura 51. Ajuste da isoterma de Freundlich para o Corante AR.TF na temperatura de 45°C.

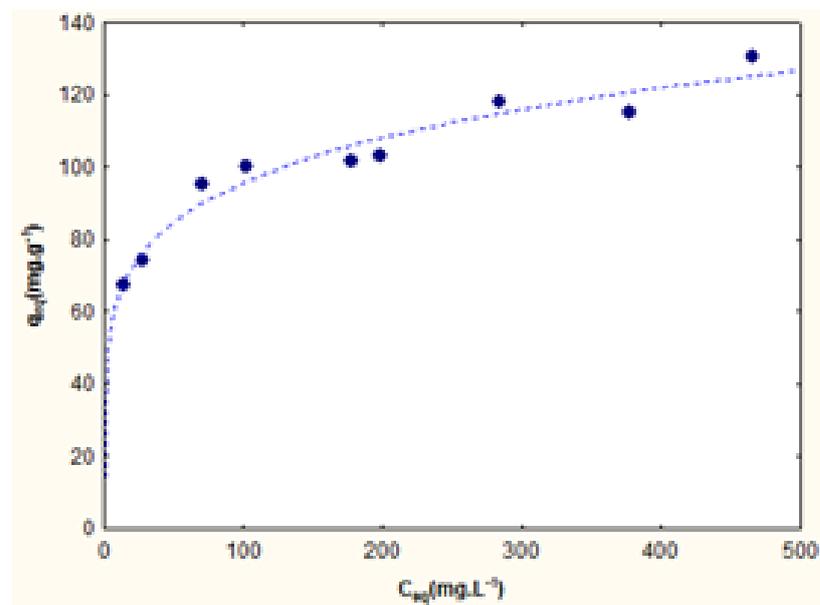


Figura 52. Ajuste da isoterma de Langmüir para o Corante P.TS na temperatura de 25°C.

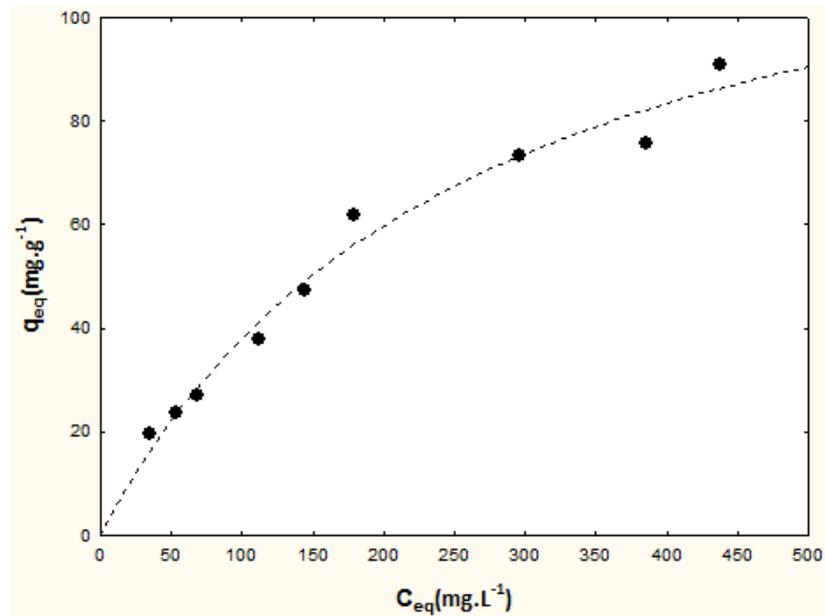


Figura 53. Ajuste da isoterma de Langmüir para o Corante P.TS na temperatura de 35°C.

