

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

MARIELEN COZER RIBAS

**REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS PELO PROCESSO DE ADSORÇÃO
UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE
SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS - ESTUDOS EM BATELADA E
COLUNA DE LEITO FIXO**

**Porto Alegre
2016**

MARIELEN COZER RIBAS

**REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS PELO PROCESSO DE ADSORÇÃO
UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE
SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS - ESTUDOS EM BATELADA E
COLUNA DE LEITO FIXO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química

PROF. DRA. LILIANA AMARAL FÉRIS
Orientadora

PROF. DR. ÉDER CLÁUDIO LIMA
Co-orientador

Porto Alegre
2016

Aos meus pais, Reinoldo e Neusa, que são o motivo das minhas conquistas e sem os quais nada poderia ter alcançado.

À Suellen Girelli, a estrela mais linda do céu que me guia e me ilumina.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Não poderia deixar de agradecer primeiramente a Deus, pois Ele é a minha base, minha fortaleza, Aquele que me segura quando penso que não há mais forças para continuar.

Agradeço aos meus pais, Reinoldo e Neusa, por todo o sacrifício que precisaram fazer para que esta conquista fosse alcançada. Amo muito vocês, obrigada por todo o apoio nos momentos difíceis e por aceitarem minha ausência em busca de um sonho.

A professora Liliana Amaral Féris, por toda dedicação, carinho e palavras de incentivo, sem seu apoio provavelmente não teria chegado até o final.

Ao professor Éder Claudio Lima pela orientação e pelo suporte oferecido na execução deste trabalho.

Ao professor Gareth Parkes da University of Huddersfield, por ter aberto as portas do seu laboratório, por todos os ensinamentos e acolhida.

As amigas Dina Shokry e Inês Leles por terem tornado os meus dias longe de casa muito mais divertidos, por me darem carinho, atenção e apoio.

Aos amigos do LATAMA, Liziê, Cibele, Felipe, Matthew, Caroline e Johana, obrigada pelas conversas, pelos cafés no corredor e claro, pelo auxílio na execução da parte experimental deste trabalho.

As amigas queridas do LASOP, Renata, Marcela, Bárbara, Nathália, Júlia, Brunna e Cassandra, obrigada por sempre me apoiarem, por todo carinho, ajuda e risadas. Cada uma tem um lugar no meu coração e sempre poderão contar comigo... Amo vocês.

A Bianca, por me mostrar a realidade das coisas mesmo eu não querendo enxergar, por todo carinho, incentivo e risadas.

Em especial a Fernanda e Patrícia, que foram meus anjos da guarda e meu apoio quando o mundo parecia cair. Não tenho palavras para expressar tudo o que significam para mim... Posso dizer com certeza que se não fosse pelo carinho e dedicação de vocês esta conquista não seria possível, são irmãs que a vida me deu.

Também não poderia deixar de agradecer algumas pessoas que direta ou indiretamente foram fundamentais para que o objetivo fosse atingido. Meus amigos Silvia, Anderson e Ana Paula, obrigada por tudo o que significam na minha vida.

A Maria Salete, por ser a responsável por me manter forte e por me fazer enxergar o mundo de outra forma buscando sempre o aperfeiçoamento e a evolução.

Ao Patrício, por toda sua eficiência e por ter se tornado um amigo. Obrigada por tudo.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Símbolos e Abreviaturas	iv
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Objetivos	16
1.1.1 Objetivo Geral	16
1.1.2 Objetivos Específicos	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Corantes: Definição.....	17
2.2 Classificação	18
2.3 Fibras Têxteis	19
2.4 Produtos Químicos Auxiliares	21
2.5 Efluentes da Indústria Têxtil.....	22
2.6 Tratamento De Efluentes Têxteis.....	24
2.7 Fundamentos de Sorção.....	25
2.8 Tipos De Adsorção.....	27
2.9 Modelos Matemáticos	29
2.10 Equilíbrio da Sorção	29
2.11 Isotermas de Adsorção.....	31
2.11.1 Isoterma de Langmuir	33
2.11.2 Isoterma de Freundlich	35
2.11.3 Modelo de Liu.....	36
2.12 Cinética de Adsorção.....	36
2.12.1 Cinética de Pseudo-Primeira Ordem.....	38
2.12.2 Cinética de Pseudo-Segunda Ordem.....	38
2.12.3 Cinética de Ordem Geral.....	38
2.12.4 Cinética da Difusão Intra-partícula.....	40
2.13 Materiais Adsorventes	41

2.14	Regeneração.....	47
2.14.1	Regeneração por Dessorção	48
2.14.2	Regeneração por Decomposição	48
2.14.3	Regeneração por Micro-ondas	49
2.1	Coluna de Leito Fixo	51
3.	METODOLOGIA.....	55
3.1	Materiais.....	55
3.1.1	Reagentes	55
3.2	Métodos	57
3.2.1	Matérias-primas Vegetais para a Produção dos Materiais Adsorventes	57
3.2.2	Preparação dos Carvões Produzidos a partir dos Carços de Cacau e de Pêssego	57
3.2.3	Estudos de Adsorção em Batelada.....	59
3.2.3.1	Preparo das Soluções.....	59
3.2.3.2	Caracterização dos Carvões Ativados	60
3.2.3.3	Determinação do Ponto de Carga Zero	61
3.2.3.4	Estudos de Adsorção em Batelada.....	61
3.2.3.5	Regeneração por Micro-ondas.....	65
3.2.3.6	Estudos de Adsorção com Efluente Sintético	66
3.2.4	Ensaio de Adsorção em Coluna de Leito Fixo	68
3.2.4.1	Planejamento Experimental.....	68
3.2.4.2	Experimentos em Coluna de Leito Fixo	70
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1	Carvão ativado preparado a partir do caroço de cacau.....	73
4.1.1	Caracterização do CC e CCA.....	73
4.1.2	Efeito do pH e Ponto de Carga Zero	81
4.1.3	Cinética de Adsorção	84
4.1.4	Isotermas de Adsorção	89
4.1.5	Estudo Termodinâmico.....	94
4.1.6	Efluente Sintético	95
4.2	Carvão ativado preparado a partir do caroço de pêssego	96
4.2.1	Caracterização do CP e do CPA.....	96
4.2.2	Efeito do pH e Ponto de Carga Zero	104

4.2.3	Cinética de Adsorção	105
4.2.4	Isotermas de Adsorção	111
4.2.5	Estudo Termodinâmico	115
4.2.6	Regeneração por Micro-ondas	116
4.2.7	Efluente Sintético	118
4.2.8	Estudos de Adsorção em Coluna de Leito Fixo.....	119
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	135
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138

Lista de Símbolos e Abreviaturas

RV-5 – Corante Violeta Reativo 5

PR-5B – Corante Vermelho de Procione MX-5B

CC – Carvão produzido a partir de caroço de cacau

CCA – Carvão ativado produzido a partir de caroço de cacau ativado

CP – Carvão produzido a partir de caroço de pêssego

CPA – Carvão produzido a partir de caroço de pêssego ativado

CAC – Carvão ativado comercial

DQO – Demanda química de oxigênio

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

UNT – Unidades nefelométricas de turbidez

OD – Oxigênio dissolvido

BET: Método de Brunauer, Emmet e Teller para determinação de área superficial específica;

BJH: Método de Barret, Joyner e Halenda para determinação de distribuição do volume de poros;

DTG: Curvas das derivadas termogravimétricas;

TGA: Curvas termogravimétricas

Γ_i – Quantidade de soluto i , em equilíbrio, adsorvido por unidade de área do adsorvente

μ_i – Potencial químico da espécie i no sistema

q – Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente

C_f – Concentração do soluto em equilíbrio

m – Massa de adsorvente

V – Volume de solução

C_0 – Concentração inicial de soluto

Q_{\max} – Capacidade máxima de adsorção

K – Constante do modelo de Langmuir

K_F – Constante do modelo de Freundlich

K_g – Constante do modelo de Liu

k_1 – Constante do modelo matemático de pseudo-primeira ordem

k_2 – Constante do modelo matemático de pseudo-segunda ordem

k_N – Constante do modelo matemático de ordem geral

λ – Comprimento de onda

ZTM – Zona de transferência de massa

R^2 – Coeficiente de determinação

R^2_{adj} – Coeficiente de determinação ajustado

DP – Desvio padrão

$q_{i,mod}$ – Valor de q teórico individual previsto pelo modelo matemático

$q_{i,exp}$ – Valor de q experimental individual

\bar{q}_{exp} – Valor médio de q experimental

R – Constante universal dos gases

DRX – Difratoograma de raios-x

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

pH_{PCZ} – Ponto de carga zero

$t^{1/2}$ – Tempo de meia vida

q_e – Quantidade adsorvida no equilíbrio

C – Concentração de soluto na saída da coluna de leito fixo

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Corte de um sorvente, indicando seus poros e os processos de adsorção e absorção.....	26
Figura 2 - Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles <i>et al.</i> (1960)	32
Figura 3 - Etapas do processo de sorção. (a) transporte no seio solução, (b) transporte por difusão através de filme líquido, (c) transporte através dos poros e (d) adsorção. (MONTANHER <i>et al.</i> 2007).....	37
Figura 4 - Principais técnicas para regeneração de carvões ativados (ZANELLA, 2015)	48
Figura 5 - Curva de ruptura. (a) Início do processo, $C_f=0$. (b) Zona de saturação se movendo através da coluna, $C_f=0$. (c) Zona de saturação atinge saída da coluna (ponto de ruptura), C_f variando entre 5 a 95% de C_0 . (d) Saturação do leito, $C_f \approx C_0$	51
Figura 6 – Esquema de um sistema industrial de adsorção em leito fixo.	53
Figura 7 - Estrutura molecular do corante Violeta Reativo-5	55
Figura 8 - Estrutura molecular do corante Vermelho de Procion MX-5B	56
Figura 9 - Etapas da produção dos carvões ativados utilizados no presente estudo. (A) Preparo do material a ser pirolisado. (B) Etapa de pirólise em reator tubular. (C) Retirada do carvão do reator. (D) Ativação do carvão produzido. .	58
Figura 10 – Diagrama esquemático do sistema de micro-ondas utilizado para a regeneração do CPA. (A) Entrada das micro-ondas. (B) Conector do guia de onda. (C) Sintonizador de frequência. (D) Íris variável. (E) Reator tubular. (F) Sintonizador de curto-circuito. (G) Cabo de transporte das micro-ondas. (H) Cilindro de água refrigerado. (I) Gerador de micro-ondas.....	66

Figura 11 - Coluna de adsorção utilizada no estudo	71
Figura 12 - Padrões de DRX obtidos para o (A) CC e (B) CCA.....	74
Figura 13 - Perfis termogravimétricos obtidos para o (A) CC e (B) CCA.....	76
Figura 14 - Micrografias obtidas para o (A) CC e (B) CCA. Ampliação de 1000x	78
Figura 15 – Espectrogramas no infravermelho por transformada de Fourier obtidos para o (A) CC e (B) CCA	80
Figura 16 - Influência do pH na remoção de corante Violeta de Remazol 5-B usando carvão ativado comercial e o carvão produzido a partir do caroço de cacau como adsorventes. $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=400\text{ mg.L}^{-1}$	82
Figura 17 - Ponto de carga zero para o CAC	83
Figura 18 - Ponto de carga zero para o CCA	83
Figura 19 - Curvas cinéticas da capacidade de adsorção dos adsorventes utilizados. (A) 400 mg.L^{-1} de RV-5 e CAC como adsorvente; (B) 1000 mg.L^{-1} de RV-5 e CAC como adsorvente; (C) 400 mg.L^{-1} de RV-5 e CCA como adsorvente; (D) 1000 mg.L^{-1} de RV-5 e CCA como adsorvente; $T=25^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=2$	85
Figura 20 - Curvas do modelo cinético de difusão intra-partícula (A) 400 mg.L^{-1} de RV-5 e CAC como adsorvente; (B) 1000 mg.L^{-1} de RV-5 e CAC como adsorvente; (C) 400 mg.L^{-1} de RV-5 e CCA como adsorvente; (D) 1000 mg.L^{-1} de RV-5 e CCA como adsorvente. $T=25^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}=2$	88
Figura 21 - Isotermas de adsorção obtidas para o corante RV-5 utilizando CCA como adsorvente. Temperaturas de (A) 25°C ; (B) 30°C ; (C) 35°C ; (D) 40°C ; (E) 45°C ; (F) 50°C . $\text{pH}=2$	90

Figura 22 - Isotermas de adsorção obtidas para o corante RV-5 utilizando CAC como adsorvente. Temperaturas de (A) 25°C; (B) 30°C; (C) 35°C; (D) 40°C; (E) 45°C; (F) 50°C. pH=2	91
Figura 23 - Espectro UV/VIS do efluente sintético antes e após o processo de adsorção com CCA e CAC. (A) Efluente A; (B) Efluente B. T=25°C, pH=2.....	96
Figura 24 - Padrões de DRX para o CP e CPA.....	98
Figura 25 - Perfis termogravimétricos obtidos para o CP e CPA.....	99
Figura 26 - Micrografias obtidas para o CP e CPA. Ampliação de 1000x	101
Figura 27 – Espectrogramas no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) obtidos para o (A) CP e (B) CPA	102
Figura 28 - Estudo da dependência do pH para o corante PR-5B utilizando CAC e CPA. T=25°C, C ₀ =400 mg.L ⁻¹	104
Figura 29 - Curvas dos modelos cinéticos. (A) 400 mg.L ⁻¹ de PR-5B e CAC como adsorvente; (B) 600 mg.L ⁻¹ de PR-5B e CAC como adsorvente; (C) 400 mg.L ⁻¹ de PR-5B e CPA como adsorvente; (D) 600 mg.L ⁻¹ de PR-5B e CPA como adsorvente. T=25°C, pH=2.....	107
Figura 30 - Curvas cinéticas do modelo de difusão intra-partícula. (A) 400 mg.L ⁻¹ de PR-5B e CAC como adsorvente; (B) 600 mg.L ⁻¹ de PR-5B e CAC como adsorvente; (C) 400 mg.L ⁻¹ de PR-5B e CPA como adsorvente; (D) 600 mg.L ⁻¹ de PR-5B e CPA como adsorvente. T=25°C, pH=2	110
Figura 31 - Isotermas de adsorção para o corante PR-5B utilizando CPA como adsorvente. (A) 25°C; (B) 30°C; (C) 35°C; (D) 40°C; (E) 45°C; (F) 50°C. T=25°C, pH=2.....	112
Figura 32 - Isotermas de adsorção para o corante PR-5B utilizando CAC como adsorvente. (A) 25°C; (B) 30°C; (C) 35°C; (D) 40°C; (E) 45°C; (F) 50°C. T=25°C, pH=2.....	113

Figura 33 - Espectro UV/VIS do efluente sintético antes e após o processo de adsorção com CPA e CAC. (A) Efluente A; (B) Efluente B. T=25°C, pH=2....	119
Figura 34 - Reprodutibilidade dos experimentos em coluna de leito fixo para o corante PR-5B utilizando como adsorvente (A) carvão comercial e (B) carvão de pêssego ativado. T=25°C, pH=2, C ₀ =50 mg.L ⁻¹ , massa de adsorvente=2,5 g e vazão de alimentação=12,5 mL.min ⁻¹	121
Figura 35 - Curvas de ruptura para o CAC para avaliar a influência das variáveis: (A) vazão de alimentação, (B) massa de carvão e (C) concentração de alimentação. T=25°C, pH=2	122
Figura 36 - Curvas de ruptura para o CPA para avaliar a influência das variáveis: (A) vazão de alimentação, (B) massa de carvão e (C) concentração de alimentação. T=25°C, pH=2	123
Figura 37 - Diagrama de Pareto para o processo de adsorção em coluna de leito fixo utilizando CAC como adsorvente. T=25°C, pH=2	128
Figura 38 - Diagrama de Pareto para o processo de adsorção em coluna de leito fixo utilizando CPA como adsorvente. T=25°C, pH=2.....	128
Figura 39 - Gráficos de contorno para a avaliação da influência das variáveis de entrada na adsorção em coluna de leito fixo do corante PR-5B utilizando CAC como adsorvente. T=25°C, pH=2.....	131
Figura 40 - Gráficos de contorno para a avaliação da influência das variáveis de entrada na adsorção em coluna de leito fixo do corante PR-5B utilizando CPA como adsorvente. T=25°C, pH=2.....	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos corantes de acordo com seu método de fixação a fibra	19
Tabela 2 - Algumas características de fibras químicas artificiais e sintéticas ..	20
Tabela 3 - Padrões de potabilidade do CONAMA.....	23
Tabela 4 - Valores característicos dos parâmetros encontrados nos efluentes têxteis.....	24
Tabela 5 - Corantes utilizados no na simulação de efluentes reais	56
Tabela 6 - Composição química do efluente sintético preparado para uso com o carvão ativado preparado com semente de cacau.....	67
Tabela 7 - Composição química do efluente sintético preparado para o uso com carvão ativado produzido a partir de caroço de pêsego	68
Tabela 8 - Níveis de vazão, massa de adsorvente e concentração inicial de soluto utilizados no processo de adsorção do PR-5B em coluna de leito fixo utilizando CAC e CPA como adsorventes.	69
Tabela 9 - Condições de operação da coluna de leito fixo para a remoção do corante PR-5B, utilizando CPA e CAC como adsorventes.....	70
Tabela 10 - Composição inorgânica do CC e CCA determinados por fluorescência de raios X.....	75
Tabela 11 - Bandas vibracionais de FTIR obtidas para CC e CCA.....	81
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos da adsorção do corante RV-5 com CAC e CCA. T=25°C; pH=2	86
Tabela 13 - Parâmetros das isotermas de adsorção do corante RV-5 utilizando CCA e CAC como adsorvente. pH=2	92

Tabela 14 - Parâmetros termodinâmicos obtidos no processo de adsorção do RV-5 utilizando CCA e CAC como adsorventes.....	94
Tabela 15 - Bandas vibracionais de FTIR obtidas para CP e CPA.....	103
Tabela 16 - Parâmetros cinéticos da adsorção do corante PR-5B com CAC e CPA.....	108
Tabela 17 - Parâmetros das isotermas de adsorção do corante PR-5B utilizando CPA e CAC como adsorvente.....	114
Tabela 18 - Parâmetros termodinâmicos obtidos no processo de adsorção do PR-5B utilizando CPA e CAC como adsorventes.....	115
Tabela 19 - Resultados obtidos para testes preliminares para a regeneração do CPA utilizando micro-ondas	117
Tabela 20 - Regeneração do adsorvente para cada ciclo adsorção-regeneração.	117
Tabela 21 - Valores experimentais utilizados para o planejamento experimental utilizando CAC e CPA como adsorventes.	126
Tabela 22 - Tabela de efeitos para as variáveis concentração inicial, massa de carvão e vazão de alimentação no processo de adsorção em coluna de leito fixo do PR-5B utilizando CAC como adsorvente.	126
Tabela 23 - Tabela de efeitos para as variáveis concentração inicial, massa de carvão e vazão de alimentação no processo de adsorção em coluna de leito fixo do PR-5B utilizando CPA como adsorvente.	127
Tabela 24 - Análise de Variância (ANOVA) para o CAC e CPA	130
Tabela 25 - Capacidade de adsorção de diferentes adsorventes para a remoção de diversos corantes.	133

RESUMO

O presente estudo tem por objetivo avaliar a eficiência da remoção de corantes têxteis por meio do processo de adsorção em batelada e em coluna de leito fixo, utilizando caroço de cacau e caroço de pêssego para a produção de carvão ativado. Isotermas de adsorção foram obtidas em seis (6) diferentes temperaturas (na faixa de 25 a 50°C). A concentração inicial de corante variou entre 300 e 1500 mg.L⁻¹ para o corante Violeta Reativo 5 (RV-5) e 500 e 1700 mg.L⁻¹ para o corante Vermelho de Procion MX-5B (PR-5B). No estudo cinético, o tempo de retirada de amostras foi variado entre 5 e 480 min e foram analisadas duas diferentes concentrações iniciais, 400 mg.L⁻¹ e 1000 mg.L⁻¹ para RV-5 e 400 mg.L⁻¹ e 600 mg.L⁻¹ para o PR-5B. Para avaliar a capacidade de remoção de corantes pelos adsorventes produzidos, foram simulados dois efluentes contaminados por corantes usualmente empregados no tingimento de tecidos. Os resultados obtidos indicaram que o processo segue o modelo de Liu para os dois corantes em todas as temperaturas analisadas, apresentando capacidade máxima de remoção do RV-5 de 603,3 mg.g⁻¹ para o CCA e 517,1 mg.g⁻¹ para o CAC e para o corante PR-5B as capacidades máximas obtidas foram 297,2 mg.g⁻¹ para o CPA e 174 mg.g⁻¹ para o CAC. O modelo cinético de ordem-geral apresentou o melhor ajuste aos dados cinéticos para todas as condições analisadas. Os parâmetros termodinâmicos de adsorção indicam que há uma interação física entre os corantes e os adsorventes analisados, e que a adsorção é exotérmica e espontânea. Para os efluentes têxteis simulados, o CCA se mostrou capaz de reduzir acima de 95% a concentração de contaminantes nos efluentes simulados. Quando o CPA foi utilizado, a remoção de contaminantes foi acima de 88%. Os experimentos em coluna de leito fixo para o PR-5B indicaram que o processo de adsorção é favorecido para menores valores de vazão de alimentação e concentração inicial e maior massa de adsorvente. Os dados obtidos neste estudo mostram que os carvões produzidos apresentam potencial para remoção de corantes da indústria têxtil.

Palavras-chave: caroço de cacau, caroço de pêssego, carvão, adsorção, corante.

ABSTRACT

This study purpose evaluate the efficiency of removal of textile dyes by adsorption process in batch and fixed bed column, using cocoa seed and peach stone for carbon production. The adsorption isotherms were constructed in six different temperatures ranging between 25 and 50°C and the initial dye concentration ranged between 300-1500 mg.L⁻¹ for the dye Reactive Violet 5 (RV-5) and 500-1700 mg.L⁻¹ for the dye Procion Red MX-5B (PR-5B). In the kinetic study the time-sampling was varied between 5 and 480 min using two different initial concentrations, 400.0 mg L⁻¹ and 1000 mg.L⁻¹ to RV-5 and 400 mg.L⁻¹ and 600 mg.L⁻¹ to PR-5B. To evaluate the ability of removing the dyes with the prepared adsorbents two contaminated effluents were simulated with dyes used in the dyeing of textiles. The results indicate that the process is better fitted by Liu isotherm model for both dyes in all temperatures used, obtaining a maximum capacity removal for RV-5 of 603.3 mg.g⁻¹ using CCA and 517.1 mg.g⁻¹ for CAC and for the dye PR-5B the maximum adsorption capacities obtained were 297.2 mg.g⁻¹ for the CPA and 174 mg.g⁻¹ for CAC. The general-order kinetic model presented the best fit to the kinetic data for all examined conditions. The adsorption thermodynamic parameters indicate that exist a physical interaction between the dyes and adsorbents analyzed, the adsorption is physical, spontaneous and exothermic. For the simulated textile effluents, CCA has been shown to reduce by 99.4% the concentration of contaminants in the effluent A and 95.6% of the effluent B. When activated peach carbon (CPA) was used, contaminant removal was 94.7% and 88.4% for effluents A and B, respectively. The tests in a fixed bed column for the PR-5B show that the adsorption process is favored for lower flow rate and lower initial concentration and higher mass of adsorbent. The data obtained in this study show that the carbons produced have potential for removal of dyes from textile industry.

Keywords: cocoa seed, peach seed, activated carbon, adsorption, dye.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de corantes ocorre há milhares de anos, desde os primórdios das civilizações. Até meados do século XIX, os corantes eram provenientes de vegetais, moluscos e minerais. Com a evolução das técnicas de produção, surgiram inúmeros corantes sintéticos, os quais são amplamente utilizados na indústria alimentícia, de couro, papel, plástico, madeiras, tintas e têxteis.

Os efluentes contendo corantes, quando lançados nos rios podem causar sérios problemas de contaminação ambiental: ocorre diminuição da transparência da água, mesmo em baixas concentrações, impedindo a penetração dos raios solares e dificultando o processo de fotossíntese (BAE & FREEMAN, 2007). Além disso, alguns corantes podem ser causadores de alergias, câncer e mutações (de LIMA *et al.* 2007).

O tratamento dos efluentes contendo corantes é motivo de grande preocupação na indústria têxtil, pois estas substâncias apresentam elevada estabilidade química, o que dificulta sua degradação nos tratamentos convencionais existentes. A escolha das técnicas a serem utilizadas para o tratamento destes efluentes depende de alguns fatores, como tipo de corante, composição química e concentração do mesmo. Geralmente é necessária a utilização de mais de um método de tratamento, uma vez que cada método possui limitações e que os corantes são resistentes à degradação e são fotoestáveis (GUARATINI & ZANONI, 2000). À medida que a legislação ambiental tornou-se rigorosa, a eficiência e a redução dos custos dos processos de tratamento se tornam mais importantes.

Entre os processos existentes para o tratamento de efluentes têxteis, a adsorção apresenta várias vantagens, como alta eficiência de remoção da cor, facilidade de operação, tratamento contínuo de grandes volumes de efluentes e possibilidade de recuperação do corante e do adsorvente.

Com o aumento da utilização deste processo de separação, é crescente o interesse pela busca de adsorventes alternativos de baixo custo. O Brasil

apresenta grande potencial agrícola, produzindo um grande volume de resíduos que, na maioria das vezes, são simplesmente descartados podendo gerar desequilíbrio ambiental. Neste contexto, a utilização de resíduos de origem vegetal como matéria prima para a produção de adsorventes para o tratamento de efluentes industriais é uma alternativa vantajosa tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental. Para que estes materiais possam ser utilizados de forma competitiva ou, até mesmo substituir os materiais habitualmente utilizados no tratamento de efluentes, é imprescindível sua caracterização para compreensão dos fenômenos, estudo da capacidade de adsorção e otimização do processo de interação entre adsorvato e adsorvente.

Desta forma, o presente estudo visa avaliar a capacidade de remoção de corantes têxteis utilizando como adsorventes carvões ativados produzidos a partir de caroço de cacau e caroço de pêssego.

O Capítulo 1 apresenta a introdução e os objetivos geral e específico para o desenvolvimento do trabalho.

O Capítulo 2 mostra uma revisão bibliográfica sobre os diferentes tipos de corantes e sua classificação, fibras têxteis, tratamento de efluentes têxteis, fundamentos de sorção e materiais adsorventes.

O Capítulo 3 exhibe uma descrição dos materiais, dos aparatos e dos procedimentos experimentais empregados.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos para os sistemas investigados. Uma discussão destes resultados é feita em termos de comparação dos diversos adsorventes estudados.

O Capítulo 5 expõe as conclusões obtidas.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo é avaliar a capacidade de adsorção dos carvões ativados produzidos utilizando caroço de cacau e caroço de pêssego como matéria prima na remoção de corantes têxteis por meio do processo de adsorção em batelada e em coluna de leito fixo.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos constituem-se em:

- Estudo da capacidade de remoção dos corantes estudados utilizando carvão ativado comercial e os adsorventes preparados através de ensaios de adsorção em batelada;
- Avaliação da capacidade de dessorção dos carvões propostos para uma potencial reutilização dos mesmos;
- Estudo da capacidade de remoção dos corantes selecionados utilizando os adsorventes produzidos através de ensaios em coluna de leito fixo, e avaliação do efeito dos parâmetros vazão, massa de adsorvente e concentração inicial.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados fundamentos teóricos julgados relevantes para o entendimento e para o desenvolvimento do trabalho realizado. Sendo assim, os princípios e definições dos processos são apresentados visando à compreensão do presente estudo.

2.1 Corantes: Definição

Segundo Zollinger (1991), os corantes fazem parte de um grupo de materiais chamados colorantes que são caracterizados por absorverem luz na região do visível (350 nm a 760 nm). São compostos orgânicos cuja finalidade é conferir cor sob condições pré-estabelecidas (ROYER *et al.* 2010, WANG & LI, 2007).

A origem dos corantes é incerta, mas há indícios da sua presença em amostras de tecidos de tumbas egípcias e antigos hieróglifos datados de 2500a.C. (ZANONI & CARNEIRO, 2001). Até a metade do século XIX, os pigmentos eram provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais, cujas formas de extração e aplicação eram conhecidas por poucos. Esses pigmentos apresentavam cores pouco persistentes que desbotavam com a lavagem ou quando expostas à luz (GUARATINI & ZANONI, 2000). A grande revolução na história desses compostos ocorreu em 1856, quando o químico inglês William H. Perkin divulgou o primeiro corante sintético, a mauve. Foi o primeiro passo para a produção desses corantes em grande escala (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

Os corantes absorvem seletivamente a luz visível, devido à presença de grupos cromóforos conjugados a anéis aromáticos em sua estrutura. São constituídos por grupos auxocromos, como a etila, amina, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo, que determinam as propriedades físico-químicas dos corantes, responsáveis pela fixação à fibra e intensificação da cor (KIMURA *et al.* 1999).

Existem mais de 100 mil corantes disponíveis comercialmente, a maioria

de origem sintética (CALVETE, 2011). São utilizados nos mais diversos tipos de aplicações, entre os quais se destacam indústrias têxteis, de tintas, alimentícias, plásticas, de cosméticos, gráfica, fotográfica, como aditivos em derivados de petróleo, etc. (GUARANTINI & ZANONI, 2000; KUNZ *et al.*, 2002).

Segundo Calvete (2011), estão registrados no Colour Index (Catálogo da *Society of Dyers and Colourists*), mais de oito mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil. Alguns estudos indicam que, durante os processos de manufatura e processamento, aproximadamente 20-40% desses corantes são perdidos e lançados como efluentes industriais (HEMA & ARIVOLI, 2007; ESSAWY *et al.* 2008).

O tingimento de fibras têxteis se baseia em etapas escolhidas de acordo com a natureza da fibra, 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. Durante o processo de tingimento, são três as principais etapas: a “montagem”, onde o corante é transferido da solução para a fibra, a fixação, onde ocorrerá a reação do tecido com o corante, e o tratamento final, que é uma lavagem a quente com detergentes para a remoção dos corantes em excesso. A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, que ocorrem usualmente em diferentes etapas durante a fase de “montagem” e fixação (VASQUES, 2008).

Entretanto, todo processo de tintura envolve uma operação final de lavagem em banhos correntes, onde o excesso de corante original ou o corante que não tenha se fixado à fibra é liberado para o efluente (GUARANTINI & ZANONI, 2000).

2.2 Classificação

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes, classificados segundo o método de fixação à fibra têxtil são: corantes ácidos, básicos, diretos, dispersivos, pré-metalizados,

sulfúricos, à cuba, azoicos e reativos. A Tabela 1 relaciona as diversas classes de corantes com seus principais usos na indústria têxtil.

Tabela 1 - Classificação dos corantes de acordo com seu método de fixação a fibra

Classificação dos Corantes	Principal Utilização
Ácidos	Couro, fibras sintéticas de poliamida e fibras naturais de lã
Básicos	Fibras sintéticas acrílicas
Diretos	Fibras naturais de algodão, couro e fibras artificiais de viscose
Dispersivos	Fibras sintéticas de poliéster e poliamida e fibras artificiais de acetato e viscose
Pré-metalizados	Fibras proteicas e poliamida
Sulfúricos	Fibras naturais de algodão
A cuba	Fibras naturais de algodão
Azoicos	Fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster
Reativos	Fibras artificiais de viscose, couro e fibras naturais de algodão

Fonte: GUARATINI & ZANONI (2000)

Os corantes reativos são amplamente utilizados na indústria têxtil devido a sua boa estabilidade durante a lavagem e por apresentarem procedimentos simples de tingimento. Entretanto, esses corantes são altamente solúveis em água e ainda apresentam baixos níveis de fixação nas fibras, sendo, em boa parte, perdidos no efluente (KURBUS, *et al.*, 2002).

2.3 Fibras Têxteis

Fibras têxteis são elementos de origem vegetal, animal, mineral, ou obtidos de forma artificial (química ou sintética), que apresentam características de flexibilidade, suavidade, alongamento e finura, que as tornem aptas a aplicações têxteis. A matéria-prima utilizada na fabricação das fibras artificiais é proveniente da indústria de celulose (papel). Para as fibras sintéticas, a matéria-prima vem da indústria petroquímica.

Segundo Romero *et al.* (1995), o surgimento das fibras sintéticas e seu desenvolvimento tecnológico têm influenciado a cadeia produtiva têxtil de uma forma marcante, uma vez que proporcionaram vantagem competitiva no

mercado. A Tabela 2 mostra os principais motivos para as fibras sintéticas serem fortes concorrentes das fibras naturais.

Tabela 2 - Algumas características de fibras químicas artificiais e sintéticas

FIBRAS ARTIFICIAIS	
Acetato de Rayom	Consumo reduzido em aplicações têxteis. Apresenta problemas para o tingimento. Sua utilidade mais importante é em filtros de cigarros, cetins e material de estofamento.
Rayom Viscose	Possui características de absorção de umidade, resistência à tração, toque suave e macio, e caimento semelhante ao algodão. Pode ser utilizada pura ou em combinação com outras fibras. No entanto, sua produção tem alto custo ambiental, o que constitui um problema para seu futuro.
FIBRAS SINTÉTICAS	
Poliéster	É a fibra sintética de maior consumo e a mais barata do setor têxtil. Possui características impermeabilizantes e de isolamento térmico, sendo não alergênica e resistente à tração.
Polipropileno	Apresenta resistência à umidade, elevada inércia química, leveza, resistência à abrasão e a ação de mofos e bactérias, ideal para a produção de sacarias, forrações de interiores e exteriores, e na fabricação de feltros.
Poliamida (ou Nylon)	A mais nobre das fibras sintéticas, apresenta elevada resistência mecânica (que a torna adequada para fabricação de dispositivos de segurança), baixa absorção de umidade e boa aceitação de acabamentos têxteis.
Acrílico	Embora pouco consumido com relação às outras fibras, é o melhor substituto da lã. É leve, resistente à ação dos raios solares e aos agentes químicos, um bom isolante térmico, não amassa e seca rapidamente.
Elastanos	Sua principal característica é a elasticidade que confere aos tecidos convencionais.

Fonte: adaptado Romero *et al.* (1995)

No final da década de 60 a produção de fibras sintéticas superou a de fibras artificiais (FREIRE, *et al.*, 1997).

2.4 Produtos Químicos Auxiliares

No acabamento têxtil são utilizados diversos produtos químicos: ácidos, bases, sais, oxidantes, redutores, solventes orgânicos, resinas sintéticas entre outros. A finalidade destes produtos é conferir propriedades como: peso, toque, recuperação da ruga, vinco permanente, impermeabilidade, fungicida, antitraça, antiestática, antiencolhimento, etc.

Segundo Peruzzo (2003), nos processos de tingimento das fibras, além dos corantes se faz necessário outras substâncias responsáveis pela adsorção da cor na fibra. Os produtos geralmente utilizados no processo de tingimento são:

- Sequestrantes: evitam a precipitação dos corantes, pois interagem com outros íons presentes mantendo-os em solução e evitando a formação de dureza. Os tipos mais comuns utilizados são o EDTA e o hexametáfosfato de sódio.
- Fixadores: evitam a migração do corante do interior da fibra para o meio externo, devido à criação de pontes entre a molécula do corante e a fibra.
- Retardante: é adicionado ao banho de tingimento para reduzir a taxa de adsorção do corante à fibra, evitando uma sobre coloração.
- Carregador ("carrier"): tem o objetivo de melhorar a dispersão dos corantes, diminuindo o tempo de tingimento. O corante comercial é uma mistura de corante e carregador.
- Oxidantes: utilizados no branqueamento das fibras. Os mais utilizados são o hipoclorito de sódio, cloreto de sódio e outros peróxidos.
- Redutores: menos frequentemente utilizados que os oxidantes. São empregados na eliminação do corante disperso à superfície

das fibras. O hidrossulfito, principal redutor utilizado, também é eficaz na limpeza das tinas.

- Solventes orgânicos: podem ser empregados como substitutos da água nos processos de acabamento a úmido, na limpeza dos equipamentos, para a dissolução de corantes na estamperia e na preparação de espessantes de emulsão.
- Tensoativos: são a base da maioria dos produtos auxiliares. Possuem a capacidade de reduzir a tensão superficial dos líquidos. As diferentes combinações de tensoativos permitem diferentes aplicações (FREITAS, 2002).

2.5 Efluentes da Indústria Têxtil

As características dos efluentes gerados na indústria têxtil dependem da tecnologia e dos processos industriais utilizados e também dos tipos de fibras e produtos químicos empregados.

As indústrias têxteis geram efluentes com forte coloração, devido ao fato de parte do corante não se fixar completamente à fibra. O tratamento destes efluentes é bastante complexo devido a sua composição heterogênea e a grande quantidade de material tóxico presente. Geralmente os efluentes têxteis apresentam altos valores de DBO e DQO, temperatura elevada, alta concentração de matéria orgânica e de metais pesados, pH variável, compostos orgânicos clorados e tensoativos e grande quantidade de sólidos suspensos (CISNEROS, *et al.*, 2002).

Dentre os compostos existentes nos efluentes têxteis, os corantes estão entre os mais agressivos ao meio ambiente, pois mesmo em pequenas concentrações provocam poluição visual e alterações nos ciclos biológicos do meio aquático, principalmente nos processos de fotossíntese. Além disso, algumas classes de corantes, principalmente os corantes azo e seus subprodutos, podem ter caráter carcinogênico, mutagênico ou paralelamente podem formar complexos com outros produtos descartados no efluente (KUNZ *et al.*, 2002).

Segundo dados da EPA (2005), os processos de tinturaria e lavagem utilizam cerca de 45 a 60 litros de água por quilograma de tecido processado.

A legislação evolui continuamente para o desenvolvimento de padrões mais restritivos, objetivando maior qualidade dos efluentes lançados nos corpos de água (resoluções CONAMA nº 357/2005 e nº 397/2008). Alguns padrões são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Padrões de potabilidade do CONAMA

Parâmetros	Valor Máximo
Físicos e Organolépticos	
Cor	Até 15 mg/L Pt ^a
Turbidez	Até 40 UNT ^b
Sabor	Nenhum
Odor	Nenhum
Alcalinidade	250 mg.L ⁻¹
pH	6,0 a 9,0
Químicos	
Alumínio	0,1 mg.L ⁻¹ Al
Arsênio total	0,01 mg.L ⁻¹ As
Chumbo	0,01 mg.L ⁻¹ Pb
Cloretos total	250 mg.L ⁻¹ Cl
Ferro dissolvido	0,3 mg.L ⁻¹ Fe
Sólidos totais dissolvidos	500 mg.L ⁻¹
DBO (5 dias a 20 °C)	Até 3 mg.L ⁻¹ O ₂
OD	Não inferior a 6 mg.L ⁻¹ O ₂

Notas: a) A unidade de cor é expressa em mg/L de Pt-Co ou graus Hazen, °H.

b) UNT = unidades nefelométricas de turbidez.

Devido ao grau de variedade de fibras, corantes auxiliares e produtos utilizados, esses processos geram efluentes de grande complexidade. A composição típica de um efluente em uma indústria têxtil, geralmente apresenta as seguintes características, apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores característicos dos parâmetros encontrados nos efluentes têxteis.

Parâmetros	Valor Médio
DBO (mg/L)	200 a 600
Sólidos Totais (mg/L)	3400
Sólidos Suspensos (mg/L)	970
DQO (mg/L)	942
Óleos e Graxas (mg/L)	65
Fenóis (mg/L)	0,053
Sulfetos (mg/L)	0,005
Temperatura (°C)	35 a 45
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	15
Fósforo Solúvel (mg/L)	1,8
Detergentes (mg/L)	12,6
Cloretos (mg/L)	1106
Cromo total (mg/L)	0,07
Cobre (mg/L)	0,16
Zinco (mg/L)	0,33
pH	8 a 11
Cor (mgPt/L)	2750
Turbidez (NTU)	1328

Fonte: adaptado de MEDEIROS (2011)

Esses valores são superiores aos estabelecidos pelas resoluções CONAMA nº 357/2005 e nº 397/2008.

