



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Instituto de Química

Cássia de Queiroz Oliveira Cavalcante

ESTUDO COMPETITIVO DA ADSORÇÃO DE
CORANTES REATIVOS EM COLUNA DE
LEITO FIXO.

Trabalho de Conclusão de Curso

Brasília – DF

2016

Cássia de Queiroz Oliveira Cavalcante

ESTUDO COMPETITIVO DA ADSORÇÃO DE
CORANTES REATIVOS EM COLUNA DE
LEITO FIXO.

Trabalho de conclusão de curso em Química Tecnológica apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador (a). Andressa Regina Vasques Mendonça

Brasília – DF

2016

Epígrafe

“Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil – e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos”.

Albert Einstein

Agradecimentos

À Deus, pelo seu infinito amor e misericórdia.

Aos meus pais queridos, Eduardo e Cleide, sem vocês e sem a nossa cumplicidade nada disso seria possível.

Ao meu namorado, Marcos, pela ajuda em quase todos os momentos durante a realização desse trabalho.

Aos meus tios, Andreia e Robervaldo, pela paciência e apoio durante tanto tempo.

Aos meus amigos e colegas de curso que me apoiaram e ajudaram durante esse semestre ou durante toda a vida.

Ao pessoal do grupo de trabalho de Adsorção do LMC, pela paciência e por toda ajuda.

Aos professores, José León e Gesley Martins por aceitarem fazer parte da banca, por todas as dicas e apoio.

Aos professores Claudia Gatto e Floriano Pastore, pelo apoio e por fornecer um espaço em seus laboratórios para a realização de parte dos experimentos.

À professora Andressa Vasques por aceitar me orientar nesse trabalho, e também pelo apoio, confiança e dicas. Aprendi muito com você!

Sumário

Lista de Tabelas	vii
Lista de Figuras	viii
Lista de equações	ix
Simbologia	x
Resumo	xii
1. Introdução	14
2. Objetivos	17
2.1. Geral	17
2.2. Específicos.....	17
3. Revisão da Literatura	18
3.2. Processo de Adsorção.....	19
3.2.1. Carvão ativado	19
3.2.2. Cinéticas de adsorção	22
3.2.3. Isoterma de adsorção	23
3.2.4. Adsorção com Sistemas Multicomponentes – mistura de corantes 24	
3.2.5. Coluna de leito fixo	24
3.3. Reaproveitamento de Resíduos Agroindustriais.....	25
3.3.1. O Jatobá.....	28
4. Metodologia.....	29
4.1. Moagem e análise granulométrica	31
4.2. Pirólise	31
4.3. Caracterização do Adsorvente	33
4.3.1. Teor de umidade.....	33
4.3.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	33
4.3.3. Cálculo do ponto de carga zero	34
4.4. Obtenção da Cinética e Isoterma de Adsorção	34
4.5. Colunas de Adsorção de Leito Fixo.....	35
4.6. Estudo de Dessorção	37
5. Resultados e Discussão.....	38
5.1. Caracterização do Carvão Ativado	38
5.1.1. Teor de umidade.....	38
5.1.2. Análise de adsorção e dessorção de N ₂	38
5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	38

5.1.4. Obtenção do ponto de carga zero	39
5.2. Cinéticas de adsorção	40
5.2.1. Cinética: modelagem matemática.....	41
5.3. Isoterma de adsorção	44
5.3.1. Isotermas: modelagem matemática.....	45
5.4. Coluna de adsorção de leito fixo e condições de operação.....	49
5.4.1. Curvas de ruptura	49
5.4.2. Curvas de ruptura: modelagem matemática.....	51
5.4.3. Dimensionamento da coluna e scale up	55
5.5. Estudo de Dessorção.....	58
6. Conclusão	60
7. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	62
8. Referências	63

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Dados dos corantes utilizados.	36
Tabela 2 – Parâmetros dos ajustes cinéticos.	43
Tabela 3 - Parâmetros das isotermas.	47
Tabela 4: Dados iniciais das colunas.	49
Tabela 5 - Equações dos modelos de curva de ruptura.	52
Tabela 6 - Parâmetros do modelo de Bohart-Adams.	54
Tabela 7 - Parâmetros do modelo de Thomas.	54
Tabela 8 - Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson.	55
Tabela 9 - Parâmetros do modelo de Wolborska.	55
Tabela 10 - Parâmetros experimentais calculados.....	57
Tabela 11: Comparação da porcentagem de corantes dessorvido.	59

Lista de Figuras

Figura 1 - Carvão comum e carvão ativado Adaptado de Mucciacito (2009) ...	20
Figura 2 - Ilustração da adsorção em carvão ativado. Adaptado de Mumura et al. (2009).	21
Figura 3 - Perfil de concentração. Adaptado de MARIN (2013).	25
Figura 4 - Estrutura geral da lignina. Adaptado de Salvador (2009).	27
Figura 5 - Fluxograma metodológico do trabalho.	30
Figura 6 - Mufla da EDG Equipamentos utilizada para a pirólise.	32
Figura 7 - Esquema da coluna de adsorção.	37
Figura 8 - MEV cascas do fruto do jatobá (x500)	38
Figura 9 - MEV carvão ativado (x1500)	39
Figura 10 - Ponto de carga zero (PCZ) do carvão.	40
Figura 11 - Ajuste de modelos cinéticos da adsorção do corante RB5.	41
Figura 12 - Ajuste de modelos cinéticos da adsorção do corante RR2.	42
Figura 13 - Ajuste de modelos cinéticos de adsorção para a mistura.	42
Figura 14 - Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer <i>et al.</i> (1940).	45
Figura 15 - Ajuste das isotermas para o corante RB5.	46
Figura 16 - Ajuste das isotermas para o corante RR2.	46
Figura 17 - Ajuste das isotermas para a mistura.	47
Figura 18 - Curva de ruptura do corante RB5 (Q=2,5 mL/min).	50
Figura 19 - Curva de ruptura do corante RR2 (Q=2,5 mL/min).	50
Figura 20 - Curva de ruptura da mistura (Q=2,5 ml/min).	50
Figura 21 - Curva de ruptura da mistura (Q=5 ml/min).	51
Figura 22 - Ajustes das curvas de ruptura para RB5 e RR2 separados, respectivamente.	53
Figura 23- Ajustes das curvas de ruptura para RB5 e RR2 na mistura (Q=2,5ml/min), respectivamente.	53
Figura 24 - Ajustes das curvas de ruptura para RB5 e RR2 na mistura (Q=5ml/min), respectivamente.	53
Figura 25 - Gráfico de cinética de dessorção da mistura de corantes com álcool etílico 50% (v/v).	58

Lista de equações

Equação 1 - Equação de pseudo-primeira ordem	22
Equação 2 - Equação de pseudo-segunda ordem	22
Equação 3 - Equação de Langmuir	23
Equação 4 - Equação de Freundlich	23
Equação 5 - Cálculo de umidade	33
Equação 6 – Equação de Bohart-Adams	52
Equação 7 – Equação de Thomas	52
Equação 8 – Equação de Yoon-Nelson	52
Equação 9 – Equação de Wolborksa	52
Equação 10 – Balanço de massa na coluna	56
Equação 11 – Cálculo do tempo total.....	56
Equação 12 – Cálculo do tempo útil.....	56
Equação 13 – Cálculo da altura útil.....	56
Equação 14 – Cálculo da zona de transferência de massa	56
Equação 15 – Cálculo da capacidade total do carvão.....	56
Equação 16 – Cálculo da velocidade de escoamento.....	57

Simbologia

C = Concentração do corante (mg/L);

C_0 : Concentração inicial de corante (mg/L);