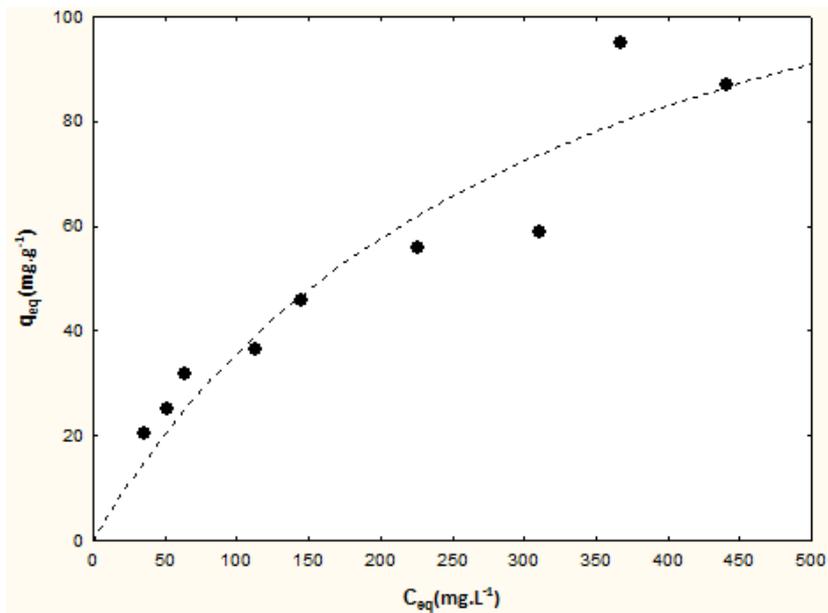


Figura 54. Ajuste da isoterma de Langmüir para o Corante P.TS na temperatura de 45°C.

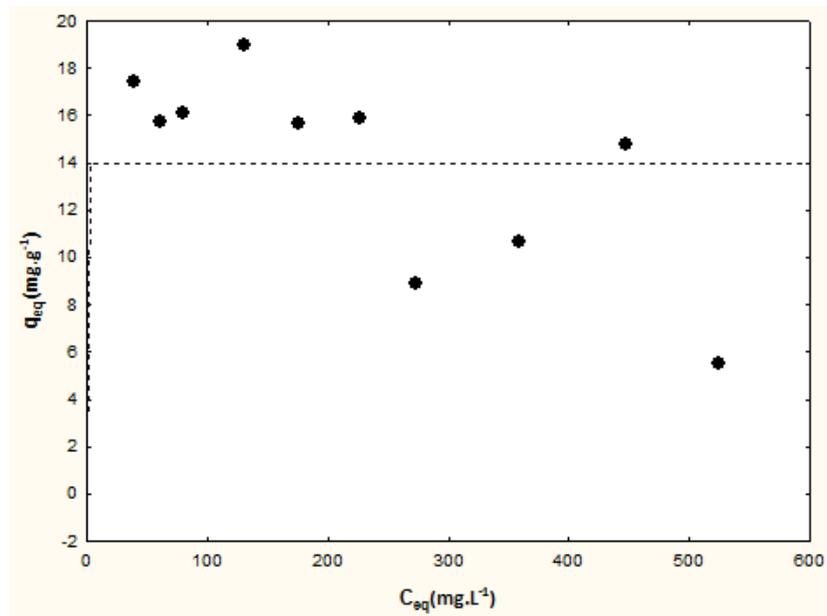


Figura 55. Ajuste da isoterma de Freundlich para o Corante P.TS na temperatura de 25°C.