2.6 Tratamento De Efluentes Têxteis

A escolha do processo a ser utilizado no tratamento destes efluentes depende de alguns fatores, tais como o tipo de corante utilizado, a composição química do efluente e a concentração e destino dos subprodutos formados.

Os principais processos empregados para o tratamento de efluentes contendo corantes têxteis são coagulação, floculação, decantação, adsorção e processos biológicos, sendo que os lodos ativados são os mais aplicados (KUNZ, 2002).

Os processos baseados em coagulação-floculação-decantação apresentam elevada eficiência na remoção de material particulado e em suspensão. No entanto, com relação à remoção da cor, estes processos não

apresentam níveis aceitáveis para o seu descarte. Dessa forma se faz necessário um tratamento complementar, à adsorção (KAMMRADT, 2004).

No que tange processos destrutivos, os sistemas biológicos são os mais utilizados. Em indústrias têxteis de médio e grande porte, os processos de tratamento são normalmente baseados em sistemas físico-químicos, seguidos de tratamento biológico por lodos ativados. A utilização destes processos em conjunto apresenta alta eficiência, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes (BRAILE & CAVALCANTI, 1993). No entanto, a quantidade de lodo gerado é um problema, uma vez que o teor de corantes adsorvido é bastante elevado, impedindo o reaproveitamento do lodo (SOTTORIVA, 2002).

Com relação aos processos existentes para a remoção de corantes de efluentes têxteis, a adsorção apresenta maior interesse por associar baixos custos a elevadas taxas de remoção. Em alguns casos, por não se tratar de um método destrutivo, a adsorção possibilita a recuperação do corante sem perda da sua identidade química (DALLAGO & SMANIOTTO, 2005).

2.7 Fundamentos de Sorção

A sorção se tornou uma operação de uso crescente pela indústria devido a sua capacidade de separação e purificação de misturas químicas e, principalmente, por ser um meio de separação alternativo e eficiente para o tratamento de efluentes que apresentam substâncias poluentes.

A *sorção* abrange os processos de *adsorção* e *absorção*. A diferença fundamental entre esses dois processos é que na adsorção o sorvato é retido (adsorvido) na superfície do material sorvente, e no processo de absorção o sorvato é retido na estrutura interna do sorvente (MONTANHER *et al.*, 2007). A Figura 1 ilustra o processo de sorção.

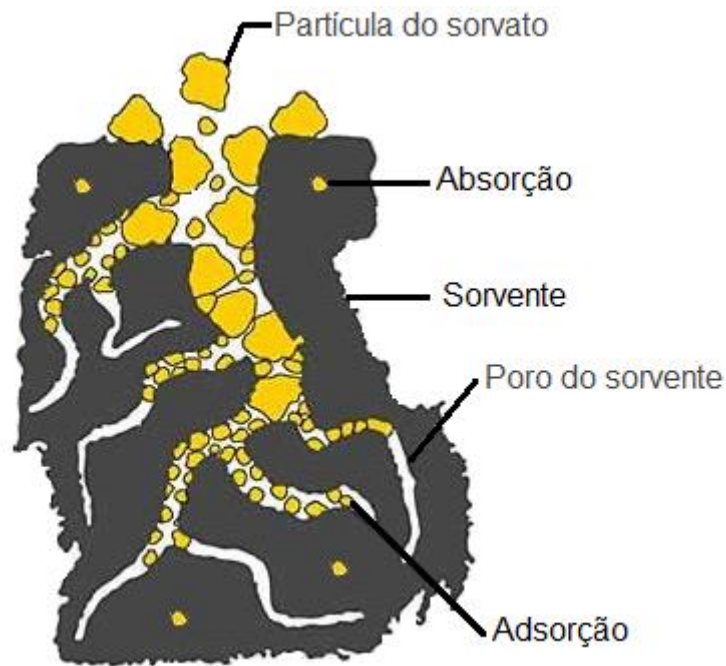


Figura 1 – Corte de um sorvente, indicando seus poros e os processos de adsorção e absorção.

A dessorção é o processo inverso à sorção, ou seja, o sorvato retido no sorvente é liberado no meio. No caso dos processos em que o sorvato se encontra em fase líquida, a dessorção pode ser promovida com o uso de uma solução extratora apropriada, de pH e força iônica adequados para recuperar o sorvato retido (ATKINS & PAULA, 2004).

O fenômeno de sorção ocorre devido à posição incomum dos átomos da superfície em relação aos átomos do interior do sólido. Os átomos presentes na superfície apresentam um campo de força resultante, que deve ser balanceada, o campo dos elementos da rede não está balanceado, sendo assim, as espécies adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície (CIOLA, 1981).

Em outras palavras, o processo de sorção é resultado da existência deste excesso de energia na superfície. O conhecimento do tipo de forças atuantes, assim como das propriedades do sorvato e do solvente, possibilitam a determinação das diferentes formas de interação. As forças responsáveis por este fenômeno superficial, entre sorvato e sorvente, podem ser forças hidrofóbicas, forças de interação eletrostática, forças de van der Waals ou

ligações covalentes, as quais se originam do compartilhamento de elétrons entre o sorvente e o sorvato (BORGES, 2002).

Em muitos casos, o processo de sorção é multicomponente, ou seja, o processo ocorre em sistemas que contenham mais de um tipo de componente que será sorvido. Quando apenas um componente está presente na solução, denomina-se sorção monocomponente.

A sorção é facilitada por espécies que apresentem diâmetros moleculares menores, uma vez que estes têm maior facilidade em difundir-se para o interior dos poros do sólido (VASQUES, 2008).

A solubilidade define a atração do sorvato com a superfície do sorvente. Grupos polares apresentam alta afinidade com a água, diminuindo assim a sorção a partir de soluções aquosas. Embora, o valor ótimo de pH seja determinado para cada caso, baixos valores de pH favorecem a sorção de corantes enquanto que altos valores favorecem a sorção de corantes. De um modo geral, os seguintes parâmetros operacionais devem ser considerados: tipo de sorvente, concentração do sorvato, pH, temperatura, tempo de contato e agitação (para os processos em batelada) (FOUST, 1982, RUTHVEN, 1984).

2.8 Tipos De Adsorção

Na colisão de uma molécula com uma superfície podem ocorrer vários fenômenos, porém, se há perda de energia no processo, a molécula pode se ligar à superfície com forças de intensidade e natureza variáveis, o que depende do tipo de átomos ou espécies envolvidas (COULSON & RICHARDSON, 1996). Considerando a adsorção na fase líquida e o sistema constituído por solvente/sorvente/sorvato, as forças atuantes no processo são: repulsão entre o soluto e o solvente e a afinidade específica entre o soluto e adsorvente. Para a maioria dos sistemas, a combinação destas duas forças será responsável pelos resultados obtidos pelo processo de adsorção.

A adsorção pode ser classificada de duas formas: adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção), dependendo das forças superficiais que atuam sobre o processo. Segundo Ho & McKay (1999) o tipo

de interação que ocorre entre adsorvato/adsorvente é devido à posição dos grupos funcionais presentes na superfície e este fator definirá a natureza do processo de adsorção. No entanto, não é simples diferenciar as duas formas, uma vez que, em certos casos podem ocorrer os dois tipos simultaneamente ou até mesmo a possibilidade de uma situação intermediária (VOLESKY, 1990).

A adsorção física ocorre quando as moléculas do soluto são retidas na superfície do adsorvente devido a existência de forças de Van der Waals (ou seja, do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo induzido), neste tipo de adsorção não ocorre uma reação química. Sendo assim, a energia de ativação é relativamente baixa o que dá ao processo caráter de reversibilidade. A fisissorção é um fenômeno rápido onde o adsorvato se deposita em camadas. Por apresentar forças de adsorção fracas este processo permite a recuperação do adsorvato pelo processo de dessorção (ADAMSON & GAST, 1997).

Na adsorção química geralmente o processo é irreversível, uma vez que ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula do adsorvato (ligações iônicas ou covalentes polares). Isso faz com que a ligação do adsorvato com a superfície seja mais forte e difícil de ser revertida (MELO, 2009).

A eficiência da adsorção depende da transferência do soluto da fase líquida para a interface sólido-líquido e, portanto, é importante que nos processos em batelada a agitação seja eficiente. Assim, tanto a capacidade de remoção do soluto quanto a cinética de adsorção dependem do transporte do soluto até a interface.

Nos processos de adsorção, podem ser empregados sistemas em batelada e sistemas contínuos, dependendo das características do adsorvente, do efluente a ser tratado e dos contaminantes a serem removidos. Nos sistemas em batelada, o efluente e o adsorvente são colocados em contato, sob agitação, por um período de tempo suficiente para se atingir a remoção desejada. No entanto, a taxa de adsorção decresce com o decorrer do tempo, devido à diminuição da força motriz.

Em processos que há um grande volume de efluente a ser tratado, é preferível utilizar um sistema contínuo, onde ocorrem operações em ciclos de equilíbrio. O sistema tradicional é de leito fixo, onde o efluente pode se

alimentado no topo (fluxo descendente) ou na base (fluxo ascendente) da coluna. Neste processo, o adsorvente mantém-se em contato contínuo com uma nova solução, a taxa de remoção diminui com o decorrer do tempo, uma vez que os sítios ativos do adsorvente vão sendo ocupados.

2.9 Modelos Matemáticos

Alguns modelos teóricos foram desenvolvidos para os processos de adsorção. Segundo Oliveira (2006), estes modelos consideram que quando duas fases imiscíveis são colocadas em contato, a concentração da substância na fase líquida é maior na interface do sólido do que no seu interior. Essa tendência de aumento de concentração e acúmulo na superfície do sólido é uma característica do processo de adsorção, o qual é termodinamicamente explicado pela existência de forças de atração na superfície da fase sólida que, dessa forma, passa a apresentar insaturação.

2.10 Equilíbrio da Sorção

O processo de sorção é considerado em equilíbrio quando não se observa variação na concentração da solução em função do tempo. De acordo com Inglezakis *et al.* (2002), o equilíbrio da sorção depende, principalmente, da temperatura do sistema, da concentração inicial do adsorvato, da natureza e massa do material adsorvente e do pH do meio.

Weber *et al.* (1991) relatam que a mudança na tensão interfacial, γ , na superfície de uma fase devido a sorção de um soluto é fundamentada na expressão desenvolvida por J. Willard Gibbs, de modo que Γ_i é definido como a quantidade de soluto i , em equilíbrio, adsorvido por unidade de área do sorvente. A isoterma de adsorção de Gibbs para temperatura e pressão constantes é representada pela Equação 1.

$$d\gamma = - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i \quad (1)$$

onde, μ_i é o potencial químico da espécie i no sistema.

Para soluções diluídas com concentração de equilíbrio do soluto C , a isoterma de Gibbs pode ser aproximada conforme a Equação 2.

$$d\gamma = -R.T.\Gamma \frac{dC}{C} \quad (2)$$

A equação de Gibbs não é frequentemente aplicada devido à ocorrência de incertezas associadas à avaliação dos parâmetros, principalmente, em estudos ambientais onde ocorrem frequentes variações nas propriedades dos resíduos. Com isto, formas preferenciais para representar a distribuição da quantidade de soluto nos sistemas, envolvem expressões que relacionam a quantidade de soluto adsorvido (q) por unidade de massa da fase adsorvente como uma função da concentração de soluto (C_f) em equilíbrio na fase solvente. Estas expressões quando avaliadas à temperatura constante são comumente denominadas isotermas de adsorção (WEBER, *et al.*, 1991).

Segundo Cooney (1999), estudos de adsorção em batelada podem ser realizados a partir do contato entre uma determinada massa (m) de material adsorvente e um certo volume (V) de solução contendo um soluto com concentração inicial (C_0). Desta forma, é possível obter, após o alcance do equilíbrio de adsorção, a concentração final de soluto na solução (C_f) e a quantidade de soluto adsorvido no material por unidade de massa do adsorvente (q). O equacionamento matemático para a obtenção da quantidade de soluto adsorvido é apresentado na Equação 3. O autor enfatiza que a partir de um balanço de massa é possível constatar que uma quantidade de soluto adsorvido em um sólido é igual à quantidade de soluto removido da solução, neste caso, ambos os lados do balanço de massa representam quantidades de soluto nas fases sólida e fluida respectivamente.

$$q.m = V(C_0 - C_f) \quad (3)$$

Os valores de q podem ser obtidos a partir dos dados experimentais de C_0 , V , m e C_f para cada amostra de acordo com a Equação 4, de modo que

construindo o gráfico com os valores experimentais de q e C_f no equilíbrio é possível obter a isoterma de adsorção do sistema.

$$q = \frac{V(C_o - C_f)}{m} \quad (4)$$

2.11 Isotermas de Adsorção

De acordo com Di Bernardo & Dantas (2005), as isotermas são determinantes na seleção do material, uma vez que descrevem a forma como o adsorvato interage com o adsorvente. Elas podem ser representadas por meio de modelos teóricos, empíricos ou pela combinação destes, que, através de equações, relacionam a massa adsorvida com a concentração do adsorvato restante na fase fluida. Os modelos de Langmuir e de Freundlich são os mais utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção de poluentes presentes em água ou em águas residuais.

Os resultados obtidos com as isotermas indicam: como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida em modo batelada, uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e informações que determinam se o uso do adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (VASQUES, 2008).

Giles *et al.* (1960) dividiram as isotermas de adsorção em quatro classes principais, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (“*Spherical*”), L (“*Langmuir*”), H (“*High affinity*”) e C (“*Constant partition*”), e estão apresentadas na Figura 2.

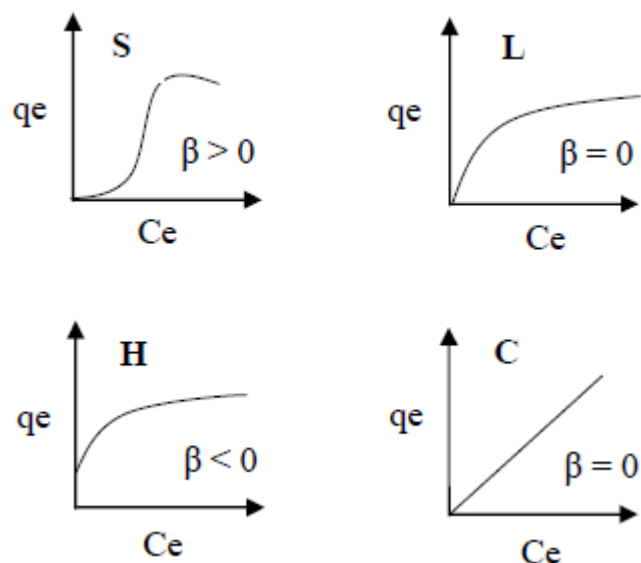


Figura 2 - Classificação das isothermas de adsorção segundo Giles *et al.* (1960)

A isoterma do tipo S indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de espécies adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre as espécies adsorvidas, chamada de adsorção cooperativa.

A isoterma do tipo L possui inclinação côncava em relação à abscissa. Nesse caso, quando a concentração de soluto na solução aumenta ocorre uma diminuição da disponibilidade dos sítios ativos.

A isoterma do tipo H trata-se de um caso especial de curva do tipo L e ocorre quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

A isoterma do tipo C apresenta um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto (FURLAN, 2008).

Peruzzo (2003) cita algumas regras básicas e algumas advertências que devem ser consideradas na interpretação das isothermas: a) Uma curva de isoterma plana indica uma pequena zona de transferência de massa, o que quer dizer que são adsorvidos compostos com uma capacidade constante, b) Uma curva de isoterma inclinada indica uma ampla zona de transferência de massa, esta inclinação geralmente ocorre em efluentes multicomponentes com capacidades variáveis de adsorção. Neste caso, ocorre um ponto de inflexão,

quando um composto é adsorvido preferencialmente em relação a outro, pois, durante o processo ocorre uma dessorção de um dos compostos para que os sítios possam ser utilizados por outro componente.

Diversos pesquisadores propõem expressões matemáticas que se ajustam a diferentes curvas isotérmicas em condições experimentais definidas. Para sistemas diluídos, as isotermas tendem a aproximar seus parâmetros na forma linear da Lei de Henry, como mostra a Equação 5.

$$q = m.C_f \quad (5)$$

Em que, m é uma constante (Cooney, 1999).

2.11.1 Isoterma de Langmuir

De acordo com Cooney (1999), o modelo de Langmuir admite que a adsorção ocorre em monocamada e supõe que a adsorção ocorre em um número fixo e localizado de sítios, todos energeticamente equivalentes, com capacidade de adsorver apenas uma espécie por vez, e sem que esta interaja com as demais adsorvidas pelos sítios vizinhos, o que equivale a considerar o mesmo calor de adsorção para todos os centros ativos da superfície. A forma matemática da isoterma de Langmuir resulta da suposição de que quando uma solução é posta em contato com um material adsorvente e alcança o equilíbrio, a taxa em que as espécies são adsorvidas na superfície é igual à taxa em que as espécies saem da superfície.

A taxa de adsorção (Equação 6) é proporcional à concentração do soluto no fluido (C_f) e à fração da área superficial não coberta do adsorvente ($1-\theta$).

$$\text{Taxa de Adsorção} = b.C_f(1 - \theta) \quad (6)$$

onde, θ é a fração da superfície coberta e b é uma constante. A suposta homogeneidade dos sítios superficiais implica que b tem o mesmo valor para todos os sítios e o fato de que a formação de uma camada monocomponente é

possível, significa que a taxa de adsorção é proporcional à $(1-\theta)$ e, portanto, a adsorção cessa quando $\theta = 1$.

A taxa de dessorção (Equação 7) é supostamente proporcional à quantidade de soluto na superfície, conseqüentemente,

$$\text{Taxa de Dessorção} = b' \cdot \theta \quad (7)$$

onde, b' é uma constante e, equacionando as duas taxas obtém-se,

$$b \cdot C_f (1 - \theta) = b' \cdot \theta \quad (8)$$

Ou

$$\theta = \frac{b \cdot C_f}{(b' + b \cdot C_f)} = \frac{K \cdot C_f}{(1 + K \cdot C_f)} \quad (9)$$

Onde

$$K = \frac{b}{b'} \quad (10)$$

Em aplicações práticas, geralmente, o comportamento do processo é dado em termos de quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (q), desde que θ e q sejam proporcionais, é possível equacionar conforme mostrado na Equação 11.

$$q = \frac{K \cdot Q_{m\acute{a}x} \cdot C_f}{1 + K \cdot C_f} \quad (11)$$

Fisicamente, a capacidade máxima de adsorção ($Q_{m\acute{a}x}$), representa a concentração de espécies adsorvidas na superfície quando uma completa cobertura é alcançada. Segundo El-Khaiary e Malash (2011) na literatura são encontrados alguns erros que, devido ao fato de serem tão amplamente divulgados, ganharam uma credibilidade errônea, como o fato da linearização de algumas isotermas, gerando resultados duvidosos.

Os fundamentos propostos pelo modelo de Langmuir foram desenvolvidos para processos de quimissorção e, com algumas restrições, para fisissorção (DABROWSKI, 2001).

2.11.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich, é um modelo empírico, e foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material sorvido e a concentração do material na solução. É aplicada em casos não ideais, pois considera superfícies heterogêneas e sorção em multicamadas, sugerindo que os sítios ligantes são diferentes quanto à capacidade de sorção (CASTELLAN, 2001; WANG & QIN, 2005). Esse modelo assume ainda que a energia da adsorção do adsorvato em um determinado sítio ativo está relacionada à existência de sítios adjacentes ocupados ou disponíveis (BAYRAMOGLU *et al.*, 2005).

No caso da isoterma de Freundlich, trata-se de uma equação exponencial e, por isso, assume-se que à medida que a concentração de adsorvato na solução aumenta, o mesmo acontece com a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente (FREUNDLICH, 1906; WEBER 1972).

A equação do modelo é apresentada na Equação 12:

$$q_e = K_F \cdot C_f^{1/n} \quad (12)$$

Onde K_F e n são constantes características do sistema, e estão relacionadas com a capacidade e a intensidade da sorção, respectivamente. O índice F é uma indicação de que trata-se de uma constante de Freundlich e C_f é a concentração de equilíbrio de soluto na solução.

O modelo de Freundlich supõe que a sorção seja um processo ilimitado, ou seja, não prevê a saturação do sorvente. Portanto, embora seja bastante útil para auxiliar a compreensão do processo de sorção, a isoterma de Freundlich

falha quando a concentração do adsorvato é muito alta (CASTELLAN, 2001; PEHLIVAN *et al.*, 2008).

2.11.3 Modelo de Liu

O modelo proposto por Liu corresponde à combinação dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Hill e é expresso pela Equação 13 (Liu *et al.*, 2003).

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot (K_g \cdot C_f)^{n_L}}{1 + (K_g \cdot C_f)^{n_L}} \quad (13)$$

onde Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}), K_g é a constante de equilíbrio de Liu (L mg^{-1}) e n_L é um expoente adimensional da equação de Liu.

2.12 Cinética de Adsorção

O conhecimento da cinética do processo de adsorção é importante, pois fornece informações valiosas quanto ao mecanismo desse processo, além de indicar a velocidade de adsorção. Portanto, é importante ser capaz de prever a velocidade com que um adsorvato é removido da solução, de modo a desenvolver e dimensionar sistemas de adsorção apropriados para o tratamento de efluentes (HO & McKAY, 1999).

A cinética do processo de adsorção depende muito das características físicas e químicas do material adsorvente e do adsorvato, tais como, propriedades estruturais do adsorvente (porosidade, área específica, e tamanho da partícula), propriedades do adsorvato, concentração do adsorvato na solução e interações existentes entre o adsorvato e o adsorvente.

A cinética é dependente também da velocidade (ou taxa) relativa entre quatro etapas sucessivas, conforme pode ser visualizado na Figura 3: (a)

transporte no seio solução, (b) transporte por difusão através de filme líquido, (c) transporte através dos poros e (d) adsorção. A etapa (a) envolve o movimento do adsorvato através da solução para a camada-limite de líquido existente ao redor do adsorvente. A etapa (b) corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através deste filme líquido até a entrada dos poros do adsorvente. A etapa (c) envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente. A adsorção propriamente dita (etapa d) corresponde à ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente (METCALF & EDDY, 2003). A dessorção ocorre no sentido inverso destas quatro etapas.

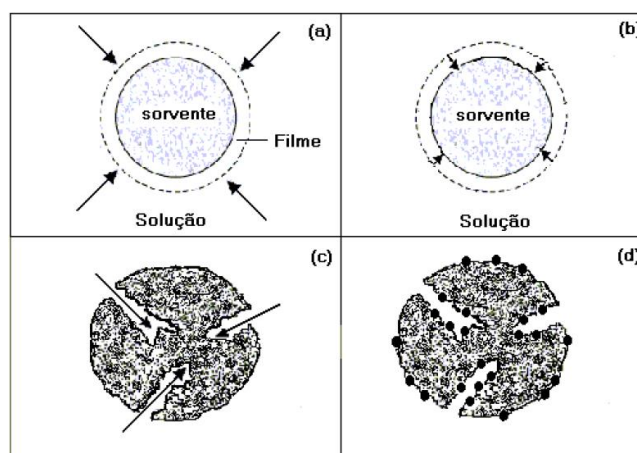


Figura 3 - Etapas do processo de sorção. (a) transporte no seio solução, (b) transporte por difusão através de filme líquido, (c) transporte através dos poros e (d) adsorção. (MONTANHER *et al.* 2007).

Como o processo global de adsorção ocorre em uma série de etapas, a etapa mais lenta nesta sequência é identificada como a “etapa limitante” do processo. Quando a adsorção é física, isto é, fisissorção, uma das etapas difusivas será a etapa limitante, já que a taxa da adsorção física é alta. Quando a adsorção for química, quimissorção, a etapa de ligação adsorvente/adsorvato será a etapa limitante (METCALF & EDDY, 2003).

A necessidade do desenvolvimento de novos modelos tem induzido a pesquisa de expressões empíricas que descrevam os dados cinéticos experimentais de adsorção em sistemas batelada (NEVSKAIA *et al.*, 1999). Existem diversos modelos na literatura utilizados para verificar qual é o

mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorptivo específico. Dentre os vários modelos propostos, os mais utilizados são os de: cinética de pseudo-primeira ordem; cinética de pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula.

2.12.1 Cinética de Pseudo-Primeira Ordem

Uma análise simples de cinética de adsorção é a equação de pseudo-primeira ordem apresentada na Equação 14 (WANG *et al.*, 2005; GULNAZ *et al.*, 2005; VASQUES, 2008).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (14)$$

A Equação 14 foi a primeira equação proposta por Lagergren, para a velocidade de adsorção de um sistema sólido/líquido, baseado na capacidade do sólido. Esta é uma das equações mais utilizadas para a velocidade de adsorção do soluto em solução líquida (HO & MCKAY, 1999).

2.12.2 Cinética de Pseudo-Segunda Ordem

A equação de pseudo-segunda ordem, baseada na adsorção, é expressa na forma da Equação 15 (AKSU, 2001; GULNAZ *et al.*, 2005; VASQUES, 2008).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (15)$$

2.12.3 Cinética de Ordem Geral

Para se estabelecer uma equação de lei geral para a taxa de adsorção, o processo de adsorção na superfície do adsorvente é assumido como a etapa determinante (lenta) da taxa de adsorção. Sendo assim, foca-se na concentração de adsorvato na solução e na mudança de números efetivos de sítios ativos na superfície do adsorvente durante o processo de adsorção (SHAWABKEH & TUTUNJI, 2003).

Aplicando a lei da velocidade de reação na equação 16, pode-se obter a expressão da taxa de adsorção.

$$\frac{dq}{dt} = k_N(q_e - q_t)^n \quad (16)$$

Onde k_N é a constante da taxa de adsorção ($h^{-1}(g.mg^{-1})^{n-1}$); n é a ordem da adsorção com relação à concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente; q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio ($mg.g^{-1}$) e q_t é a quantidade adsorvida a qualquer tempo t ($mg.g^{-1}$). Teoricamente, o expoente n na Equação 16 pode ser um valor inteiro ou um número fracionário.

O número de sítios ativos (θ_t) disponíveis na superfície do adsorvente pode ser definido pela Equação 17.

$$\theta_t = 1 - \frac{q_t}{q_e} \quad (17)$$

A Equação 18 descreve a taxa de adsorção em função da variável θ_t .

$$\frac{d\theta_t}{dt} = -k\theta_t^n \quad (18)$$

Onde por definição k é

$$k = k_N(q_e)^{n-1} \quad (19)$$

Para um adsorvente puro $\theta_t = 1$, tendendo a diminuir durante o processo de adsorção. Quando o processo de sorção atinge o equilíbrio, θ_t tende a um valor fixo. Se ocorrer a saturação do sorvente, $\theta_t = 0$.

Integrando a Equação 18:

$$\int_1^{\theta} \frac{d\theta_t}{\theta_t^n} = -k \int_0^t dt \quad (20)$$

Leva-se a:

$$\frac{1}{1-n} [\theta_t^{1-n} - 1] = -kt \quad (21)$$

Rearranjando tem-se

$$\theta_t = [1 - k(1 - n) \cdot t]^{1/1-n} \quad (22)$$

Aplicando-se as equações 17 e 19 na equação 22, obtém-se:

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_N(q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{1/1-n}} \quad (23)$$

A Equação 23 é a equação cinética de ordem geral que é válida para $n \neq 1$ (ALENCAR, *et al.*, 2012).

2.12.4 Cinética da Difusão Intra-partícula

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intra-partícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo (VASQUES, 2008). Neste caso, a adsorção seria dada por uma equação simplificada, como pode ser visualizado na Equação 24.

$$q_t = k_{in} \cdot t^{1/2} \quad (24)$$

A velocidade da difusão dentro da partícula é obtida por linearização da curva $q_t=f(t^{1/2})$. Tais gráficos podem apresentar uma multi-linearidade, 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.*, 2003). A Equação 24 considera um transporte difusivo onde mostra a fórmula linearizada para calcular o parâmetro da constante da velocidade para difusão dentro da partícula (k_{in}).

Em todos os casos, a boa qualidade das retas obtidas é dada pelo coeficiente de determinação R^2 .

2.13 Materiais Adsorventes

Os materiais adsorventes foram descobertos na segunda metade do século XVIII, na Suécia, quando foi observada a adsorção de gases pelo carvão ativado, sendo este o primeiro material adsorvente utilizado. (PERRY & CHILTON, 1997). Os materiais adsorventes comerciais frequentemente utilizados em instalações industriais são o carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada, argilas e aluminossilicatos.

O adsorvente a ser utilizado deve apresentar características que favoreçam a retenção de espécies orgânicas e/ou inorgânicas, conforme o objetivo desejado. Entre essas características destacam-se a seletividade, estabilidade térmica, porosidade, resistência mecânica, possibilidade de regeneração e elevada capacidade para promover a separação de maneira econômica (OLIVEIRA, 2007, CUNHA *et al.*, 2009). Ainda, a área específica consiste em fator decisivo na escolha.

Os sólidos adsorventes podem ser utilizados na sua forma natural ou após tratamento físico-químico, com o intuito de aumentar a superfície específica (novos poros) ou à formação de pontos ativos susceptíveis de fixação de certas substâncias (CUNHA, *et al.*, 2009). O carvão ativo é o adsorvente mais popular e amplamente utilizado no tratamento de efluentes em todo o mundo. Ele apresenta grande eficiência na retenção de compostos orgânicos e inorgânicos presentes em fase líquida ou gasosa. Isto é consequência de propriedades como grande área superficial, alta porosidade e reatividade da superfície (RAMOS *et al.* 2002; BABEL & KURNIAWAN, 2003).

Muitos materiais alternativos utilizados como adsorventes são aplicados no lugar do carvão ativado devido à similaridade de características e grande aplicabilidade como substitutos de adsorventes que possuem custos elevados. Materiais naturais, produtos secundários da indústria ou materiais preparados sinteticamente de baixo custo podem ser utilizados como adsorventes em tratamentos de efluentes por adsorção. Estes materiais são chamados de adsorventes de baixo custo (GUPTA, 2009). Diversas pesquisas estão sendo realizadas com o intuito de aprimorar o uso destes adsorventes em escala industrial.

RUSSO *et al.* (2010) estudaram a remoção dos corantes azul ácido 62, vermelho ácido 266 e amarelo ácido 49 por partículas liofilizadas de *Cunninghamella ellipsoidea*. Foram analisados os corantes individualmente e em conjunto. Os estudos mostraram que a capacidade máxima de adsorção da biomassa variou entre 300 mg.g⁻¹ (Azul 62) e 600 mg.g⁻¹ (Vermelho 266). Quando testados os corantes em conjunto a capacidade de remoção foi de 420 mg.g⁻¹. Segundo os autores essa redução na capacidade de adsorção ocorreu devido a interferências mútuas entre eles.

VARGAS *et al.* (2012) testaram a capacidade de adsorção do carvão ativado produzido a partir de vagens de flamboyant para a remoção dos corantes amarelo ácido 6, amarelo ácido 23 e vermelho ácido 18. A concentração inicial de corante analisada foi de 500 mg.g⁻¹ e foram realizados testes de adsorção em diversos valores de pH e constatou-se que os três corantes são melhores adsorvidos em pH ácido (pH=2). A isoterma de Vieth-Sladek foi a que melhor descreveu os dados experimentais e as capacidades máximas de adsorção obtidas para os corantes amarelo ácido 6, amarelo ácido 23 e vermelho ácido 18 foram de 673,69; 643,04 e 551,80 mg.g⁻¹ respectivamente.

KOUSHA *et al.* (2012) analisaram a adsorção do corante laranja ácido II em solução aquosa utilizando como adsorvente a alga *Stoechospermum marginatum* nas formas *in natura* e pré-tratada com (i) propilamina, (ii) metanol acidificado, (iii) formaldeído e (iv) ácido fórmico com formaldeído. A adsorção foi estudada como uma função do pH da solução inicial (2,0-10,0), da concentração de corante inicial (30-90 mg.g⁻¹), do tempo de contato (5-60 min) e da dosagem da biomassa (0,2-2,2 g.g⁻¹). As capacidades máximas de adsorção obtidas neste estudo foram de 35,62; 71,05; 29,08; 34,06 e 14,95 mg.g⁻¹, respectivamente para as biomassas. Os resultados revelaram que o grupo amina foi o principal responsável pela adsorção do laranja ácido II.

CHAN *et al.* (2012) investigaram as propriedades de adsorção do carvão ativado produzido a partir de resíduos de pneus. Foram utilizados dois corantes ácidos, o azul 25 e o amarelo 117, para simular o efluente têxtil. Verificou-se que para o sistema único a capacidade de adsorção foi maior para o corante

azul 25. Quando comparado com o carvão comercial F400, a eficiência obtida com o carvão produzido no presente estudo foi superior. Ao analisar o sistema binário constatou-se que nenhum dos modelos testados foi adequado.

DANESHVAR *et al.* (2012) testaram a macroalga *Stoechospermum marginatum* quanto a sua capacidade de remover os corantes azul ácido 25 (AB25), laranja ácido 7 (AO7) e preto ácido 1 (AB1) em solução aquosa. Foram analisadas diferentes condições de pH, temperatura, tempo de contato, concentração inicial de corante, quantidade de adsorvente e tamanho da partícula. Os resultados foram descritos pelo modelo de Freundlich e as capacidades de adsorção estimadas foram de 22,2; 6,73 e 6,57 mg.g⁻¹ de AB25, AO7 e AB1, respectivamente.

DENIZ e KARAMAN (2011) utilizaram as folhas de pinheiro em sua forma natural para a remoção de corante Amarelo ácido 220 a partir de soluções aquosas. Os testes foram realizados em função do pH da solução, a dosagem de biossorvente, tamanho da partícula, concentração de corante, temperatura, tempo de contato e força iônica. A isoterma de Langmuir descreveu satisfatoriamente os dados experimentais e a capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 40 mg/g e o modelo de pseudo-segunda ordem descreveu melhor a cinética de adsorção.

HAMZEH e colaboradores (2012) estudaram a utilização dos talos de canola como biossorvente na remoção dos corantes Laranja ácido 7 e Preto Remazol 5 de soluções aquosas. Também foram analisados os efeitos dos parâmetros operacionais na eficiência de remoção, incluindo pH, massa de adsorvente, a concentração inicial de corante e o tempo de contato. Para ambos os corantes testados, a capacidade máxima de adsorção foi obtida em pH inicial de 2,5 e tempo de contato de 120 min. Os resultados mostram níveis elevados de remoção de corante (>90%) em tempos relativamente curtos (20 min) indicando que o biossorvente pode ser utilizado na remoção destes corantes sem tratamento prévio.

Para o presente estudo foram analisados dois carvões ativados preparados a partir de resíduos agroindustriais e, a título de comparação,

testes foram realizados também com carvão ativado comercial. Segue uma breve explicação dos materiais utilizados.

a) Carvão Ativado

O carvão ativado é um adsorvente bastante eficiente utilizado para remoção de diferentes compostos. Pode ser obtido a partir de ossos, materiais lignocelulósicos, sementes, polímeros sintéticos e outros. É um material carbonáceo com elevada área superficial específica, poroso, e que possui uma área superficial interna que se estende de $80 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ a $1200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, suas principais características são forma, tamanho de partícula, volume de poro, área superficial, estrutura do microporo, distribuição de tamanho de poro e características físicas e químicas da superfície. Todos esses parâmetros podem ser modificados, obtendo-se diferentes tipos de carvão e de características melhoradas, o que lhes confere maior capacidade de adsorção (ROCHA, 2006).

A estrutura, textura e área superficial, são propriedades que afetam significativamente a capacidade de adsorção do carvão ativado. Estas propriedades estão diretamente relacionadas com as características do material de origem e as etapas de carbonização e ativação.

Os carvões ativados são obtidos por meio da pirólise do precursor seguida da ativação. Os parâmetros de maior influência para a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, a vazão de gás de arraste e natureza da matéria-prima (MARSH & REINOSO, 2006).

A pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 e 800°C . Tem a finalidade de remover o material volátil e os gases leves (CO , H_2 , CO_2 e CH_4) da matéria-prima e produzir uma massa fixa de carbono e uma estrutura porosa primária que favoreça a ativação posterior (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

Como o carvão possui uma estrutura porosa fracamente desenvolvida, há a necessidade de sua ativação, onde irá ocorrer a formação de novos poros e o aumento no tamanho dos poros já existentes. A ativação pode ser física, química ou assistida a plasma. Na ativação física são usados gases oxidantes (vapor de água, gás carbônico ou oxigênio) em temperaturas maiores que as empregadas na pirólise. Na ativação química, a matéria-prima é impregnada com uma solução aquosa de agentes desidratantes (podendo ser utilizado ácido fosfórico, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, cloreto de zinco, entre outros). Na ativação assistida por plasma a frio, a matéria-prima é tratada com plasma de caráter oxidante antes da carbonização (DI BERNARDO, *et al.*, 2002).

b) Cacau

O cacau (*Theobroma cacao L.*) é cultivado em países da América do Sul, Central e Norte, além de países da África, Ásia e Oceania. É classificado do gênero *Thebroma*, família das Esterculiáceas (CEPLAC, 2013). O cacaeiro é uma árvore que possui de 6 a 12 m de altura e desenvolve-se preferencialmente em locais onde o clima é quente e úmido, com temperatura média anual em torno de 25 °C, e índice pluviométrico variando entre 1300 a 2000 mm anuais, prefere solos profundos, permeáveis, férteis ou adubados e necessita de sombreamento (LOPES, 2000).

O Brasil é o 5º maior produtor de cacau do mundo, ao lado da Costa do Marfim, Gana, Nigéria e Camarões. Em 1979/80, a produção brasileira de cacau ultrapassou as 310 mil toneladas. Cerca de 90% de todo o cacau brasileiro é exportado, gerando divisas para o país (CEPLAC, 2013).

O cacaeiro sempre foi cultivado para se aproveitar apenas as sementes de seus frutos, que são a matéria-prima da indústria chocolateira. As sementes secas representam no máximo 10% do peso do fruto do cacaeiro. Apenas recentemente é que os 90% restantes começaram a despertar o interesse dos produtores (CEPLAC, 2013).

Theivarasu e Mylsamy (2010) investigaram o uso de carvão ativado produzido a partir do caroço de cacau como adsorvente para a remoção do corante Rodamina-B de soluções aquosas. Quatro modelos cinéticos foram utilizados para descrever o processo de adsorção (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intra-partícula), os resultados indicaram que a cinética de adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem sendo a taxa de difusão intra-partícula a etapa determinante da velocidade de adsorção. A capacidade máxima de adsorção obtida foi de 41,67 mg.g⁻¹, indicando que o carvão ativado produzido a partir do caroço de cacau pode ser utilizado como um adsorvente alternativo de baixo custo para o tratamento de efluentes industriais diluídos.

c) Pêssego

O pêssego (*Prunus pérsica*), originário da China, pertence à família das Rosáceas. O pessegueiro é uma árvore de porte médio que pode atingir entre 4 e 6 m de altura que se desenvolve em clima temperado e onde o solo é fresco, profundo, não muito calcário e nem arenoso. Tem vida produtiva de 15 a 20 anos, com entrada em produção aos 3 anos e atinge plena produção entre os 6 e 12 anos (CASTRO, *et al.*, 2011).

As flores do pessegueiro são hermafroditas e auto férteis. Os frutos têm entre 5 a 7 cm de diâmetro, sua superfície tem coloração amarela e pequenos pelos aveludados e no interior contém uma semente muito dura e com sulcos sinuosos (CNA, 2014).

Os principais países produtores são a China, a Itália, os EUA e a Espanha. De acordo com a Castro e colaboradores (2011), no Brasil, os estados da região Sul são os que apresentam as melhores condições naturais para a produção comercial do pêssego. O Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional no período 2009-2011 com média de 134.278 toneladas/ano - 60% da produção total do país, seguido de São Paulo com 34.534 toneladas/ano, Minas Gerais com 22.222 toneladas/ano, Paraná com 15.686 toneladas/ano e Santa Catarina com 13.203 toneladas/ano.