C_e = Concentração do corante na solução em equilíbrio (mg/L);

C_s : Concentração do adsorvato na saída da coluna (mg/L);

H_u : Altura útil da coluna (cm);

k_1 = Constante da velocidade de adsorção de Pseudo-primeira ordem (L/min);

k_2 = Constante da velocidade de adsorção de Pseudo-segunda ordem (L/min);

K_{BA} : Constante Cinética de Bohart-Adams (L/mg min);

K_F = Constante de equilíbrio de Freundlich;

K_L = Constante de equilíbrio de Langmuir (L/mg);

K_T : Constante Cinética de Thomas (L/mg min);

K_{YN} : Constante Cinética de Yoon-Nelson (min^{-1});

m : Massa de carvão usada na coluna de adsorção (mg);

n = Constante de Freundlich característica do sistema, indicador da intensidade de adsorção;

N_{BA} : Parâmetro indicativo de saturação obtido pelo modelo de Bohart-Adams (mg/L);

N_T : Parâmetro indicativo de saturação obtido pelo modelo de Thomas;

N_W : Parâmetro indicativo de saturação obtido pelo modelo de Wolborska (mg/L);

Q = Vazão (mL/min);

q_e = Quantidade de corante adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente (mg/g);

q_m = Quantidade máxima de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg/g);

t : Tempo de adsorção (min);

t_2 : Tempo em que $C/C_0=0,5$;

t_b : Tempo de ruptura (min);

t_u : Tempo útil (min) ;

t_t : Tempo total (min);

u : Velocidade intersticial (cm/min);

v_e : Velocidade de escoamento (m/s);

z : Altura da coluna (cm);

β_W : Constante Cinética de Wolborska (min^{-1});

λ_{max} = Comprimento de onda de máxima absorção.

Resumo

O aumento constante da atividade industrial traz consigo uma grande preocupação ambiental devido principalmente à geração de efluentes líquidos potencialmente poluidores que nem sempre recebem o devido tratamento antes de serem descartados. Visando sustentabilidade e tratamento de resíduos, esse trabalho teve como objetivo estudar a remoção, competição e diferentes interações de misturas de corantes reativos, em solução aquosa, por adsorção em leito fixo aplicando colunas recheadas com novo material adsorvente, visando a otimização do processo. Para isso, foram usadas para o preparo dos adsorventes, cascas do fruto do jatobá (se refere a árvores do gênero *Hymenaea* L), que é uma árvore típica do cerrado brasileiro com diversas aplicações já comprovadas, porém quase nenhuma nesta linha de pesquisa. As cascas após serem trituradas, foram pirolisadas a 700°C por duas horas, para a produção do carvão, em seguida, foram realizados testes de adsorção com os corantes Reactive Black 5 (RB5) e Reactive Red 2 (RR2) tanto isolados como em um sistema multicomponente. Mediante ensaios cinéticos e de equilíbrio, foram estabelecidas as condições para a adsorção em coluna de leito fixo. Dos resultados obtidos, pode-se observar que um aumento na vazão de operação da coluna provoca uma diminuição no tempo de ruptura, e também que a condição de operação da coluna mais eficiente foi a com vazão de 5mL/min, já que com esta condição se consegue adsorver 13,88% a mais da mistura de corantes em mg/g. A proposta para o aumento de escala é que o novo diâmetro da coluna usada seja o de 0,10 m. Conclui-se que a remoção dos corantes reativos com o adsorvente preparado a partir das cascas do fruto do jatobá apresentou ótimos resultados, podendo este ser empregado como alternativa para o tratamento dos efluentes aquosos da indústria têxtil.

Palavras-chave: Adsorção, Competição de corantes, *Scale up*.

Abstract

The constant increase of industrial activity brings with it a great environmental concern due mainly to the generation of potentially polluting liquid effluents that do not always receive the proper treatment before being discarded. Aiming at sustainability and waste treatment, this work aimed to study the removal, competition and different interactions of reactive dyestuffs in aqueous solution by adsorption in fixed bed applying columns filled with new adsorbent material, seeing the optimization of the process. For this, they were used for the preparation of the adsorbents, peels of the *jatobá* fruit (it refers to trees of the genus *Hymenaea* L.), which is a typical tree of the Brazilian *cerrado* with several applications already proven, but almost none in this line of research. The peels after being crushed were pyrolysed at 700 ° C for two hours for the production of the coal, then adsorption tests were performed with Reactive Black 5 (RB5) and Reactive Red 2 (RR2) dyes both in isolation and in a multicomponent system. By means of kinetic and equilibrium assays, the conditions for fixed bed column adsorption were established. From the results obtained, it can be observed that an increase in the operating flow of the column causes a decrease in the time of rupture, and also that the condition of operation of the column more efficient was the one with flow rate of 5mL / min, since with this condition It is possible to adsorb a further 13.88% of the dye mixture in mg / g.. The proposal for scaling is that the new diameter of the column used is 0.10 m. It was concluded that the removal of the reactive dyes with the adsorbent prepared from the peel of the *jatobá* fruit presented excellent results, which could be used as an alternative for the treatment of aqueous effluents from the textile industry.

Key words: Adsorption, Dye competition, Scale up.

1. Introdução

A geração de resíduos é atualmente um grande problema ambiental, já que muitas vezes não é fácil o seu tratamento e disposição final. A indústria têxtil representa um importante setor da economia brasileira e mundial, tendo experimentado considerável crescimento nos últimos anos. No entanto, como consequência desse aumento, efluentes industriais potencialmente tóxicos também são gerados de maneira elevada, sendo assim um potencial contribuinte à degradação do meio-ambiente (ZOLLINGER, 1987).

A resolução nº430 de 2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), art.3 afirma que:

Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos na Resolução e em outras normas aplicáveis (CONAMA, res. 430, 2011).

Os efluentes gerados são responsáveis por graves acidentes ecológicos, já que se tratam de resíduos com elevadas concentrações de produtos químicos potencialmente tóxicos (ALPENDURADA, 2002). Uma das principais características de tais efluentes é a presença de cor, resultado principalmente dos corantes que são aplicados nas operações de tingimento (ZOLLINGER, 1987).

As moléculas dos corantes possuem, em sua maioria, estruturas complexas responsáveis por se fixar aos materiais, sendo que, para seu uso, é desejável a durabilidade de suas propriedades. Os corantes produzidos são portanto desenvolvidos visando estabilidade, e devido às suas características químicas e funcionais os atuais corantes sintéticos são moléculas de difícil degradação (CAVALCANTI *et al.*, 2015).

Existem diversos métodos já estudados para o tratamento de efluentes corados, dentre os métodos convencionais estão a coagulação, osmose reversa, oxidação com reagente de Fenton, processos fotoativados e adsorção em materiais diversos. Cada uma das alternativas apresenta seus próprios custos, capacidades de remoção de cor e subprodutos gerados. Dentre estas, a adsorção

tem um papel importante em termos de investimento inicial, simplicidade de projeto e facilidade de operação (CAVALCANTI *et al.*, 2015).

O processo de adsorção consiste na adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) a uma superfície sólida (o adsorvente). Diversos fatores podem influenciar esse processo, como a natureza do adsorvente, pH, temperatura, dentre muitas outras variáveis. O carvão ativado é um dos produtos mais usados para o processo de adsorção, que se trata de um material que apresenta alta capacidade de adsorção, devido principalmente a sua grande área superficial, sendo eficiente e amplamente utilizado para o tratamento de água e efluentes. Entretanto, a fabricação desses adsorventes por vezes é de alto custo devido à origem e o valor da matéria prima (BACCAR *et al.*, 2009).