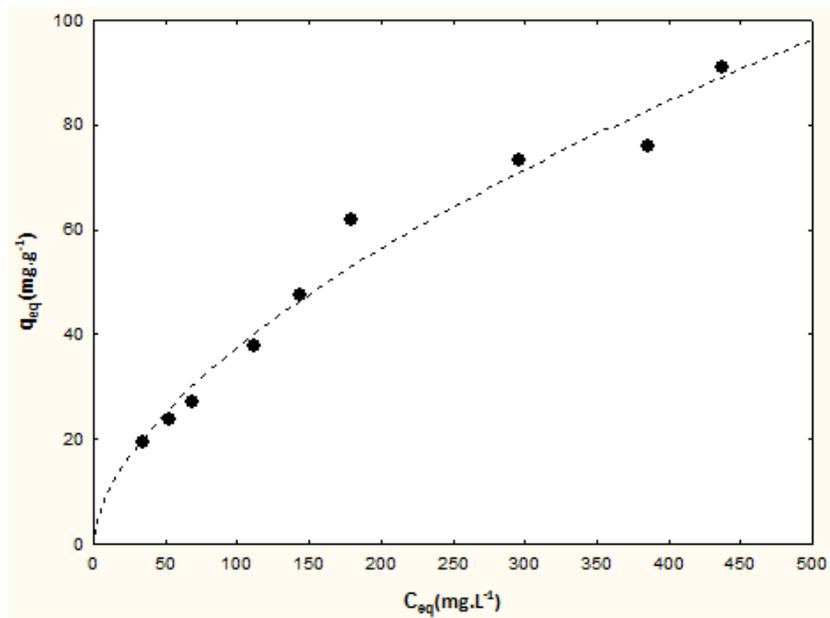


Figura 56. Ajuste da isoterma de Freundlich para o Corante P.TS na temperatura de 35°C.

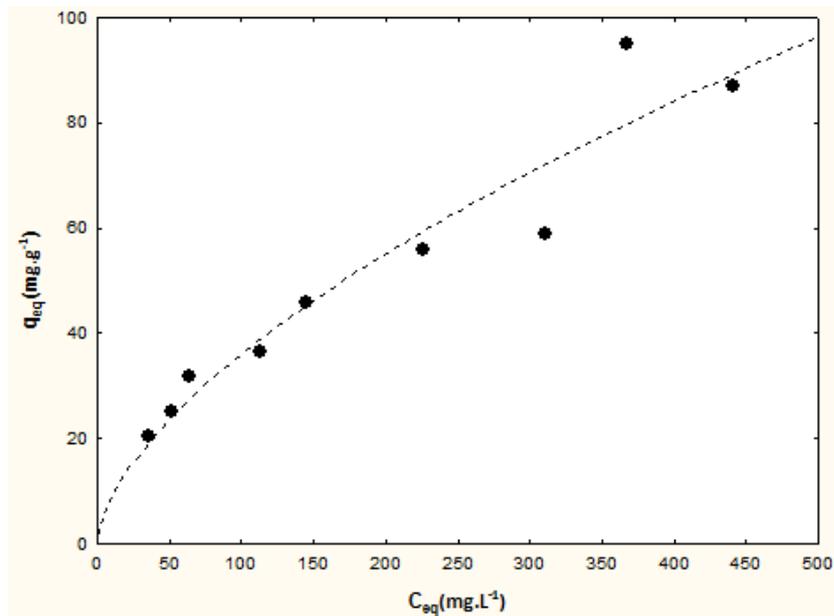
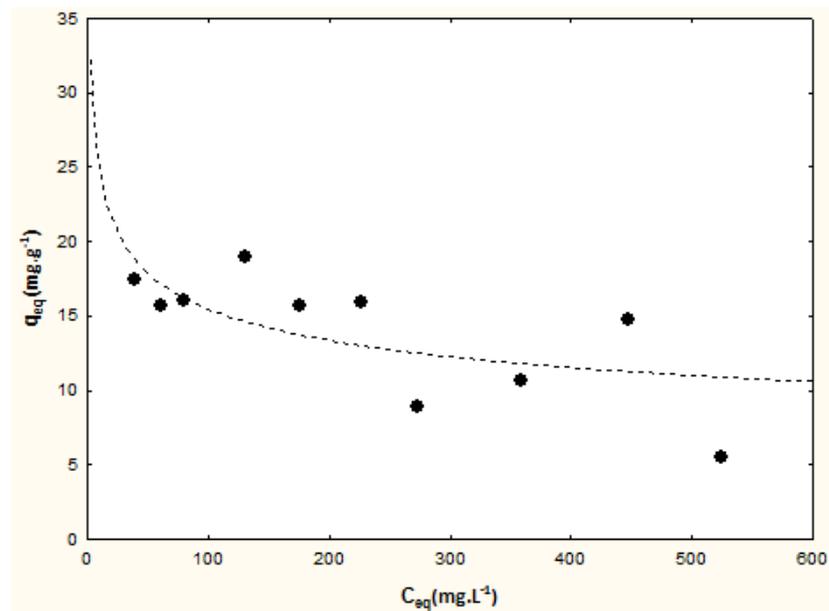


Figura 57. Ajuste da isoterma de Freundlich para o Corante P.TS na temperatura de 45°C.