Gerçel e colaboradores (2009) investigaram o uso de carvão ativado produzido a partir de caroço de pêssigo como adsorvente para a remoção dos corantes Laranja Reativo 16, Amarelo Ácido 11 e Vermelho Direto 23 em solução aquosa. Os resultados obtidos indicaram que o processo de adsorção segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Os dados de equilíbrio foram descritos pela isoterma de adsorção de Langmuir, as capacidades máximas de adsorção obtidas foram de 667, 539 e 427 mg.g⁻¹ para os corantes Laranja Reativo 16, Amarelo Ácido 11 e Vermelho Direto 23 respectivamente. Os autores apresentaram um comparativo da capacidade de adsorção de diversos adsorventes para a remoção de corantes e os resultados obtidos para este carvão ativado foram os mais significativos, indicando seu potencial de utilização como adsorvente para o tratamento de efluentes contaminados com corantes.

2.14 Regeneração

A regeneração tem como função remover os poluentes adsorvidos, recuperando assim a capacidade de adsorção do adsorvente utilizado. Há duas formas de se realizar este processo: dessorção e decomposição.

Na regeneração baseada em dessorção não há a preocupação na destruição do composto adsorvido, ocorre apenas a transferência de massa da fase sólida para outra fase. Quando a regeneração é baseada na decomposição dos compostos adsorvidos, reações de decomposição são realizadas havendo a possibilidade de completa mineralização dos compostos. A Figura 4 apresenta um esquema das principais técnicas de regeneração utilizadas

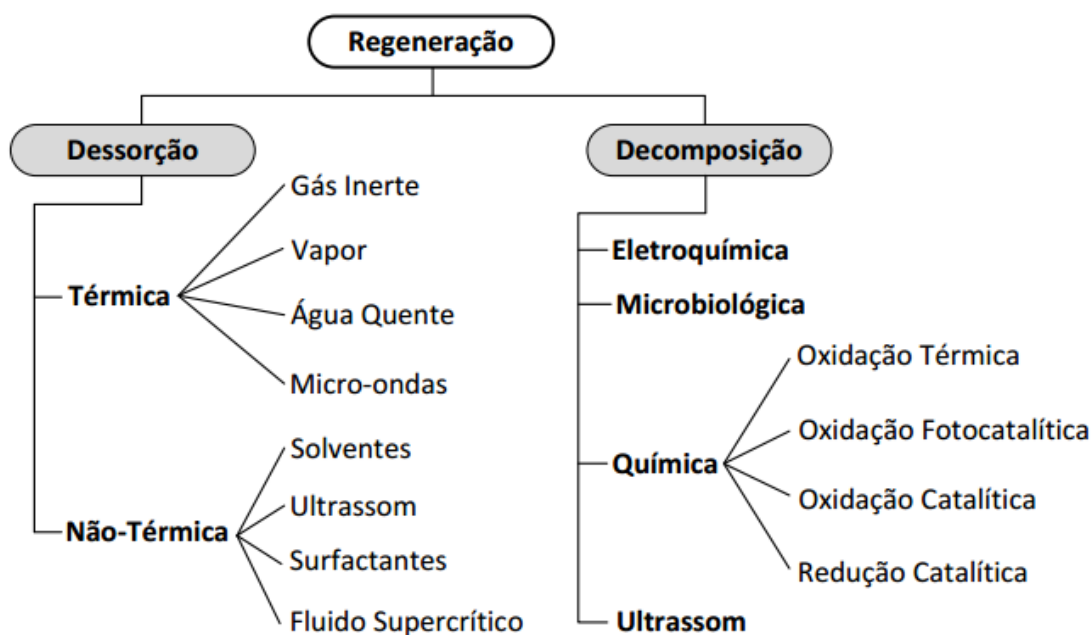


Figura 4 - Principais técnicas para regeneração de carvões ativados (ZANELLA, 2015)

2.14.1 Regeneração por Dessorção

Este método de regeneração está dividido em dois grupos, regeneração térmica e não-térmica. A regeneração por dessorção pode ser utilizada para compostos orgânicos ou inorgânicos, mas não é um processo interessante para compostos perigosos, uma vez que neste método não ocorre a mineralização do adsorvato e sim uma transferência de uma fase para outra. As principais vantagens da aplicação da regeneração por dessorção são a facilidade e rapidez do processo, eficiência na recuperação da capacidade de adsorção e possibilidade de recuperação de compostos de interesse.

2.14.2 Regeneração por Decomposição

Este método de regeneração é aplicado em compostos orgânicos ou inorgânicos oxidáveis. Um processo de regeneração ideal ocorre quando ao final do processo a superfície do adsorvente se apresenta sem contaminantes e estes foram destruídos evitando assim a contaminação de outros meios.

Os métodos de regeneração por decomposição estão divididos em quatro grupos: regeneração eletroquímica, microbiológica, química e por ultrassom. Os principais objetivos destes métodos são transformar os contaminantes desorvidos em subprodutos menos tóxicos ou mineralizá-los, restabelecer a capacidade de sorção e aumentar a vida útil do adsorvente.

Nos últimos anos, a irradiação por micro-ondas tem sido estudada como uma ferramenta potencialmente viável para a regeneração de adsorventes devido a sua capacidade de aquecimento homogêneo e rápido (YANG, *et al.*, 2010). As principais vantagens da utilização da tecnologia de micro-ondas sobre os tratamentos convencionais inclui um controle rápido e preciso da temperatura, necessidade de pouco espaço, economia de energia e maior eficiência durante longos períodos (SALEMA & ANI, 2011).

O método de regeneração por micro-ondas foi o escolhido para a aplicação nos carvões ativados utilizados neste estudo e suas principais características serão apresentadas a seguir.

2.14.3 Regeneração por Micro-ondas

Micro-ondas é o termo associado a qualquer radiação eletromagnética, não ionizante, com frequência na faixa de 300 MHz a 300 GHz ($\lambda = 1 \text{ mm a } 100 \text{ cm}$). Fornos de micro-ondas domésticos ou industriais geralmente operam em uma frequência de 2,45 GHz que corresponde a um comprimento de onda de 12,2 cm e energia de $1,02 \times 10^{-5} \text{ eV}$, ou em caso de aplicações que necessitem de aquecimentos maiores podem ter frequência em torno de 900 MHz com comprimento de onda de 37,2 cm, podendo fornecer até 100 kW.

A regeneração utilizando métodos térmicos é muito utilizada, no entanto, em alguns casos o tempo de processamento é elevado gerando alto consumo de energia e uma taxa de aquecimento inadequada, resultando assim em um efeito prejudicial na qualidade dos carvões ativados regenerados.

A utilização da regeneração por micro-ondas se mostra vantajosa em relação aos outros métodos de regeneração térmica. Uma vez que, nos

tratamentos térmicos convencionais o aquecimento do material é obtido através de processos de convecção, condução e radiação, ou seja, da superfície para o interior do material. Quando o aquecimento é realizado por micro-ondas o aquecimento é volumétrico, pois as micro-ondas interagem com o material fazendo com que parte da energia transmitida seja refletida e parte seja absorvida. A tensão mecânica provocada pela fricção molecular dos dipolos dos materiais se manifesta na forma de aquecimento dentro do material (KATZ, 1992)

Vale ressaltar que o aquecimento por micro-ondas é seletivo, pois, é diferente para cada material devido à habilidade dos dipolos do material de se reorientar frente ao campo elétrico. Sendo assim, quanto maior a polaridade do material maior será sua constante dielétrica gerando, conseqüentemente, um maior aquecimento do material. Portanto, para se avaliar a capacidade de geração de calor a partir da irradiação de micro-ondas é necessário levar em consideração a capacidade do material de absorver energia e depois convertê-la em calor (FRACCA, 2014).

Wang e colaboradores (2010) analisaram a capacidade de regeneração de nanotubos de carbono saturados com o corante Vermelho Reativo 3BS utilizando radiação de micro-ondas. Para este estudo, os nanotubos saturados foram irradiados por 15 minutos com uma potência de 500 W sob fluxo de nitrogênio. Em seguida, foram realizados 4 (quatro) ciclos de adsorção/regeneração para avaliar a eficiência das condições de regeneração. Os autores concluíram que mesmo após os ciclos de adsorção/regeneração o adsorvente apresentou capacidade máxima de remoção de $64,1 \text{ mg.g}^{-1}$, ou seja, apresentou uma eficiência de 92,3% quando comparado a capacidade de adsorção do primeiro ciclo.

Xin-Hui e colaboradores (2012) estudaram os efeitos da regeneração com micro-ondas em carvão ativado saturado com azul de metileno. Os autores realizaram um planejamento experimental para analisar a condição ótima de regeneração do carvão e concluíram que quando utilizado vapor de ar a um fluxo de $2,5 \text{ g.min}^{-1}$ por 60 min em temperatura de 950°C a eficiência de

regeneração obtida é de 68,5% indicando a viabilidade da utilização desta técnica para a regeneração de adsorventes saturados.

2.15 Coluna de Leito Fixo

A eficiência de um estudo em coluna de leito fixo é baseada na construção da curva de ruptura (breakthrough). Vários fatores, como vazão de alimentação, concentração inicial de soluto, altura do leito e natureza do equilíbrio do processo de adsorção contribuem para a forma que a curva de ruptura apresentará.

A zona de transferência de massa (ZTM) é a região dentro da coluna onde a concentração de adsorvato varia entre 5% e 95% da concentração inicial, ou seja, é a região onde efetivamente ocorre a transferência de massa do processo de adsorção. Na Figura 5 pode-se visualizar uma típica curva de ruptura.

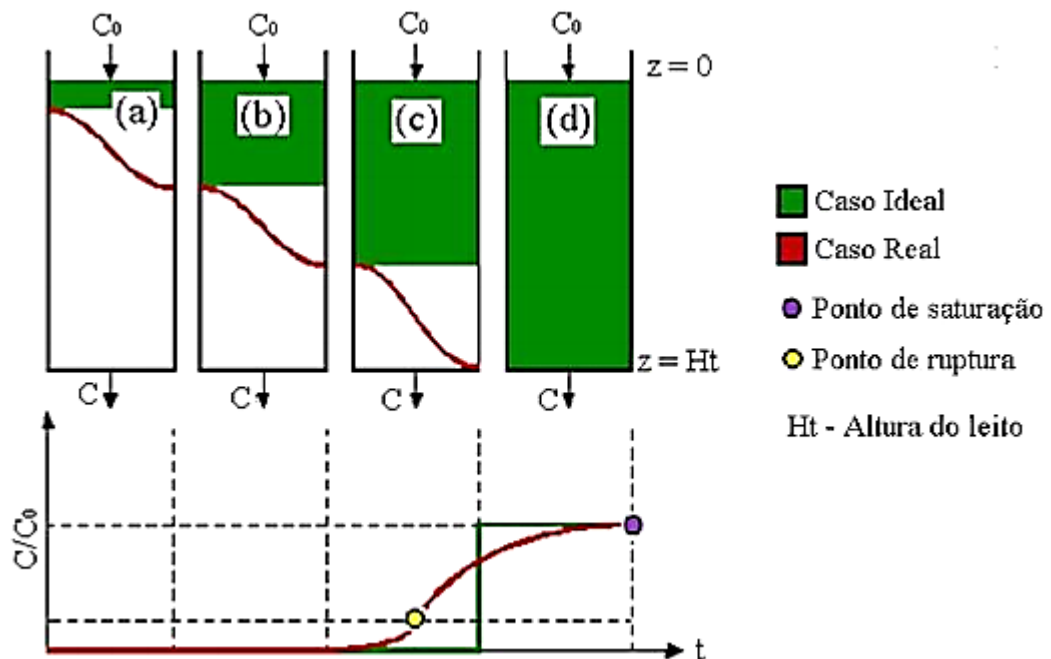


Figura 5 - Curva de ruptura. (a) Início do processo, $C_f=0$. (b) Zona de saturação se movendo através da coluna, $C_f=0$. (c) Zona de saturação atinge saída da coluna (ponto de ruptura), C_f variando entre 5 a 95% de C_0 . (d) Saturação do leito, $C_f \approx C_0$.

No início do processo, o adsorvente é atingido por uma alta concentração de adsorvato e a entrada da coluna é o local onde ocorre a

transferência de massa e onde teoricamente a ZTM deveria ser linear, no entanto, em um sistema real ocorre uma resistência à transferência de massa devido ao filme líquido situado nas vizinhanças, a vazão de alimentação, temperatura, entre outros. Esta resistência faz com que a ZTM necessite de um tempo para se estabelecer, gerando assim um perfil diferente (Figura 5).

Esta zona de saturação parcial se move através da coluna a uma determinada velocidade, que é dependente da concentração inicial, capacidade do adsorvente e taxa de alimentação da coluna. A coluna de adsorção é considerada operacional até que a ZTM atinja o final da mesma e a concentração na saída da coluna seja de 5% da concentração inicial (ponto de ruptura). Após o ponto de ruptura a concentração de saída irá aumentar gradualmente até atingir a saturação do leito (95% da concentração inicial). Geralmente, o tempo de ruptura tende a diminuir com o decréscimo da altura do leito, com o aumento do tamanho da partícula do adsorvente, com o aumento da velocidade do fluido através do leito e com o aumento da concentração inicial do soluto na alimentação.

Quanto mais aberto é o formato da curva, maior é a resistência à transferência de massa. A curva torna-se mais fechada, à medida que a resistência à transferência de massa diminui. Quanto menor esta região, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, maior o tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação e mais completa é a dessorção do adsorvato (BRETSCHNEIDER & KURFURST, 1987).

Após o uso, a coluna passa por um processo de dessorção dos compostos, podendo então ser reutilizada, para um novo ciclo de adsorção. Industrialmente, um sistema de adsorção utiliza duas colunas em paralelo para que o processo possa ser contínuo, pois, enquanto uma opera em ciclo de adsorção a outra está sendo recuperada. A Figura 6 apresenta um sistema típico de adsorção industrial.

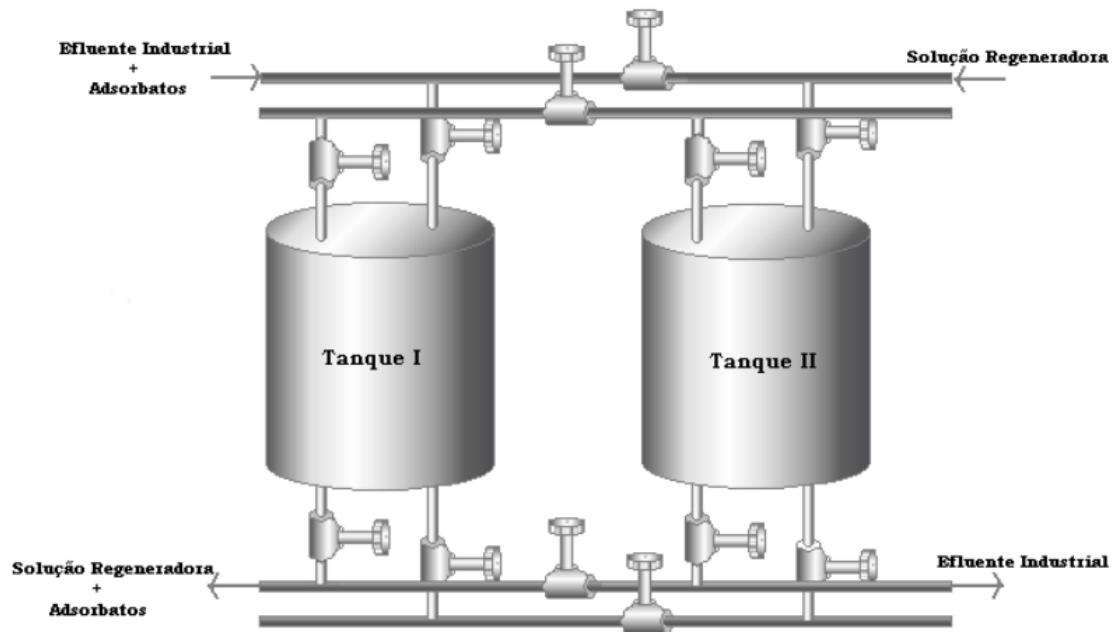


Figura 6 – Esquema de um sistema industrial de adsorção em leito fixo.

Fonte: PERUZZO, 2003.

AUTA & HAMEED (2014) estudaram a capacidade de adsorção em leito fixo do corante Azul de Metileno utilizando argila modificada (MBC) e um compósito de argila com quitosana (MBC-CH) como adsorventes. Foram analisadas três variáveis: concentração inicial de corante (30 a 300 mg.L^{-1}), altura do leito ($2,5$ a $4,5 \text{ cm}$) e vazão de alimentação (5 a 10 mL.min^{-1}). O modelo de Bohart-Adams foi o que melhor descreveu os dados experimentais e a capacidade máxima de adsorção obtida foi de 70 mg.g^{-1} e 142 mg.g^{-1} para o MBC e o MBC-CH, respectivamente quando utilizado a concentração inicial de 200 mg.L^{-1} , altura de leito de $3,6 \text{ cm}$ e vazão de alimentação de 5 mL.min^{-1} .

AHMAD e colaboradores (2013) avaliaram a capacidade de remoção do corante Laranja Dispersivo 30 utilizando carvão ativado produzido à base de bambu como adsorvente. As condições de operação da coluna de leito fixo variadas foram: altura do leito ($4 - 8 \text{ cm}$), vazão de alimentação ($10 - 30 \text{ mL.min}^{-1}$) e concentração de alimentação ($50 - 200 \text{ mg.L}^{-1}$). A condição que apresentou melhor capacidade de remoção ($39,97 \text{ mg.g}^{-1}$) descrita pelo modelo de Bohart-Adams foi concentração inicial de 100 mg.L^{-1} , altura de leito de 8 cm e vazão de 10 mL.min^{-1} .

Após análise da bibliografia disponível, constata-se que não há trabalhos que utilizem o caroço de cacau e o caroço do pêssego para a produção de carvão ativado. Sendo assim, foi considerado interessante estudar o uso destes materiais para a produção de adsorventes para avaliar a remoção de corantes utilizados na indústria têxtil pelo processo de adsorção.

3. METODOLOGIA

Neste capítulo serão abordados os tópicos referentes aos materiais utilizados na produção dos carvões preparados a partir dos caroços de cacau e de pêsego, bem como os métodos e os equipamentos utilizados.

3.1 Materiais

3.1.1 Reagentes

Para os estudos de adsorção foram utilizados água destilada e deionizada para o preparo das soluções. Para realizar uma comparação com os carvões ativados produzidos foi utilizado carvão ativado comercial (325-400 mesh, Merck). Para a síntese dos carvões ativados foram utilizados: argila branca comercial (marca Santana), cal comercial (marca Itabranca), sulfato de sódio (Na_2SO_4 , marca Vetec), hidróxido de potássio (KOH, marca Vetec), nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, marca Biotec).

O corante Violeta Reativo 5 (CAS: 12226-38-9; $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{S}_4\text{Na}_3$, $735,58 \text{ g mol}^{-1}$, Figura 7), utilizado nos experimentos de adsorção com o material adsorvente produzido com caroço do cacau foi obtido da Sigma-Aldrich e apresenta pureza de 85%.

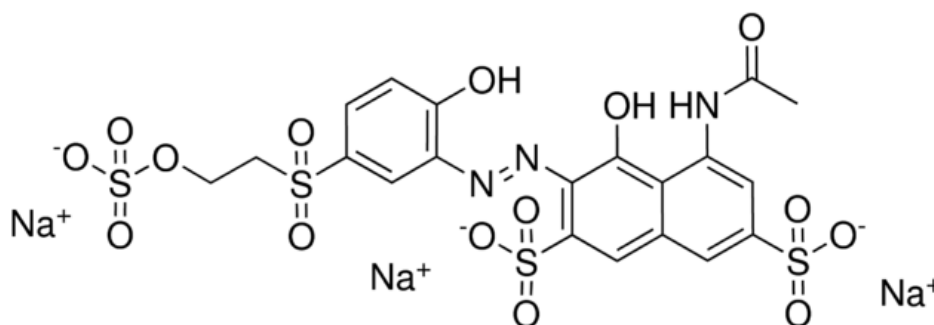


Figura 7 - Estrutura molecular do corante Violeta Reativo-5

O corante Vermelho de Procione MX-5B (CAS: 17804-49-8, $C_{19}H_{10}Cl_2N_6O_7S_2$, $615,33 \text{ g mol}^{-1}$, Figura 8) utilizado para os experimentos de adsorção com o CPA foi obtido da Sigma-Aldrich com pureza de 40%.

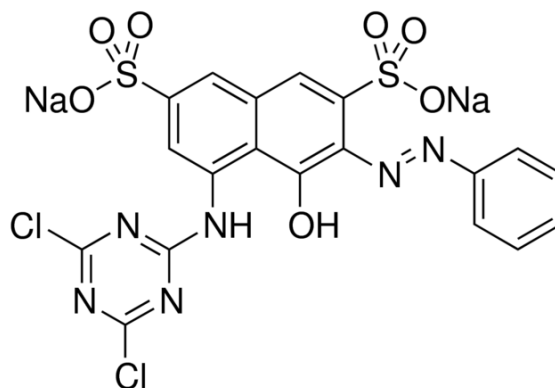


Figura 8 - Estrutura molecular do corante Vermelho de Procione MX-5B

O estudo da simulação de efluente foi realizado com os corantes indicados na Tabela 5, todos provenientes da Sigma-Aldrich e também os compostos inorgânicos: cloreto de sódio (NaCl, marca Dinâmica), acetato de sódio (CH_3COONa , marca Synth), ácido acético (CH_3COOH , marca Synth), carbonato de sódio (Na_2CO_3 , marca Dinâmica) e dodecil sulfato de sódio (SDS, marca Kasvi). Para o ajuste dos valores de pH foi utilizado ácido clorídrico (HCl, marca Vetec) e hidróxido de sódio (NaOH, marca Vetec).

Tabela 5 - Corantes utilizados no na simulação de efluentes reais

Corante	CAS	Fórmula molecular	Massa molar ($g.mol^{-1}$)	Pureza (%)
Laranja Reativo 16	12225-83-1	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$	617,54	70
Amarelo Brilhante de Cibacron 3G-P	50662-99-2	$C_{25}H_{19}Cl_3N_9NaO_{10}S_3$	831,02	-
Vermelho Reativo M- 2BE	23354-52-1	$C_{27}H_{18}ClN_7Na_4O_{16}S_5$	984,21	-
Azul de Evans	314-13-6	$C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{14}S_4$	960,81	75
Vermelho Reativo 120	61951-82-4	$C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}O_{20}S_2Na_6$	1469,98	50-70

3.2 Métodos

3.2.1 Matérias-primas Vegetais para a Produção dos Materiais Adsorventes

O cacau foi fornecido por um sítio na cidade de Igarapé Mirim (PA, Brasil) e o caroço de pêsego foi fornecido por um sítio na cidade de Palmas (PR, Brasil). Os caroços foram secos em estufa a 105°C por 24h, moídos em um moinho de facas e armazenados para posterior utilização.

Para fins comparativos, todos os experimentos de adsorção também foram realizados utilizando carvão ativado comercial (CAC) nas mesmas condições experimentais dos carvões sintetizados.

3.2.2 Preparação dos Carvões Produzidos a partir dos Caroços de Cacau e de Pêssego

Os carvões ativados propostos nesse trabalho são uma mistura de componentes orgânicos e componentes inorgânicos e foram preparados utilizando os seguintes procedimentos: 70 g do componente orgânico (caroço de cacau e caroço de pêsego em pó), 70 g de componentes inorgânicos (28,6% de argila, 28,6% de cal, 14,3% de KOH, 14,3% de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e 14,2% Na_2SO_4) e 50,0 mL de água foram cuidadosamente misturados para se obter uma pasta homogênea. Os passos para a síntese dos carvões são apresentados na Figura 9.

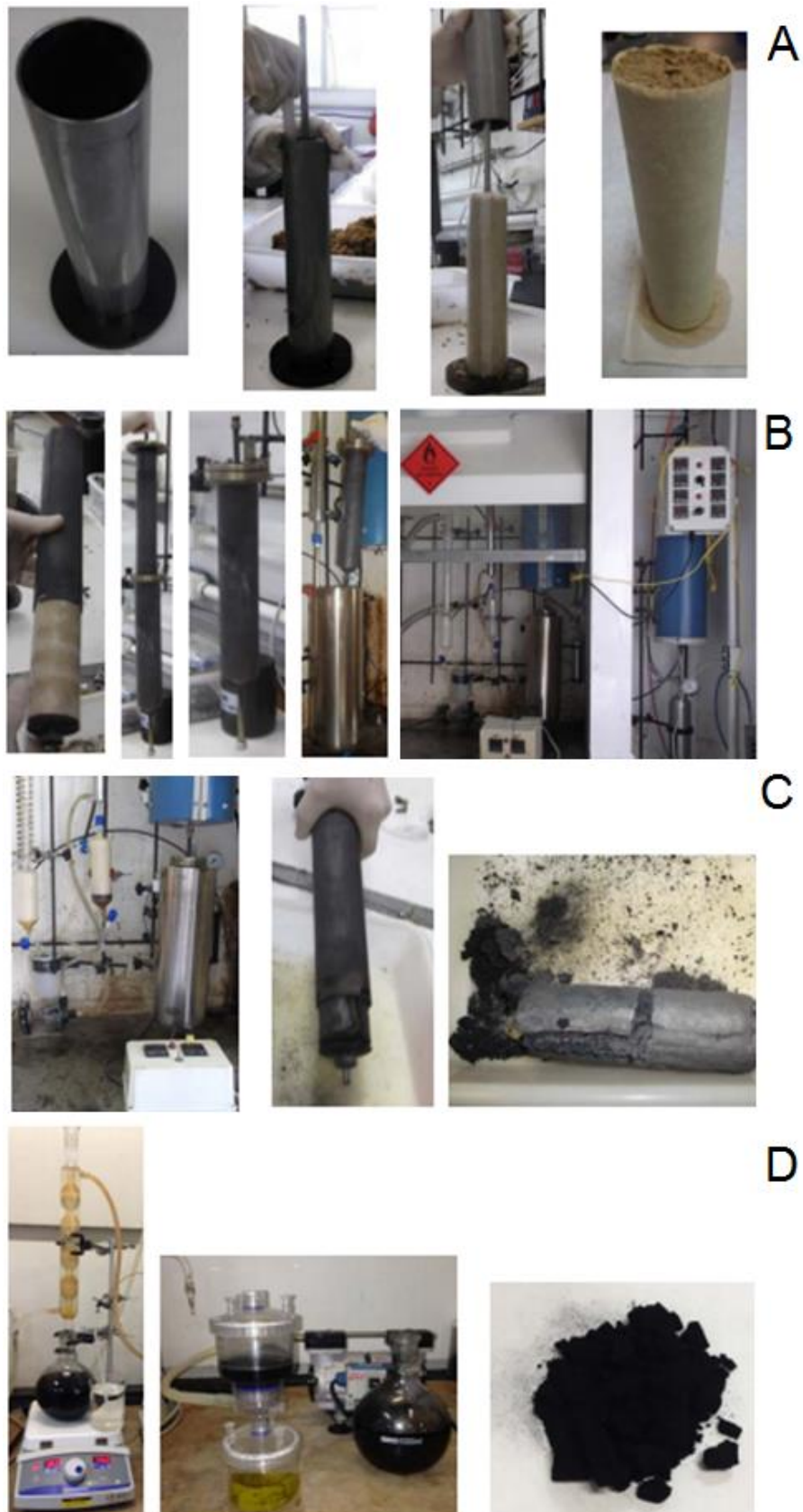


Figura 9 - Etapas da produção dos carvões ativados utilizados no presente estudo. (A) Preparo do material a ser pirolisado. (B) Etapa de pirólise em reator tubular. (C) Retirada do carvão do reator. (D) Ativação do carvão produzido.

A pasta resultante foi colocada úmida em um cilindro de 4,8 cm por 14,0 cm ($253,34 \text{ cm}^3$), e seca a temperatura ambiente durante 24h (Figura 9a). O cilindro seco foi então colocado em um reator de aço inoxidável. O reator foi aquecido em um forno tubular, a $20^\circ\text{C min}^{-1}$ até 800°C , sob fluxo de argônio (25 mL min^{-1}) e permaneceu nessa temperatura durante 30 minutos (Figura 9b). O material foi subsequentemente resfriado até temperatura ambiente ainda sob fluxo de argônio, moído e peneirado até um tamanho de partícula $\leq 150 \mu\text{m}$ e armazenado em um recipiente hermeticamente fechado até sua utilização (Figura 9c).

Com o intuito de remover os compostos inorgânicos e melhorar a capacidade de adsorção dos carvões produzidos foi realizada uma ativação química do adsorvente (Figura 9d), que consistiu em colocar 10 g do carvão em contato com 200 mL de HCl 6M em um balão de fundo chato de 500 mL. A mistura foi agitada em um agitador magnético por 2h sob refluxo em uma temperatura de $70\text{-}80^\circ\text{C}$. Após seu resfriamento a mistura foi filtrada sob vácuo, usando um sistema de filtração com membranas de $0,45 \mu\text{m}$ (Sartorius). O material sólido final passou por extensa lavagem com solução aquosa ácida (pH 2,0), foi seco em estufa a 110°C durante 5h e armazenado hermeticamente até sua utilização. Os adsorventes foram então nomeados carvão cacau acidificado (CCA) e carvão de pêssego acidificado (CPA).

3.2.3 Estudos de Adsorção em Batelada

3.2.3.1 Preparo das Soluções

As soluções “estoque” foram preparadas pela dissolução dos corantes, precisamente pesados em balança analítica (Shimadzu) levando em consideração a pureza dos materiais, em água deionizada em uma concentração de $5,00 \text{ g L}^{-1}$. As soluções de trabalho foram obtidas por diluição das soluções estoques. Os ajustes de pH das soluções, quando necessário, foram realizados com alíquotas de soluções de HCl e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.3.2 Caracterização dos Carvões Ativados

Para verificar os efeitos da ativação química nos carvões produzidos, os precursores CC e CP foram caracterizados para verificar as mudanças na textura, estabilidade térmica e estrutura dos carvões ativados.

A estrutura da superfície dos carvões (CC, CCA, CP e CPA) foi investigada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Hitachi, modelo Tabletop TM3000, Tóquio, Japão).

Os carvões foram caracterizados utilizando análise de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Para esta análise, os adsorventes e KBr foram secos em estufa a 120°C por 8h, as amostras foram armazenadas e mantidas em um dessecador. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm⁻¹, com 100 leituras cumulativas.

As isotermas de adsorção-dessorção do N₂ foram realizadas utilizando um analisador de área superficial (Micrometrics Instrument TriStar II 3020). Antes das análises, os adsorventes foram degaseificados a 180°C durante 12 h sob vácuo. As áreas específicas e a distribuição de tamanho de poro dos adsorventes foram avaliadas utilizando os modelos de BET (Brunauer, Emmett e Teller) e BJH (Barret, Joyner e Halenda), respectivamente.

As curvas de análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram obtidas em um equipamento da TA Instruments, modelo SDT Q600 (New Castle, EUA). A taxa de aquecimento foi de 10°C.min⁻¹ com uma vazão de 100 mL.min⁻¹ de ar sintético (White Martins, Canoas, RS, Brasil). A temperatura foi variada entre 20 e 1000°C, sendo coletado um ponto a cada 5 s e a massa de sólido utilizada foi de 10-15 mg.

A análise de difração de raios X (XRD) foi realizada em um equipamento difratômetro (Philips X'pert MPD, Holanda) com radiação (CuK α) com comprimento de onda de 1,5406 Å, operando com uma voltagem de 40 kV e 40 mA de corrente.

3.2.3.3 Determinação do Ponto de Carga Zero

Para a determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos adsorventes, foram preparadas soluções aquosas de NaCl 0,05M com valores de pH iniciais (pH_i) ajustados entre 2 a 10. Em tubos Falcon foram adicionados 20 mL de cada solução juntamente com 50 mg do adsorvente. As suspensões permaneceram sob agitação constante de 150 rpm por 24 h com temperatura controlada de 25°C para que atingissem o equilíbrio. Após atingido o equilíbrio, as soluções foram centrifugadas e os valores de pH (pH_f) das soluções sobrenadantes foram registrados.

De acordo com o método utilizado para a determinação do ponto de carga zero, método “Drift”, o valor de pH_{pcz} é o ponto em que a curva de ΔpH ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) em função do pH_i cruza a linha de zero (RAIJ & PEECH, 1972).

3.2.3.4 Estudos de Adsorção em Batelada

Para os estudos de adsorção em batelada, as soluções foram introduzidas em tubos Falcon de fundo chato com capacidade de 50 mL. Em cada frasco 50 mg do adsorvente era colocado em contato com 20 mL da solução de corante analisada. As suspensões foram agitadas em um agitador recíprocante termostático a 150 rpm a tempos pré-determinados. Após o processo de adsorção as misturas foram então centrifugadas por 5 min a 15000 rpm para que ocorresse a separação do adsorvente e da solução do corante. Para quantificar o corante residual na solução sobrenadante foi realizada uma curva de calibração, com concentração variando entre 10 e 100 mg L^{-1} , utilizando um espectrofotômetro UV/VIS no comprimento de onda de 558 e 536 nm para os corantes Violeta Reativo 5 (RV-5) e Vermelho de Procion MX-5B (PR-5B), respectivamente. Quando necessário as alíquotas foram diluídas com solução aquosa (pH de 2,0) antes da medição espectroscópica.

A quantidade de corante adsorvido e a porcentagem de remoção de corante pelos adsorventes testados foram calculadas mediante aplicação das Equações 27 e 28, respectivamente:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \cdot V \quad (27)$$

$$\%Remoção = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \cdot 100 \quad (28)$$

em que q é a quantidade de corante adsorvido (mg.g^{-1}) pelos adsorventes, C_0 é a concentração inicial da solução de corante em contato com o adsorvente (mg.L^{-1}), C_f é a concentração do corante (mg.L^{-1}) após o processo de adsorção, V é o volume de solução de corante (L) em contato com o adsorvente e m é a massa (g) do adsorvente.

Estudo do efeito do pH: Os estudos para avaliação do efeito do pH foram realizados em uma solução com concentração inicial de corante de 400 mg.L^{-1} , onde o pH inicial variou entre 2,0 e 10,0. Cabe ressaltar que esta concentração foi utilizada, pois, em soluções de concentração até 300 mg.L^{-1} a remoção do corante foi próximo de 100% para ambos corantes analisados. As amostras foram agitadas por 24 h a temperatura de 25°C .

Estudo cinético: O estudo cinético foi realizado medindo-se a quantidade adsorvida (q) em função do tempo (t) e em função da concentração inicial de corante (C_0), respectivamente.

No estudo cinético o tempo de retirada de amostras foi variado entre 5 e 480 min e foram analisadas duas diferentes concentrações iniciais, 400 mg.L^{-1} e 1000 mg.L^{-1} para RV-5 e 400 mg.L^{-1} e 600 mg.L^{-1} para o PR-5B. As concentrações iniciais foram selecionadas por já se ter conhecimento que nestas condições já seria atingida a saturação do material adsorvente. Esta condição de saturação completa foi imposta com a finalidade de se obter uma equação cinética que descrevesse a adsorção desde o preenchimento dos primeiros sítios até sua saturação.

Os modelos cinéticos avaliados foram os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, ordem geral e o modelo de difusão intrapartícula.

Estudo de equilíbrio: Os ensaios para o estudo de equilíbrio foram realizados com diferentes concentrações de corante na faixa de 300 a 1500 mg.L⁻¹ para o corante Violeta Reativo 5 (RV-5) e 500 e 1700 mg.g⁻¹ pra o corante Vermelho de Procione MX-5B (PR-5B), de forma a abranger uma ampla faixa de concentração, uma vez que os efluentes industriais apresentam variadas concentrações de descarte. Foram realizados experimentos em 6 diferentes temperaturas, as quais variaram entre 25°C e 50°C.

Os modelos matemáticos utilizados para descrever as isotermas de adsorção foram os modelos de Langmuir, Freundlich e Liu.

Os modelos foram ajustados aos dados cinéticos e de equilíbrio por métodos de otimização não lineares de Levenberg-Marquardt. Estas interações também foram avaliadas com o auxílio do método Simplex, com base no ajuste não linear realizado pelo software Microcal Origin 9.0. O coeficiente de determinação (R²), o coeficiente de determinação ajustado (R²_{adj}) e o desvio padrão (DP) foram utilizados em conjunto para avaliar a adequação dos modelos (CARDOSO *et al.*, 2011). O DP é definido como uma medida das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de corante adsorvido. O R², R²_{adj} e DP são descritos nas Equações 29, 30 e 31, respectivamente.

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,mod})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2} \right) \quad (29)$$

$$R_{adj}^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad (30)$$

$$DP = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p} \right) \cdot \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,mod})^2} \quad (31)$$

Nestas equações, q_{i,mod} representa o valor de q teórico individual previsto pelo modelo, q_{i,exp} representa o valor de q experimental individual, \bar{q}_{exp} é a

média dos valores de q_i , n representa o número de pontos experimentais, enquanto p representa o número de parâmetros do modelo (CARDOSO *et al.*, 2011).

Estudo Termodinâmico: Os parâmetros termodinâmicos relacionados com o processo de adsorção, ou seja, a mudança de energia de Gibbs padrão (ΔG° , kJ.mol^{-1}), variação de entalpia padrão (ΔH° , kJ.mol^{-1}) e variação de entropia padrão (ΔS° , $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) são determinados pelas seguintes equações:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T. \Delta S^\circ \quad (32)$$

$$\Delta G^\circ = -R. T. \ln(K) \quad (33)$$

A combinação das equações 32 e 33 resulta em:

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (34)$$

Onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K), K representa a constante de equilíbrio da adsorção na qual a isoterma se ajusta (K_g – Constante de equilíbrio de Liu que deve ser convertida para unidades do SI utilizando a massa molar do corante).

Na literatura há relatos de utilização de diferentes constantes de equilíbrio (K) obtidas a partir de diferentes modelos de isotermas (LEECHART, *et al.*, 2009; GUPTA, *et al.*, 2010). Os parâmetros termodinâmicos de adsorção também podem ser estimados a partir de K_g (constante de equilíbrio de Liu), conforme relatado na literatura (MACHADO, *et al.*, 2012; CARDOSO, *et al.*, 2011). Os valores de ΔG° foram obtidos para cada temperatura diretamente pela Equação 33, utilizando para isto a constante de equilíbrio de Liu (K_g). Os valores para ΔH° e ΔS° foram calculados a partir do coeficiente linear e angular da equação da reta gerada pelo gráfico formado pelo gráfico de $\ln(K)$ versus T^{-1} como demonstrado na Equação 34.

3.2.3.5 Regeneração por Micro-ondas

As micro-ondas são uma forma de energia eletromagnética, onde a energia aplicada é convertida em calor pela interação mútua entre os meios. (ZHAO & CHEN, 2008).

Os experimentos de regeneração por micro-ondas foram realizados no laboratório do professor Dr. Gareth Parkes na University of Huddersfield – Huddersfield – UK. O sistema utilizado no processo bem como o software de controle do equipamento foram desenvolvidos pelo já citado professor (WILLIAMS & PARKES, 2008; FIDALGO *et al.* 2014).

O sistema consistiu de um reator de quartzo carregado com o carvão previamente seco, por onde passa o gás. A temperatura do reator é medida por dois termopares. O forno de micro-ondas opera em uma frequência de 2,45 GHz com potência variável de 0 a 1000 W fornecido por um gerador de micro-ondas (Sairem). As micro-ondas são transmitidas a partir do gerador em um guia de onda feito de latão (Tipo 340, dimensões internas de 86,9 mm), esta guia encontra-se dentro de um cilindro refrigerado por água utilizado para absorver qualquer potência refletida. As temperaturas, taxas de aquecimento, potência do micro-ondas e vazão de gás são todas controladas pelo computador utilizando um software desenvolvido apenas para este fim.

A Figura 10 mostra uma esquema do sistema utilizado.