A fim de se produzir um carvão ativado com um menor custo de produção, que tenha um menor tempo de degradação no meio ambiente, atualmente diversos trabalhos na literatura a partir de subprodutos agrícolas, como cascas, sementes e caules (CRUZ, 2010).

Em relação as suas propriedades e características, um bom material precursor é aquele que possui um elevado teor de carbono em sua composição. Um exemplo que se pode citar são cascas do fruto do jatobá, usadas no presente trabalho. Conforme afirma Claudino (2003) e Hayashi (2000):

Os precursores do carvão ativado são materiais que se enriquecem durante o tratamento térmico, sem que haja fusão ou abrandamento que impeça a formação de microporos. Caso a porosidade dos precursores seja baixa, é necessário ativá-los (CLAUDINO, 2003). Em virtude disso, comumente são utilizados como matéria prima para a fabricação do carvão ativado materiais ricos em lignocelulose (HAYASHI, 2000).

O processo de adsorção pode ser realizado em sistemas não contínuos (batelada) ou em sistemas contínuos, geralmente representados por colunas de leito fixo. Em geral, a adsorção realizada em batelada é mais comum em escala laboratorial, devido à sua simplicidade de operação e ao uso de equipamentos de mais baixo custo (MALVESTIO, 2010). Os processos de adsorção em colunas de leito fixo e fluidizado são os mais utilizados em escala industrial por permitirem

uma melhor utilização da capacidade de adsorção do adsorvente (REYNOLDS e RICHARDS, 1995).

Como base nessas afirmações, este trabalho visou o desenvolvimento e avaliação de um processo de remoção de efluentes de um sistema multicomponente, composto pela mistura dos corantes Reactive Black 5 e Reactive Red 2, por meio de processo contínuo de adsorção utilizando novo material adsorvente.

2. Objetivos

2.1. Geral

Estudar a adsorção competitiva de corantes reativos por adsorção em leito fixo utilizando coluna empacotada com novo material adsorvente, visando a otimização do processo.

2.2. Específicos

- Preparar o novo adsorvente a partir das cascas do fruto do jatobá.
- Realizar um ensaio granulométrico e definir as dimensões da partícula adsorvente a ser utilizada.
- Realizar ensaios cinéticos e de equilíbrio.
- Construir o sistema de adsorção em leito fixo.
- Determinar a altura da coluna e obter curvas de ruptura para diferentes vazões.
- Obter parâmetros de operação da coluna como o tempo de quebra para $C/C_0=0,05$, o tempo equivalente a capacidade total do leito (t_t), o tempo útil, ou seja, o tempo equivalente a capacidade utilizável do leito (t_u); altura do leito que foi utilizada até o ponto de quebra (H_u) e a capacidade total do leito.
- Realizar o "scale-up" da coluna simulando uma vazão de operação em escala industrial.

3. Revisão da Literatura

3.1. Resíduos de indústrias Têxteis

O uso de corantes no tingimento de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos e a quantidade de resíduos gerados bem como a versatilidade de estruturas químicas destes corantes é enorme. Com o desenvolvimento de um olhar mais sustentável, o homem tem buscado alternativas para o tratamento e disposição final desses rejeitos têxteis. Os corantes têxteis causam especial impacto no meio ambiente principalmente por serem de difícil degradação. Vários processos têm sido estudados a fim de que se consiga realizar um tratamento realmente efetivo no tratamento dos efluentes têxteis (ZOLLINGER, 1991; ABRAHANT, 1977).

De acordo com o exposto, Lopez et al. (1998) afirma que: “O esgoto da indústria têxtil tem sido taxado como o mais poluente entre os setores industriais em termos de volume e composição de efluentes” O que reforça o fato de que como os corantes em tecidos são sintetizados para que sejam resistentes, acabam se tornando um grupo de compostos químicos desafiante em termos de processos degradativos.

Diversos estudos apontam a toxicidade desses corantes como um problema ambiental grande e por isso deve-se ter sempre como meta um tratamento eficiente aliado com uma forma economicamente viável. Como afirmam Podgornik (2001) e Acemioglu (2004):

Em adição ao efeito visual e ao efeito adverso dos corantes em termos de impacto de Demanda Química de Oxigênio (DQO), muitos corantes são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (PODGORNIK, 2001 (ACEMIOGLU, 2004).

Uma das técnicas mais usadas para o tratamento desses efluentes é o processo de adsorção. As técnicas de adsorção têm se baseado na remoção do corante através da passagem da amostra em carvão ativo, sílica gel, bauxita, resinas de troca-iônica, derivados de celulose, entre outros. Em geral, oferecem uma remoção efetiva e eficiente (ROTEIRO, EQ-801, UNICAMP, 2000).

3.2. Processo de Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa (molécula) de um fluído (líquido ou gasoso) para uma superfície de uma fase sólida. A adsorção pode ser física ou química, a depender da superfície do adsorvente e do adsorvato (molécula ou soluto adsorvido). Muitas separações são obtidas pela habilidade de moléculas contidas no fluído aderirem sobre a superfície de um sólido.

A adsorção física é um estado de interação entre adsorvato e a matriz adsorvente através de forças muito fracas, do tipo forças de Van der Waals. (KAPDAN *et al.*, 2000) Em contrapartida, na adsorção química existe uma ligação química presente entre o adsorvato e a superfície do sólido, adsorvente. Em virtude desta ligação a dessorção ocorre a uma temperatura maior do que a adsorção física, pois envolve a ruptura destas ligações que são mais energéticas. (KNAPP *et al.*, 2001) Além da natureza do adsorvato e adsorvente e suas propriedades outros fatores podem influenciar o processo de adsorção, tais como: temperatura, energia de interação e o tempo de adsorção (JUNIOR, 2004).

Adsorventes são materiais cuja superfície interna possui uma grande porosidade sendo acessível para combinação seletiva com solutos em uma fase gasosa ou líquida. Processos de adsorção são largamente utilizados para remoção de cor, odores ou gosto no tratamento e purificação de águas, óleos, produtos farmacêuticos e efluentes de processos. Os principais adsorventes comerciais são: o carvão ativo, aluminas, argilas, resinas orgânicas e adsorventes silicosos (ROTEIRO, EQ-801, UNICAMP, 2000).

3.2.1. Carvão ativado

O Carvão Ativado é um dos adsorventes mais usados para tratamentos de diversos efluentes, sendo uma forma de carbono tratada (próprio processo de ativação) para aumentar significativamente as suas propriedades de adsorção. Se trata portanto de um material de origem natural que possui propriedades adsorptivas, sendo sua característica física mais significativa devido à enorme área superficial interna buscada no processo de produção (MUCCIACITO, 2006).

A diferença entre o carvão comum e o carvão ativado é o próprio processo de ativação. A ativação pode ser física ou química, sendo que na física (também chamada de gaseificação), se faz pela ação de um tratamento térmico a uma temperatura que pode variar na faixa de 700–1000 °C com a passagem de um fluxo de um apropriado gás oxidante, vapor de água, CO₂ ou ar atmosférico, usados individualmente ou combinados (BANSAL, 1998). Já na ativação química, o material é impregnado com um agente ativador com uma capacidade desidratante que influencia na decomposição por pirólise (MANOCHA, 2003).

A Figura 1 apresenta um esquema que compara a estrutura de uma partícula de carvão comum comparada com a do carvão ativado, onde é possível ilustrar os microporos, mesoporos e macroporos presentes.