As representações gráficas dos ajustes dos modelos de Langmüir e Freundlich nas diferentes temperaturas para o corante AR.TF foram mostradas nas Figuras 46, 47, 48, 49, 50 e 51 e para o corante P.TS nas Figuras 52, 53, 54, 55, 56 e 57.

Nos ajustes do modelo de Langmüir para o corante AR,TF mostrados nas Figuras 46, 47 e 48, pelo formato das curvas, nota-se um comportamento favorável ao processo de adsorção estudado. Além disso, este fato faz que com seja possível

propor uma classificação para as isotermas, segundo Giles (1970), em isotermas do Tipo L2 que indicam a saturação da superfície em que o adsorvato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas. Já nos ajustes do modelo de Freundlich, para este mesmo corante, representados pelas Figuras 49, 50 e 51, quando observado o formato das curvas, não é possível prever essa saturação da superfície do adsorvente.

Para o corante P.TS, por meio dos ajustes tanto de Langmüir quanto de Freundlich, ao analisar o comportamento das curvas, apresentados nas Figuras 52, 53, 55 e 56 não se faz presumível a saturação da superfície do adsorvente. Contudo, nas Figuras 54 e 57 observa-se que o processo de adsorção deste corante na temperatura de 45°C possivelmente não é favorável. Essa afirmação pode ser verificada por meio da ausência dos parâmetros de ambos os modelos, nas Tabelas 11 e 12, na temperatura de 45°C para o corante P.TS, pois não foi possível ajustar os dados obtidos neste caso.

## 5 CONCLUSÕES

O presente estudo avaliou o potencial do uso do carvão de osso, como adsorvente para a remoção dos corantes Azul Royal Tiafix (AR.TF) e Preto Tiassolan (P.TS) de soluções aquosas.

Na caracterização física do adsorvente encontrou-se  $123,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  como área superficial do carvão de osso,  $0,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  o volume total de poros,  $0,005 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  o volume de microporos, e a consequente classificação como material mesoporoso. A microscopia eletrônica de varredura mostrou uma disformidade na distribuição dos poros, assim como uma irregularidade na estrutura superficial. Já a difratometria de raios – X ressaltou a cristalinidade da estrutura do carvão, que pode ser devido à fase majoritária na composição ser de hidroxiapatita, que possui estrutura cristalina.

Em se tratando de caracterização química a espectroscopia no infravermelho identificou os grupos funcionais que fazem parte da composição do carvão de osso. Também fez-se o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  no qual foi determinado o valor de 8,03.

No estudo da cinética de adsorção o tempo de equilíbrio de adsorção foi determinado, sendo este atingido em aproximadamente 1 hora e 30 minutos para o corante AR.TF e 4 horas e 50 minutos para o corante P.TS. Os valores determinados nos experimentos foram ajustados, e para ambos os corantes obteve-se uma melhor adequação dos dados ao modelo cinético de pseudosegunda ordem.

Por meio do planejamento fatorial  $2^3$  identificou-se os fatores que mais afetaram o processo de adsorção, sendo que para o corante AR.TF a temperatura apresentou maior influência, enquanto o pH se mostrou atuante na adsorção do corante P.TS.

O modelo de Langmüir foi o que melhor se ajustou as dados obtidos nos ensaios para a construção das isotermas. Porém, o modelo de Freundlich também apresentou um ajuste com coeficiente de correlação linear considerável. Não foi possível ajustar os dados do corante P.TS na temperatura  $45^\circ\text{C}$ , pois conforme mostrado no comportamento das curvas o processo de adsorção nesta temperatura não foi favorável.

Através dos resultados obtidos durante a realização deste trabalho torna-se aceitável salientar que o carvão de osso apresentou-se como um bom adsorvente para os corantes AR.TF e P.TS. Entretanto, para trabalhos futuros poderá ser feito a