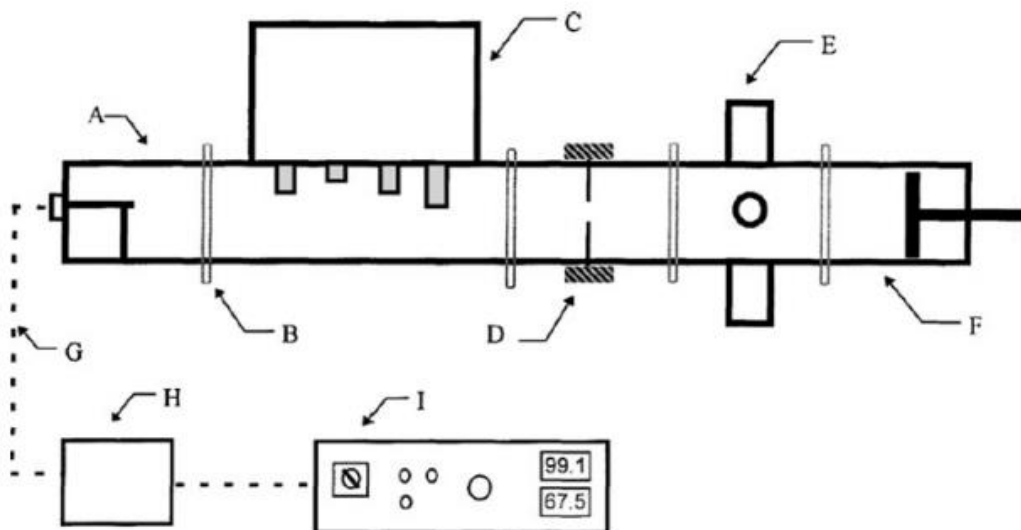


Figura 10 – Diagrama esquemático do sistema de micro-ondas utilizado para a regeneração do CPA. (A) Entrada das micro-ondas. (B) Conector do guia de onda. (C) Sintonizador de frequência. (D) Íris variável. (E) Reator tubular. (F) Sintonizador de curto-circuito. (G) Cabo de transporte das micro-ondas. (H) Cilindro de água refrigerado. (I) Gerador de micro-ondas.

Foram testadas três condições de regeneração para o adsorvente CPA saturado, onde se variou a temperatura entre 500 e 700°C, a rampa de aquecimento foi de 5°C.min⁻¹ e o gás utilizado foi o N₂ com uma vazão de 16 cm³.min⁻¹. Após atingir a temperatura desejada a amostra permaneceu sob aquecimento por um período de 60 min e então foi resfriada até temperatura ambiente. Posteriormente, este carvão era novamente saturado e regenerado. Foram realizados quatro ciclos consecutivos de adsorção/regeneração para se avaliar a capacidade de reutilização do carvão.

3.2.3.6 Estudos de Adsorção com Efluente Sintético

Para avaliar a capacidade de remoção de corantes pelos adsorventes preparados foi simulado um efluente contaminado por corantes empregados tipicamente no tingimento de tecidos. Os ensaios foram realizados em batelada em duas diferentes concentrações, foram preparadas soluções aquosas em pH 2 contendo cinco corantes e outros componentes inorgânicos auxiliares no processo de tingimento.

As concentrações dos corantes e dos auxiliares químicos selecionados para a simulação do efluente sintético foram baseadas nos trabalhos citados e são apresentadas nas Tabela 6 e Tabela 7

Tabela 6 - Composição química do efluente sintético preparado para uso com o carvão ativado preparado com semente de cacau

	Concentração (mg L⁻¹)	
	Efluente A	Efluente B
<i>Corantes</i>		
Violeta Reativo 5	100	200
Laranja Reativo 16	20	40
Azul de Evans	20	40
Amarelo Brilhante de Cibacron	20	40
Vermelho Reativo M-2BE	20	40
<i>Auxiliares Químicos</i>		
Sulfato de Sódio	150	300
Cloreto de Sódio	150	300
Carbonato de Sódio	100	200
Acetato de Sódio	100	200
Ácido Acético	300	300
Dodecil Sulfato de Sódio	106	106

Tabela 7 - Composição química do efluente sintético preparado para o uso com carvão ativado produzido a partir de caroço de pêssego

	Concentração (mg L⁻¹)	
	Efluente A	Efluente B
<i>Corantes</i>		
Vermelho de Prociona	100	200
MX-5B		
Violeta Reativo 5	20	40
Azul de Evans	20	40
Amarelo Brilhante de	20	40
Cibacron		
Vermelho Reativo 120	20	40
<i>Auxiliares Químicos</i>		
Sulfato de Sódio	150	300
Cloreto de Sódio	150	300
Carbonato de Sódio	100	200
Acetato de Sódio	100	200
Ácido Acético	300	300
Dodecil Sulfato de Sódio	106	106

3.2.4 Ensaios de Adsorção em Coluna de Leito Fixo

3.2.4.1 Planejamento Experimental

A melhoria das condições operacionais de um processo é uma etapa muito importante em vários setores. Porém, a maioria destes processos apresentam diversas variáveis que podem interagir entre si dificultando a execução de experimentos e conseqüentemente sua otimização (BARROS NETO *et al.*, 2010). Uma solução para este problema é a utilização de um planejamento experimental, onde é possível obter o máximo de informações úteis com um reduzido número de experimentos. A metodologia de superfície de resposta é uma técnica bastante empregada para a otimização de processos variados (BEZERRA *et al.*, 2008).

A etapa inicial para um planejamento experimental consiste em determinar quais são os fatores e respostas de interesse. Os fatores escolhidos para este estudo foram: vazão, massa de adsorvente e concentração inicial de

soluto. Para isso optou-se por realizar um planejamento fatorial 2^3 completo com triplicata no ponto central.

No total foram realizados onze experimentos de adsorção na coluna de leito fixo para a remoção do corante PR-5B utilizando como adsorventes CAC e CPA. As variáveis independentes foram codificadas da seguinte maneira: -1; 0; +1, de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8 - Níveis de vazão, massa de adsorvente e concentração inicial de soluto utilizados no processo de adsorção do PR-5B em coluna de leito fixo utilizando CAC e CPA como adsorventes.

Fatores	(-1)	0	(+1)
Vazão de alimentação ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	5	12,5	20
Massa de adsorvente (g)	1	2,5	4
Concentração inicial de soluto ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	20	50	80

As condições de operação utilizadas no planejamento experimental para a adsorção do corante PR-5B em coluna de leito fixo são apresentados na Tabela 9. É importante ressaltar que estas condições de operação foram selecionadas de acordo com as limitações dos equipamentos utilizados.

Tabela 9 - Condições de operação da coluna de leito fixo para a remoção do corante PR-5B, utilizando CPA e CAC como adsorventes

Experimento	Vazão de alimentação (mL.min⁻¹)	Concentração inicial de soluto (mg.L⁻¹)	Massa de adsorvente (g)
1	5	20	1
2	5	20	4
3	5	80	1
4	5	80	4
5	20	20	1
6	20	20	4
7	20	80	1
8	20	80	4
9	12,5	50	2,5
10	12,5	50	2,5
11	12,5	50	2,5

As réplicas no ponto central foram utilizadas para calcular o erro e a variância do resultado. A variável resposta analisada foi o tempo de ruptura.

3.2.4.2 Experimentos em Coluna de Leito Fixo

Os experimentos de adsorção do corante PR-5B em coluna de leito fixo foram realizados em coluna de vidro de nível laboratorial (Figura 11), acopladas a um sistema de alimentação através de uma bomba peristáltica marca Gilson modelo Miniplus 3.

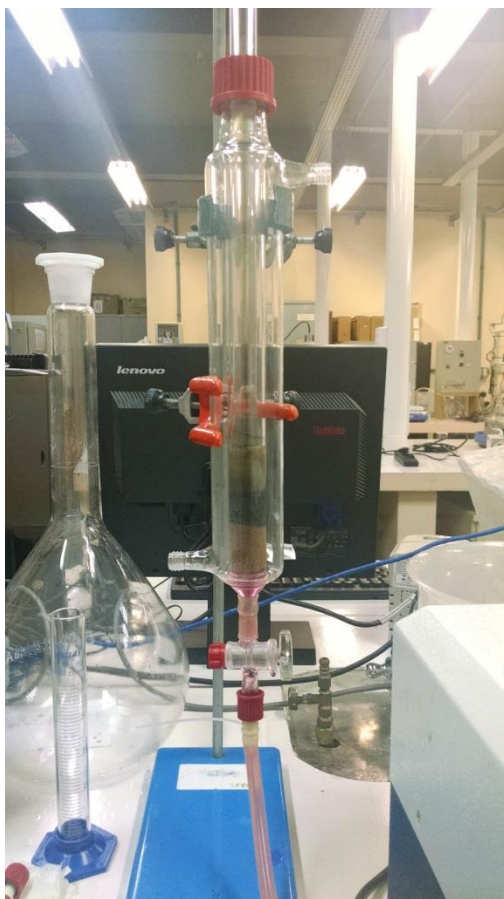


Figura 11 - Coluna de adsorção utilizada no estudo

A coluna utilizada possui 35,4 cm de altura com diâmetro de 2,2 cm. A coluna foi carregada com carvão ativado (1, 2,5 e 4 g) e soluções de concentração inicial conhecida ($20, 50$ e 80 mg.L^{-1}) foram alimentadas de forma ascendente em diferentes vazões ($5, 12,5$ e 20 mL.min^{-1}). Amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados e os experimentos foram realizados até a saturação da coluna, onde a concentração de saída apresentava 95% da concentração inicial. A partir dos dados coletados foram construídas as curvas de ruptura e o tempo de ruptura foi considerado o tempo necessário para que a concentração de saída fosse igual a 5% da concentração de entrada.

Como o carvão utilizado (CPA) possui granulometria menor que $150 \mu\text{m}$ foi necessário fazer um leito de areia abaixo e acima do leito de carvão ativado para evitar que houvesse arraste do material de estudo. A areia foi previamente fervida exaustivamente para garantir que não houvesse nenhum contaminante

presente. Foram realizados estudos de adsorção apenas com o leito de areia e constatou-se que a mesma não apresenta nenhuma influência na capacidade de adsorção do carvão ativado proposto (CPA).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para os estudos da influência do pH, estudo cinético, de equilíbrio e termodinâmico e de simulação de efluente para os dois adsorventes sintetizados.

4.1 Carvão ativado preparado a partir do caroço de cacau

Os resultados obtidos para a adsorção do corante RV-5 utilizando o carvão ativado preparado a partir do caroço de cacau são apresentados nas seções a seguir.

4.1.1 Caracterização do CC e CCA

A caracterização do adsorvente produzido (CCA) e do seu precursor (CC) é importante para se verificar a eficiência e os benefícios obtidos com a ativação do carvão.

As curvas de adsorção-dessorção de N₂ indicam que a área superficial dos carvões é de 20,3 m².g⁻¹ para o CC e 522 m².g⁻¹ para o CCA. O raio médio dos poros e o volume total de poros foram de 7,6 nm e 0,0387 cm³.g⁻¹, respectivamente para o CC e 5,28 nm e 0,459 cm³.g⁻¹, respectivamente para o CCA.

A comparação entre as propriedades de textura do CC e CCA mostraram que a acidificação produziu um adsorvente com melhores características de textura para a adsorção de corantes. A área superficial e o volume total de poros aumentaram 25,7 e 11,9 vezes, respectivamente, após a acidificação. A Figura 12 mostra os padrões de DRX para o CC e CCA.

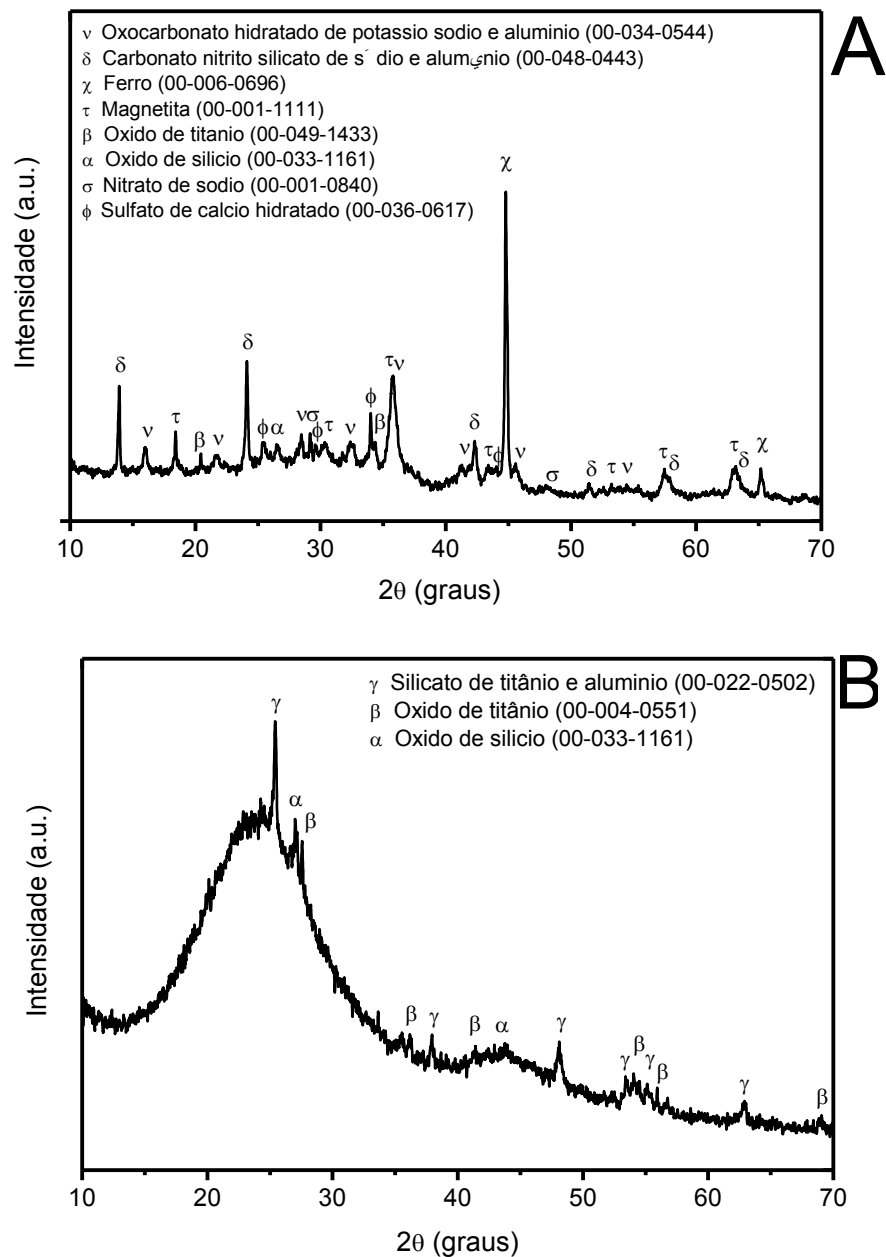


Figura 12 - Padrões de DRX obtidos para o (A) CC e (B) CCA

Os picos de CC apresentam um padrão compatível com os componentes inorgânicos presentes nos agentes de ativação do CC (ANTUNES *et al.*, 2012). O padrão DRX para o CCA, no entanto, é um exemplo típico de material amorfo que apresenta halo entre 13° e 35° e três fases cristalinas que permanecem no CCA após o processo de lixiviação com HCl 6M. As fases mineralógicas estão em conformidade com a análise química de fluorescência de raios X, apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Composição inorgânica do CC e CCA determinados por fluorescência de raios X

Componentes Inorgânicos	
CC	Porcentagem (%)
Fe ₂ O ₃	36.35
Al ₂ O ₃	19.17
K ₂ O	16.31
SiO ₂	15.03
TiO ₂	3.90
ZrO ₂	2.29
CaO	2.08
P ₂ O ₅	1.90
Na ₂ O	1.49
SO ₃	1.03
MgO	0.43
CCA	
SiO ₂	70.86
TiO ₂	6.24
Cl	5.35
Al ₂ O ₃	3.94
P ₂ O ₅	3.67
ZrO ₂	3.21
Fe ₂ O ₃	2.55
SO ₃	2.33
CaO	1.31
K ₂ O	0.55

Todos os picos de CCA apresentam menor intensidade quando comparados aos picos do CC. Isto indica que a acidificação foi eficiente para retirar os componentes inorgânicos presentes. A lixiviação dos componentes inorgânicos conduziu a um adsorvente de baixa cristalinidade com uma maior área superficial e poros maiores.

Os perfis termogravimétricos do CC e do CCA são mostrados na Figura

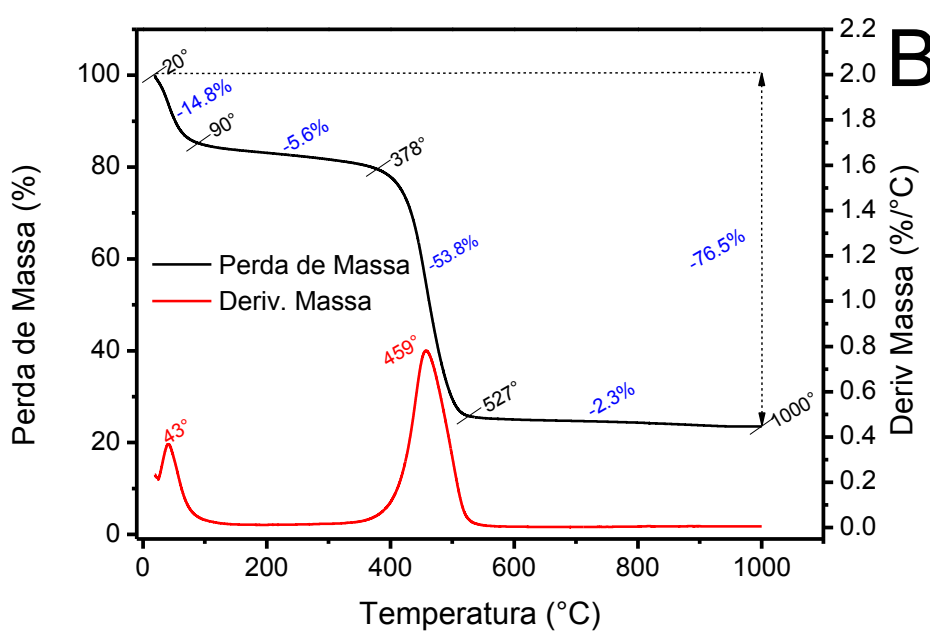
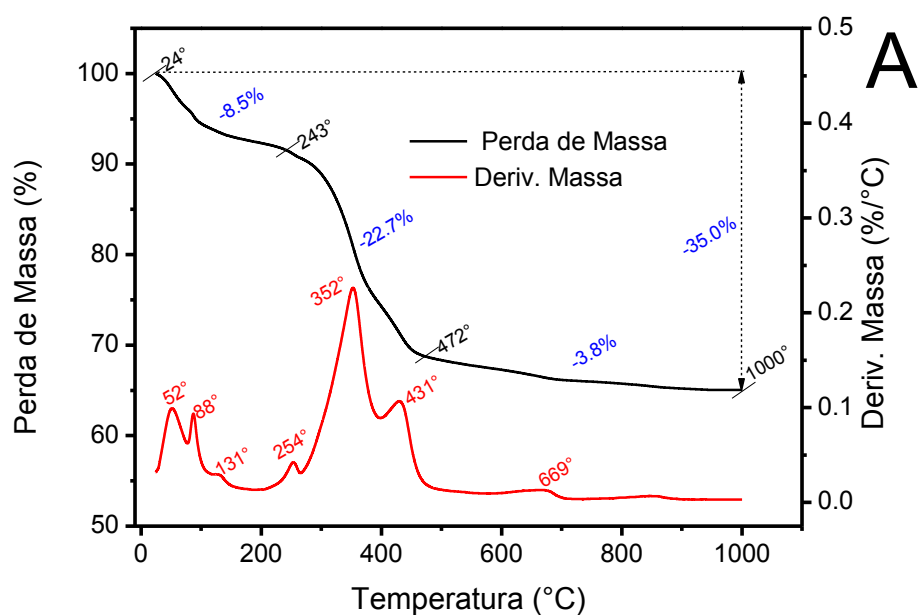


Figura 13 - Perfis termogravimétricos obtidos para o (A) CC e (B) CCA

Vários picos podem ser observados nas curvas para o CC, a eliminação do solvente ocorre em 52°C e 88°C. Nas temperaturas de 254°C, 352°C, 431°C e 669°C os conteúdos orgânicos presentes no carvão se decompõem. Com o auxílio do DTG pode-se dividir a curva TG em três porções. A primeira parte,

entre 20 e 243°C, a perda de massa de 8,5% foi atribuída à perda de água. Na segunda parte, entre 243 e 472°C, ocorre uma perda de 22,7% que pode ser atribuída à decomposição da matriz de carbono (CALVETE *et al.*, 2010). Na última parte, entre 472° e 1000°C, a perda de massa pode ser decorrente da decomposição residual de carbono (3,8%). Ao final do processo, se observa uma massa residual de 65,1% composta pelos componentes inorgânicos do precursor do carvão ativado (CC).

Como pode ser visualizado na Figura 13 o perfil termogravimétrico do adsorvente CCA é diferente do seu precursor (CC). A massa residual final é de 23,5%, o que indica que a maioria dos materiais inorgânicos foram eliminados durante a acidificação, o que é consistente com os resultados de XRD discutidos anteriormente. Observa-se que o DTG do CCA apresenta dois picos de decomposição (43°C e 459°C). A curva TG apresenta quatro regiões distintas. Entre 20 e 90°C houve uma perda de massa de 14,8%, que pode ser ligada às moléculas de água, uma vez que o CCA possui umidade superior ao CC devido ao tratamento com a solução de HCl. Na região seguinte, entre 90 e 378°C, ocorre uma perda de massa de 5,6% que pode ser atribuída às moléculas de água aderidas à matriz de carbono. Também se observa uma perda de massa de 53,8% na faixa entre 378 e 527°C que pode ser atribuída à decomposição da estrutura de carbono. Finalmente, verifica-se uma perda de massa adicional de 2,3% entre 527 e 1000°C.

As imagens obtidas para a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o CC e CCA são apresentadas na Figura 14.

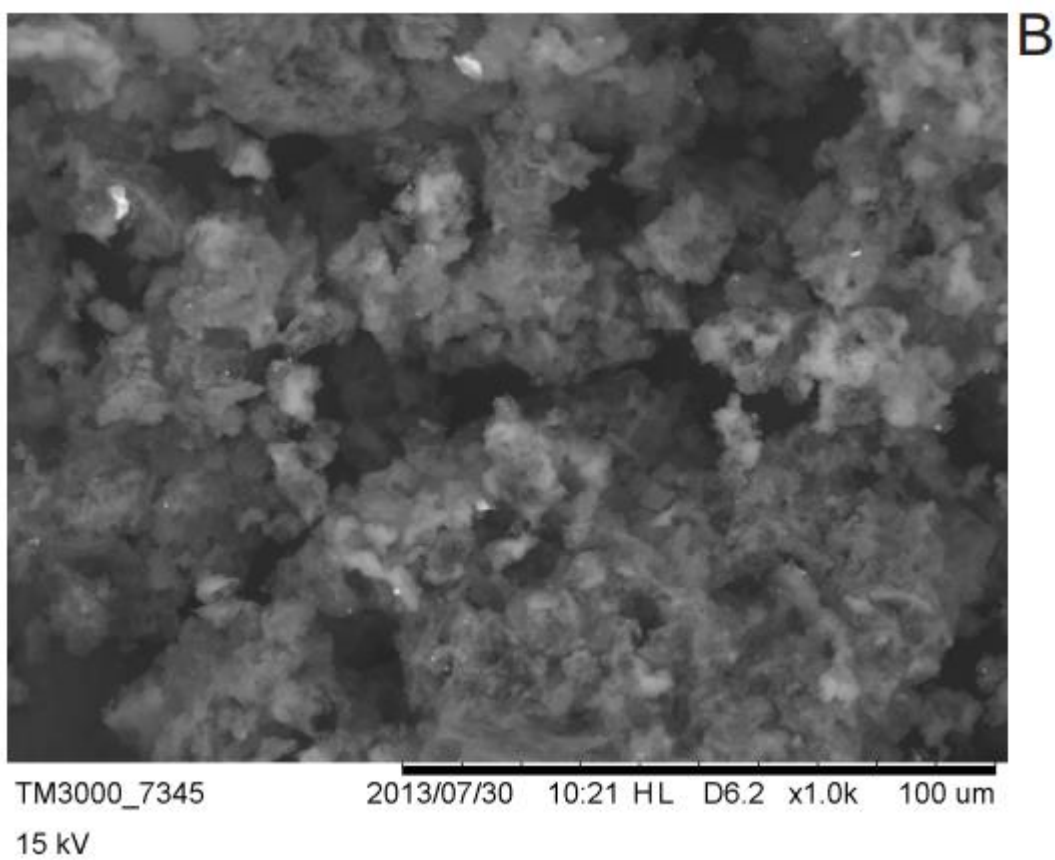
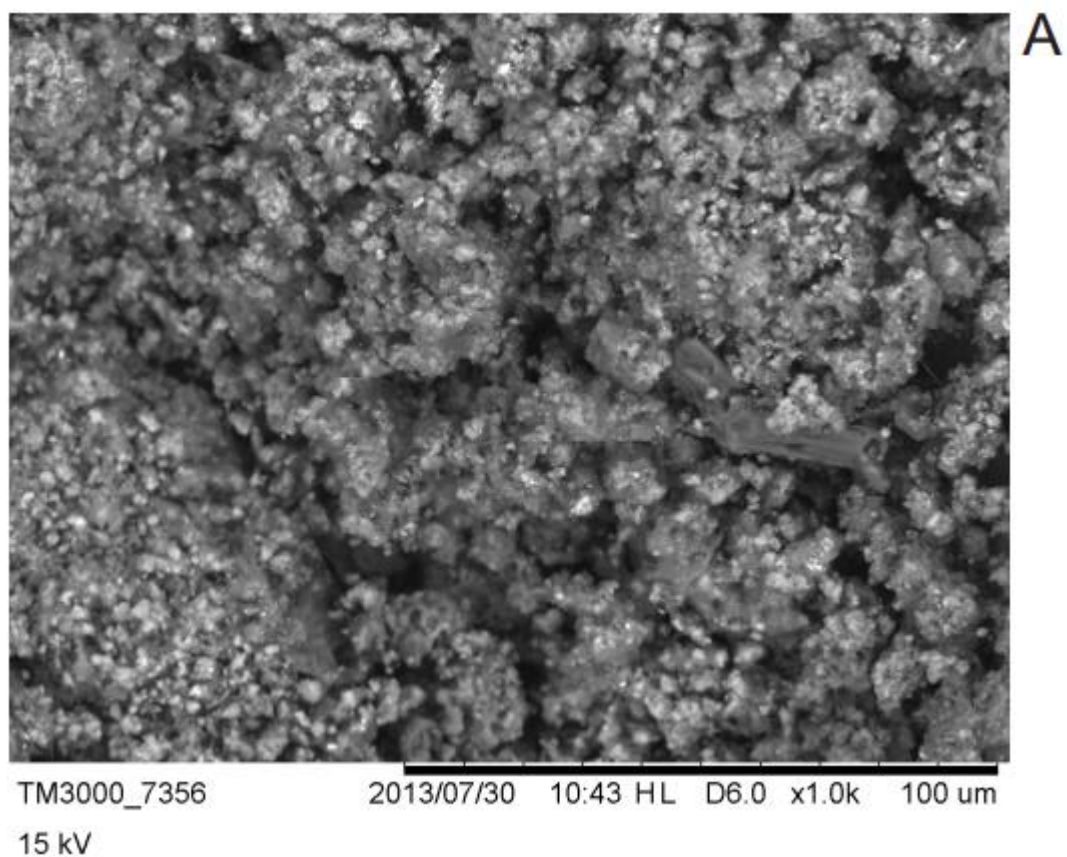
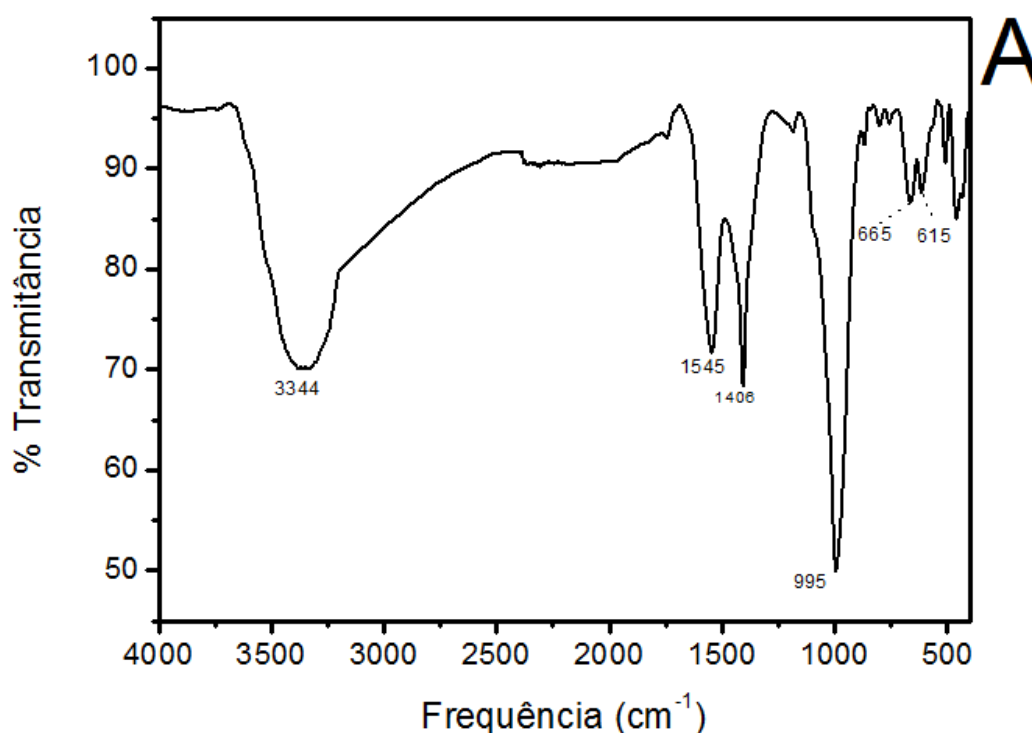


Figura 14 - Micrografias obtidas para o (A) CC e (B) CCA. Ampliação de 1000x

De acordo com as imagens apresentadas, pode-se perceber a rugosidade dos materiais. Durante a pirólise os dois adsorventes perdem suas propriedades fibrosas (JACQUES *et al.*, 2007; CARDOSO *et al.*, 2011). A principal diferença que se pode observar é que os grânulos do CC são mais agregados, resultando em partículas de menor dimensão. No entanto, os grânulos de CCA apresentam dimensões maiores com mais espaço vazio entre as partículas. Estes resultados são compatíveis com a lixiviação das substâncias inorgânicas durante a acidificação, o que é consistente com os resultados obtidos pela análise térmica, DRX, BET e BJH.

A análise de espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a identificação dos grupos funcionais presentes no CC e no CCA e os grupos responsáveis pela adsorção do corante RV-5. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 15.



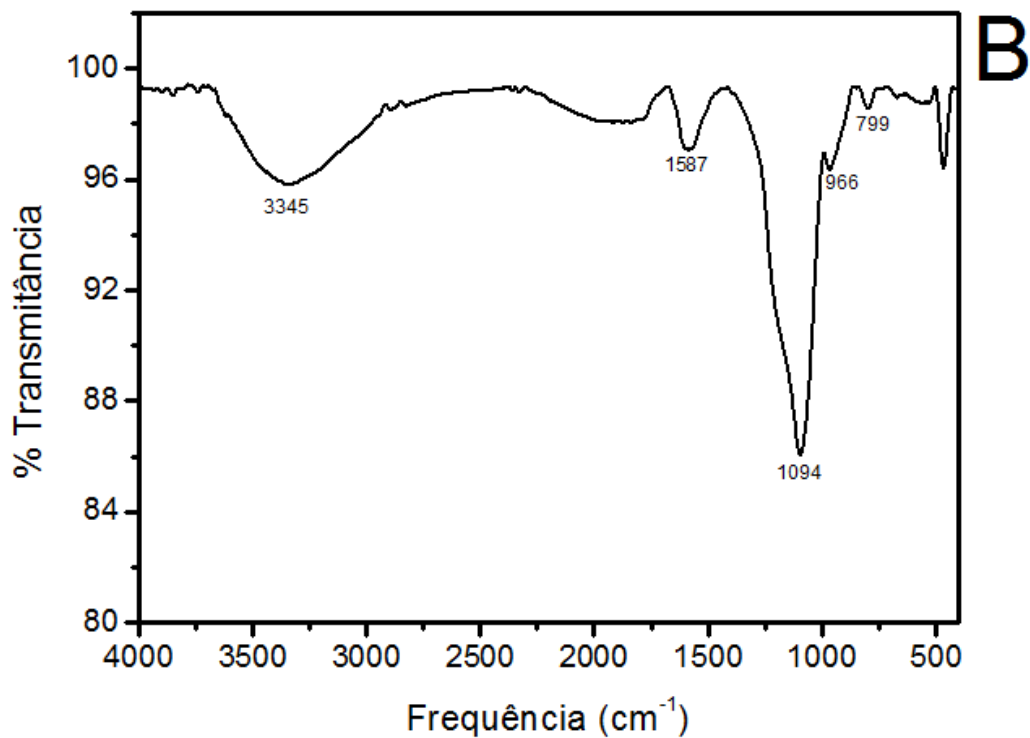


Figura 15 – Espectrogramas no infravermelho por transformada de Fourier obtidos para o (A) CC e (B) CCA

Os espectros de FTIR dos adsorventes foram registrados no intervalo de 4000-400 cm⁻¹. As atribuições de banda dos grupos funcionais encontrados são apresentadas na Tabela 11 (DOTTO, *et al.* 2012; CARDOSO, *et al.* 2011).

Tabela 11 - Bandas vibracionais de FTIR obtidas para CC e CCA.

Banda (cm⁻¹)		Atribuição
CC	CCA	
3344	3345	Ligação O-H
1545	1587	Anéis aromáticos
1406	-	CH ₂ vibração angular simétrica
995	1094	C-O estiramento de álcoois ou Si-O estiramento de silicatos
665, 615	966, 799	CH deformação fora do plano de anéis aromáticos

Os espectros de FTIR obtidos para o CC e CCA são ligeiramente diferentes. O precursor CC apresenta uma quantidade maior de bandas vibracionais que o CPA. Para o CC a vibração atribuída à Si-O é visível em 995 cm⁻¹, já para o CCA o mesmo trecho é encontrado em 1094 cm⁻¹. A principal diferença que pode ser observada entre os espectrogramas é a presença do CH₂, presente no CC que não está presente no CCA.

4.1.2 Efeito do pH e Ponto de Carga Zero

O pH da solução de adsorvato é um dos fatores que mais afetam a capacidade de adsorção do corante no adsorvente. Os corantes podem apresentar diferentes valores ótimos de pH, dependendo do tipo de adsorvente analisado.

Os estudos de variação do pH para o corante RV-5 foram realizados a partir de soluções aquosas de concentração inicial 400 mg.L⁻¹, utilizando CCA e CAC como adsorventes. O pH foi analisado no intervalo entre 2 e 10 e os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 16.

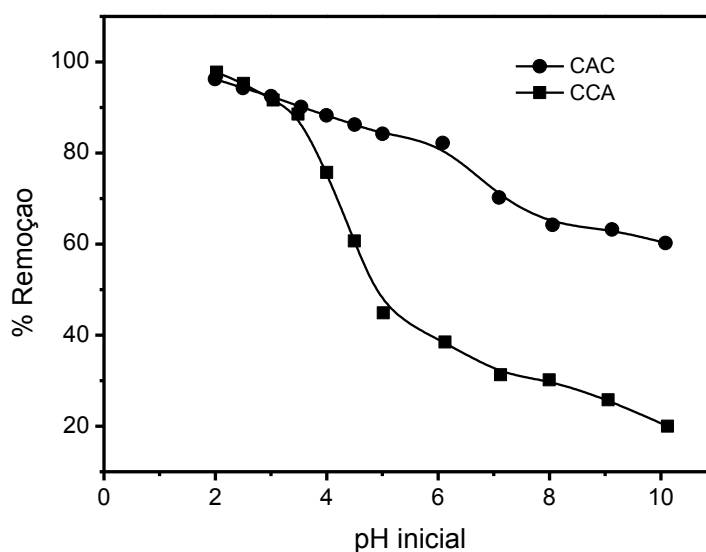


Figura 16 - Influência do pH na remoção de corante Violeta de Remazol 5-B usando carvão ativado comercial e o carvão produzido a partir do caroço de cacau como adsorventes. $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=400\text{ mg.L}^{-1}$

A porcentagem de remoção do corante RV-5 diminuiu de 97,7% (pH 2,0) para 20% (pH 10) quando utilizado CCA. Padrão semelhante foi observado para o CAC, que apresentou uma variação de 96,2% (pH 2,0) para 60,2% (pH 10,0) no percentual de remoção.

Os dois adsorventes se comportaram de forma semelhante no intervalo de pH entre 2 e 3. No entanto, a partir do pH 3,5 o CCA apresentou acentuada diminuição da porcentagem de remoção do corante. Essa diferença de comportamento dos dois adsorventes em relação ao pH pode ser explicada em relação aos valores do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos mesmos. As Figura 17 e Figura 18 apresentam os valores de pH_{PCZ} do CAC e do CCA, que foram 7,31 e 2,35, respectivamente.

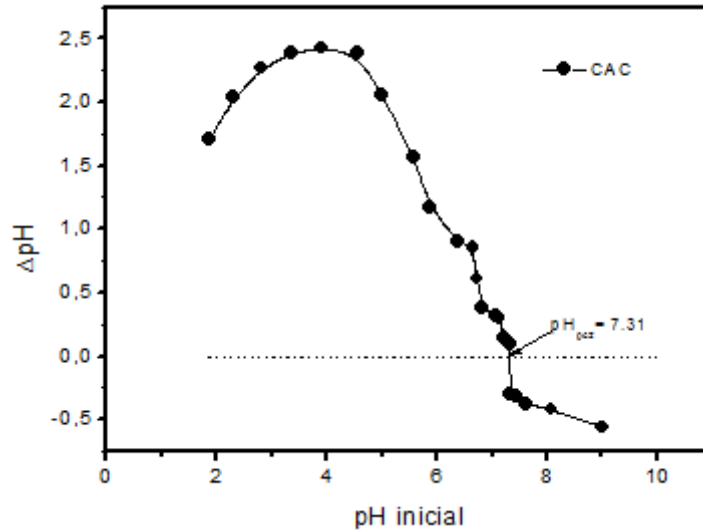


Figura 17 - Ponto de carga zero para o CAC

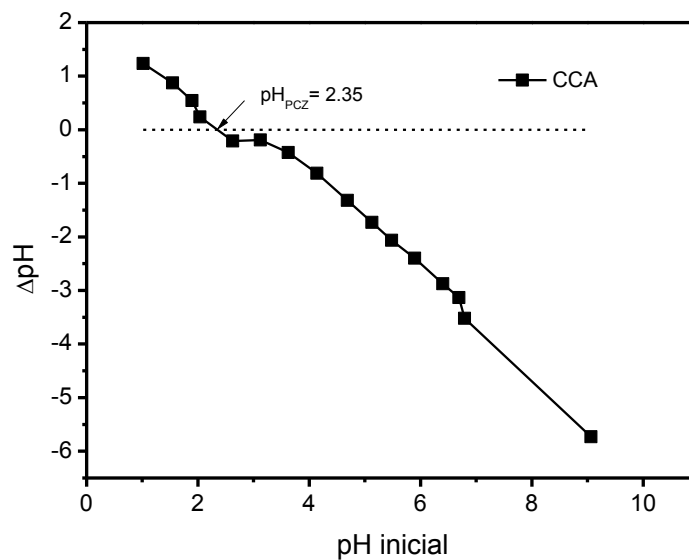


Figura 18 - Ponto de carga zero para o CCA

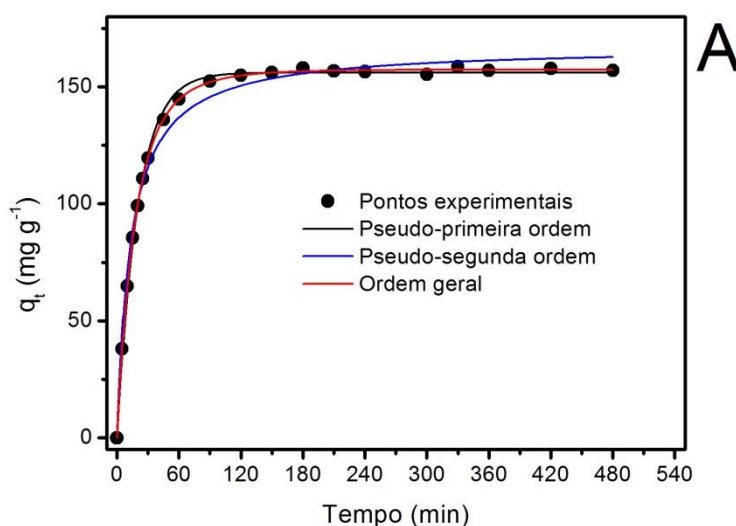
Adsorventes com valores de pH mais baixos do que o pH_{PCZ} possuem carga superficial positiva (CALVETE, 2010). Em solução, o corante RV-5 é carregado negativamente (TULLY, 2000), portanto, a adsorção do RV-5 ocorrerá quando o adsorvente apresentar carga superficial positiva. As interações eletrostáticas ocorrem em $\text{pH} < 7,31$ e $< 2,35$ para CAC e CCA, respectivamente. Quanto mais baixo for o valor do pH_{PCZ} , mais positiva é a carga de superfície do adsorvente (CARDOSO, *et al.*, 2011). Sendo assim,

para a continuação de nossos experimentos, o pH inicial da solução de adsorvato foi fixado em 2,0.