Figura 1 - Carvão comum e carvão ativado Adaptado de Mucciaccito (2009)

De acordo com Castellan (1986):

Quando mistura-se um sólido finamente dividido a uma solução diluída de um corante, observa-se que a intensidade da coloração decresce. Nessa situação, o corante é adsorvido sobre a superfície do sólido. Intensidade do efeito depende da temperatura, da natureza da substância adsorvida (o adsorvato), da natureza e estado de agregação do adsorvente (sólido), da concentração do corante, entre outros fatores (CASTELLAN, 1986).

O mecanismo de adsorção de corantes no adsorvente em processos de remoção de cor envolve três etapas: o corante migra através da solução para a superfície exterior das partículas do adsorvente, o corante move-se dentro dos poros das partículas e, então ele é adsorvido nos sítios no interior da superfície das partículas do adsorvente (SANGHI *et al.*, 2002; ALLEN *et al.*, 1989).

Camargo *et al.* (2005) afirma que:

O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante na direção normal à superfície, para dentro, a qual deve ser balanceada. A tendência a neutralizar essa força gera uma energia superficial, atraindo e mantendo na superfície do adsorvente as moléculas de gases ou de substâncias de uma solução com que estejam em contato. Durante o processo, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas, tais quais ligações de Hidrogênio, ligações covalentes, interações dipolo-dipolo, forças de van der Waals, ligações eletrostáticas, entre outras (CAMARGO *et al.*, 2005).

A Figura 2 ilustra o processo de adsorção de corantes na superfície do carvão, onde as bolinhas coloridas são os corantes e as pretas as partículas de carvão ativado.

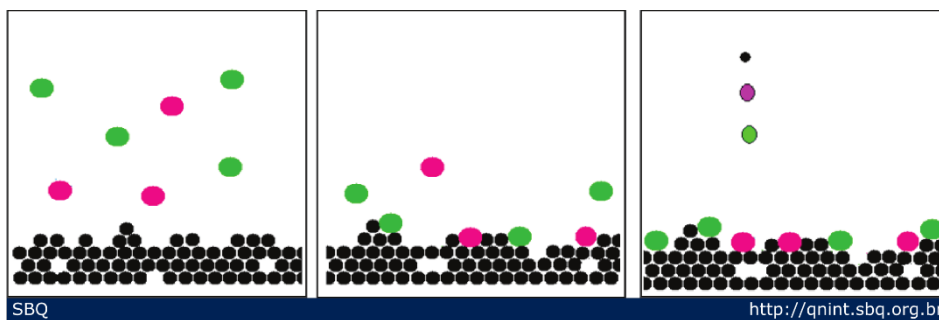


Figura 2 - Ilustração da adsorção em carvão ativado. Adaptado de Mumura *et al.* (2009).

Um dos estudos feitos nos processos de adsorção são os cinéticos e os de equilíbrio, importantes para entender o próprio mecanismo e alguns parâmetros importantes.

3.2.2. Cinéticas de adsorção

Os modelos cinéticos de adsorção foram criados para investigar tanto o mecanismo de adsorção como para dar ideia das etapas controladoras do processo, testando os dados experimentais. Um outro ponto é que os parâmetros cinéticos também são muito importantes para selecionar as condições ótimas de operação para que posteriormente se possa fazer o processo de remoção em escala industrial (HO *et. al.*, 1998).

As interações adsorvente/adsorvato influenciam diretamente nas etapas determinantes da velocidade e o estudo das cinéticas de adsorção permitem avaliar a natureza desse parâmetro. Esse estudo também permite a obtenção de informações relacionadas com descrição do tempo necessário para remover os contaminantes, a quantidade que se adsorve e o tempo de residência do adsorvato na superfície sólido-líquido. (HO *et al.*, 1998; AZIZIAN, 2004)

Os modelos cinéticos mais empregados são os de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem.

Uma análise simples de cinética de adsorção é a equação pseudo-primeira ordem, também chamada de equação de Lagergren, apresentada na equação 1 (VASQUES, 2008).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde, q_e e q_t (mg/g) são as capacidades de adsorção em equilíbrio e num tempo t , respectivamente. K_1 (L/min) é a constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem.

Já o modelo de pseudo-segunda ordem, que também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida, tem seus parâmetros relacionados conforme a equação 2 (VASQUES, 2008).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

Onde, q_e e q_t (mg/g) são as capacidades de adsorção em equilíbrio e num tempo t , respectivamente. K_2 (L/min) é a constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem.

3.2.3. Isoterma de adsorção

A quantidade de um elemento adsorvido em razão da concentração remanescente na solução de equilíbrio frequentemente pode ser representada por isotermas de adsorção (MCBRIDE, 1994). Um grande número de modelos de adsorção tem sido empregado para estimar a capacidade máxima de retenção sendo os mais comumente citados na literatura os propostos por Langmuir e por Freundlich (SPOSITO, 1989).

Algumas informações podem ser obtidas com esse estudo de equilíbrio, como dados se o adsorvente pode ser economicamente viável e a capacidade máxima de soluto que pode ser adsorvida (VASQUES, 2008).

Dentre os diferentes modelos de adsorção, a equação de Langmuir tornou-se muito atrativa, pois fornece um parâmetro quantitativo, relacionado à máxima capacidade de adsorção, e um qualitativo, que expressa a energia de ligação. Para altas concentrações de soluto, a equação prediz uma capacidade de adsorção em monocamada. A capacidade de adsorção em monocamada saturada pode ser representada pela equação 3 (KUMAR & SIVANESAN, 2006).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Onde q_e (mg/g) representa a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio, q_m (mg/g) representa a quantidade máxima de soluto adsorvido para a formação de uma monocamada completa e K_L (L/mg) a constante de equilíbrio.

Já a isoterma de Freundlich, mesmo sem uma base teórica, é um modelo empírico que descreve resultados experimentais de adsorção. A equação de Freundlich é dada pela equação 4 (AKSU, 2001; TREYBAL, 1980).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Onde K_F é a constante de Freundlich característica do sistema e indicadora da capacidade de adsorção e n é a constante de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção.

3.2.4. Adsorção com Sistemas Multicomponentes – mistura de corantes

O processo de adsorção de efluentes têxteis é estudado e descrito na literatura, na maior parte dos casos, com ensaios de cada corante separados dos demais obtendo-se os parâmetros de operação da coluna. Um desafio pode ser o estudo simultâneo de dois ou mais corantes, num sistema multicomponente para que se possa observar suas influências químicas e a competição.

Poucos estudos são relatados na literatura de mistura de corantes, sendo que um estudo muito relevante foi realizado conforme ressalta Cavalcanti (2015):

A partir do desenvolvimento de um sistema contínuo de adsorção em leito fixo de carvão ativado e avaliação de sua eficiência na remoção de azo-corantes de um efluente-modelo composto pela mistura de corantes em iguais concentrações, conclui-se que o processo de adsorção é influenciado pelas condições operacionais tais como, pH, diâmetro médio das partículas, altura da coluna e vazão de alimentação, conclui-se ainda que o processo de tratamento utilizado, a saber, adsorção em coluna de leito fixo de carvão ativado, nas condições operacionais avaliadas, é eficaz na remoção dos azo-corantes utilizados, tanto isoladamente como no efluente-modelo (CAVALCANTI, 2015).

3.2.5. Coluna de leito fixo

O processo de adsorção pode ser realizado em sistemas não contínuos (batelada) ou em sistemas contínuos, geralmente representados por colunas de leito fixo. Em geral, a adsorção realizada em batelada é mais comum em escala laboratorial, devido à sua simplicidade de operação e ao uso de equipamentos de mais baixo custo. Nesse tipo de operação, o sólido adsorvente e o fluido que contém o adsorvato ficam em contato durante todo o tempo do experimento sendo possível a obtenção de parâmetros cinéticos e o estudo das isotermas de equilíbrio (MALVESTIO, 2010). Os processos de adsorção em colunas de leito fixo e fluidizado são os mais utilizados em escala industrial por permitirem uma melhor utilização da capacidade de adsorção do adsorvente (REYNOLDS e RICHARDS, 1995).