otimização, através das condições do planejamento fatorial, visando um aumento na capacidade de adsorção do adsorvente.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULKARIM, M.; ABU AL-RUB F. Adsorption Science Technology 22:119, 2004.
- ABRAHÃO, A. J.; SILVA, G. A. "Influência de alguns contaminantes na toxicidade aguda de efluentes da indústria têxtil". Revista Química Têxtil 67, pp. 8-34. 2002.
- AHMED, M. J.; 2012. DHEDAN, S. K. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural waste-based activated carbons, p. 9-14. ISSN: 0378-3812 DOI: 10.1016/j.fluid.2011.12.026. 2012.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. Process Biochemistry, v. 40, p. 997-1026, 2005.
- AL-DEGS Y.S.; EL-BARGHOUTHI M.I.; EL-SHEIKH A.H.; WALKER G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, Dyes and Pigments 77, p. 16-23, 2008.
- AL-QODAH Z. Adsorption of dyes using shale oil ash, Water Res. v.34 n.17, p.4295–4303, 2000.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. Físico-Química. 8ª Edição. Editora Rio de Janeiro: LTC, v. 2, p 427. 2008.
- ATTIA, A. A.; RASHWAN, W. E.; KHER, S. A. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. Dyes and Pigments 69, pp. 128-136. 2006.
- BANDEIRA, R. L. C.; SILVA, A. A.; FREITAS, M. A. G.; SILVA, M. L. P.; GOMES, K. K. P. Estudo pré-eliminar de remoção do corante reativo amarelo bifuncional 3r-200% por dolomita modificada. Anais do X Encontro Brasileiro sobre adsorção, 2014.
- BARROS, M. A. S. D.; SILVA, E. A.; ARROYO, P. A. Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. Chemical Engineering Science 59, pp. 5959-5966. 2004.
- BELTRAME, L. T. C. Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal – RN. 2000.
- BONANCÊA, C. E. Estudo espectroscópico de processo de degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de corantes. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2010.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S. Multi-factor experimental designs for exploring response surfaces. Annals of mathematical statistics, v. 28, n. 1, p. 195-241, 1987.
- CALVO, L. F. Upgrading sewage sludges for adsorbent preparation by different treatments, Bioresource Technology, v. 80, p. 143-148, 2002.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética *Quim. Nova*, v. 33, p. 358-363, 2011.

CEGARRA, J. Biotecnologia aplicada aos processos de química têxtil. *Revista Química Têxtil* 58, pp. 5-14. 2000.

CHEN, P. Y.; WU, S.; YOON, J. The Impact of Online Recommendations and Consumer Feedback on Sales. 2004.

CHEN, Y.; CHAI, L.; SHU, Y. Study of arsenic(V) adsorption on bone char from Aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* v. 160, p. 168–172, 2008.

CHEREMISINOFF, P. N.; ELLERBUSCH, F. *Carbon Adsorption Handbook*. Ann Arbor Science 1 Ed, 1978.

CHEUNG, C.W.; CHOY, K.K.H.; KO, D.C.K.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Sorption equilibrium of metal ions on bone char. *Chemosphere*, 54(3), 273-281, 2004.

CHOY, K.K.H.; MCKAY, G. Sorption of cadmium, cooper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. *Chemosphere*, 60(8), 1141-1150, 2005.

CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*. Ed. Moderna, São Paulo. 1981.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado de turfa e sua utilização na remoção de poluentes, *Dissertação de Mestrado*, UFSC, Florianópolis, 2003.

COSTA, A.M.A., *Química Nova*, 105,31-35, 2007.

COSTA, E. P. Uso da casca de arroz como adsorvente na remoção do corante têxtil Vermelho Remazol 5R. *Cadernos de Pesquisa*, v. 16. 2009.

CRINI, G. *Bioresource Technology*, 97, 1061-1085, 2005.

DAHBI, S.; AZZI, M.; DE LA GUARDIA, M. Removal of hexavalent chromium from wastewaters by bone charcoal. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 363, 404–407, 1999.

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

DELAMARE, F.; GUINEAU, B. *Colour - Making and using dyes and pigments*. Thanesand Hudson, 2000.

DIAS, E. R. A. Preservação da água - questão de sobrevivência. *Jornal da Agricultura Orgânica*. Julho 2000.

DOGAN M.; ALKAN M.; ONGANER Y. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite, *Water Air Soil Pollut.* n.120, p.229–248, 2000.

DROGUETT, S. Elementos de Catalisis Heterogenea, Serie de Química. Secretaria General de La Organización de los Estados Americanos, Monografía No 26 1983.

FOGLER, H. S. Elements of Chemical Reaction Engineering. 3rd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1999.