Após ocorrer a adsorção, os valores do pH final das soluções foram quantificados. Esses valores variaram entre 5,0-5,8 para o CAC e entre 2,0 e 2,3 para o CCA. Estas informações estão compatíveis com o pH_{PCZ} dos adsorventes, pois, quanto mais próximo o pH inicial da solução de adsorvato do pH_{PCZ} do adsorvente, menor é a variação no valor do pH durante o processo de adsorção.

4.1.3 Cinética de Adsorção

Os modelos cinéticos não-lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de ordem geral foram utilizados para investigar a cinética de adsorção do corante RV-5 para CCA e CAC. Os ensaios experimentais para o RV-5 foram realizados na temperatura de 25°C e pH 2,0. A Figura 19 mostra os gráficos das cinéticas de adsorção, enquanto que a Tabela 12 apresenta os parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos. Para verificar a exatidão dos ajustes apresentados pelos modelos propostos, o DP foi utilizado.



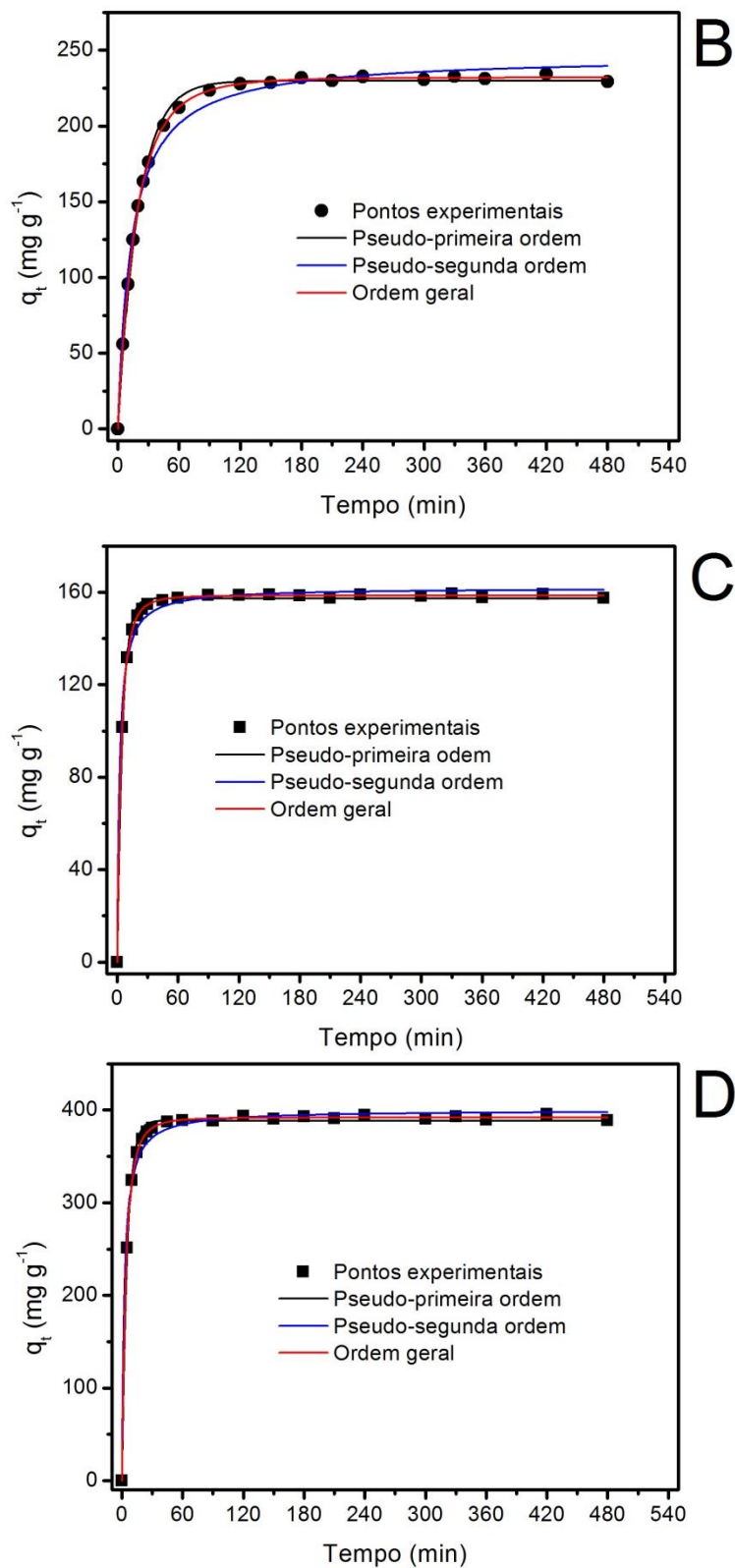


Figura 19 - Curvas cinéticas da capacidade de adsorção dos adsorventes utilizados. (A) 400 mg.L^{-1} de RV-5 e CAC como adsorvente; (B) 1000 mg.L^{-1} de RV-5 e CAC como adsorvente; (C) 400 mg.L^{-1} de RV-5 e CCA como adsorvente; (D) 1000 mg.L^{-1} de RV-5 e CCA como adsorvente; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=2$

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos da adsorção do corante RV-5 com CAC e CCA. T=25°C; pH=2

	CCA		CAC	
	400 mg.L ⁻¹	1000 mg.L ⁻¹	400 mg.L ⁻¹	1000 mg.L ⁻¹
<i>Pseudo-primeira</i>				
<i>ordem</i>				
k _f (min ⁻¹)	0,1898	0,1894	0,05038	0,05042
q _e (mg.g ⁻¹)	157,4	388,5	156,0	229,7
h ₀ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	29,87	73,58	7,860	11,58
t _{1/2} (min)	3,65	3,66	13,76	13,75
R ² _{adj}	0,9958	0,9948	0,9979	0,9976
DP (mg.g ⁻¹)	2,437	6,721	2,205	3,437
<i>Pseudo-segunda</i>				
<i>ordem</i>				
k _s (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	2,62.10 ⁻³	1,052.10 ⁻³	4,498.10 ⁻⁴	3,049.10 ⁻⁴
q _e (mg.g ⁻¹)	161,8	399,7	167,1	246,1
h ₀ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	68,61	167,98	12,56	18,47
t _{1/2} (min)	2,36	2,38	13,30	13,32
R ² _{adj}	0,9912	0,9923	0,9891	0,9897
DP (mg.g ⁻¹)	3,536	8,165	4,978	7,116
<i>Ordem geral</i>				
k _n (h ⁻¹ (g.mg ⁻¹) ⁿ⁻¹)	0,04389	0,02623	0,01780	0,01491
q _e (mg.g ⁻¹)	158,5	391,8	157,4	231,9
n	1,339	1,378	1,228	1,246
h ₀ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	38,68	98,22	8,881	13,20
t _{1/2} (min)	3,20	3,16	13,31	13,28
R ² _{adj}	0,9998	0,9996	0,9997	0,9997
DP (mg.g ⁻¹)	0,5628	1,869	0,7715	1,163
<i>Difusão intra-partícula</i>				
k _{id,2} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})*	6,869	16,34	4,354	6,359

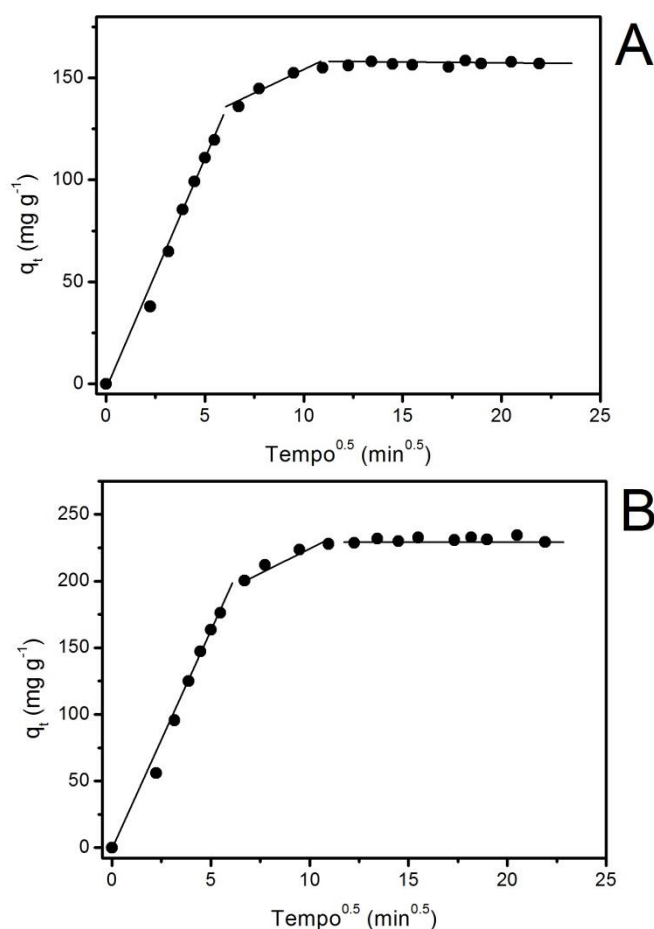
*Segundo estágio

Conforme mostra a Tabela 12, o modelo de ordem geral apresentou os menores valores de DP, indicando que há uma menor diferença entre os valores experimentais e teóricos. A razão DP do modelo de pseudo-primeira ordem variaram entre 3,6-4,3 para o CCA e entre 2,9-3,0 para o CAC. As razões DP para o modelo de pseudo-segunda ordem variaram entre 4,4-6,3 e 6,1-6,4 para o CCA e CAC, respectivamente. Com base nesses dados,

observa-se que o modelo cinético de ordem geral é o que melhor descreve o processo de adsorção do corante RV-5 para os dois adsorventes analisados.

O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) é o tempo necessário para se atingir 50% da quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e). Este parâmetro foi determinado pela interpolação das curvas ajustadas e está igualmente apresentado na Tabela 12. Como o modelo cinético de ordem geral foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apenas os valores de $t_{1/2}$ deste modelo apresentam significado físico. Os valores de $t_{1/2}$ para a adsorção do RV-5 utilizando CCA foram em média 4,2 vezes menores do que os do CAC, indicando que a cinética de adsorção do RV-5 é mais rápida para o adsorvente CCA.

Para investigar a influência da resistência à transferência de massa no processo de adsorção do corante RV-5, o modelo de difusão intra-partícula foi utilizado. Como pode ser visualizado na Figura 20, há três seções lineares distintas para os dois adsorventes, indicando que o processo requer mais de uma taxa de adsorção (CALVETE *et al.*, 2010).



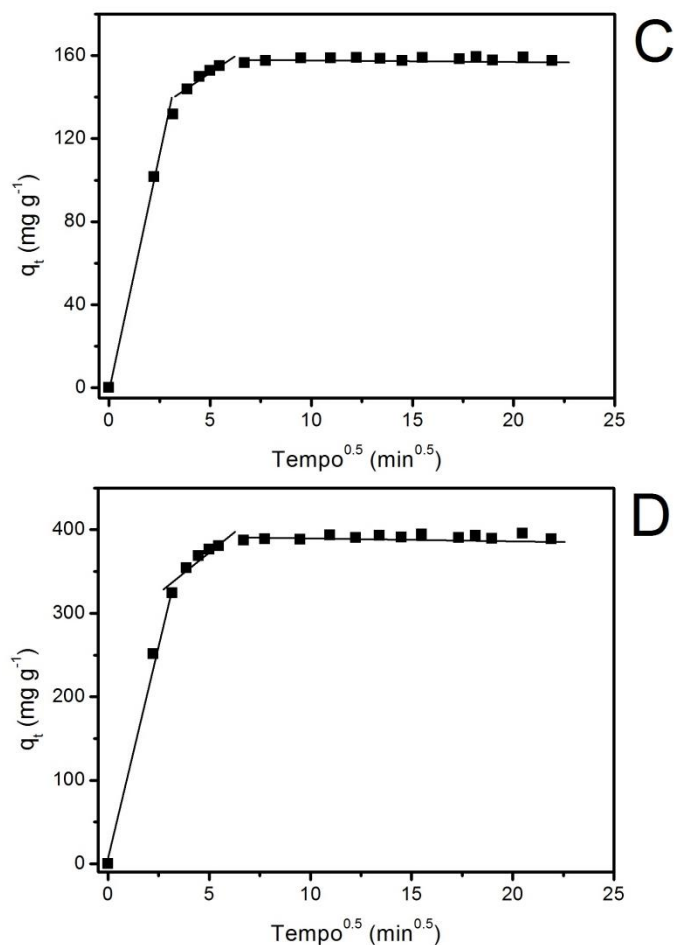


Figura 20 - Curvas do modelo cinético de difusão intra-partícula (A) 400 mg.L⁻¹ de RV-5 e CAC como adsorvente; (B) 1000 mg.L⁻¹ de RV-5 e CAC como adsorvente; (C) 400 mg.L⁻¹ de RV-5 e CCA como adsorvente; (D) 1000 mg.L⁻¹ de RV-5 e CCA como adsorvente. T=25°C e pH=2.

Conforme apresentado na Figura 20, para ambos adsorventes são identificadas três fases do processo de adsorção, sendo cada estágio atribuído a uma porção linear da curva. O primeiro segmento linear indica a etapa de sorção mais rápida, atribuída ao processo no qual as moléculas de corante se transportam para a superfície do adsorvente. O segundo segmento é onde ocorre a difusão intra-partícula. O terceiro segmento é onde é atingido o equilíbrio, que é considerado como a difusão através dos poros menores (ROYER, *et al.*, 2009) Desta forma, de acordo com os dados apresentados, o tempo mínimo de contato para que ocorra o equilíbrio é de 45 min para o CCA e de 150 min para o CAC. Nos experimentos optou-se pela utilização de um

maior tempo de contato para assegurar que o equilíbrio fosse atingido mesmo em concentrações elevadas.

4.1.4 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas na faixa entre 25°C e 50°C e pH de 2,0. A Figura 21 e Figura 22 mostram as isotermas de adsorção para o corante RV-5 para as temperaturas testadas. A Tabela 17 apresenta os parâmetros obtidos para os modelos analisados. Para verificar a exatidão destes dados o desvio padrão (DP) foi utilizado. Quanto mais baixo for o DP, menor será a diferença entre o q teórico e os valores de q experimentais. O DP do valor mínimo foi usado para dividir o DP de cada modelo (razão DP) para comparação dos diferentes modelos.

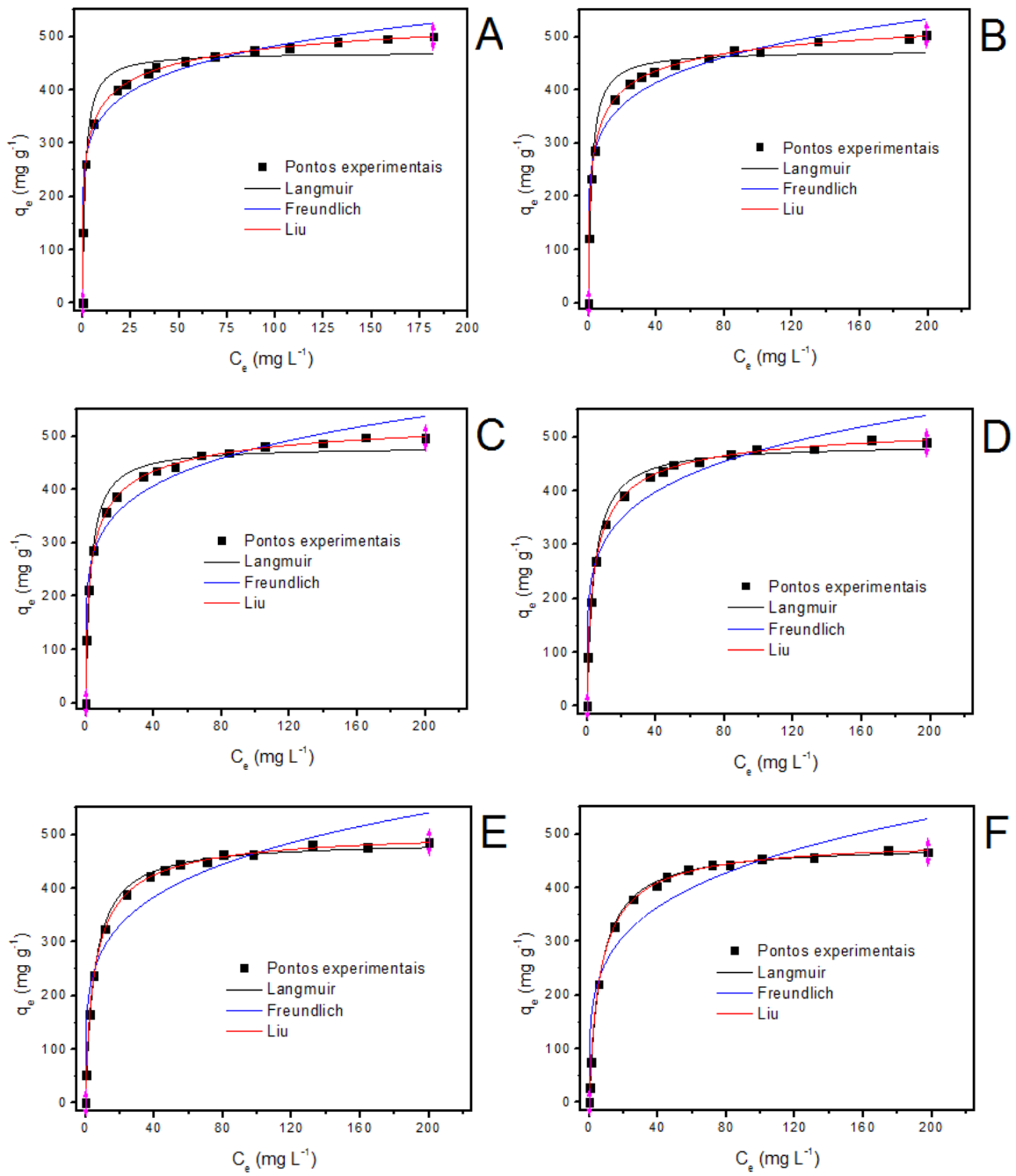


Figura 21 - Isotermas de adsorção obtidas para o corante RV-5 utilizando CCA como adsorvente. Temperaturas de (A) 25°C; (B) 30°C; (C) 35°C; (D) 40°C; (E) 45°C; (F) 50°C. pH=2

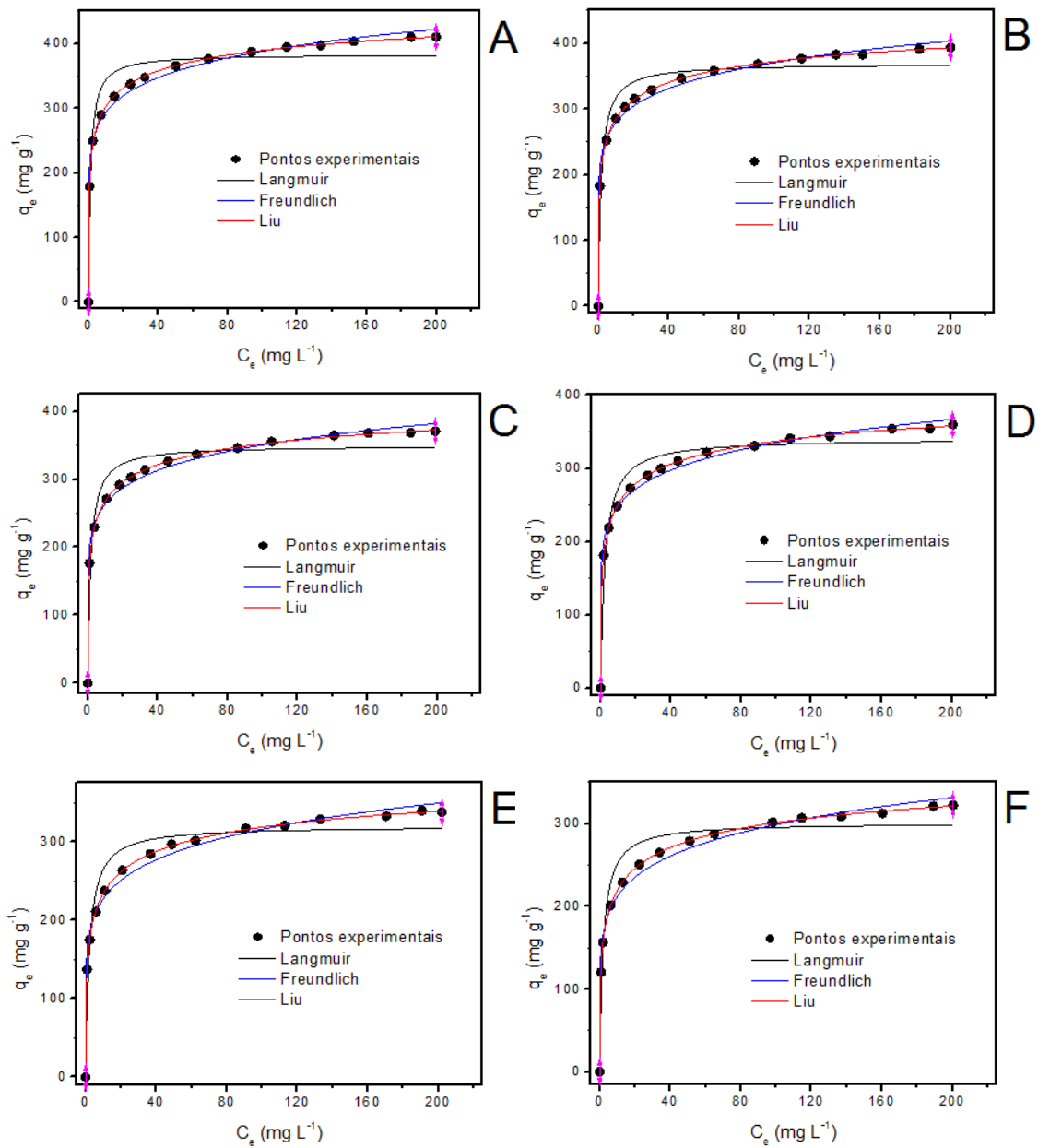


Figura 22 - Isotermas de adsorção obtidas para o corante RV-5 utilizando CAC como adsorvente. Temperaturas de (A) 25°C; (B) 30°C; (C) 35°C; (D) 40°C; (E) 45°C; (F) 50°C. pH=2

Tabela 13- Parâmetros das isotermas de adsorção do corante RV-5 utilizando CCA e CAC como adsorvente. pH=2

	Temperatura					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
CCA						
Langmuir						
Q_{max} (mg.g ⁻¹)	470,4	474,0	481,1	486,64	488,0	480,4
K_L (L.mg ⁻¹)	0,7034	0,5199	0,3502	0,2503	0,1918	0,1526
R^2_{adj}	0,9389	0,9594	0,9746	0,9894	0,9970	0,9991
DP (mg.g ⁻¹)	37,67	31,559	25,20	16,72	9,177	5,326
Freundlich						
K_F (mg.g ⁻¹ (mg.L ⁻¹) ^{-1/n_F})	252,0	232,5	215,9	196,79	175,1	153,8
n_F	7,089	6,382	5,807	5,237	4,701	4,283
R^2_{adj}	0,9779	0,9690	0,9603	0,9442	0,9305	0,9168
DP (mg.g ⁻¹)	22,64	27,58	31,53	38,32	44,47	50,63
Liu						
Q_{max} (mg.g ⁻¹)	603,3	577,7	554,1	530,4	510,8	491,0
K_g (L.mg ⁻¹)	0,3237	0,2756	0,2384	0,2049	0,1734	0,1471
n_L	0,3873	0,4704	0,5738	0,7017	0,8259	0,9099
R^2_{adj}	0,9998	0,9998	0,9997	0,9996	0,9997	0,9997
DP (mg.g ⁻¹)	1,907	2,4351	2,5876	3,316	2,947	3,0632
CAC						
Langmuir						
Q_{max} (mg.g ⁻¹)	383,6	369,2	349,6	340,6	320,1	301,3
K_L (L.mg ⁻¹)	0,8658	0,6080	0,6033	0,3994	0,4761	0,5068
R^2_{adj}	0,9398	0,9382	0,9437	0,9591	0,9440	0,9374
DP (mg.g ⁻¹)	29,14	26,99	24,40	19,77	23,36	23,75
Freundlich						
K_F (mg.g ⁻¹ (mg.L ⁻¹) ^{-1/n_F})	222,3	211,0	98,0	184,2	163,0	150,7
n_F	8,261	8,179	8,056	7,697	6,951	6,715
R^2_{adj}	0,9903	0,9913	0,9916	0,9925	0,9887	0,9887
DP (mg.g ⁻¹)	11,42	10,14	9,428	8,444	10,49	10,08
Liu						
Q_{max} (mg.g ⁻¹)	517,1	496,3	476,3	453,9	430,4	416,5
K_g (L.mg ⁻¹)	0,2836	0,2402	0,2121	0,1792	0,1609	0,1351
n_L	0,3339	0,3454	0,3418	0,3677	0,3775	0,3699
R^2_{adj}	0,9996	0,9999	0,9998	0,9998	0,9997	0,9998
DP (mg.g ⁻¹)	2,236	0,7896	1,302	1,468	1,588	1,323

Como o modelo de Liu foi o que apresentou menor valor de DP, seus dados foram utilizados para calcular a razão DP para os outros modelos analisados. Os valores da razão DP do modelo de Freundlich variaram entre 11,3-16,5 para o CCA e entre 5,1-12,8 para o CAC, enquanto que para o modelo de Langmuir variaram entre 1,7-19,8 para o CCA e entre 13,0-34,2 para o CAC. Com base nos dados apresentados, o equilíbrio de adsorção do corante RV-5 na faixa de temperatura de 25-50°C foi melhor ajustado pelo modelo de isoterma de Liu.

Analisando os dados apresentados na Tabela 13, observa-se que, na faixa de temperatura e condições estudadas, para temperaturas acima de 25°C, um aumento neste parâmetro resulta em um decréscimo na quantidade de corante adsorvido. Desta forma, as capacidades máximas de adsorção (Q_{max}) do corante RV-5 foram obtidas na temperatura de 25°C, com valores de 603,3 e 517,1 mg.g⁻¹ para o CCA e CAC, respectivamente. Os valores de Q_{max} do CCA foram cerca de 17% mais elevados do que os obtidos para o CAC em todas as temperaturas analisadas.

A temperatura geralmente tem dois efeitos principais sobre a adsorção de corantes utilizando carvão ativado. Temperaturas maiores aumentam a velocidade de difusão das moléculas do corante para a superfície dos poros internos do adsorvente. Além disso, a temperatura altera o equilíbrio entre o adsorvente e adsorvato. Embora temperaturas elevadas resultem em maior adsorção para processos endotérmicos, temperaturas mais baixas favorecem a adsorção em processos exotérmicos (SCHIMMEL, *et al.*, 2010).

Schimmel e colaboradores (2010) avaliaram a adsorção do corante reativo Azul Turquesa QG utilizando carvão ativado comercial como adsorvente. O processo de adsorção foi avaliado nas temperaturas de 30°C, 45°C, 60°C e pH de 2. Constatou-se que a adsorção apresentou melhor capacidade de adsorção para a temperatura de 30°C.

Lambrecht e colaboradores (2009) estudaram a adsorção do corante Azul reativo 5G utilizando carvão ativado e xisto pirolisado como adsorvente. As temperaturas de processo analisadas foram de 30° e 40°C e observaram

que para ambos adsorventes a melhor remoção de corante foi obtida para a menor temperatura (30°C).

4.1.5 Estudo Termodinâmico

Os valores de ΔH° e ΔS° foram calculados a partir da inclinação e interseção do gráfico de $\ln(K)$ versus T^{-1} . Os resultados dos parâmetros termodinâmicos são apresentados na Tabela 18. Os valores de R^2 do ajuste linear foram de 0,99, indicando que os valores de entalpia e entropia calculados para ambos os adsorventes são confiáveis.

Tabela 14 - Parâmetros termodinâmicos obtidos no processo de adsorção do RV-5 utilizando CCA e CAC como adsorventes.

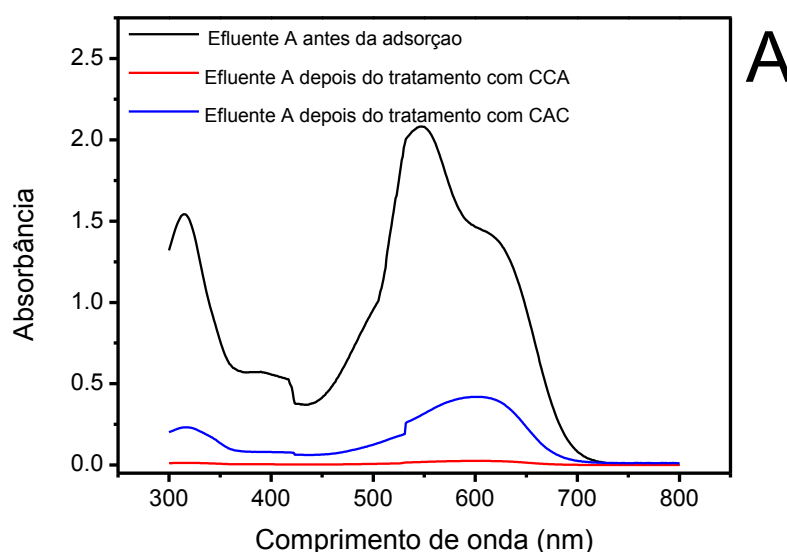
	Temperatura					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
CCA						
K_g (L.mol ⁻¹)	2,381.10 ⁵	2,027.10 ⁵	1,753.10 ⁵	1,507.10 ⁵	1,275.10 ⁵	1,082.10 ⁵
ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	-30,67	-30,78	-30,92	-31,03	-31,08	-31,13
ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	-25,07					
ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	18,91					
R^2_{adj}	0,9976					
CAC						
K_g (L.mol ⁻¹)	2,086.10 ⁵	1,767.10 ⁵	1,560.10 ⁵	1,318.10 ⁵	1,183.10 ⁵	9,937.10 ⁴
ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	-30,35	-30,44	-30,62	-30,68	-30,88	-30,90
ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	-23,22					
ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	23,90					
R^2_{adj}	0,9960					

Pela análise dos resultados, observa-se que o valor obtido para a variação da entalpia é negativo, o que sugere que o processo é exotérmico. O fato de o valor de ΔH° ser menor que 40 kJ mol⁻¹, indica que o processo de adsorção é de natureza física (fisissorção), com ligações fracas de Van der Waals entre o corante e o adsorvente. Valores negativos de ΔG° indicaram que

a adsorção do corante RV-5 pelos adsorventes CAC e CCA foram processos espontâneos e favoráveis para todas as temperaturas estudadas. Os valores positivos de ΔS° confirmam a preferência das moléculas do corante para a superfície dos carvões ativados e também sugerem a possibilidade de algumas mudanças estruturais ou reajustes na adsorção do complexo corante-adsorvente (KYZAS, *et al.*, 2013; TRAVLOU, *et al.*, 2013)

4.1.6 Efluente Sintético

A fim de verificar a eficiência do carvão ativado produzido a partir do caroço de cacau (CCA) e do carvão ativado comercial (CAC) como adsorventes para remoção de corantes de efluentes têxteis, foram preparados dois tipos de efluentes sintéticos a fim de reproduzir a composição de efluentes gerados em indústrias têxteis (ver Tabela 6). Foi realizada uma varredura UV-VIS e os espectros UV-VIS dos efluentes não tratados e tratados foram registrados nos comprimentos de onda entre 300 a 800 nm (Figura 23). A área sob a bandas de absorbância nestes comprimentos de onda foram utilizados para monitorar o percentual da mistura de corantes removidos dos efluentes sintéticos. O adsorvente CCA removeu 99,4% do efluente A e 95,6% do efluente B. Para o CAC, as porcentagens de remoção foram de 90,6% e 87,3% para os efluentes A e B, respectivamente.



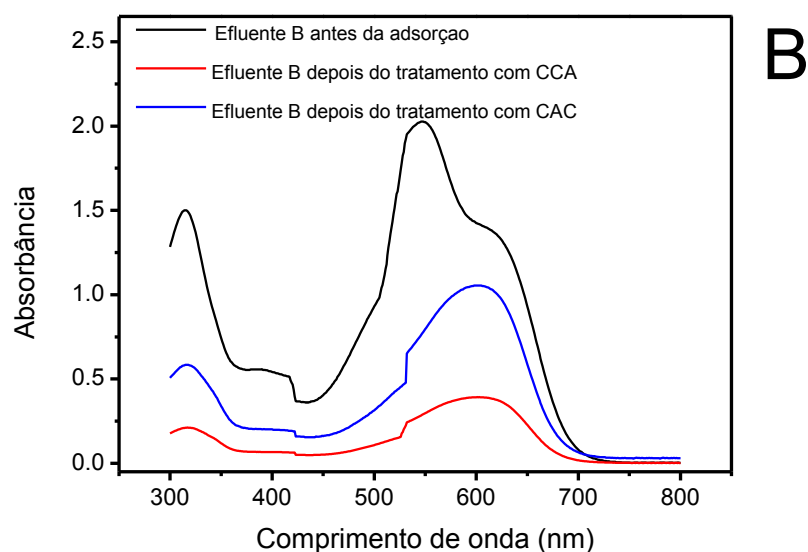


Figura 23 - Espectro UV/VIS do efluente sintético antes e após o processo de adsorção com CCA e CAC. (A) Efluente A; (B) Efluente B. T=25°C, pH=2

O CCA se mostrou mais eficaz na remoção de corantes do efluente sintético podendo ser utilizado para o tratamento de efluentes têxteis. No entanto, no que se refere ao carvão ativado comercial (CAC), este também apresentou bom desempenho para o tratamento de efluentes têxteis, uma vez que removeu mais de 87% dos contaminantes para os dois efluentes testados.

4.2 Carvão ativado preparado a partir do caroço de pêssigo

Os resultados obtidos para a adsorção do corante PR-5B utilizando o carvão ativado preparado a partir do caroço de pêssigo são apresentados nas seções a seguir.

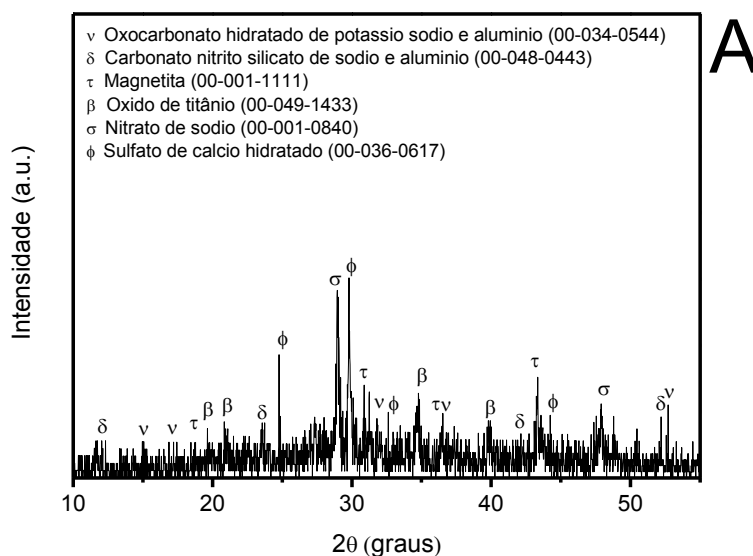
4.2.1 Caracterização do CP e do CPA

Os adsorventes produzidos (CP e CPA) foram caracterizados a fim de se avaliar a eficácia do processo de ativação do carvão.

As curvas de adsorção-dessorção de N₂ indicam valores para a área superficial dos carvões de 25,92 m².g⁻¹ para o CP e 503,56 m².g⁻¹ para o CPA. Os valores obtidos para o raio médio dos poros e o volume total de poros foram de 10,6 nm e 0,0851 cm³.g⁻¹, respectivamente para o CP e 7,084 nm e 0,476 cm³.g⁻¹, respectivamente para o CPA. Pode-se observar que o diâmetro dos poros do CP é maior do que os poros do CPA, no entanto, o carvão ativado (CPA) apresenta mesoporos (poros com diâmetro entre 2-50 nm) que podem adsorver corantes (DE MENEZES, *et al.*, 2012).

A comparação entre as propriedades superficiais do CP e CPA mostraram que a acidificação produziu um adsorvente com melhores características de textura para a adsorção de corantes. A área superficial e o volume total de poros aumentaram 19,4 e 5,6 vezes, respectivamente, após a acidificação.

A Figura 12 mostra os padrões de DRX para o CP e CPA.



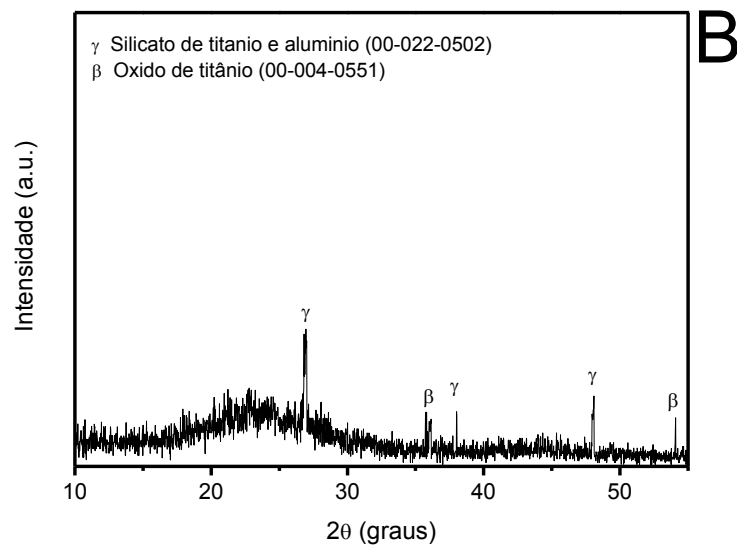


Figura 24 - Padrões de DRX para o CP e CPA

Os picos do precursor (CP) apresentam um padrão compatível com o esperado devido aos componentes inorgânicos presentes na composição do carvão ativado proposto (ANTUNES *et al.*, 2012). O padrão DRX para o CPA, no entanto, é um exemplo típico de material amorfo e apresenta 2 fases cristalinas que permaneceram na amostra mesmo após o processo de lixiviação com HCl 6M.

Os picos do carvão ativado acidificado (CPA) apresentam menor intensidade quando comparados aos picos do seu precursor (CP). Indicando assim a eficiência da lixiviação na remoção dos componentes inorgânicos do composto, gerando assim, um adsorvente com baixa cristalinidade e com valores maiores para área superficial e volume de poros.