O processo de adsorção de componentes de misturas fluidas por meio de colunas de leito fixo é um processo bastante utilizado, onde, o fluido contendo o corante é posto em contato com o sólido adsorvente, neste caso o carvão ativado, já empacotado no leito, através de uma corrente em fluxo ascendente a uma taxa constante (GEANKOPLIS, 1993).

Como afirma Melo (2007):

O escoamento ascendente do fluido de alimentação é geralmente utilizado para minimizar os efeitos de caminhos preferenciais que poderiam surgir devido à aceleração causada pela força da gravidade sobre o fluido (MELO, 2007).

A Figura 3 ilustra o perfil de concentração no interior de uma coluna de adsorção:

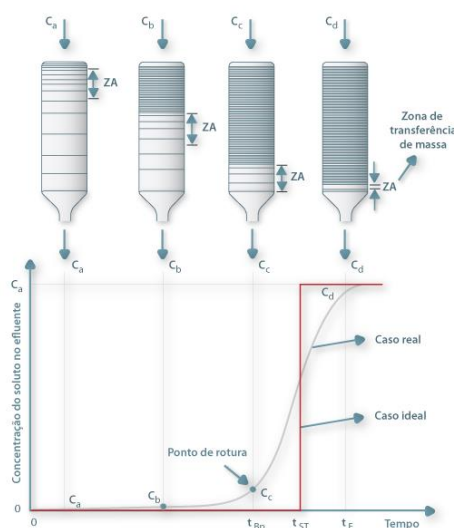


Figura 3 - Perfil de concentração. Adaptado de MARIN (2013).

Um dos pontos que se deve destacar é a busca por novos materiais adsorventes, que sejam economicamente viáveis e muitas vezes vindo de resíduos agroindustriais.

3.3. Reaproveitamento de Resíduos Agroindustriais

Como já mencionado, toda atividade industrial, e neste caso destacando o papel da agroindústria, gera uma quantidade expressiva de resíduos que ainda

não tem uma destinação adequada. Subprodutos como cascas, sementes e folhas muitas vezes são consideradas como lixo, já que suas verdadeiras propriedades, na maioria das situações, não foram ainda estudadas.

Diante disso, o ministério do meio ambiente afirma que:

Os significativos avanços no desempenho do agronegócio implicaram no aumento do consumo de insumos e da geração de resíduos nas atividades agropecuária e agroindustrial. A pesquisa científica aponta, a partir da década de 1980, para o agravamento de problemas ambientais globais, como a destruição da camada de ozônio, o efeito estufa e o comprometimento da biodiversidade, além dos impactos locais provenientes da geração de resíduos líquidos e sólidos. Esses problemas demandaram a rediscussão do modelo de desenvolvimento que se mostrava limitado por seus efeitos sobre a sustentabilidade (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2000).

Resíduos agroindustriais podem ser definidos como os subprodutos provenientes da prática agrícola destinada às indústrias, tanto grande como de pequeno porte em comunidades agropecuárias, como folhas, raízes, cascas, talos, sementes, palhas, etc. Esses resíduos possuem potencial econômico e podem ser reutilizados para finalidades muito além daquelas do produto inicial, e essa biomassa pode ser convertida na geração de combustíveis, energia, entre muitas outras aplicações.

Um exemplo da utilização desses resíduos agroindustriais é na produção de adsorventes para a remoção de materiais tóxicos no tratamento de água e de subprodutos provenientes de outros processos, já que são, em sua maioria, ricos em celulose e lignina. A celulose é definida como um polímero de cadeia de glicose, assim elevados conteúdos de glicose representam elevados teores de celulose. A lignina é uma substância que age como aglutinante mantendo as cadeias de celulose unidas, a combinação das duas confere as plantas resistências e flexibilidade (PINO, 2005).

De acordo com Bhatnagar *et al.* (2010):

A utilização de resíduos agroindustriais é uma alternativa para desenvolver adsorventes de baixo custo, contribuindo para a redução dos custos na eliminação dos resíduos (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010).

A estrutura molecular confere à celulose as seguintes propriedades características: hidrofiliçidade, quiralidade, degradabilidade e ampla variabilidade química iniciada pela alta reatividade dos grupos hidroxila (OH). Já a lignina é um polímero derivado de grupos fenilpropanóides, e possui uma alta capacidade de adsorção devido à presença de poliálcoois grupos fenólicos sobre a sua superfície. A figura 4 mostra a estrutura geral da lignina (BAILEY, 1999).

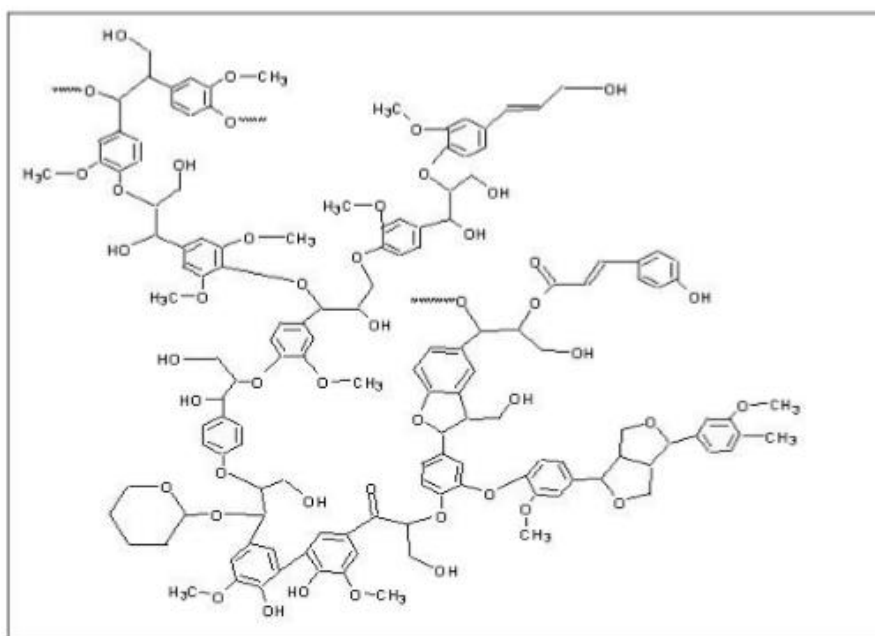


Figura 4 - Estrutura geral da lignina. Adaptado de Salvador (2009).

É importante notar que a capacidade de adsorção dos adsorventes varia, dependendo das características dos materiais, a extensão das alterações químicas, e a concentração de adsorvato. Assim certas modificações nos adsorventes também podem melhorar a afinidade e a capacidade de adsorção (ABEL, 2003).

Assim, uma proposta é a utilização da casca do jatobá como precursor promissor na obtenção de material adsorvente, já que se trata de um material que se encaixa nas características já mencionadas para um bom adsorvente.

3.3.1. O Jatobá

O jatobá (*Hymenaea courbaril*) é uma espécie arbórea muito vistosa, pertencente à família Leguminosae (Fabaceae), subfamília Caesalpinoideae. É encontrada por toda América. No Brasil se estende do Piauí até o norte do Paraná, desenvolve em florestas semidecídua. O jatobá além da importância ecológica apresenta potencial agrônômico para utilização do caule e dos frutos. Porém esta espécie está ameaçada de extinção devido à exploração da sua madeira e o desmatamento do seu ecossistema (GOMES *et al.*, 2013).