FORGACS, E.; CSEHÁTI, T.; OROS, G.; Environment International. 30,953-971. 2004.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W. Princípio das operações unitárias. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

FU, Y.; VIRARAGHEVAN, T. Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. Advances in Environmental Research, v. 7, p. 239-247, 2002.

GALASSI, C.; ALMEIDA, P. H. S.; BARBOSA, P. P.; FRANCO, J. M.; TAVARES, C. R. G. Utilização de lodo de lavanderias industriais na fabricação de blocos cerâmicos acústicos. Anais do III Seminário de Pós-Graduação em Engenharia Urbana. Maringá-PR. 2012.

GEADA, O. M.; DUARTE, R. N. Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2006.

GILES C. H.; D' SILVA, A. P. D.; TRIVEDI, A. S. Surface area determination. London: Butterworth; 135 - 47, 1970.

GOLOB, V.; VINDER, A.; SIMONIC, M. Dyes and Pigments. 67,93-97, 2005.

GREGG, S. I.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area And Porosity, Academy Press Inc., 2ª edição.1982.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. "Corantes Têxteis", Química Nova 23, pp. 1-21. 2000.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A.; AZIZ, N. "Isotherms, kinetics and thermodynamic of acid dye adsorption on activated palm ash". Chemical Engineering Journal, in press 2007.

HAN, X.; WANG W.; MA X. Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf.2011.

HARTER, R.D. Micronutrient adsorption-desorption reactions in soils. In: MORTVERDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. Micronutrients in the agriculture, Madison, Soil Science Society of America. P.59-88, 1991.

HARTMANN, M. Ordered Mesoporous Materials for Bioadsorption and Biocatalysis. Chemistry of Materials. 17, 4577-4593, 2005.

HEREK, L. C. S.; JUNIOR, A. T. S.; PAVEZZI, C. C.; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C. R. G. Incorporação de lodo de lavanderia industrial na fabricação de tijolos cerâmicos. *Cerâmica*, 55 (335), 326-331, 2009.

HO, Y. S.; MCKAY, G. M. *Process Biochemistry*. 34,451-465, 1999.

HOMEM, E. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2001.

IMMICH, A.P. Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de azadirachta indica como adsorvente, Dissertação de Mestrado. UFSC. Florianópolis, 2006.

INDEX COLOUR (Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colourists), 2002.

ISENMANN, A. F. Corantes, Timóteo, MG, 1º Edição, 2013. Disponível em: [http://www.timoteo.cefetmg.br/site/sobre/cursos/quimica/repositorio/livros/corantes/Corantes\\_09\\_2014.pdf](http://www.timoteo.cefetmg.br/site/sobre/cursos/quimica/repositorio/livros/corantes/Corantes_09_2014.pdf), Acessado em 05/02/2016.

JÓZWIAK, W.K.; MITROS, M.; KALUZNA-CZAPLINSKA, J.; TOSIK, R.; *Dyes and Pigments*. 74, 9-16, 2007.

JU, D. J. Biosorption characteristics of reactive dye onto dried activated sludge. *Water Practice & Technology*, v. 1, n. 3, 2006.

KANNAN, N.; SUNDRARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study, *Dyes and Pigments*, 51, p. 25-40, 2001.

KIMURA, Y. I. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 51-57, 1999.

KRUPPA, N. E.; CANNON, F. S. "Pore structure versus dye adsorption", *J. Am. Water Association*. v. 88, p. 94, 1996.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W. H.; BABEL, S. "Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals" *Science of the Total Environment*. 2006.

LAMBRECHT, R. Adsorção do corante azul 5 G em carvão ativado e em xisto retornado. Dissertação de Mestrado. UNIOESTE, Maringá – PR. 2007.

LARGEGRÉN, S.; *Handlingar*. 24, 1-39, 1898.

LEAL, C. C. A. Avaliação da remoção do corante remazol Black b em efluentes têxteis utilizando como Adsorvente o mesocarpo do coco verde. 2003.

LETTERMAN, R.D. *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 5ª Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, 1 v.c 1999.

LEYVA-RAMOS, R.; FUENTES-RUBIO, L.; GUERRERO-CORONADO, R. M. "Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 62, pp. 64-67. 1995.