Os perfis termogravimétricos do CP e do CPA são mostrados na Figura 13

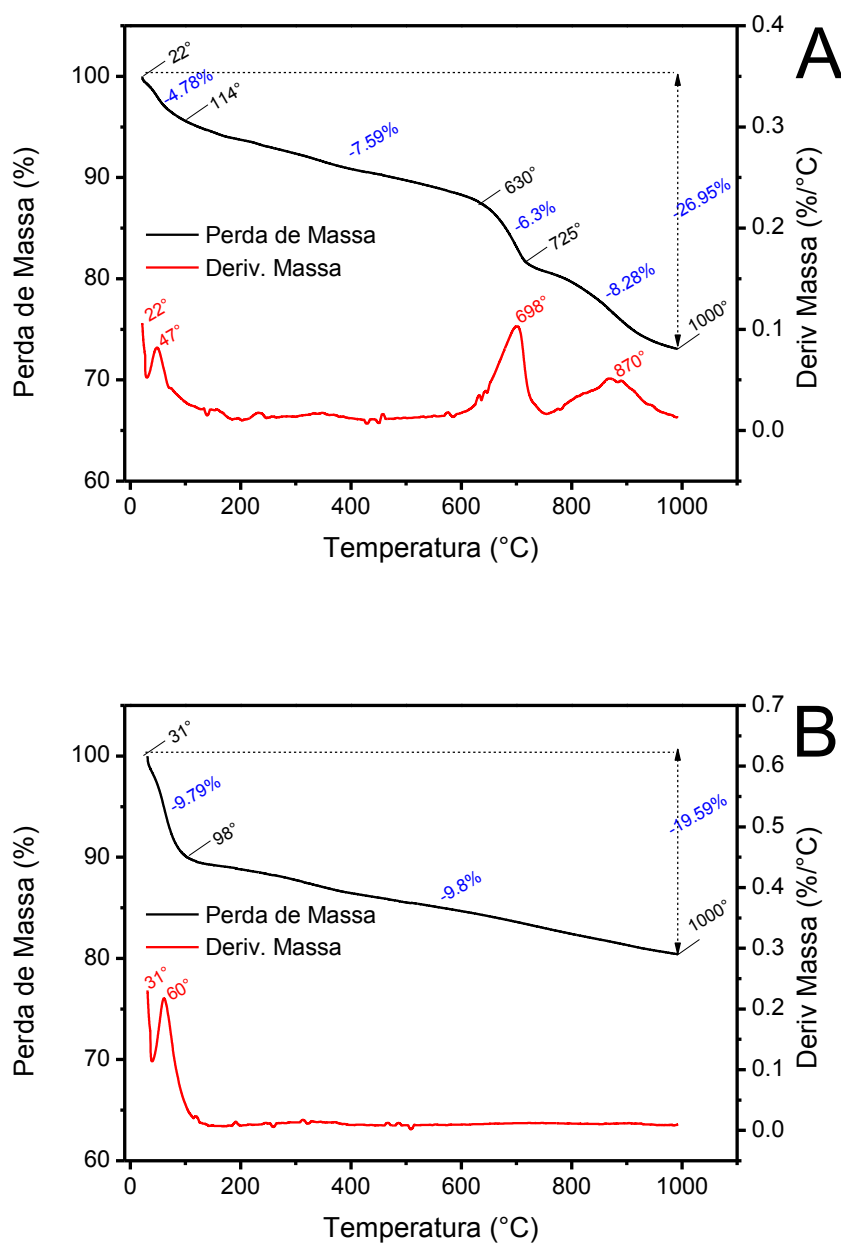


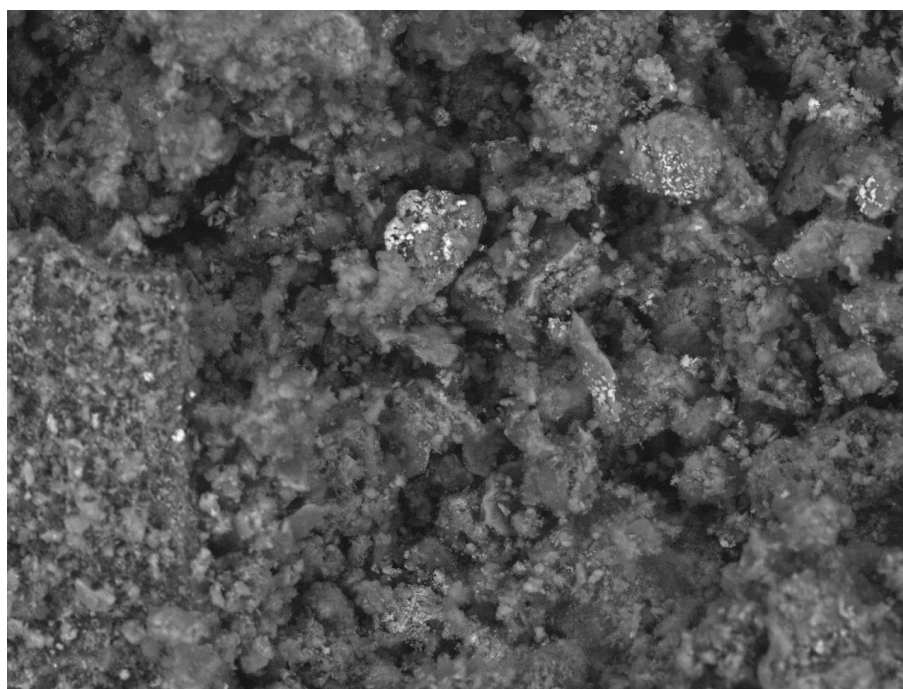
Figura 25 - Perfis termogravimétricos obtidos para o CP e CPA

Vários picos podem ser observados nas curvas para o CC, a eliminação do solvente ocorre em 47°C. Nas temperaturas de 698°C e 870°C os conteúdos orgânicos presentes no carvão se decompõem. A curva TG pode ser dividida em 4 porções, a primeira parte, entre 22 e 114°C, foi observada uma perda de massa de 4,78% atribuída à perda de água da estrutura. Na segunda parte, entre 114°C e 630°C, ocorre uma perda de 7,59% também pode ser atribuída a moléculas de água presentes na matriz de carbono. Entre as temperaturas de

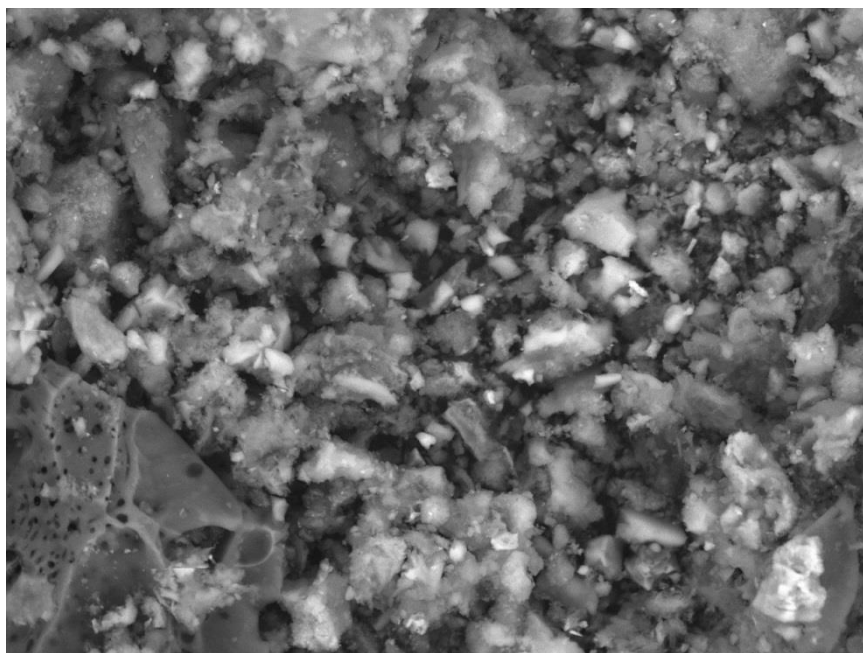
630°C e 725°C a perda de massa que pode ser atribuída à decomposição da matriz de carbono (CALVETE *et al.*, 2010) foi de 6,3%. Na última parte, entre 725° e 1000°C, a perda de massa pode ser decorrente da decomposição residual de carbono (8,28%). Ao final do processo, se observa uma massa residual de 73,05% composta pelos componentes inorgânicos e compostos orgânicos não decompostos.

Como pode ser visualizado na Figura 13 o perfil termogravimétrico do adsorvente CPA apresenta massa residual final é de 80,41%, o que indica que a maioria dos materiais inorgânicos foram eliminados durante a acidificação, o que é consistente com os resultados de DRX discutidos anteriormente. Observa-se pela curva DTG do CPA apresenta apenas um pico de decomposição (60°C). A curva TG apresenta duas regiões distintas. Entre 31 e 98°C houve uma perda de massa de 9,79%, que pode ser ligada às moléculas de água. A outra região que ocorre entre 98°C e 1000°C apresenta perda de massa de 9,8% que pode ser atribuída à decomposição da estrutura de carbono e de compostos orgânicos e inorgânicos presentes na amostra.

As imagens obtidas para a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o CP e CPA são apresentadas na Figura 13.



TM3000_9011 2016/01/21 14:40 NL D4.4 x1.0k 100 um
15 kV



TM3000_9018 2016/01/21 14:59 NL D4.5 x1.0k 100 um
15 kV

Figura 26 - Micrografias obtidas para o CP e CPA. Ampliação de 1000x

Com as micrografias apresentadas podem-se analisar as características de textura e rugosidade dos materiais. A micrografia do precursor (CP) apresenta uma superfície compacta onde os grânulos são agregados. Quando o CPA é analisado pode-se observar que os grânulos se apresentam menos compactos e com maior espaço vazio entre as partículas. Com estes resultados pode-se perceber a eficiência da lixiviação das substâncias inorgânicas durante a acidificação, o que é consistente com os resultados obtidos pela análise térmica, DRX, BET e BJH.

Para identificar os grupos funcionais presentes no CPA e no seu precursor CP foi realizada a análise de espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 27.

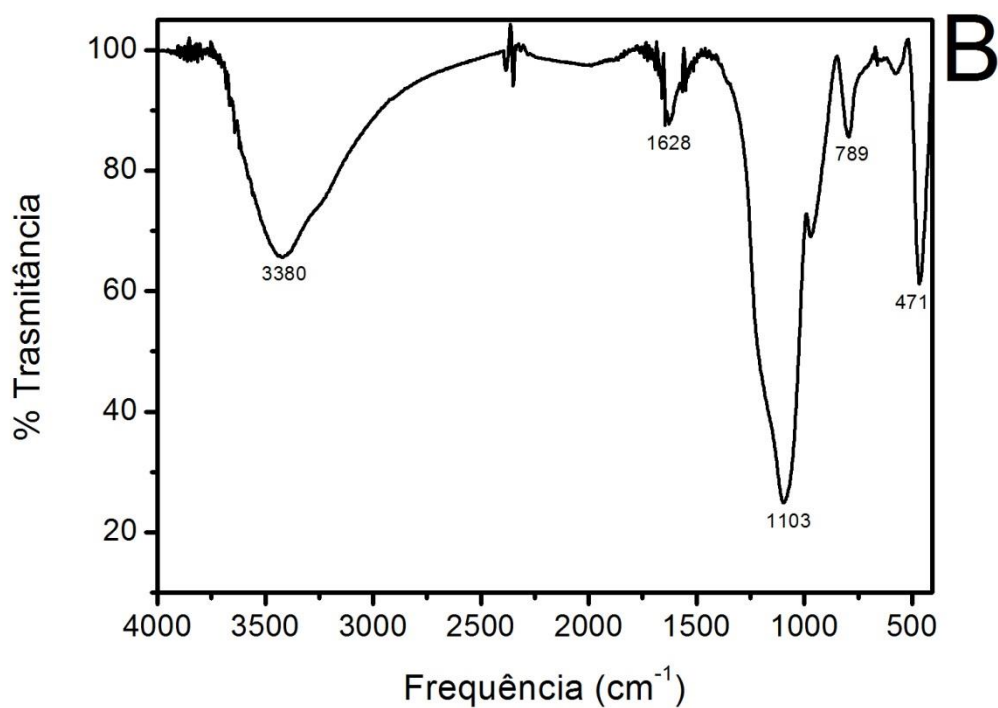
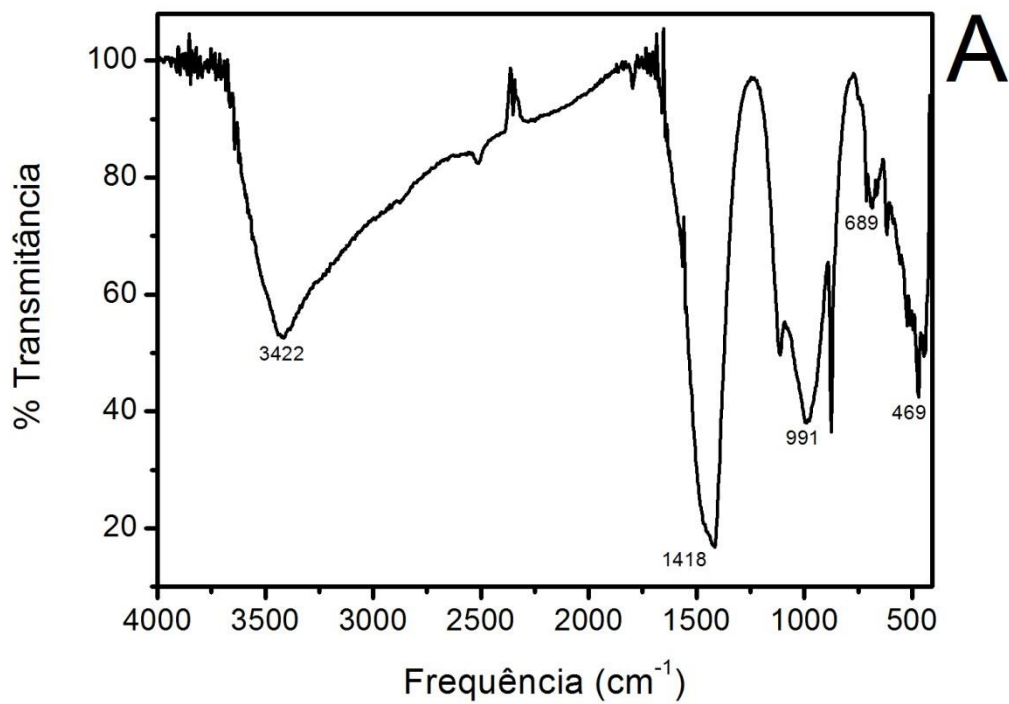


Figura 27 – Espectrogramas no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) obtidos para o (A) CP e (B) CPA

As atribuições de banda dos grupos funcionais encontrados são apresentadas na Tabela 11 (DOTTO, *et al.* 2012; CARDOSO, *et al.* 2011).

Tabela 15 - Bandas vibracionais de FTIR obtidas para CP e CPA.

Banda (cm ⁻¹)		Atribuição
CP	CPA	
3422	3380	Ligação O-H
1418	1628	Anéis aromáticos
991	1103	C-O estiramento de álcoois ou Si-O estiramento de silicatos
689	789	CH deformação fora do plano de anéis aromáticos

Pela análise dos gráficos obtidos e da tabela apresentada, pode-se perceber que os espectros de FTIR obtidos para o CP e para o CPA são semelhantes.

A presença de picos referentes às vibrações de deformação de O-H e do estiramento C-O, confirmam a presença de grupos fenólicos na amostra (PUZIY *et al.*, 2007). As bandas largas de absorção na região de 3400 cm⁻¹, características de interações moleculares do grupo O-H presentes em materiais lignocelulósicos sugerem que há interações entre os grupos fenólicos presentes na superfície do material (PEREIRA, 2010).

As características químicas da superfície do carvão ativado estão relacionadas com o composto que se deseja adsorver, essas características podem ser alteradas com a realização de pré-tratamentos ou mesmo diferentes formas de ativação do carvão. Wibowo e colaboradores (2007) avaliaram a eficiência de tratamento térmico do carvão ativado na adsorção de benzeno e tolueno e constataram que a ativação removeu grupos ácidos da superfície do carvão favorecendo assim a interação do adsorvente com os anéis aromáticos dos compostos de interesse, beneficiando o processo de adsorção.

4.2.2 Efeito do pH e Ponto de Carga Zero

Para se analisar a influência do pH no processo de adsorção do corante PR-5B foram preparadas soluções aquosas de concentração inicial 500 mg.L^{-1} com valores de pH variando entre 2 e 10. Os resultados obtidos para os adsorventes testados, CAC e CPA, são apresentados na Figura 288.

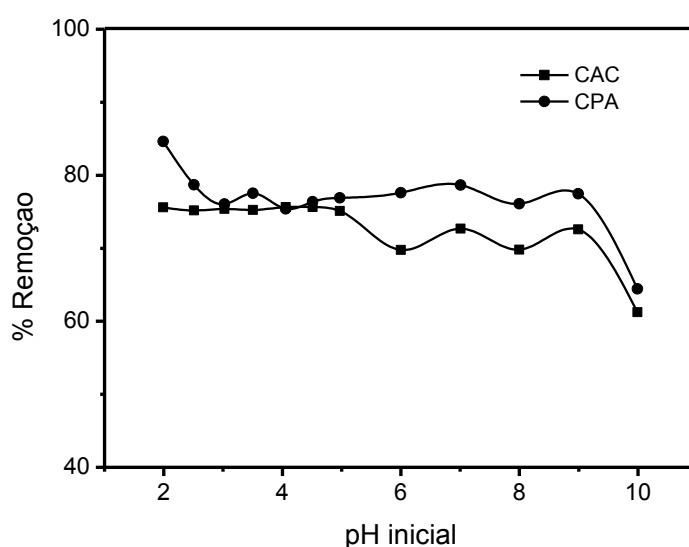


Figura 28 - Estudo da dependência do pH para o corante PR-5B utilizando CAC e CPA.
 $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=400 \text{ mg.L}^{-1}$

Como pode ser observado na Figura 288, os dois adsorventes apresentam comportamento semelhante. O adsorvente CPA apresentou porcentagem máxima de remoção (84,6%) para a solução de pH 2. Com o aumento do valor do pH, a porcentagem de remoção diminui até atingir seu valor mínimo (64,4%) para o pH 10. Para o adsorvente CAC não há grande variação na porcentagem de remoção entre as soluções de pH entre 2 (75,6%) e 5 (75,1%) e diminui até atingir 61,2% para o pH 10.

Após a adsorção, os valores do pH final das soluções foram quantificados. Esses valores variaram entre 5,5-6,9 para o CAC e entre 2,0 e 3,2 para o CPA. Estas informações estão compatíveis com o pH_{PCZ} dos

adsorventes que é de 7,31 para o CAC e 2,29 para o CPA, pois, quanto mais próximo o pH inicial da solução de adsorvato do pH_{PCZ} do adsorvente, menor é a variação no valor do pH durante o processo de adsorção.

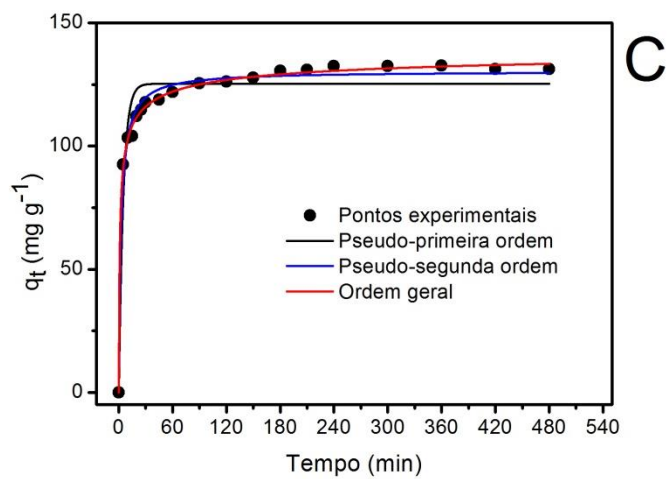
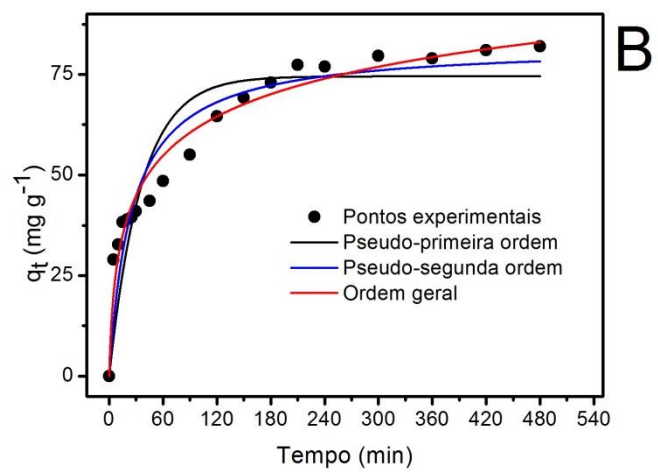
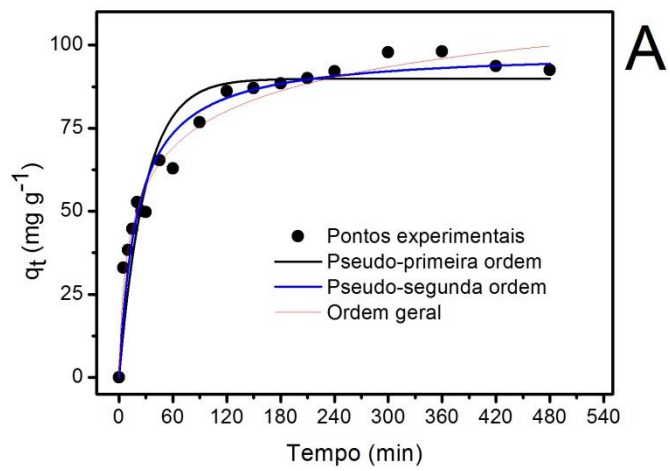
A capacidade de adsorção de corantes catiônicos tendem a aumentar em valores de pH relativamente altos, enquanto que para corantes aniônicos o processo de adsorção é favorecido em soluções de pH baixo (HUBBLE, *et al.*, 2012). Como o corante PR-5B é aniônico, a adsorção será favorecida quando a carga superficial do adsorvente for positiva, então o pH inicial das soluções de corante foi fixado em 2,0 para todos os experimentos seguintes.

4.2.3 Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção envolveu a investigação do comportamento experimental da quantidade adsorvida em função do tempo de contato durante os processos de adsorção.

É importante ressaltar que as concentrações iniciais de corante empregados no estudo cinético são relativamente elevadas (400 e 600 mg.L^{-1}), quando comparadas com outros dados da literatura (CARDOSO *et al.*, 2011; NOREEN, *et al.*, 2013; PATEL & PATEL, 2013). O CPA apresenta elevada capacidade de adsorção e removeu praticamente todo o corante em todas as concentrações iniciais de PR-5B inferiores a 300 mg.L^{-1} . Embora o CAC não apresente esta capacidade, as condições experimentais em todas as análises foram mantidas as mesmas para que se pudesse realizar a comparação entre os adsorventes.

Os dados cinéticos foram descritos utilizando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, ordem geral e modelo de difusão intra-partícula. A Figura 29 apresenta as curvas cinéticas para os dois adsorventes testados.



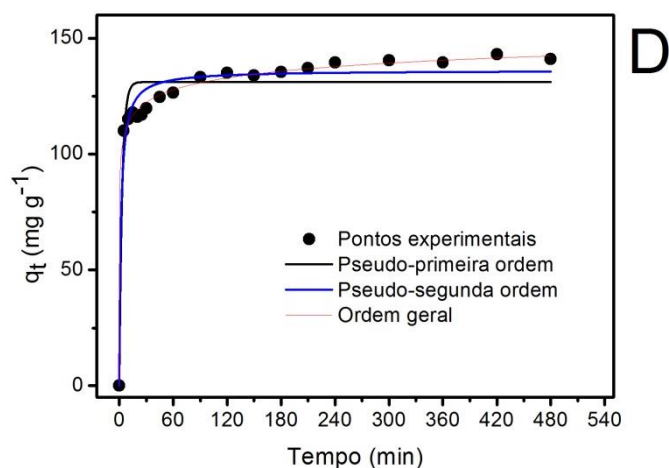


Figura 29 - Curvas dos modelos cinéticos. (A) 400 mg.L⁻¹ de PR-5B e CAC como adsorvente; (B) 600 mg.L⁻¹ de PR-5B e CAC como adsorvente; (C) 400 mg.L⁻¹ de PR-5B e CPA como adsorvente; (D) 600 mg.L⁻¹ de PR-5B e CPA como adsorvente. T=25°C, pH=2.

Na Tabela 16 são apresentados os parâmetros obtidos para os modelos cinéticos utilizando CPA e CAC nas duas diferentes concentrações iniciais.

Pelos dados apresentados, pode se observar que o modelo cinético de ordem geral foi o modelo no qual os dados melhor se ajustaram, apresentando menores valores de desvio padrão e também um alto valor de R^2_{adj} , para ambas as concentrações do corante com o CPA, mesmo o CAC não tendo apresentado parâmetros ótimos, ainda podem ser considerados satisfatórios indicando que o modelo cinético de ordem geral pode descrever os dados experimentais. Convém salientar que apenas a análise dos valores de R^2_{adj} para a escolha de um determinado modelo não é suficiente, é importante considerar o desvio padrão, pois este avalia as diferenças associadas de cada ponto ajustado pelo modelo, em relação a cada ponto medido experimentalmente.

Tabela 16 - Parâmetros cinéticos da adsorção do corante PR-5B com CAC e CPA

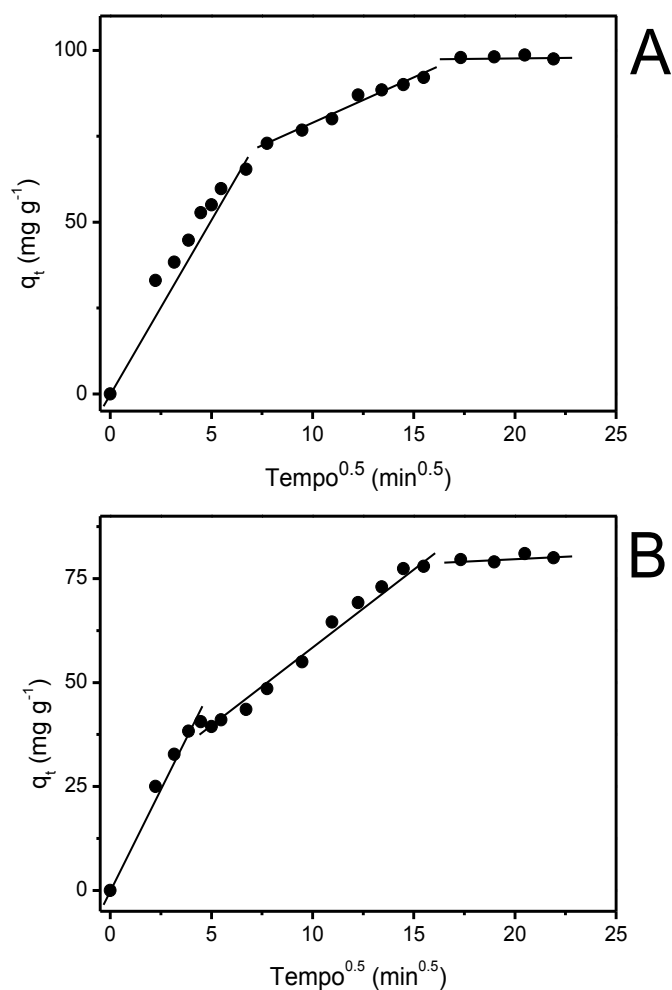
	CPA		CAC	
	400 mg.L ⁻¹	600 mg.L ⁻¹	400 mg.L ⁻¹	600 mg.L ⁻¹
<i>Pseudo-primeira</i>				
<i>ordem</i>				
k _f (min ⁻¹)	0,2009	0,3115	0,03447	0,02816
q _e (mg.g ⁻¹)	125,3	131,1	89,89	74,55
h ₀ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	25,18	40,83	3,098	2,099
t _{1/2} (min)	3,420	2,227	20,04	24,61
R ² _{adj}	0,9329	0,9138	0,9034	0,8376
DP (mg.g ⁻¹)	5,988	8,246	6,221	6,520
<i>Pseudo-segunda</i>				
<i>ordem</i>				
k _s (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	2,87.10 ⁻³	3,92.10 ⁻³	4,99.10 ⁻⁴	4,83.10 ⁻⁴
q _e (mg.g ⁻¹)	130,4	136,1	98,38	82,38
h ₀ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	48,81	72,61	4,830	3,278
t _{1/2} (min)	2,723	1,752	20,42	25,21
R ² _{adj}	0,9870	0,9651	0,9578	0,9172
DP (mg.g ⁻¹)	2,393	5,158	4,244	4,640
<i>Ordem geral</i>				
k _n (h ⁻¹ (g.mg ⁻¹) ⁿ⁻¹)	1,49.10 ⁻⁶	8,83.10 ⁻³¹	1,74.10 ⁻¹⁹	1,24.10 ⁻²⁹
q _e (mg.g ⁻¹)	143,3	230,1	199,01	226,06
n	3,723	14,50	8,610	12,66
h ₀ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	108,7	153,2	10,81	6,375
t _{1/2} (min)	1,883	7,384	19,65	27,86
R ² _{adj}	0,9972	0,9957	0,9740	0,9657
DP (mg.g ⁻¹)	1,141	1,826	4,163	3,547
<i>Difusão intra-partícula</i>				
k _{id,2} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})*	4,219	2,908	2,473	4,164

*Segundo estágio

A razão DP também foi analisada, para o modelo de pseudo-primeira ordem a razão variou entre 4,51-5,25 para o CPA e entre 1,49-1,78 para o CAC. As razões DP para o modelo de pseudo-segunda ordem variaram entre 2,1-2,83 e 1,02-1,27 para o CPA e CAC, respectivamente. Isto indica que o modelo cinético de ordem geral é o que melhor explica o processo de adsorção do corante PR-5B para os dois adsorventes analisados.

Os resultados obtidos no estudo cinético e no estudo da dependência de pH, indicam que o mecanismo de adsorção do PR-5B com os adsorventes CPA e CAC envolve mecanismos de troca iônica e forças de Coulomb. Adsorventes imersos em soluções de pH 2 são carregados positivamente, isto pode fazer com que ocorra a atração com os grupos sulfônicos dos corantes que são carregados negativamente (ROYER, 2008). Para confirmar a atração eletrostática será analisado o resultado obtido com o estudo termodinâmico.

Para se verificar a influência da resistência a transferência de massa na adsorção do PR-5B para ambos adsorventes foi utilizado o modelo de difusão intra-partícula, os gráficos do modelo (q_t versus $t^{1/2}$) podem ser visualizados na Figura 30.



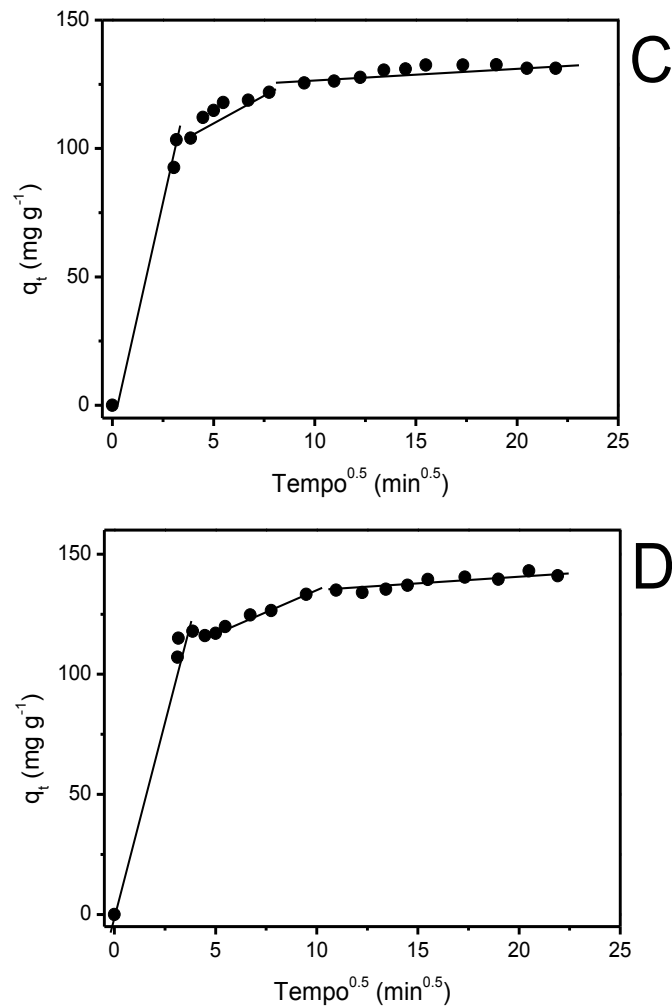


Figura 30 - Curvas cinéticas do modelo de difusão intra-partícula. (A) 400 mg.L⁻¹ de PR-5B e CAC como adsorvente; (B) 600 mg.L⁻¹ de PR-5B e CAC como adsorvente; (C) 400 mg.L⁻¹ de PR-5B e CPA como adsorvente; (D) 600 mg.L⁻¹ de PR-5B e CPA como adsorvente. T=25°C, pH=2

O processo de adsorção do PR-5B apresenta três etapas, que podem ser atribuídas a cada porção linear da curva. A primeira parte linear é a etapa mais rápida, onde ocorre o transporte do corante até a superfície do adsorvente. A segunda porção representa um processo lento, atribuído à difusão intra-partícula. A terceira etapa é onde há difusão através dos poros menores e o equilíbrio é atingido. A divisão do perfil cinético em três regiões lineares mostra que a adsorção é controlada pela resistência à transferência de massa. Os parâmetros cinéticos desse modelo (k_{in}) foram obtidos considerando

a região intermediária (segundo estágio) do conjunto de três retas apresentadas.

De acordo com os dados apresentados, o tempo mínimo de contato para que ocorra o equilíbrio entre o corante e o adsorvente é de 120 min para o CPA e 300 min para o CAC. Nos experimentos de equilíbrio, o tempo de contato foi aumentado para assegurar que o equilíbrio fosse atingido mesmo em concentrações elevadas.

4.2.4 Isotermas de Adsorção

Os dados experimentais de equilíbrio foram ajustados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu. Foram analisadas seis temperaturas variando entre 25°C e 50°C. A Figura 31 e Figura 32 mostram as isotermas de adsorção para o corante PR-5B utilizando como adsorvente CPA e CAC, respectivamente. A Tabela 17 apresenta os parâmetros obtidos para os modelos analisados.

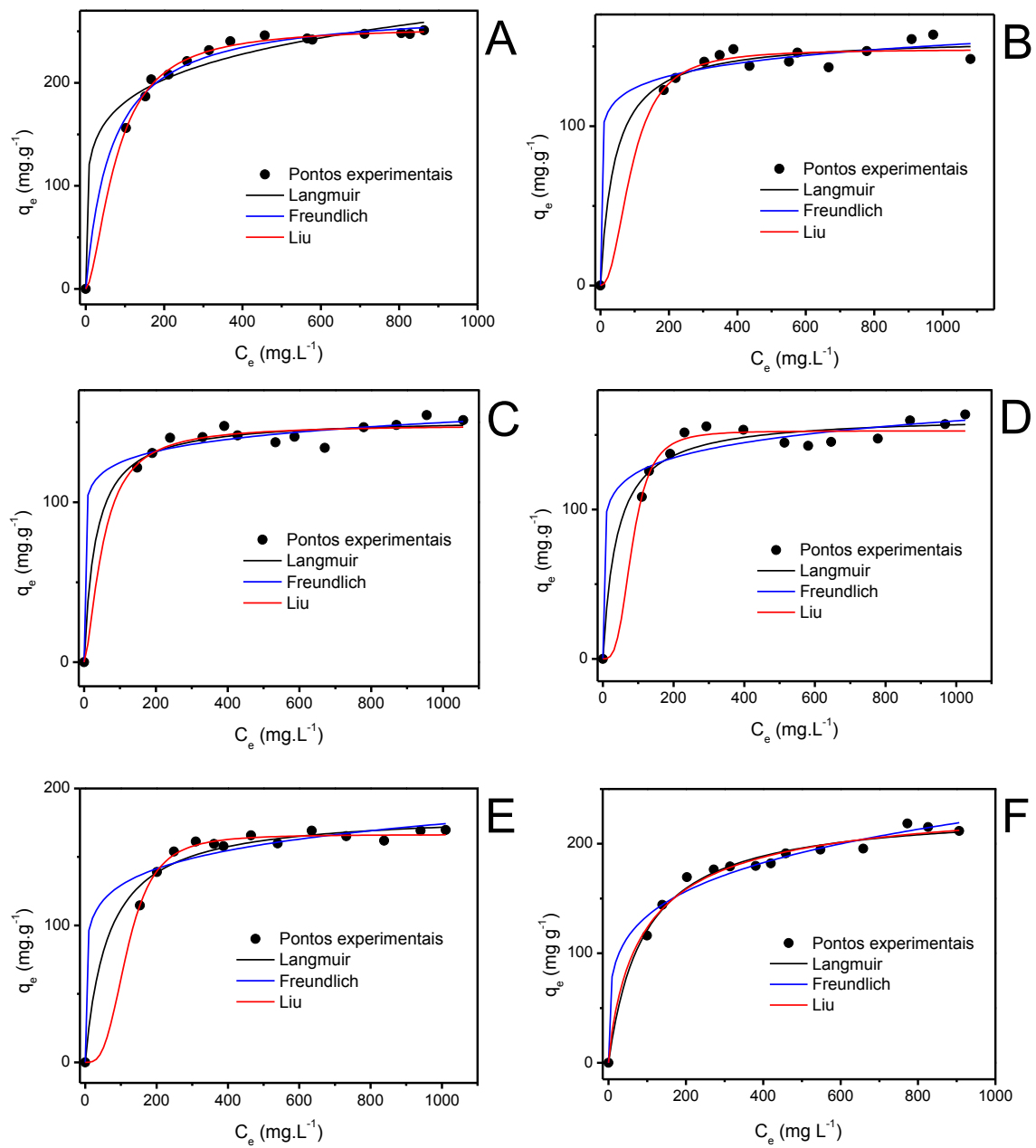


Figura 31 - Isothermas de adsorção para o corante PR-5B utilizando CPA como adsorvente. (A) 25°C; (B) 30°C; (C) 35°C; (D) 40°C; (E) 45°C; (F) 50°C. T=25°C, pH=2.