A árvore de jatobá fornece muitos produtos de grande importância. A casca possui uso medicinal contra gripe, bronquite e diarreia e age como um tônico recuperando a saúde do corpo. A madeira possui alta durabilidade, por isso, foi utilizada para construir a estrada de ferro de Carajás. A resina de jatobá, conhecida como jataicica, também pode ser usada como remédio. Antigamente, em tempos de guerra, as tribos indígenas usavam a resina na ponta da flecha para atear fogo nas casas dos inimigos. Além disso, o jatobazeiro fornece fruto comestível (SHANLEY *et al.*, 2005).

Existem, como exposto, muitas aplicações apenas medicinais e regionais, contudo, a casca do fruto do jatobá era descartada como lixo, até recentes trabalhos sobre uma forma de melhor utilizar esse insumo. A casca do fruto do jatobá representa cerca de 50% do peso total desse fruto, gerando uma enorme quantidade de resíduos, que podem ser utilizados na extração de óleos com aplicação na indústria farmacêutica e de cosméticos, como também para criação de carvão vegetal e carvão ativado para filtração por adsorção (PUGA, 2015).

4. Metodologia

O fluxograma apresentado na figura 5 ilustra a sequência de procedimentos experimentais realizados neste trabalho.

Inicialmente cascas dos frutos do jatobá foram secas em estufa a $105 \pm 1,0$ °C pelo período de 24h, foram então moídas e separadas por granulometria. Posteriormente, realizou-se uma ativação química e pirólise a 700°C. O carvão ativado obtido foi caracterizado através da análise de sua área superficial por BET, avaliação da superfície porosa pela microscopia eletrônica de varredura, também foram obtidas as cinéticas e isothermas de adsorção. Foram então realizados os ensaios em coluna de leito fixo para obtenção das curvas de ruptura e parâmetros de operação.

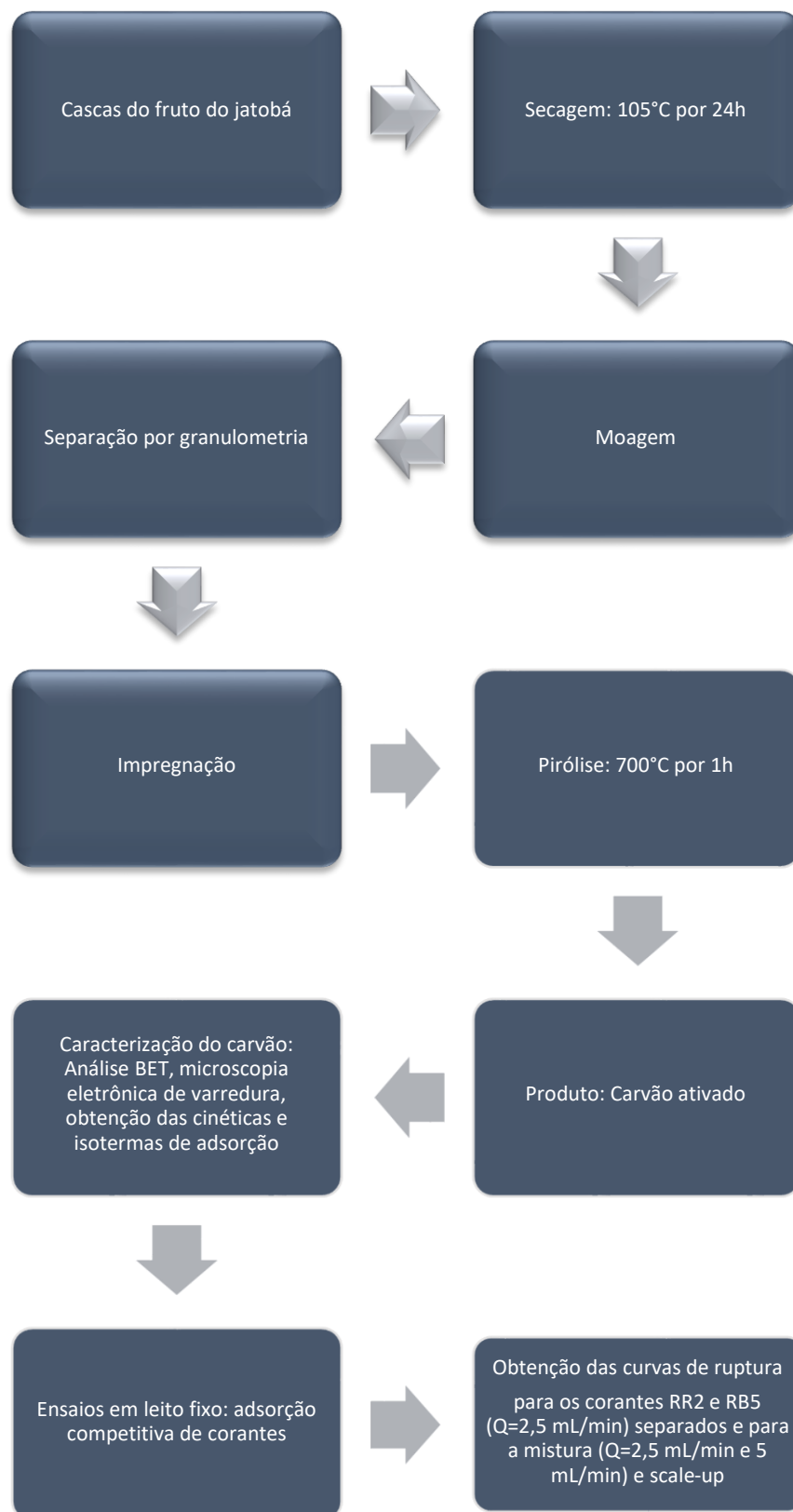


Figura 5 - Fluxograma metodológico do trabalho.

4.1. Moagem e análise granulométrica

Aproximadamente 360,5 g de cascas de jatobá foram dispostas em uma estufa com temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 1$, para eliminação da umidade presente.

Após esse tratamento, as cascas foram moídas em um moedor de martelos (Ecirtec), para que então posteriormente fosse possível realizar sua análise granulométrica. A análise granulométrica das cascas se faz necessária para que se possa escolher um tamanho de partícula ideal. Essa dimensão escolhida deve permitir um bom contato entre o efluente têxtil e o adsorvente, porém, não pode ser pequena o bastante para que cause uma perda de carga elevada, diminuindo a eficiência no transporte do líquido pela coluna.

Uma granulometria ideal (entre 2 mm e 3 mm) foi escolhida após o peneiramento das cascas em peneiras de 1 mm, 1,25 mm, 2mm e 3mm numa mesa agitadora durante 5 minutos. Para esse tamanho de partícula escolhido, foi realizado um processo de ativação química por impregnação do material com K_2CO_3 . O objetivo da impregnação com agente desidratante é a promoção da ativação do carvão, abrindo poros no mesmo após o processo de pirólise. Após isso, esse agente deve ser retirado da superfície adsorvente criada por métodos de lavagem.

Para o processo de impregnação, 10 g de K_2CO_3 foram pesados e dissolvidos em 100 ml de água destilada, em seguida, a solução foi posta em contato com 20 g das cascas moídas, na proporção de 2:1 (g de casca/g de K_2CO_3). A mistura foi aquecida em uma placa de agitação com barra magnética a 100°C sob agitação constante, até a secagem parcial desse material e consequente incorporação do ativante à matriz do carvão, por cerca de 40 minutos. Esse material foi posteriormente disposto em uma estufa com temperatura de cerca $105,0^{\circ}\text{C} \pm 1,0$ por um período de 24 h (GOMIDE, 1998).