LI, Y.; DI, Z.; DING, J. "Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb<sup>2+</sup> on carbon nanotubes". *Water Research* 39, pp. 605-609. 2005.

LIU, T. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene/colloids and Surfaces B: Biointerfaces 90197– 203. 2012.

LORENC-GRABOWSKA, E.; GRYGLEWICZ, G. *Dyes and Pigments*. 74, 34-40, 2007.

LYUBCHIK, S. I.; LYUBCHIK, A. I.; GALUSHKO, O. L. "Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 242, pp. 151-158. 2004.

MATYJAS, E.; RYBICKI, E. *Autex Research Journal*, 3, 90-95, 2003.

MEIER, T. R. W., MATTJIE. A. C., Remoção de corantes têxteis por adsorção utilizando carvão ativado obtidos de materiais não convencionais. *Anais do III ENDICT*. 2011.

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 J.)* vol.18 no.4. Rio de Janeiro, 2013.

MO, J. H.; LEE, Y. H.; KIM, J.; JEONG, J. Y.; JEGAL, J. *Dyes and Pigments*, in press. 10.1016/j.dyepig.09.007, 2006.

MORAIS, L. C.P.; Tratamento de Efluentes Têxteis Simulados usando técnicas de Adsorção Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Portugal, 1996.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, v.42, p.83-94, 2004.

MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GÓMEZ-CRUZ, R.; GARCÍA-CUELLO, V. S.; GIRALDO, L. Binary system Cu(II)/Pb(II) adsorption on activated carbon obtained by pyrolysis of cow bone study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89, 122–128, 2010.

MURILLO, R.; GARCÍA, T.; AYLÓN, E. "Adsorption of phenanthrene on activated carbons: Breakthrough curve modeling". *Carbon* 42, pp. 2009-2017. 2004.

NUVOLARI, A., CORAUCCI, B., SILVA, L. G., FADINI, P. S. Estudos para orientar o aproveitamento de um lodo oriundo de um valo de oxidação na melhoria de um solo, In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. São Paulo; 2009.

OGUZ, E.; KESKINLER, B.; CELIK, Z. *Dyes and Pigments*. 64, 101-108, 2005.

OSCIK, J.; COOPER, I.L. *Adsorption*. John Wiley & Sons, 1982.

PEARCE, C. I.; LLOYD, J. R.; GUTHRIE, J. T. "The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review". *Dyes Pigments* 58, pp. 179 –196. 2003.

PEREIRA, A. R. B. Biodegradação de corantes e efluentes têxteis por fungos. *Holos Environment*, v 10 nº 2, p 166. 2010.

PEREZ-MARIIN, A. B.; MESEGUER-ZAPATA, V.; ORTUÑO, J. F.; AGUILAR, M.; SÂES, J.; LLORENS, M. *Journal of Hazardous Materials*.139, 122-131, 2007.

PERRY, J. *Manual Del Ingeniero Químico*, Capitulo 16, Mc Graw Hill, 6 Ed, 1998.

RAFATULLAH, M. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, p. 70-80, 2010.

REGALBUTO, J. R.;ROBLES, J. *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*, University of Illionis: Chicago, 2004.

RELATÓRIO DE CONJUNTURA DE RECURSOS HÍDRICOS NO BRASIL. Disponível em: <<http://www3.snirh.gov.br/portal/snirh/centrais-de-conteudos/conjuntura-dos-recursos-hidricos>>, acessado em Junho de 2016.

RELATÓRIO MUNDIAL DAS NAÇÕES UNIDAS SOBRE O DESENVOLVIMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS. Disponível em: <[http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/SC/images/WWDR2015ExecutiveSummary\\_POR\\_web.pdf](http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/SC/images/WWDR2015ExecutiveSummary_POR_web.pdf)>, acessado em Junho de 2016.

RIBEIRO, M. V. Uso do carvão de osso bovino na de fluoretação da água para uso em abastecimento público. Dissertação de Mestrado. UFMG, Belo Horizonte, 2011.