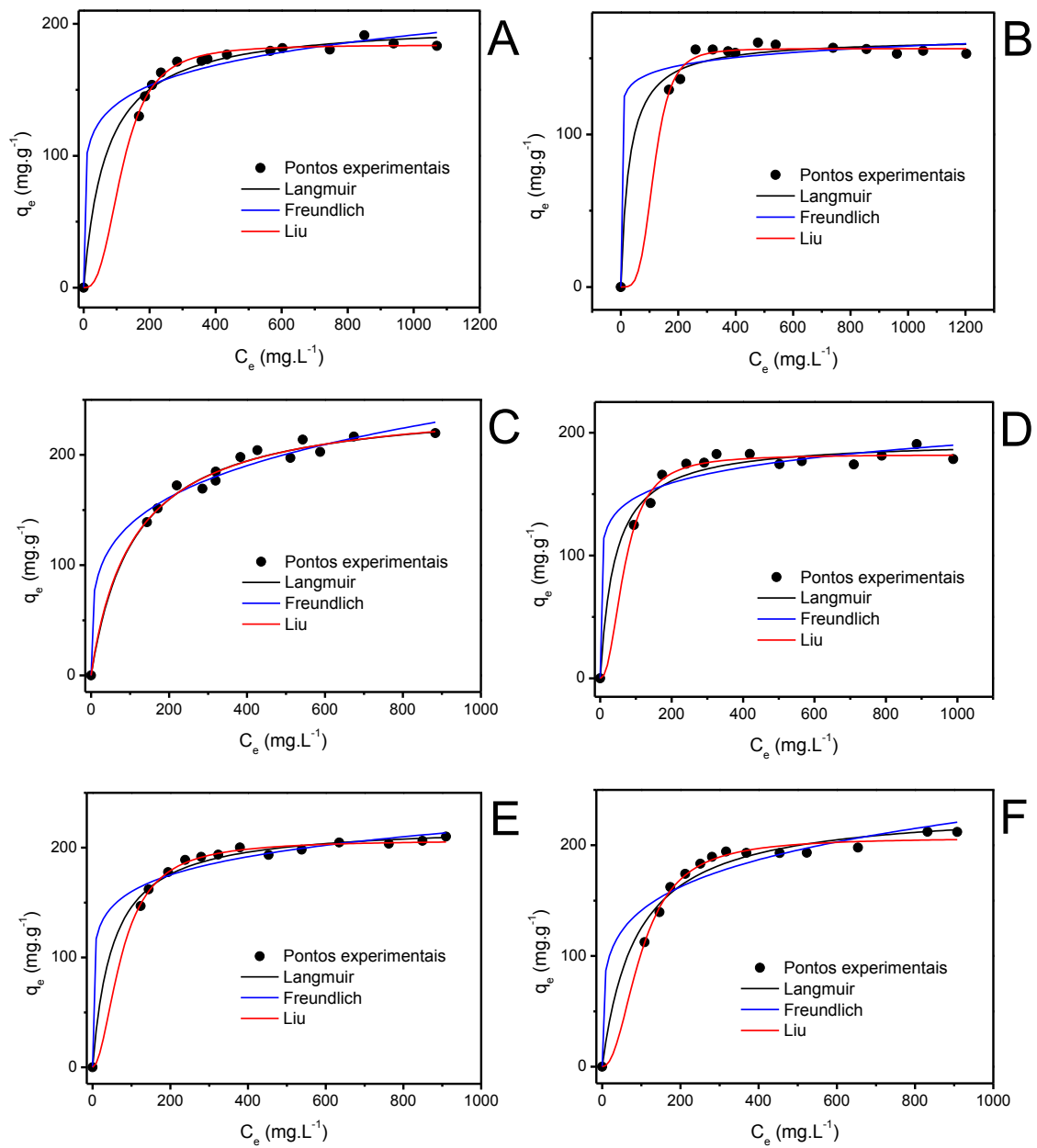


Figura 32 - Isothermas de adsorção para o corante PR-5B utilizando CAC como adsorvente. (A) 25°C; (B) 30°C; (C) 35°C; (D) 40°C; (E) 45°C; (F) 50°C. T=25°C, pH=2

Tabela 17 - Parâmetros das isotermas de adsorção do corante PR-5B utilizando CPA e CAC como adsorvente

	Temperatura					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
CPA						
Langmuir						
Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	272,7	155,7	152,6	163,0	182,6	231,9
K_L (L.mg ⁻¹)	0,01528	0,02393	0,031	0,0254	0,0157	0,0110
R^2_{adj}	0,9922	0,9774	0,9809	0,9616	0,9781	0,9862
DP (mg.g ⁻¹)	8,231	5,636	4,973	7,374	4,489	5,671
Freundlich						
K_F (mg.g ⁻¹ (mg.L ⁻¹) ^{-1/n_F})	84,69	83,63	86,46	77,20	71,34	48,03
n_F	6,054	11,72	12,57	9,528	7,774	4,485
R^2_{adj}	0,9697	0,9736	0,9796	0,9471	0,9507	0,9791
DP (mg.g ⁻¹)	4,334	5,750	4,785	7,898	5,740	5,314
Liu						
Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	297,2	188,1	179,29	172,7	166,3	243,9
K_g (L.mg ⁻¹)	0,0258	0,0209	0,0175	0,0142	0,0117	0,0098
n_L	1,643	2,283	1,553	3,262	3,153	0,8516
R^2_{adj}	0,9972	0,9772	0,9794	0,9732	0,9945	0,9854
DP (mg.g ⁻¹)	2,751	5,585	4,338	6,547	3,214	5,108
CAC						
Langmuir						
Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	201,8	163,1	248,7	194,1	221,3	234,7
K_L (L.mg ⁻¹)	0,0146	0,0335	0,0089	0,0241	0,0193	0,0115
R^2_{adj}	0,9853	0,98	0,9881	0,9749	0,9923	0,9748
DP (mg.g ⁻¹)	4,206	4,136	5,983	6,348	3,804	6,682
Freundlich						
K_F (mg.g ⁻¹ (mg.L ⁻¹) ^{-1/n_F})	73,35	109,5	45,80	88,54	87,65	55,44
n_F	7,197	18,82	4,208	9,038	7,652	4,929
R^2_{adj}	0,9701	0,9698	0,9812	0,9492	0,9788	0,9410
DP (mg.g ⁻¹)	5,774	4,711	6,657	8,172	5,667	9,333
Liu						
Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	174,0	156,3	153,4	142,2	106,9	146,8
K_g (L.mg ⁻¹)	0,0184	0,0146	0,0119	0,0096	0,0072	0,0054
n_L	2,775	4,055	0,9659	2,234	1,916	2,174
R^2_{adj}	0,9946	0,9932	0,9871	0,9866	0,9964	0,9915
DP (mg.g ⁻¹)	3,235	2,340	5,622	4,734	3,149	4,879

Como pode se observar na Tabela 17, nas temperaturas analisadas para o estudo de equilíbrio do corante PR-5B, o modelo de Liu foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, uma vez que apresentou os menores índices de desvio padrão. Desta forma, seu valor de DP foi utilizado para calcular a razão DP para os outros modelos analisados. O modelo de Langmuir apresentou razão DP variando entre 1,01-2,99 para o CPA e 1,06-1,78 para o CAC, enquanto que para o modelo de Freundlich os valores variaram entre 1,03-1,79 e 1,18-2,01 para os adsorventes CPA e CAC, respectivamente.

As capacidades máximas de adsorção (Q_{max}) do corante PR-5B foram obtidas na temperatura de 25°C para os dois adsorventes testados. O adsorvente CPA e CAC apresentaram Q_{max} de 297,2 e 174,0 mg.g⁻¹, respectivamente.

4.2.5 Estudo Termodinâmico

Os resultados dos parâmetros termodinâmicos obtidos para o processo de adsorção do corante PR-5B pelos adsorventes CPA e CAC são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Parâmetros termodinâmicos obtidos no processo de adsorção do PR-5B utilizando CPA e CAC como adsorventes.

	Temperatura					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
CPA						
K_g (L.mol ⁻¹)	1,588.10 ⁴	1,286.10 ⁴	1,0768.10 ⁴	8,738.10 ³	7,199.10 ³	6,03.10 ³
ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	-23,96	-23,84	-23,77	-23,62	-23,48	-23,37
ΔH° (kJ.mol ⁻¹)			-31,07			
ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)			-23,82			
R^2_{adj}			0,9995			
CAC						
K_g (L.mol ⁻¹)	1,1322.10 ⁴	8,983.10 ³	7,322.10 ³	5,907.10 ³	4,443.10 ³	3,323.10 ³
ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	-23,13	-22,93	-22,79	-22,60	-22,20	-21,77
ΔH° (kJ.mol ⁻¹)			-38,67			
ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)			-51,85			
R^2_{adj}			0,9911			

De acordo com os dados apresentados na Tabela 18 pode-se observar a espontaneidade do processo de adsorção pelo valor negativo da energia livre de Gibbs (ΔG°). A variação de entalpia (ΔH°) indica que o processo é exotérmico, ou seja, há liberação de calor no meio e que o processo de adsorção é físico (fisissorção).

A variação de entropia está relacionada às variações de ordem-desordem em nível molecular de um sistema, os valores negativos de ΔS° indicam que com o aumento da temperatura há uma redução na instabilidade do sistema na interface sólido/líquido, ou seja, as moléculas de corante se apresentam em camadas mais ordenadas na superfície do adsorvente. O grau de organização do sistema é compensado pela liberação de energia (ΔH° negativo), garantindo um processo global termodinamicamente espontâneo (PERRY, 1999).

4.2.6 Regeneração por Micro-ondas

O processo combinado adsorção-regeneração em batelada foi realizado por quatro (4) ciclos consecutivos, utilizando o mesmo carvão ativado e as mesmas condições operacionais, a fim de verificar a eficiência do sistema de micro-ondas de regeneração do carvão ativado em cada ciclo. Para os testes de regeneração por micro-ondas o carvão comercial não foi utilizado, apenas o carvão de pêssego ativado (CPA), foi analisado.

No estudo de regeneração por micro-ondas experimentos foram realizados previamente para se analisar quais os valores de vazão de gás e taxa de aquecimento que apresentariam melhores resultados de regeneração da amostra.

Para os ensaios de regeneração foram analisadas três temperaturas 500, 600 e 700°C em três concentrações iniciais 500, 1000 e 1500 mg L⁻¹. Estas concentrações foram utilizadas para que se pudesse ter uma maior confiabilidade dos resultados, pois se sabe que o gradiente de concentração

influencia significativamente o processo de adsorção. A Tabela 19 mostra os resultados obtidos.

Tabela 19 - Resultados obtidos para testes preliminares para a regeneração do CPA utilizando micro-ondas

Concentração	Temperatura (°C)		
	500	600	700
Eficiência %			
500	59.61	57.66	80.05
1000	49.79	48.68	78.36
1500	44.88	53.57	77.53

A partir dos dados obtidos, a temperatura de 700°C foi selecionada para a realização dos ciclos de adsorção seguintes, pois esta apresentou maior eficiência nas três concentrações analisadas.

Após a escolha da temperatura de trabalho, foram realizados ciclos de adsorção-regeneração e seus resultados podem ser visualizados na Tabela 20

Tabela 20 - Regeneração do adsorvente para cada ciclo adsorção-regeneração.

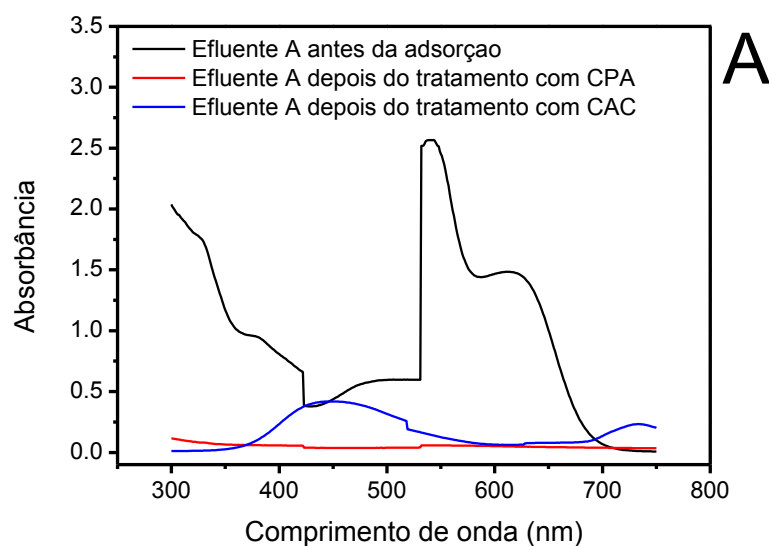
Ciclo	q_e/q_0 (%)
1	83,94 ± 5,18
2	59,63 ± 2,77
3	47,21 ± 4,12
4	40,74 ± 3,87

De acordo com a Tabela 20, pode-se observar que a eficiência de adsorção do corante PR-5B diminui gradualmente a cada ciclo regenerativo. A cada processo o adsorvente regenerado apresentou perda de cerca de 12% de sua massa inicial. Segundo SALAME & BANDOSZ (1999), a diminuição na eficiência da regeneração pode ocorrer devido a alguns fatores como degradação incompleta do corante na fase sólida, reações na superfície do adsorvente que tenham diminuído a quantidade e o tamanho dos poros ou mesmo à dessorção de substâncias da natureza ou da estrutura do carvão

(GUO *et al.*, 2011). No entanto, é importante observar que em todos os ciclos de adsorção-regeneração foram encontrados altos índices de remoção. Os resultados dos testes mostram que a técnica de micro-ondas utilizada na regeneração do adsorvente saturado com PR-5B é um método tecnicamente viável uma vez que o adsorvente foi regenerado de forma efetiva.

4.2.7 Efluente Sintético

A eficiência do carvão ativado produzido a partir do caroço de pêssego (CPA) e do carvão ativado comercial (CAC), como adsorventes na adsorção de corantes têxteis, foi avaliada através do tratamento de soluções de efluente sintético (Tabela 6). Os espectros UV-VIS das soluções foram analisados no comprimento de onda de 300 a 800 nm. Na Figura 33, podem-se observar as bandas de absorbância utilizadas para quantificar a eficiência da remoção de cor dos efluentes.



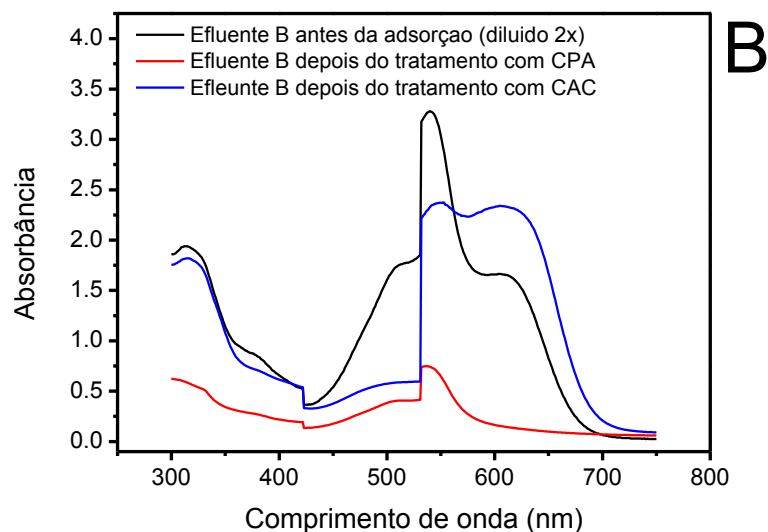


Figura 33 - Espectro UV/VIS do efluente sintético antes e após o processo de adsorção com CPA e CAC. (A) Efluente A; (B) Efluente B. T=25°C, pH=2.

O adsorvente CPA removeu 94,7% dos compostos presentes no efluente A e 88,4% do efluente B. O adsorvente CAC apresentou remoção de 82,3% e 51,4% para o efluente A e B, respectivamente.

Para o efluente A, os dois adsorventes obtiveram sucesso no tratamento apresentando alta porcentagem de remoção. No entanto, quando se analisa o efluente B, que possui maior concentração de contaminantes, a diferença entre os adsorventes é significativa mostrando assim, a eficácia do carvão ativado proposto (CPA).

4.2.8 Estudos de Adsorção em Coluna de Leito Fixo

O desempenho de uma coluna de adsorção é descrito por meio das curvas de ruptura. As curvas foram avaliadas segundo a influência da massa de carvão utilizada, da vazão de alimentação e da concentração inicial de soluto.

As curvas de ruptura foram realizadas até a sua saturação, onde a concentração de saída (C) atinge 95% da concentração inicial (ou seja,

$C/C_0=0,95$). No entanto, para o planejamento experimental a variável de resposta utilizada foi o tempo de ruptura, que é o momento em que a concentração na saída da coluna atinge 5% da concentração inicial (ou seja, $C/C_0=0,05$). Sabe-se que mesmo em baixas concentrações o descarte de corantes em corpos d'água pode provocar graves danos à vida aquática, sendo assim, este parâmetro foi escolhido por representar o momento em que a coluna de adsorção deixaria de ser eficiente para o tratamento do efluente, necessitando de regeneração e/ou troca do adsorvente utilizado.

No intuito de verificar e constatar a reprodutibilidade dos dados experimentais, três curvas de ruptura foram realizadas no ponto central, sob as mesmas condições operacionais, seguindo um planejamento experimental. As condições adotadas foram: massa de carvão de 2,5 g, vazão de alimentação de $12,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração inicial de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvato na solução.

Na Figura 34 são apresentadas as curvas de ruptura, onde se pode observar a reprodutibilidade e a confiabilidade dos experimentos utilizando os dois adsorventes analisados.

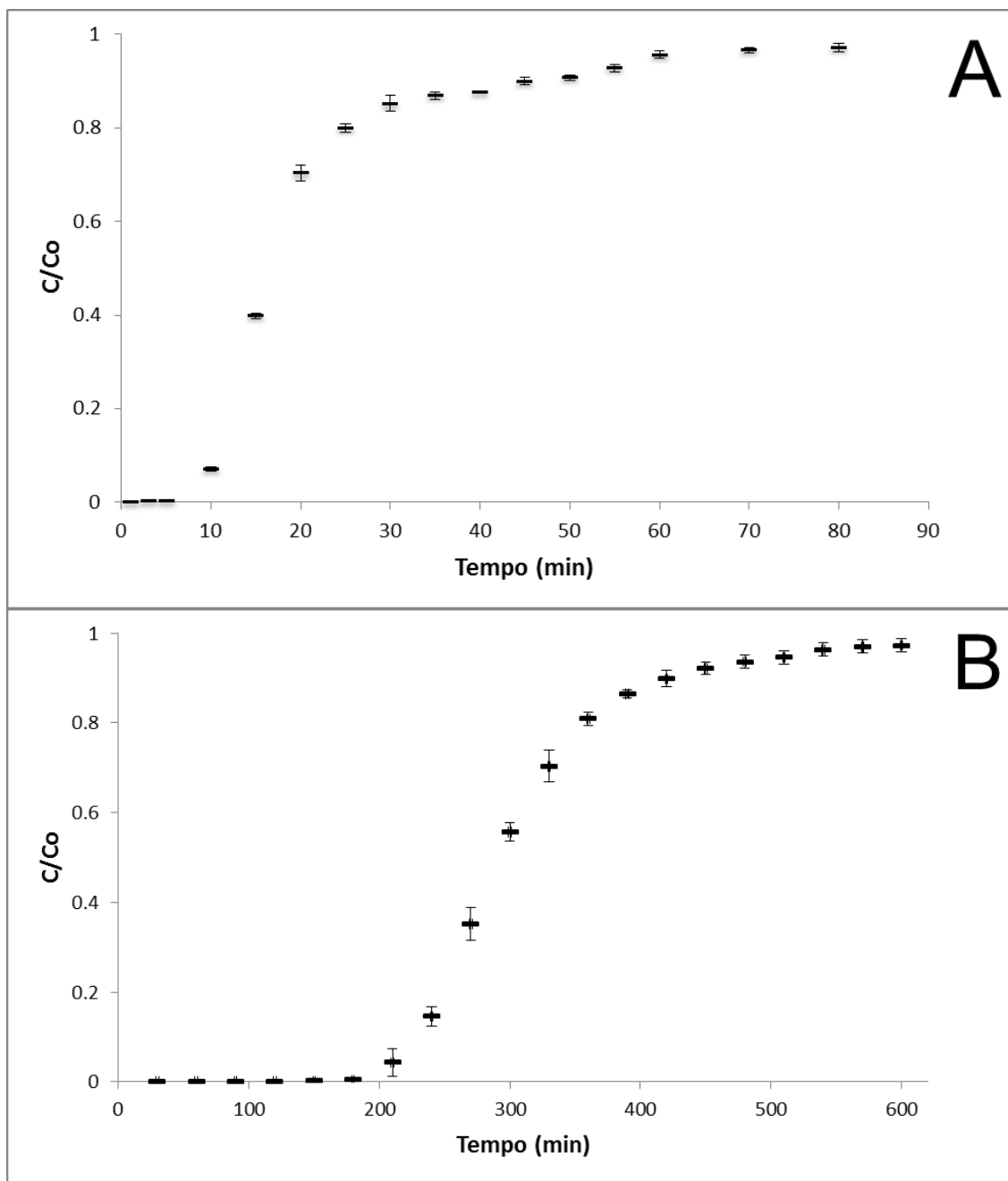


Figura 34 - Reprodutibilidade dos experimentos em coluna de leito fixo para o corante PR-5B utilizando como adsorvente (A) carvão comercial e (B) carvão de pêssego ativado. T=25°C, pH=2, C₀=50 mg.L⁻¹, massa de adsorvente=2,5 g e vazão de alimentação=12,5 mL.min⁻¹.

Pelas curvas obtidas é possível verificar uma reprodutibilidade do sistema experimental de adsorção, indicando desta forma, uma confiabilidade dos resultados obtidos. O valor dos desvios padrões médios entre as curvas foi

de $\pm 0,7\%$ e $\pm 1,49\%$ para adsorção do corante PR-5B utilizando como adsorvente CAC e CPA, respectivamente.

Objetivando estudar o comportamento do leito utilizando diferentes condições experimentais, foram construídas curvas de ruptura. Os resultados são apresentados na Figura 35 para os experimentos realizados com CAC e na Figura 36 para os ensaios com CPA.

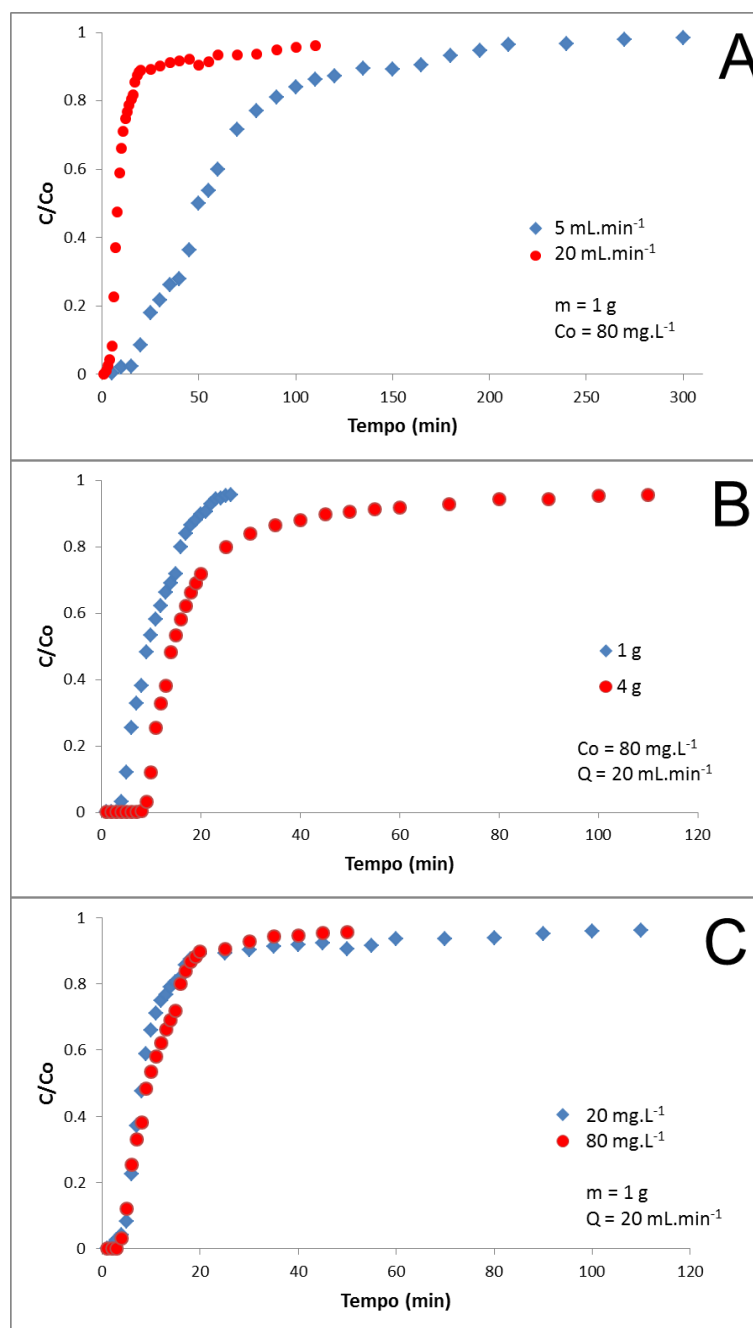


Figura 35 - Curvas de ruptura para o CAC para avaliar a influência das variáveis: (A) vazão de alimentação, (B) massa de carvão e (C) concentração de alimentação. $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2$

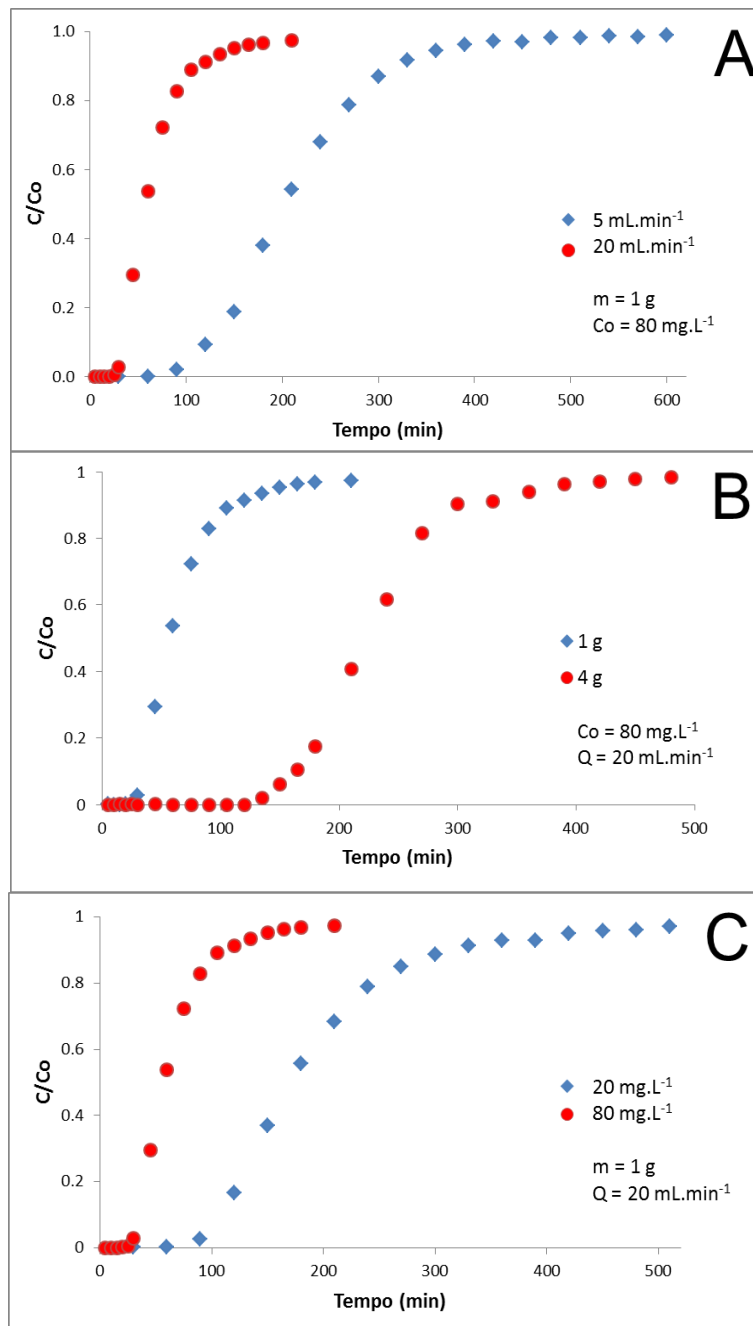


Figura 36 - Curvas de ruptura para o CPA para avaliar a influência das variáveis: (A) vazão de alimentação, (B) massa de carvão e (C) concentração de alimentação. $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2$

Como pode ser observado nas Figura 35(A) e Figura 36(A) o efeito da vazão de alimentação da coluna indica uma forte influência das resistências difusionais. Segundo VIJAYARAGHAVAN (2005), um aumento na vazão resulta em uma redução da resistência de transferência de massa no filme,

consequentemente, apresenta uma zona de transferência de massa menor e uma curva de ruptura mais acentuada. O aumento da vazão é acompanhado pela diminuição da capacidade de retenção da coluna, devido ao fato do tempo de residência do fluido no leito ser menor.

Ko *et al.* (2000) demonstraram que nos sistemas onde a transferência de massa externa controla o processo de adsorção, o fluxo mais alto reduz a resistência do filme, resultando no aumento do coeficiente de transferência de massa. No entanto, se o processo é controlado pela transferência de massa intrapartícula, o fluxo mais lento propiciará um tempo de residência mais longo, permitindo que a sorção ocorra e a capacidade do leito será ampliada.

Através da Figura 35(B) e Figura 36(B) observa-se que quanto menor a massa de carvão utilizado (menor altura de leito) menor o tempo de ruptura seguida pela saturação do leito. Isto se deve ao fato, de que uma maior altura de leito implica em uma maior quantidade de partículas adsorventes e sítios ativos no sistema, aumentando a capacidade de adsorção da coluna.

O efeito da concentração inicial do corante analisado (PR-5B), sobre as curvas de ruptura pode ser visto na Figura 35(C) e Figura 36(C). É possível identificar que um aumento da concentração de entrada na fase fluida provoca uma diminuição no tempo de ruptura e saturação da curva. De acordo com Kleinubing (2006), a força motriz para adsorção é a diferença de gradiente entre adsorvato e o adsorvente, sendo assim, altas concentrações presentes na fase fluida, fornecem uma elevada força motriz para o processo de adsorção e isto explica menores tempos de saturação do material adsorvente.

Com o objetivo de verificar o efeito de diferentes variáveis de entrada, um planejamento fatorial foi realizado para os experimentos de adsorção em coluna de leito fixo para a remoção do corante Vermelho de Procion MX-5B utilizando carvão ativado produzido a partir do caroço de pêssigo e carvão ativado comercial como adsorventes. Para a realização do mesmo utilizou-se como variáveis independentes a concentração inicial de corante, a massa de adsorvente e a vazão de alimentação da coluna. A variável resposta utilizada foi o tempo de ruptura obtido a partir dos ensaios experimentais de adsorção.

O planejamento fatorial escolhido gera um modelo linear em relação aos parâmetros como apresentado na Equação 35:

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_3 \cdot x_3 + \beta_{12} \cdot x_{12} + \beta_{13} \cdot x_{13} + \beta_{23} \cdot x_{23} + \beta_{123} \cdot x_{123} \quad (35)$$

Onde:

y é a variável de interesse, neste caso, o tempo de ruptura;

x é a variável controlada, para este trabalho foram estudadas a massa de carvão (M), a concentração inicial (C) e a vazão de alimentação (V);

β_0 é o termo independente;

β_1 , β_2 e β_3 são os coeficientes das variáveis x_1 , x_2 e x_3 respectivamente;

β_{12} , β_{13} , β_{23} e β_{123} representam os coeficientes de interação entre as variáveis experimentais.

A Tabela 21 apresenta as condições utilizadas para o planejamento experimental dos experimentos realizados para o processo de adsorção utilizando CAC e CPA como adsorventes.

Com o uso do programa computacional Statistica (V.8.0) da STATSOFT TM, Inc, uma análise estatística foi efetuada para o modelo linear, considerando um intervalo de 95% de confiança.

Segundo BARROS NETO *et al.* (1996), quanto mais próximo de 1 (um) estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste dos resultados ao modelo proposto. O valor obtido para R^2 foi igual a 0,959 para o CPA, o que significa que 95,9% dos resultados se ajustaram ao modelo, e 4,1% seria devido aos erros experimentais. Para o CAC o valor de R^2 obtido foi de 0,939.

Tabela 21 - Valores experimentais utilizados para o planejamento experimental utilizando CAC e CPA como adsorventes.

Experimento	Concentração Inicial de Corante (mg.L ⁻¹)	Massa de Carvão (g)	Vazão de Alimentação (mL.min ⁻¹)	Tempo de Ruptura (min)	
				Adsorvente	
				CAC	CPA
1	20	1	5	17,18	433,2
2	20	1	20	4,17	95,26
3	20	4	5	28,36	2278,56
4	20	4	20	8,51	219,96
5	80	1	5	8,70	101,95
6	80	1	20	4,20	31,21
7	80	4	5	23,51	586,54
8	80	4	20	9,20	145,91
9	50	2,5	12,5	8,34	219,96
10	50	2,5	12,5	9,47	199,35
11	50	2,5	12,5	8,83	212,05

Os valores da estimativa de efeitos para o processo de adsorção em coluna de leito fixo do corante PR-5B utilizando CAC e CPA estão apresentados nas Tabela 22 e Tabela 23, respectivamente.

Tabela 22 - Tabela de efeitos para as variáveis concentração inicial, massa de carvão e vazão de alimentação no processo de adsorção em coluna de leito fixo do PR-5B utilizando CAC como adsorvente.

Fatores	Efeito	Erro Puro	Coefficiente	Valor de p
Média	11,86	0,1708	69,42	0,000207
Massa de Carvão	8,83	0,4007	22,04	0,002052
Vazão de Alimentação	-12,91	0,4007	-32,24	0,000961
Concentração Inicial	-3,152	0,4007	-7,87	0,01577
Massa x Vazão	-4,16	0,4007	-10,39	0,00914
Massa x Conc.	1,07	0,4007	2,67	0,1158
Vazão x Conc.	3,51	0,4007	8,77	0,01276
Massa x Vazão x Conc.	-0,74	0,4007	-1,85	0,2051

Tabela 23 - Tabela de efeitos para as variáveis concentração inicial, massa de carvão e vazão de alimentação no processo de adsorção em coluna de leito fixo do PR-5B utilizando CPA como adsorvente.

Fatores	Efeito	Erro Puro	Coefficiente	Valor de p
Média	411,27	3,13	131,19	0,000058
Massa de Carvão	642,34	7,35	87,36	0,000131
Vazão de Alimentação	-726,98	7,35	-98,88	0,000102
Concentração Inicial	-540,34	7,35	-73,50	0,000185
Massa x Vazão	-522,64	7,35	-71,09	0,000198
Massa x Conc.	-342,69	7,35	-46,61	0,000460
Vazão x Conc.	471,29	7,35	64,10	0,000243
Massa x Vazão x Conc.	337,69	7,35	45,93	0,000474

O valor de p é o nível de significância da variável independente sobre a resposta estudada. Normalmente utiliza-se o intervalo de confiança de 95%, pois assim, pode-se afirmar que, para valores de $p \leq 0,05$, a variável é considerada estatisticamente significativa.

O efeito da variável indica quanto esta variável exerce influência sobre a resposta. Um efeito positivo indica que ao se aumentar o valor da variável, o valor da resposta aumenta. Quando se tem um efeito negativo esse indica que ao se aumentar o valor da variável a resposta diminui.

Na Tabela 22 e Tabela 23 as variáveis significativas estão em negrito, pode se perceber que quase todas as variáveis foram significativas para o CAC, com exceção de duas interações (massa x concentração e massa x concentração x vazão). Para os dados do CPA (Tabela 23) pode-se observar que todos os fatores analisados e suas interações influenciam significativamente a resposta (tempo de ruptura).

Essa análise também pode ser realizada de forma gráfica através do Diagrama de Pareto na Figura 37 e Figura 38, que mostra em ordem decrescente os efeitos dos fatores sobre a resposta. É possível observar que a variável que exerce maior influência sobre a adsorção em leito fixo é a vazão de alimentação. Seu efeito é fortemente negativo, indicando que em vazões menores a adsorção do corante PR-5B é favorecida.

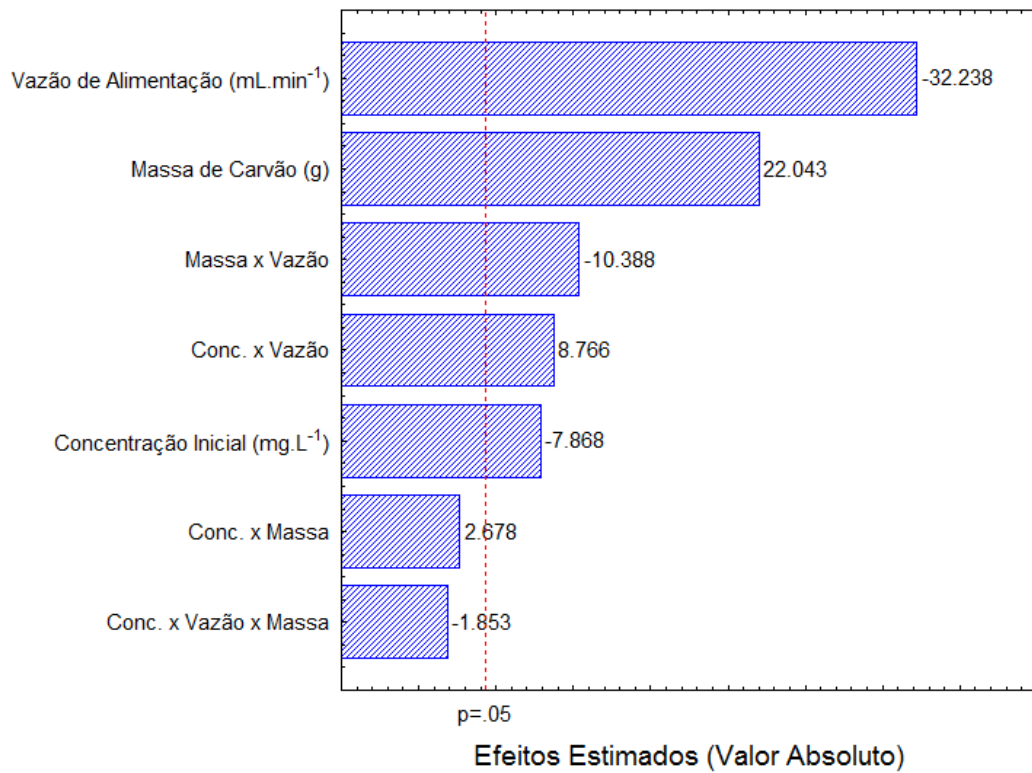


Figura 37 - Diagrama de Pareto para o processo de adsorção em coluna de leito fixo utilizando CAC como adsorbente. T=25°C, pH=2

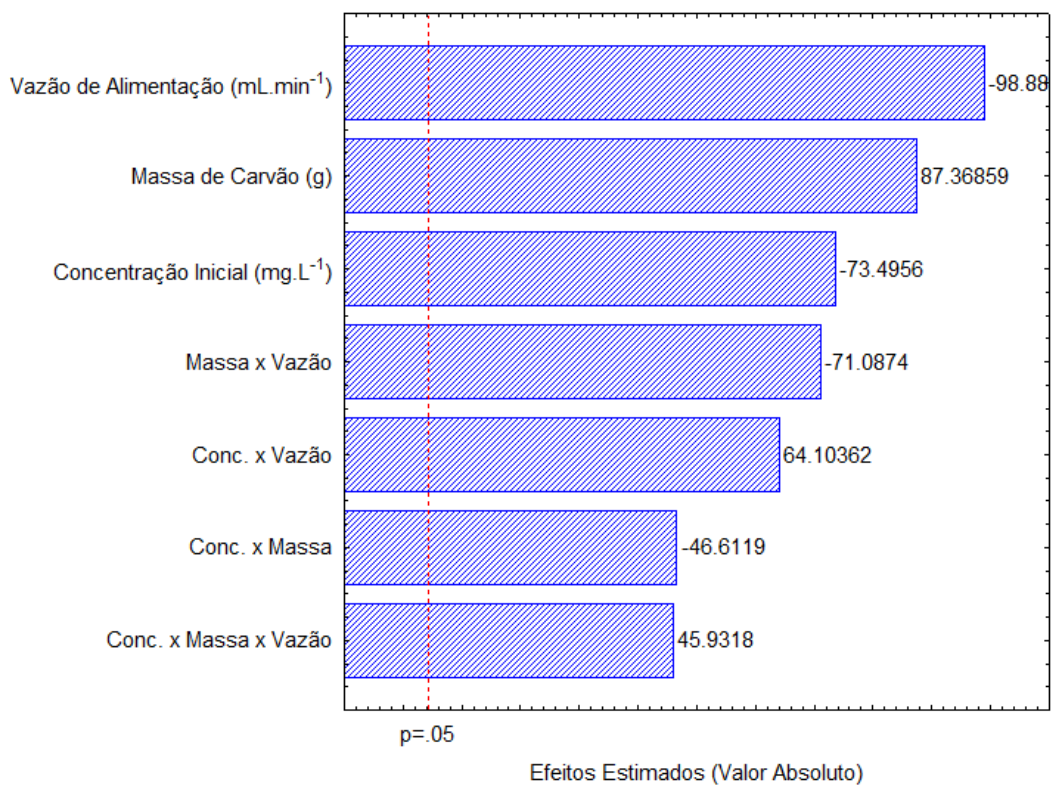


Figura 38 - Diagrama de Pareto para o processo de adsorção em coluna de leito fixo utilizando CPA como adsorbente. T=25°C, pH=2

A massa de carvão utilizada consiste em outro parâmetro que também apresenta grande influência sobre o processo de adsorção, no entanto seu efeito é positivo indicando que quanto maior a massa de adsorvente utilizado maior será a capacidade de adsorção da coluna. O efeito da concentração inicial de alimentação é negativo para ambos os adsorventes analisados, no entanto sua influência é muito mais significativa para o carvão de pêssego ativado (CPA). Tal comportamento pode ser devido ao fato de que o CPA apresenta em sua superfície mais cargas positivas que o CAC e como a solução do corante utilizado (PR-5B) apresenta cargas negativas uma maior concentração inicial de corante gera um maior gradiente favorecendo o processo de transferência de massa e diminuindo o tempo de ruptura e saturação da coluna.