4.2. Pirólise

A pirólise é um processo de conversão térmica que implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-oxigênio. Mais apropriadamente a pirólise é um processo de oxidação-redução na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, entretanto, a outra parte, é oxidada e

hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses produtos primários combinam-se entre si para dar moléculas mais complexas tais como ésteres, produtos poliméricos, etc (ROCHA *et al.*, 2009).

De acordo com o tipo de pirólise assim será a proporção de substâncias com maior (pirólise lenta) ou menor (pirólise rápida) peso molecular. A pirólise rápida é feita com rampas de aquecimento muito rápidas e tempos de residência muito curtos, e somente é usada para obtenção de todos os subprodutos. A pirólise lenta é amplamente mais utilizada e praticamente o único produto formado é o carvão vegetal. Nesse processo, a rampa de aquecimento é mais lenta e o tempo de permanência na estufa é maior. (ROCHA *et al.*, 2009)

Para se obter então o carvão vegetal, foi realizada uma pirólise lenta, onde as cascas, colocadas em cadinhos de porcelana parcialmente fechados, foram levadas à uma mufla (EDG Equipamentos), como a apresentada na Figura 6, e aquecidas até 700°C por uma hora, com uma rampa de aquecimento de 15°C/min. Ao final do processo, o carvão obtido foi lavado com ácido acético (1 mol/L) para desobstrução dos poros, em seguida lavado com água destilada até que o fluido de lavagem apresentasse pH próximo da neutralidade e não houvesse mais a saída de sujeira. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 105,0°C ± 1,0 por 24 h.



Figura 6 - Mufla da EDG Equipamentos utilizada para a pirólise.

4.3. Caracterização do Adsorvente

4.3.1. Teor de umidade

O estudo do teor de umidade presente nas cascas foi feito em triplicata, onde, as amostras, contendo 1 g de cascas de jatobá foram dispostas em uma estufa com temperatura de 105,0°C + 1,0 durante 24 h.

Após esse período, as amostras foram retiradas da estufa e pesadas novamente, para fins de comparação com o peso inicial, realizando os cálculos para o teor de umidade (% B.U.) presente nas cascas, utilizando a equação 5.

$$Umidade(\% B.U.) = \frac{Peso\ inicial - Peso\ final}{Peso\ inicial} \times 100 \quad (5)$$

Análise de adsorção e dessorção de N₂

A análise de adsorção e dessorção de N₂ foi feita no equipamento Quantachrome NovWin localizado no Laboratório de Materiais e Combustíveis – IQ – Universidade de Brasília e a isoterma obtida foi ajustada por BET sendo possível obter a área superficial específica do adsorvente.

4.3.2. Microscopia eletrônica de varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm. Devido a maneira como as imagens são geradas, elas têm uma aparência tridimensional, possibilitando avaliar a estrutura superficial de uma amostra (NAGATANI *et al.*, 1987).

O MEV foi realizado para avaliar as características morfológicas de superfície. Foram feitas, as microscopias eletrônicas de varredura da casca do jatobá moída e do carvão. Cada amostra foi preparada aplicando uma camada ultrafina

de material eletricamente condutivo (prata) sobre o carvão. Isto é feito para prevenir a acumulação de campos eletrostáticos no espécime devido irradiação elétrica durante a produção da imagem. Outra razão para a metalização é para melhorar o contraste (BARRETO, 2010).

4.3.3. Cálculo do ponto de carga zero

Para saber qual o ponto de carga zero (PCZ), foram preparadas oito soluções de 20 mL cada de NaCl (0,1 mol/L). Os pHs foram ajustados com soluções de HCl e NaOH nos valores de aproximadamente 2,2; 3,7; 4,1; 5,8; 7,0; 8,4; 9,7 e 10,1, às quais foram adicionadas 20 mg do carvão ativado a 25°C e estas mantiveram-se sob agitação durante 24 h. O pH final das soluções foi medido após as 24 h (DEOLIN *et al.*, 2013).

4.4. Obtenção da Cinética e Isotherma de Adsorção

Os estudos de cinética de adsorção se fazem necessários para se investigar o mecanismo de adsorção bem como as etapas controladoras do processo. Os parâmetros cinéticos são também necessários para a escolha de uma condição ótima para as possíveis aplicações em escala industrial, já que permite o estudo da velocidade que está diretamente relacionada com a interação adsorvente/adsorvato.

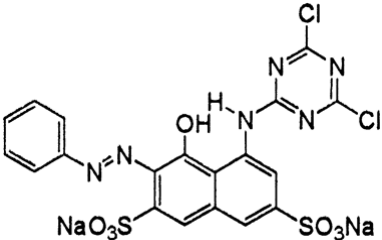
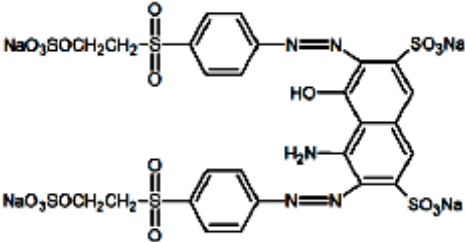
Para esse método, 1g de carvão foram adicionados à três erlenmeyers de 250 mL, um contendo uma solução de 20 ppm de corante reativo têxtil Reactive Red 2 (C.I. RR2), outro contendo uma solução de 20 ppm de corante Reactive Black 5, e uma mistura de 20 ppm de uma mistura dos dois corantes com proporções iguais em massa. Os três erlenmeyers foram então colocados em um shaker sob agitação constante de 400 rpm conforme apresentado na Figura 7. A cada intervalo pré-determinado de tempo, alíquotas foram retiradas e mediu-se a absorbância em espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu). Com esse valor foi possível encontrar, por meio de uma curva de calibração, a concentração remanescente de corante presente na solução em cada ponto e uma curva cinética foi obtida.

A isoterma é uma relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura (VASQUES, 2008). Nesse procedimento, dez erlenmeyers de 125 mL foram preparados com 30 mL de soluções de diferentes concentrações (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 ppm) de cada um dos corantes e para a mistura e estes foram dispostos em uma mesa agitadora, e 0,3 g de carvão foram adicionados à cada um deles, e estes foram deixados sob agitação constante por 24 h. Em seguida, uma alíquota de cada amostra foi retirada e submetida à análise espectrofotométrica para determinação da absorbância e por meio de uma curva de calibração, mensurou-se a quantidade de corante remanescente em cada amostra. Também é possível quantificar a massa de corante adsorvida por meio de um balanço de massa na partícula.

4.5. Colunas de Adsorção de Leito Fixo

Após a obtenção do carvão ativado adsorvente e sua caracterização a coluna foi operada com quatro condições diferentes. Para cada condição de operação a ser estudada, o leito foi trocado, mantendo-se praticamente a mesma massa e altura de leito adsorvente. Na primeira condição, utilizou-se o uma mistura de corantes com concentração de 20 ppm como efluente a ser tratado na vazão de 2,5 mL/min. Na segunda condição de operação, a concentração da mistura de corantes foi mantida e a vazão foi aumentada para 5 mL/min. Na terceira condição, manteve-se a vazão do efluente fixa em 2,5 mL/min e o efluente estudado foi somente o corante reativo vermelho (Reactive Red 2 – RR2 [VASQUES, 2008] e na quarta e última condição de operação, o efluente estudado foi o corante reativo preto 5 (Reactive Black 5 – RB5 [CAVALCANTI, 2015]). A Tabela 1 apresenta algumas características dos corantes utilizados.