RIOS, R. D. F.; FONSECA, R. M.; CREN, E. C.; ANDRADE, M. H. C. Adsorção de fenol no carvão ativado produzido a partir do endocarpo do fruto da macaúba. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis – SC. 2014.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. B. Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo bf-2r. *Quim. Nova*, Vol. 35, No. 7, 1369-1374, 2012.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO M. "Textural and chemical characterization of microporous carbons". *Advances in Colloid and Interface Science* 76-77, pp. 271-294. 1998.

ROMERO-GONZÁLEZ, J.; PERALTA-VIDEA, J. R.; RODRÍGUEZ, E. "Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solutions onto Agave lechuguilla biomass". *Journal of Chemical Thermodynamics* 37, pp. 347-351. 2005.

ROY, G. M. *Activated carbon applications in the food and pharmaceutical industries*. Technomic Publishing Company, Inc. Basel, Switzerland. 1995.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and desorption processes. New York. John Wiley & Sons. 1984.

SAHAJWALLA, V. Determination of proportions of coal char and coke fines in the off-gas blast furnace samples. In: IRONMAKING CONFERENCE, 59., 2000, Pittsburgh, USA. Proceedings. Warrendale: Iron and Steel Society, p. 305-11, 2000.

SCHMAL, M. Cinética e Reatores: aplicação na engenharia química. Engenho de Dentro: Synergia. p 572. 2010.

SESHADRI, S.; BISHOP, P. I.; AGHA, A. M. Waste Management.15, 127-137, 1994.

SHIBATA, W.; SEFF, K. Pb<sup>2+</sup> Exchange isotherms for zeolite Na-X at pH 5, 6 and 7. Zeolites , 19. 87-89. 1997.

SILVA F. E. B.; JUNIOR, W. B.; SILVA, V. L.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M. Tratamento de efluentes têxteis por adsorção em lama vermelha. Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

SILVA S. C. Tratamento químico e biológico de efluentes da indústria têxtil como forma de redução do impacto ambiental aos recursos hídricos. Estudo de Caso: Mar Indústria Têxtil E Tinturaria Ltda. Monografia de especialização em Auditoria e Perícia Ambiental da Universidade do Extremo Sul Catarinense- UNESC, 2011.

SILVA, A. A.; Bandeira, R. L. C.; Freitas, M. A. G.; Silva, M. L. P.; Gomes, K. K. P. Estudo da remoção do corante bi-funcional azul 5g por argila ativada térmica e quimicamente. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Guarujá – SP. 2014.

SILVA, T. C. Avaliação do resíduo argiloso proveniente da indústria do alumínio como adsorvente de corantes têxteis, Dissertação de Mestrado. UFPE, Recife, 2008.

SMÍSEK, M.; CERNY, S. Active carbon: manufacture, properties and applications. New York: Elsevier, 1970.

SMITH, K.M. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications: review. Water Research, v. 43, p. 2569-2594, 2009.

SOARES, J. L. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 84p. 1998.

SOUZA, J. P. Produção e Modificação de Carvões Ativados a partir de Matérias Primas de Baixo Custo: Osso Bovino e Cascas de Sementes de Moringa. Dissertação de Mestrado. UFOP, Ouro Preto, 2010.

SPERLING, E. V. Considerações sobre a saúde de ambientes aquáticos. Bio 2(3):53-6, 1993.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Chemical engineering monographs, v. 25. Japan: Kodansha, 1990.

TEXBRASIL. Disponível em: <<http://texbrasil.com.br/pt/imprensa/dados-da-industria-textil-e-de-confeccao-em-2015/>>. Acesso em Junho 2016.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering, Division ASCE*. 89, 31 – 60, 1963.

WIERS, B. H.; GROSSE, R. J.; CILLEY, W. A. Divalent and Trivalent ion exchange with zeolite A. *Environment Science Technology*, 16, 617-624. 1982.

WILSON, J. A.; PULFORD, I. D.; THOMAS, S. Sorption of Cu and Zn by bone charcoal. *Environment Geochemistry and Health*, 25, 51-56, 2003.

YOUSSEF, A. M.; EI-NABARAWY T.; SAMRA, S. E.; Sorption properties of chemically-activated carbons, *Physicochemical Engineering Aspects*, v.235, p. 153-158, 2004.

ZAMORA, P. P.; DURAN N. Novas Tendências No Tratamento De Efluentes Têxteis *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 1, 78-82, 2002.