Para obtenção do modelo de regressão mais apropriado para descrever os dados experimentais, os efeitos não significativos foram excluídos, sem que houvesse prejuízo no coeficiente de determinação (R^2). A exclusão desses fatores foi realizada seguindo a ordem do maior valor de p apresentado pelo efeito, indicando que o mesmo apresenta a menor significância ao modelo. Os seguintes modelos reduzidos foram obtidos:

$$\text{Tempo de Ruptura CAC} = 20,20 + 3,97.M - 0,926.V - 0,214.C - 10,39 + 0,0106.V.C \quad (36)$$

$$\text{Tempo de Ruptura CPA} - 1.0 = -396,88 + 1007,53.M + 19,78.V + 3,056.C - 48,24.M.V - 10,061.M.C - 0,203.V.C + 0,5.M.V.C \quad (37)$$

Para uma melhor avaliação do modelo proposto, foi realizada a análise de variância (ANOVA). Para o modelo seja considerado adequado para representar o processo estudado pode-se realiza o teste de F, onde o valor de

F calculado deve ser maior que F tabelado. A Tabela 24 apresenta os resultados obtidos para a análise de variância dos dois adsorventes analisados.

Tabela 24 - Análise de Variância (ANOVA) para o CAC e CPA

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
CAC					
Regressão	572,3575	7	81,7654	9,5770	8,889
Resíduo	37,2962	3	12,4321		
Falta de ajuste	36,6540	1	36,6540	14,1514	
Erro puro	0,6422	2	0,3211		
Total	609,6537	10			
CPA					
Regressão	3919609.436	7	559944.2051	10.0852	8.889
Resíduo	166563.449	3	55521.14966		
Falta de ajuste	166347	1	166347	15.7557	
Erro puro	216	2	108		
Total	4086173	10			

Pela Tabela 24, verifica-se que o valor de F calculado para a falta de ajuste é maior que o valor de F tabelado, no entanto, como o valor de F do modelo de regressão também é superior ao F tabelado para os dois adsorventes testados, pode-se então afirmar que a equação obtida é apropriada para descrever os dados experimentais (BARROS NETO *et al.* 2001, MASSART *et al.* 1978).

A partir do modelo linear, foi possível obter os gráficos de contorno, os quais ilustram a influência das variáveis de entrada: vazão de alimentação, massa de adsorvente e concentração inicial obtendo como resposta o tempo de ruptura. A Figura 39 e Figura 40 apresentam os gráficos obtidos para o planejamento experimental dos ensaios em coluna de leito fixo para o carvão ativado comercial e o carvão de pêssego ativado, respectivamente.

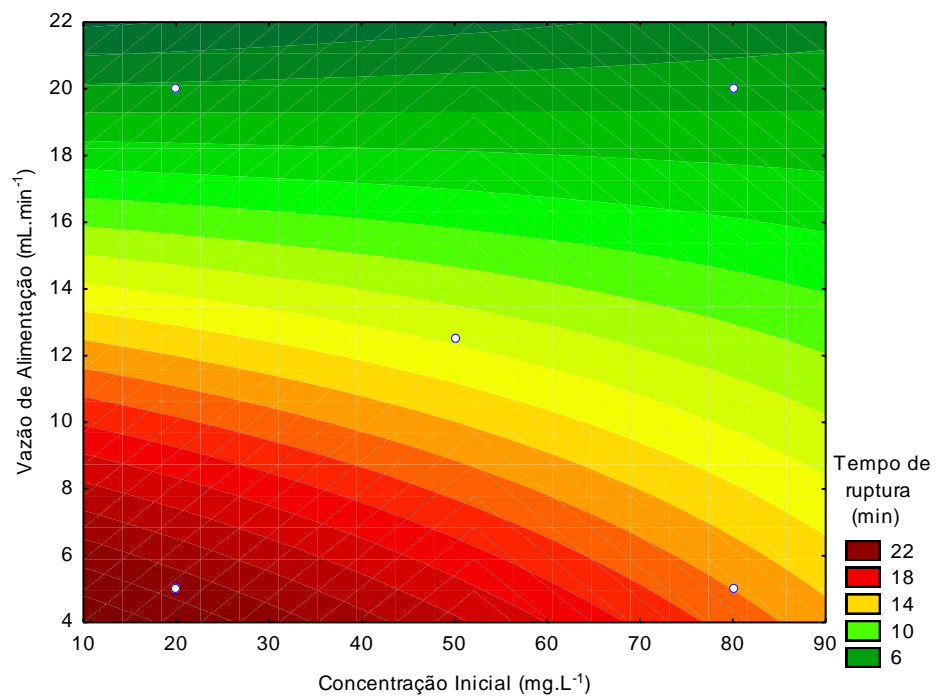
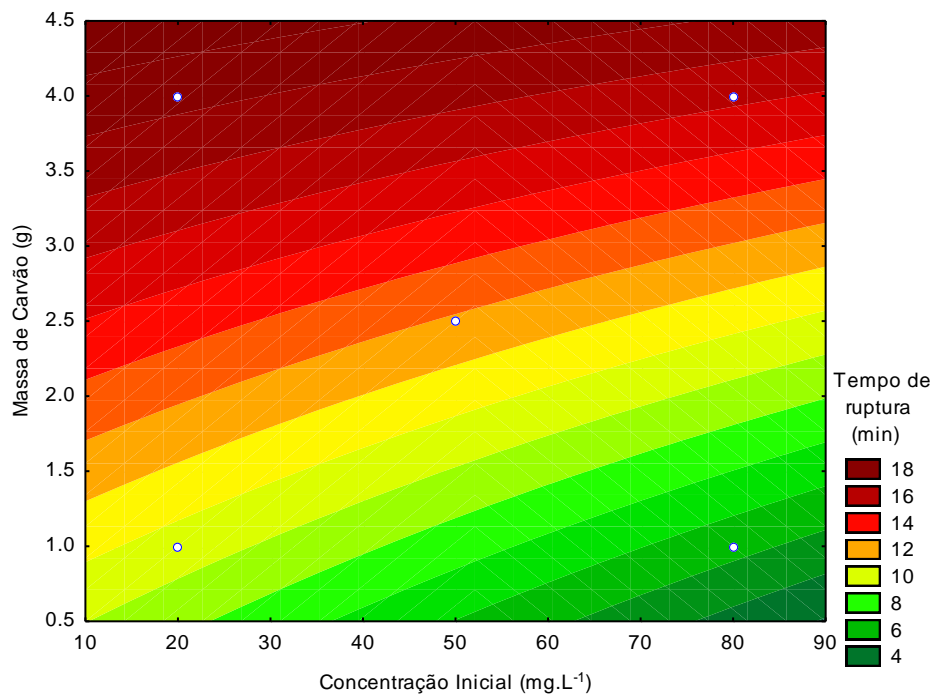


Figura 39 - Gráficos de contorno para a avaliação da influência das variáveis de entrada na adsorção em coluna de leito fixo do corante PR-5B utilizando CAC como adsorvente. T=25°C, pH=2

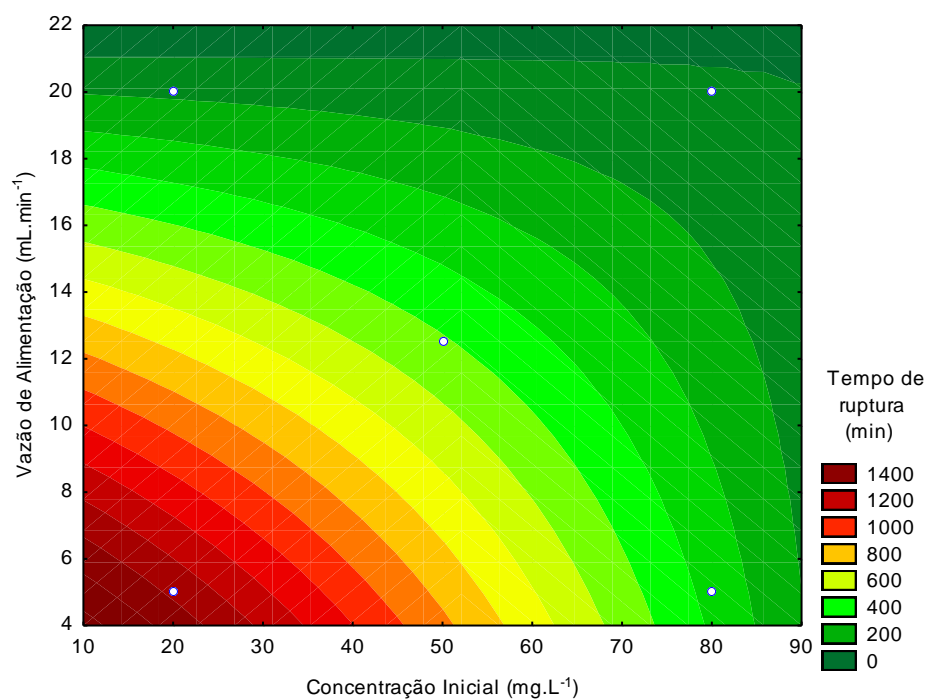
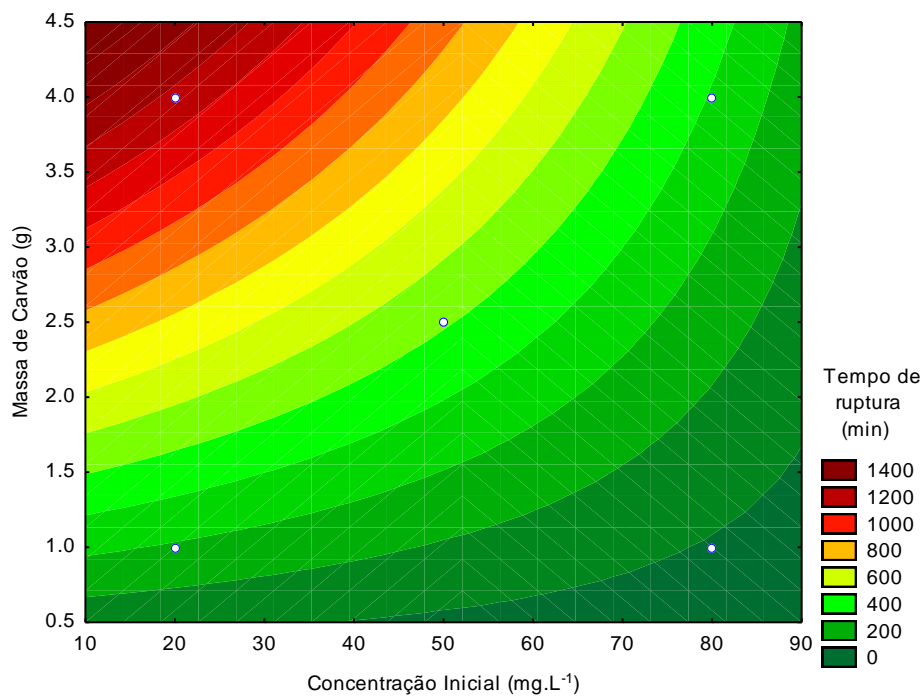


Figura 40 - Gráficos de contorno para a avaliação da influência das variáveis de entrada na adsorção em coluna de leito fixo do corante PR-5B utilizando CPA como adsorvente. T=25°C, pH=2

É observado nas Figura 39 e Figura 40 que o processo de adsorção do corante PR-5B é favorecido quando este apresenta menor vazão de alimentação, maior massa de adsorvente e menor concentração inicial.

4.2.9 Comparação entre diferentes adsorventes

Há grande dificuldade em realizar a comparação das capacidades de adsorção de um corante com diferentes adsorventes. Em relação ao corante, tal dificuldade ocorre uma vez que a mesma estrutura pode apresentar diferentes nomenclaturas comerciais dependendo do fabricante. E em relação ao sorvente, pois este sendo produzido a partir de materiais naturais pode ser heterogêneo em suas características.

Na Tabela 25 é apresentada uma comparação das capacidades máximas de adsorção, nas condições ótimas de cada estudo, de diversos corantes utilizando diferentes adsorventes.

Tabela 25 - Capacidade de adsorção de diferentes adsorventes para a remoção de diversos corantes.

Adsorvente	Corante	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	Referência
Carvão ativado produzido a partir de resíduo de uva	Azul de metileno	417	SAYGILI, <i>et al.</i> , 2015
Carvão ativado produzido a partir de resíduo de uva	Amarelo metanil	386	SAYGILI, <i>et al.</i> , 2015
Carvão ativado produzido a partir de casca de rambutã	Amarelo ácido 17	215,05	NJOKU, <i>et al.</i> , 2014
Nanotubos de carbono de parede simples	Azul reativo 4	567,7	MACHADO, <i>et al.</i> , 2012
Nanotubos de carbono de múltiplas paredes	Azul reativo 4	502,5	MACHADO, <i>et al.</i> , 2012
Carvão ativado comercial	Violeta reativo 5	517,1	Presente estudo
Carvão ativado produzido a partir de caroço de cacau	Violeta reativo 5	603,3	Presente estudo
Carvão ativado comercial	Vermelho de prociona MX-5B	174,0	Presente estudo
Carvão ativado produzido a partir de caroço de pêssigo	Vermelho de prociona MX-5B	297,2	Presente estudo

Entre os adsorventes citados, o carvão cacau acidificado proposto neste trabalho foi o que apresentou maior capacidade de remoção. Vale ressaltar que o CCA apresenta Q_{\max} próximo ao obtido com nanotubos de carbono, no entanto o adsorvente proposto apresenta baixo custo, diferentemente dos nanotubos. Mesmo que o carvão de pêssego acidificado não apresente capacidade máxima de remoção tão elevada quanto o CCA, vale ressaltar que este apresenta Q_{\max} superior ao carvão ativado comercial, indicando assim sua viabilidade. Pode-se concluir que os dois adsorventes propostos neste trabalho (CCA e CPA) apresentam potencial para aplicação no tratamento de águas residuais da indústria têxtil.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram obtidos dados experimentais para a adsorção dos corantes Violeta Reativo 5 e Vermelho de Procion MX-5B, empregando carvão ativado comercial e carvões ativados produzidos a partir de semente de cacau e caroço de pêssigo como adsorventes.

- O processo de adsorção é favorecido quando as soluções iniciais tem o valor do seu pH corrigido para 2 para os dois adsorventes e os dois corantes analisados;
- O tempo mínimo de contato entre o corante e o adsorvente para que o equilíbrio seja atingido é de 45 min para o CCA e 150 min para o CAC para o corante RV-5;
- Para o corante PR-5B o equilíbrio é atingido com 120 min para o CPA e 300 min para o CAC;
- O processo de adsorção dos dois corantes foi bem descrito pelo modelo cinético de ordem-geral para todos os adsorventes testados;
- Para ambos os corantes, o modelo de difusão intra-partícula apresentou três porções lineares, indicando que o processo de adsorção apresenta diferentes taxas de adsorção e é controlado pela resistência a transferência de massa;
- O comportamento de equilíbrio segue o modelo da isoterma de Liu para os corantes RV-5 e PR-5B utilizando os adsorventes CCA, CPA e CAC em todas as temperaturas analisadas;
- A capacidade máxima de adsorção obtida para o RV-5 foi de $603,3 \text{ mg.L}^{-1}$ para o CCA e $517,1 \text{ mg.L}^{-1}$ para o CAC na temperatura de 25°C ;
- Para o PR-5B a temperatura de 25°C apresentou capacidade de máxima de adsorção de $297,2 \text{ mg.L}^{-1}$ e 174 mg.L^{-1} para o CPA e CAC, respectivamente;

- Os parâmetros termodinâmicos de adsorção indicam que há uma interação física entre os dois corantes e os adsorventes analisados, e o processo de adsorção é exotérmico e favorável;
- O CCA se mostrou capaz de reduzir em 99,4% a concentração de contaminantes para o efluente têxtil sintético A e 95,6% para o efluente B;
- A remoção de contaminantes do efluente sintético utilizando o CPA foi de 94,7% e 88,4% para os efluentes A e B, respectivamente;
- Os ensaios de regeneração do CPA utilizando micro-ondas indicam que o mesmo pode ser regenerado utilizando esta técnica, uma vez que, mesmo após quatro ciclos de adsorção-regeneração continuou apresentando capacidade satisfatória de adsorção;
- O planejamento experimental realizado utilizando coluna de leito fixo indica que a adsorção do PR-5B é favorecida quando o processo apresenta menor vazão de alimentação, maior massa de adsorvente e menor concentração inicial;
- As capacidades de adsorção dos adsorventes sintetizados apresentam valor elevado quando comparado a outros adsorventes, indicando que o CCA e o CPA podem ser aplicados no tratamento de águas residuais devido a sua eficiência e baixo custo.

Como sugestões para trabalhos futuros, observa-se a importância da realização de estudos complementares. Neste contexto, propõe-se:

- Realizar estudos utilizando outros agentes de regeneração para os adsorventes propostos;
- Avaliar economicamente o processo de regeneração por micro-ondas e a produção dos carvões ativados desenvolvidos;

- Utilizar os adsorventes estudados para a remoção de outros contaminantes;
- Estudar a eficiências de adsorção dos carvões propostos em matrizes ambientais reais.

6. REFERENCIAS

- ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. Physical chemistry of Surfaces. 6ª ed. New York: John Wiley e Sons, 808 p, 1997.
- AHMAD, A. A., IDRIS, A., HAMEED, B. H., Modeling of disperse dye adsorption onto bamboo-based activated carbon in fixed-bed column. Desalination and Water Treatment, 52, 1-3, 2014
- AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. Biochemical Engineering Journal, 7, 79–84, 2001.
- ALENCAR, W.S., LIMA, E.C., ROYER, B., SANTOS, B.D., CALVETE, T., SILVA, E.A., ALVES, C.N., Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dye Procion Blue MX-R from aqueous solution, Sep. Sci. Technol., 47, 513-526, 2012.
- ANTUNES, M. L.P., COUPERTHWAITTE, S.J., DA CONCEIÇÃO, F.T., DE JESUS, C.P.C., KIYOHARA, P.K., COELHO, A.C.V., FROST, R.L., Red mud from Brazil: thermal behavior and physical properties, Ind. Eng. Chem. Res. 51, 775–779, 2012.
- ATKINS, P.; PAULA, J. Físico - Química. v. 3, 7ed, Rio de Janeiro – RJ: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2004.
- AUTA, M., HAMEED, B. H., Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. Chemical Engineering Journal., 237, 352–361, 2014.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. Journal of Hazardous Materials, 97, 219-243, 2003.
- BAE, J. S.; FREEMAN, H. S. Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to

- the *Daphnia magna*. *Dyes Pigments* 73, 81–85, 2007.
- BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I.; BRUNS, R. Planejamento e otimização de experimentos. UNICAMP, Campinas, 66 P, 1996.
- BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, J.S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos. Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 401p, 2001.
- BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 414 p, 2010.
- BAYRAMOĞLU, G.; ÇELİK, G.; YALÇIN, E.; YILMAZ, M.; ARICA, M.Y. Modification of surface properties of *Lentinussajor-cajumycelia* by physical and chemical methods: evaluation of their Cr6+ removal efficiencies from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, 119, 219-229, 2005.
- BEZERRA, A. M.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76, 965-977, 2008.
- BORGES, A. M. Utilização do resíduo do processamento de camarão na adsorção de anions. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Meio Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo: CETESB, 1993.
- BRASIL. CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em

<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>, acessado em novembro de 2012.

BRASIL. CONAMA. Resolução n° 397, de 03 de abril de 2008. Altera o inciso II do § 4° e a Tabela X do § 5°, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA n° 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>>, acessado em novembro de 2012.

BRETSCHNEIRDER, B., KURFURST, J., Air Pollution Control Technology, Amsterdam-Oxford-New York, Elsevier. 1987

CALVETE, T., LIMA, E.C., CARDOSO, N.F., VAGHETTI, J.C.P., DIAS, S.L.P., PAVAN, F.A., Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, J. Environ. Manage. 91, 1695–1706, 2010.

CALVETE, T.; Casca de pinhão *-in natura* e carvão ativo -adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – Porto Alegre - RS. Tese (doutorado), 2011.

CARDOSO, N.F., LIMA, E.C., PINTO, I.S., AMAVISCA, C.V., ROYER, B., PINTO, R.B., ALENCAR, W.S., PEREIRA, S.F.P., Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution, J. Environ. Manage., 92, 1237–1247, 2011.

CASTELLAN, G. Fundamentos de Físico-Química. Rio de Janeiro – RJ: Livros

- Técnicos e Científicos Editora, 2001.
- CASTRO R. S. D, CAETANO L, FERREIRA G, PADILHA P. M, SAEKI M. J, ZARA L. F, MARTINES M. A. U, CASTRO G. R Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: preconcentration of metal ions with a fruit waste. *Ind Eng Chem Res*, 50, 3446-3451, 2011.
- CEPLAC/SUEPA. Manual técnico do cacauzeiro para a Amazônia brasileira. Belém, PA, 2013.
- CHAN, O. S.; CHEUNG, W. H.; McKAY, G. - Single and multicomponent acid dye adsorption equilibrium studies on tyredemineralised activated carbono. *Chemical Engineering Journal*, 191, 162– 170, 2012.
- CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K-H. Surface modification of a granular activated carbono by citric acid enhancement of copper adsorption. *Carbon*, 41, 1979-1986, 2003.
- CNA – Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil, 2014.
- CIOLA, R. Fundamentos de catálise. 1. ed. São Paulo: Editora da USP, 1981.
- CISNEROS, R.L.; ESPINOZA, A.G.; LITTER, M.I.; *Chemosphere*, 48, 393, 2002.
- COONEY, D O. Adsorption design for wastewater treatment, CRC Press, Boca Raton, 1999.
- COULSON, J. M.; RICHARDSON; J. F. *Chemical Engineering*.4. ed., Butterworth Heinemann, 1996.
- CUNHA, T. R.; REGIS, R. R.; BONATTI, M. R.; SOUZA, R. F. Influence of incorporation of fluoroalkyl methacrylates on roughness and flexural strength of a denture base acrylic resin. *Journal of Applied Oral Science*, Bauru, v. 17, n. 2, p. 103-7, 2009.

- DABROWSKI, A..Adsorption – from theory to practice.Advances in Colloid and Interface Science, 93, 135-224, 2001.
- DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; Resíduos Sólidos de Curtumes como Adsorventes para a Remoção de Corantes em Meio Aquoso, Química Nova, 28, 433, 2005.
- DANESHVAR, E.; KOUSHA, M.; SOHRABI, M. S.; KHATAEE, A.; CONVERTI.; Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechospermum marginatum*: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. Chemical Engineering Journal 195–196, 297–306, 2012.
- DE LIMA, R.O.A.; BAZO, A.P.; SALVADORI, D.M.F.; RECH, C.M.; OLIVEIRA, D.P.; UMBUZEIRO, G.A. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. Mutation Research, 626, 53. 2007.
- DE MENEZES, E. W., LIMA, E.C., ROYER, B., DE SOUZA, F.E., DOS SANTOS, B.D., GREGÓRIO, J.R., COSTA, T.M.H., GUSHIKEM, Y., BENVENUTTI, E.V., Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as adsorbent for textile dye, J. Colloid Interface Sci., 378, 10–20, 2012.
- DENIZ, F.; KARAMAN, S.; Removal of an azo-metal complex textile dye from colored aqueous solutions using an agro-residue. Microchemical Journal 99, 296–302, 2011.
- DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.S.; CENTURIONE, F.P.L; Ensaio de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água; RiMa: São Carlos, 2002.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.; Métodos e Técnicas de Tratamento de Água;

- RiMa: São Carlos, 2005.
- DOTTO, G.L., LIMA, E.C., PINTO, L.A.A., Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: equilibrium isotherm and thermodynamic analysis, *Bioresour. Technol.* 103, 123–130, 2012.
- EL-KHAIARY, M. I., MALASH, G.F., Common data analysis errors in batch adsorption studies, *Hydrometallurgy*, 105, 314–320, 2011.
- EPA; Textile processing industry. U. S. Environmental Protection Agency. Washington, EPA-625/7-78-002, 1978. Last Revised: 2005
- ESSAWY, A.A.; EI-HAG Ali, A.; ABDEL-MOTTALEB, M.S.A.; Application of novel copolymer-TiO₂ membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 547, 2008.
- FIDALGO, B., WILLIAMS, H., DAWSON, E. and PARKES, G. Conventional and microwave-heated oxygen pulsing techniques on metal-doped activated carbons *Journal of Porous Materials*, 21 (1), 81-89, 2014.
- FOUST, A.S.; CLUMP, C.W.; WENZEL, L.A. *Princípios de Operações Unitárias*. Rio de Janeiro: LTC, 1982.
- FRACCA, M. P., *Acoplamento das Micro-ondas ao Processo Oxidativo Avançado UV/H₂O₂ para a Degradação de Corantes Ácidos*. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2014.
- FREIRE, F.S.; MELO, M.C.P.; ALCOUFFE, A.; O Confronto Fibras Químicas x Algodão na Indústria Têxtil Brasileira. *Revista de Ciência e Tecnologia Política e Gestão para a Periferia*. Recife, 1, 103-132, 1997.
- FREITAS, K.R. *Caracterização e reuso de Efluentes do Processo de*

- Beneficiamento da Indústria Têxtil. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis – SC, Dissertação (mestrado), 2002.
- FREUNDLICH, H.; Adsorption in solution. *Phys. Chemie*, 57, 384, 1906
- FURLAN F. R. Avaliação da eficiência do processo de Coagulação/floculação e adsorção no Tratamento de efluentes têxteis. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- GERÇEL, O., OZCAN, A., OZCAN, A. S., GERÇEL, H. F. Capacity of activated carbon derived from peach stones by K_2CO_3 in the removal of acid, reactive and direct dyes from aqueous solution. *J. Environ. Eng.*, 135(5), 333-340, 2009.
- GILES, C. H., MACEVAN, T. H., NAKHWA, S. N., SMITH, D. Studies on adsorption--XI: *J. Chem. Soc.*, 3973-3993, 1960.
- GUO, D.; SHI, Q.; HE, B.; YUAN, X. Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1788-1793, 2011.
- GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B.; Corantes Têxteis, *Quimica Nova*, 23, 71, 2000.
- GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. *Journal of Hazardous Materials*, 120, 193–200, 2005.
- GUPTA, V. K.; Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90, 2313-2342, 2009.
- GUPTA, V. K.; JAIN, R.; MALATHI, S.; NAYAK, A.; Adsorption-desorption studies of indigocarmine from industrial effluents by using deoiled mustard

- and its comparison with charcoal. *J. Colloid Interface Sci.*, 348, 628-633, 2010.
- HANZEH, Y.; ASHORI, A.; AZADEH, E.; ABDULKHANI, A.; Removal of Acid Orange 7 and Remazol Black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel biosorbent. *Materials Science and Engineering*, 32, 1394–1400, 2012.
- HEMA, M.; ARIVOLI, S.; Comparative study on the adsorption kinetics and thermodynamics of dyes onto acid activated low cost carbon, *International Journal of Physical Sciences*, 2, 10, 2007.
- HO, Y.S.; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465, 1999.
- HUBBLE, M. A., BECK, K. R., O'NEAL, W. G., SHARMA, Y. Ch. "Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: A review. 2. Dyes," *BioResources*, 7(2), 2592-2687, 2012.
- INGLEZAKIS, J. V.; LOIZIDOU, D. M.; GRIGOROPOULOU, P. H.. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite. *Water Research*. 36, 2784-2792, 2002.
- JACQUES, R.A., BERNARDI, R., CAO VILA, M., LIMA, E.C., PAVAN, F.A., VAGHETTI, J.C.P. , AIROLDI, C., Removal of Cu(II), Fe(III) and Cr(III) from aqueous solution by aniline grafted silica gel, *Sep. Sci. Technol.* 42, 591–609, 2007.
- KAMMRADT, P. B. Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba - Paraná.

2004.

KATZ, J. D. Microwave Sintering of Ceramics. *Annual Review of Materials Science*, 22, 153-170, 1992.

KIMURA, I.Y.; GONÇALVES, Jr. A.C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T.; Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 9, 51, 1999.

KLEINUBING, S. J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural cliptilolita em coluna de leito fixo. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2006.

KO, D C; PORTER, F J; MCKAY, G. Adsorption of metal ions on bone char. *Chem Eng Sci*, 55, 819, 2000.

KOUSHA, M.; DANESHVAR, E.; SOHRABI, M. S.; JOKAR, M.; BHATNAGAR, A.; Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoechospermum marginatum*. *Chemical Engineering Journal* 192, 67–76, 2012.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, G. S. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, *Química nova*, 25, 1, 78-82, 2002.

KURBUS, T.; SLOKAR, Y.M.; MARECHAL, A.M.; The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II *Dyes Pigment*, 54, 67, 2002.

KYZAS, G.Z., LAZARIDIS, N.K., BIKIARIS, D.N., Optimization of chitosan and bcycludextrin molecularly imprinted polymer synthesis for dye adsorption, *Carbohydr. Polym.*, 91, 198–208, 2013.

- LAMBRECHT, R.; BARROS, M. A. S. D.; COSSICH, E. S.; SILVA, E. A.; MATTA, G. K. L.; STACHIW, R. Adsorption of reactive blue 5G dye by activated carbon and pyrolyzed shale oil residue. *Journal Adsorption Science e Technology*, 25, 741-749, 2009.
- LEECHART, P.; NAKBANPOTE, W.; THIRAVETYAN, P.; Application of 'waste' wood-shaving bottom ash for adsorption of azo reactive dye, *J. Environ. Manage.*, 90, 912-920, 2009.
- LIU, Y., XU, H., YANG, S.F., TAY, J.H., A general model for biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by aerobic granules, *J. Biotechnol.*, 102, 233–239, 2003.
- LOPES, A. S. Estudo químico e nutricional de amêndoas de cacau (*Theobroma cacao L.*) e cupuaçu (*Theobroma grandiflorum Schum*) em função do processamento. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – Campinas – SP. Dissertação (mestrado), 2000.
- MACHADO, F.M., BERGMANN, C.P., LIMA, E.C., ROYER, B., SOUZA, F.E., JAURIS, I.M., CALVETE, T., FAGAN, S.B., Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 11139–11153, 2012.
- MARSH, H.; REINOSO, F.R.; Activated Carbon; Elsevier: Amsterdam, Netherlands. 2006.
- MASSART, D.L., DIJKSTRA, A., KAUFMAN, L. Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures, a survey of statistical and mathematical techniques. New York, Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.
- MEDEIROS, A. G.; Avaliação dos tratamentos convencional e por oxidação química na degradação de corantes em efluentes têxteis. Universidade da

- região de Joinville – UNIVILLE, Joinville – SC, Dissertação (mestrado), 2011.
- MELO, C.R. Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas. – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Florianópolis - SC, 2009
- METCALF E EDDY. Wastewater engineering: treatment and reuse. 4a ed., Editores: Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Stensel, H. D. Metcalf e Eddy, Inc., McGraw Hill, 1819, 2003.
- MONTANHER, S.F.; OLIVEIRA, E.A.; ROLLEMBERG, M.C. Utilization of Agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. In: LEWINSKY, A.A. (Ed). Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis. Nova York: Nova Science Publishers, 51-78, 2007.
- NEVSKAIA, D. M.; SANTIANES, A.; MUNOZ, V.; RUIZ, G. A. Interaction aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. Carbon, 37, 1065-1074, 1999.
- NJOKU, V. O., FOO, K. Y., ASIF, M., HAMEED, B. H., Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption. Chemical Engineering Journal, 250, 198-204, 2014.
- NOREEN, S., BHATTI, H.N., NAUSHEEN, S., SADAF, S., ASHFAQ, M., Batch and fixed bed adsorption study for the removal of Drimarine Black CL-B dye from aqueous solution using a lignocellulosic waste: a cost affective adsorbent, Ind. Crops Prod., 50, 568–579, 2013.
- OLIVEIRA, C. R.; Adsorção-remoção de íons sulfato e isopropilxantato em

- zeólita natural funcionalizada. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – Porto Alegre - RS. Dissertação (mestrado), 2006.
- OLIVEIRA, E. A. Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffacylindricana* descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis. Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá – PR, Tese (doutorado), 2007.
- PATEL, Y.N., PATEL M.P., Adsorption of azo dyes from water by new poly (3-acrylamidopropyl)-trimethylammoniumchloride-co-N, N-dimethylacrylamide superabsorbent hydrogel – equilibrium and kinetic studies, J. Environ. Chem. Eng., 1, 1368–1374, 2013.
- PEHLIVAN, E.; YANIK, B.H.; AHMETLI, G.; PEHLIVAN, M. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. Bioresource Technology, 99, 3520-3527, 2008.
- PEREIRA, E. I. Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl_3 como agente ativante. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) -Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.
- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw- Hill Companies, Inc..7^a ed., 1997.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEI, J. O. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1999.
- PERUZZO, L. C.; Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Florianópolis – SC. Dissertação (mestrado), 2003.
- PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; CASTRO-

- MUNIZ, A.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; TASCÓN, J. N. D., Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material, *Carbon*, 45: 1941, 2007.
- RAMOS, R.L.; JACOME, L.A.B; BARRON, J.M.; RUBIO, L. F.; CORONADO, R.M.G. Adsorption of zinc(II) from an aqueous solution onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 90, 27 - 38, 2002.
- RAIJ, B. van & PEECH, M. Electrochemical properties of some Brazilian soils. *Proc. Soil. Soc. Am.* 36, 587-593, 1972.
- ROCHA, W. D., Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos. Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) - Ouro Preto – MG. Dissertação (mestrado) 2006.
- ROMERO, L. L. VIEIRA, J. O. W. M., MARTINS, R. A., MEDEIROS, L. A. R. "Fibras artificiais e sintéticas". Relato Setorial, BNDES, Brasília, 1995.
- ROYER, B. Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como biossorvente. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre-RS. Dissertação (mestrado), 2008.
- ROYER, B., CARDOSO, N.F., LIMA, E.C., RUIZ, V.S.O., MACEDO, T.R., AIROLDI, C., Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.*, 336, 398–405, 2009.
- ROYER, B.; CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; MACEDO, T.R.; AIROLDI, C.; Sodic and Acidic Crystalline Lamellar Magadiite Adsorbents for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions: Kinetic and Equilibrium Studies *Separation Science Technology*, 45, 129, 2010.

- RUSSO, M. E.; DI NATALE, F.; PRIGIONE, V.; TIGINI, V.; MARZOCHELLA, A.; VARESE, G. C. - Adsorption of acid dyes on fungal biomass: Equilibrium and kinetics characterization. *Chemical Engineering Journal*, 162, 537–545, 2010.
- RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SALAME, I.I.; BANDOSZ, T.J. Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 210, 367-374, 1999.
- SALEMA, A. A., ANI, F. N., Microwave induced pyrolysis of oil palm biomass. *Bioresour. Technol.* 102, 3388-3395, 2011.
- SAYGILI, H., GUZEL, F., ONAL, Y., Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 93, 84-93, 2015.
- SCHIMMEL, D., FAGNANI, K. C., dos SANTOS, J. B. O., BARROS, M. A. S. D, da SILVA, E. A., Adsorption of turquoise blue QG reactive dye on commercial activated carbon in batch reactor: kinetic and equilibrium studies. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 27 (2), 289 - 298, 2010.
- SHAWABKEH, R. A.; TUTUNJI, M. F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. *Appl. Clay Sci.*, 24, 111, 2003.
- SOTTORIVA, P.R.S. Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados. Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Curitiba – PR. Dissertação (Mestrado), 2002.
- THEIVARASU, C., MYLSAMY, S., Equilibrium and kinetic adsorption studies of Rhodamine-B from aqueous solutions using cocoa (*Theobroma cacao*) shell

- as a new adsorbent. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2, 11, 2010.
- TRAVLOU, N.A., KYZAS, G.Z., LAZARIDIS, N.K., DELIYANNI, E.A., Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal, *Chem. Eng. J.*, 217, 256–265, 2013
- TULLY, P.S., Sulfonic acids, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, 2000.
- VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; MARTINS, A. C.; MORAES J. C. G.; GARCIA, E. E.; GAUZE, G. F.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. A. - Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. *Chemical Engineering Journal* 181, 243– 250, 2012.
- VASQUES, A. R.; *Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo*. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Florianópolis – SC. Dissertação (mestrado), 2008.
- VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELU, K., VELAN, M., Biosorption of Copper, Cobalt and Nickel by Marine Alga *Ulva reticulata* in a packed Column. *Chemosphere*, 60, 419- 426, 2005.
- VOLESKY, B. *Biosorption of heavy metals*. Boca Raton, Flórida: CRC Press, 396 p, 1990.
- XIN-HUI, D., SRINIVASAKANNAN, C., QU, W. W., XIN, W., JIN-HUI, P., LI-BO, Z., Regeneration of microwave assisted spent activated carbon: Process optimization, adsorption isotherms and kinetics. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 53, 53-62, 2012.

- WANG, J., PENG, X., LUAN, Z., ZHAO, C., Regeneration of carbon nanotubes exhausted 8 with dye Reactive Red 3BS using microwave irradiation. *J. Hazard. Mater.* 178, 1125–9 1127, 2010.
- WANG, X.S.; QIN, Y. Equilibrium sorption isotherms for of Cu^{2+} on rice bran. *Process Biochemistry*, 40, 677-680, 2005.
- WANG, S., ZHU, Z. H., COOMES, A., HAGHSERESHT, F., LU, G. Q., The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 440–446, 2005.
- WANG, S.; LI, H.T.; Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon *Dyes and Pigments*, 72, 308, 2007.
- WEBER W.J.; *Physicochemical Processes for Water Quality Control*; Wiley: New York, 1972.
- WEBER, W. J.; MCGINLEY, J. P. M.; KATZ, L. E. The nature and effects of sorption process in subsurface systems. *Transport Processes in Porous Media*. Kluwer Academic Publisher. 541-582, 1991.
- WIBOWO, N.; SETYADHI, L.; WIBOWO, D.; SETIAWAN, J.; ISMADJI, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 237–242, 2007.
- WILLIAMS, H., PARKES, G. Activation of a phenolic resin-derived carbon in air using microwave thermogravimetry. *Carbon*, 46 (8), 1169-1172, 2008.
- YANG, K. B., PENG, J. H., SRINIVASAKANNAN, C., ZHANG, L. B., XIA, H. Y., DUAN, X. H., Preparation of high surface area activated carbon from

coconut shells using microwave heating. *Bioresour. Technology*, 101, 6163-6169, 2010.

ZANELLA, O. Produção de carvão ativado a partir do engaço da uva e estudo da regeneração eletroquímica do mesmo em um reator desenvolvido em escala laboratorial. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do SUL (UFRGS), Porto Alegre – RS. Tese (doutorado), 2015.

ZANONI, M.V.; CARNEIRO, P.A.; O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, 29, 61, 2001.

ZHAO Y. F., CHEN, J., Applications of microwave in nuclear chemistry and engineering. *Progress in Nuclear Energy*, 50, 1-6, 2008.

ZOLLINGER, H.; *Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*; Wiley -VCH: Weinheim, 1991.