Tabela 1 - Dados dos corantes utilizados.

Corante	Massa Molar (g/mol)	Comprimento de onda máximo (λ_{max}) (nm)	Estrutura Química
Red Reactive 2	601,323	538	
Reactive Black 5	991,79	596	

Para os ensaios em coluna, foram utilizados condensadores de cerca de 0,8 cm de diâmetro interno, que foram empacotados com o carvão adsorvente, o qual após a pirólise passou por outro peneiramento, com peneiras de 800 nm, 1,25 mm e 2 mm mantidas sob agitação manual por cerca de 1 minuto, sendo escolhidos as partículas com granulometria menores que 800 nm. Uma bomba peristáltica (Milan) foi utilizada para bombear a solução alimento (efluente) com cada uma das soluções.

Durante o processo, amostras do efluente de saída foram retiradas a cada 5 minutos e armazenadas em tubos de ensaio para que análises posteriores pudessem ser realizadas. A montagem do equipamento foi feita conforme apresentado na Figura 7.

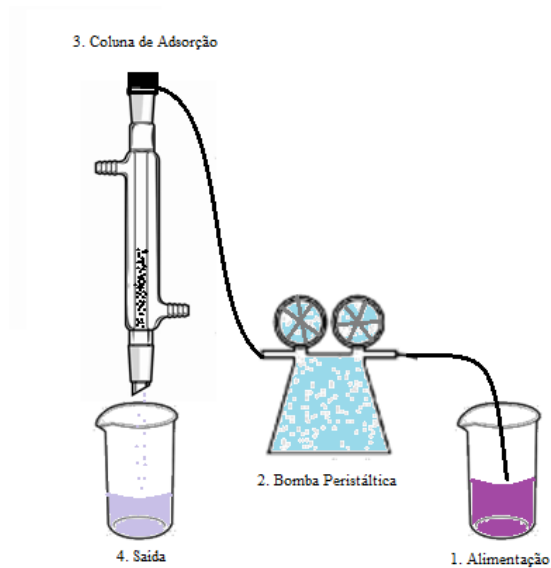


Figura 7 - Esquema da coluna de adsorção.

De posse dos resultados, obteve-se uma curva de ruptura (“curva de breakthrough”) para cada um dos casos analisados. Desta foi possível encontrar o ponto de quebra, definido como sendo 5% da concentração de entrada.

4.6. Estudo de Dessorção

Para o estudo de dessorção foram realizadas cinéticas de dessorção com a mistura de corantes com uma proporção de 20 ppm para que se pudessem obter dados referentes a velocidade com que o corante poderia ser removido da superfície do carvão e assim entender melhor o que poderia inviabilizar a adsorção em uma possível aplicação industrial. Para isso, foram preparadas duas soluções, uma básica, contendo concentração de 1 mol/L de NaOH e uma com etanol (50% v/v) e realizados os ensaios em batelada em elernmeyers de 250 ml.

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização do Carvão Ativado

5.1.1. Teor de umidade

O teor de umidade médio das cascas foi de 9,97% com um desvio padrão de 1,15%.

5.1.2. Análise de adsorção e dessorção de N₂

Os dados da análise foram tratados de acordo com a equação BET de isoterma de adsorção. Mediante essa análise foi possível obter a área superficial do carvão ativado que foi de 130,304 m²/g. Como a maior parte dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 e 15 m² /g, no decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono (CLAUDINO, 2000).

5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura

Nas Figuras 8 e 9 são apresentadas as microscopias feitas para as cascas do fruto do jatobá e para o carvão ativado.

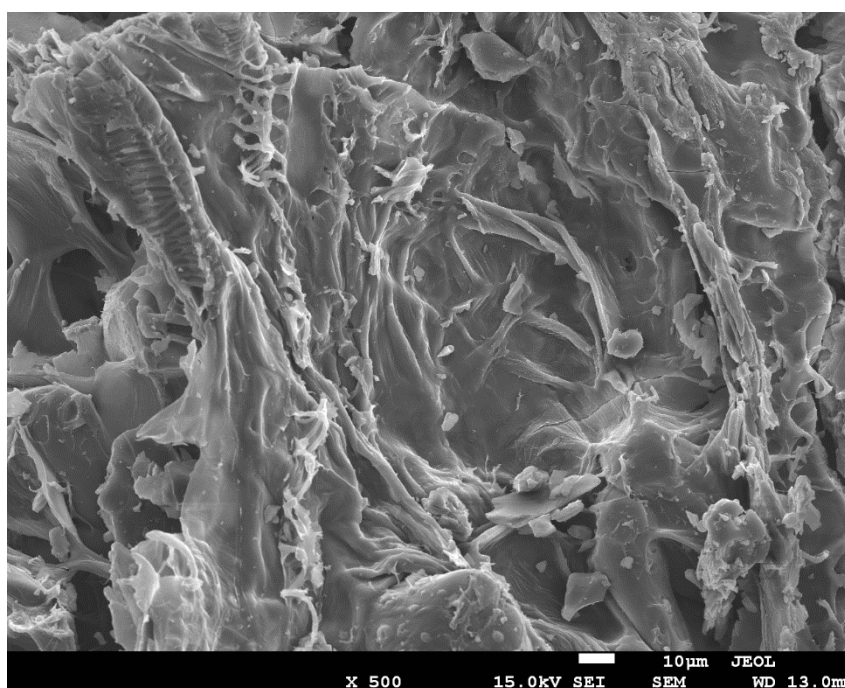


Figura 8 - MEV cascas do fruto do jatobá (x500)

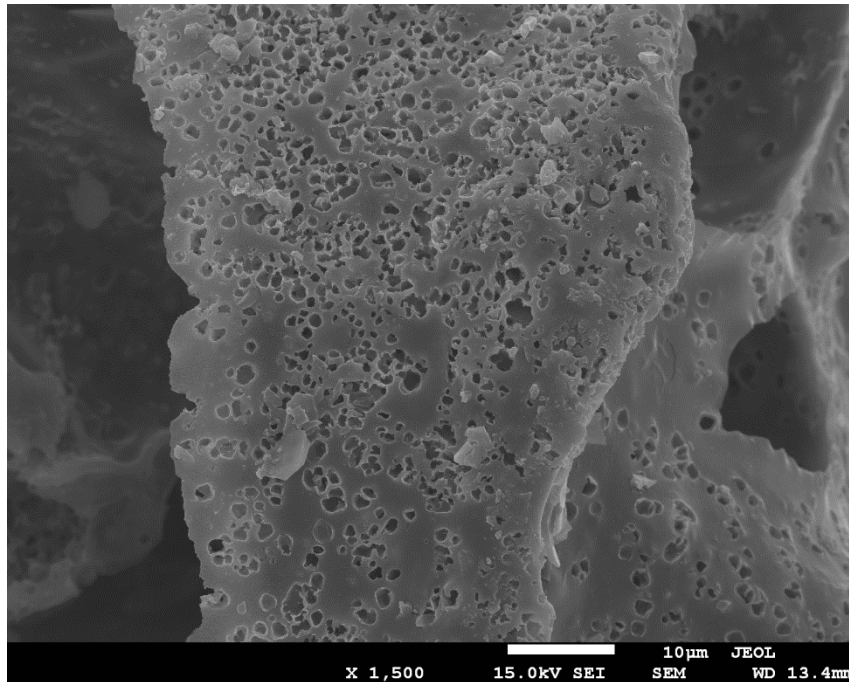


Figura 9 - MEV carvão ativado (x1500)

Na Figura 9 é possível verificar a presença de poros, fendas e cavidades as quais favorecem o processo adsorptivo. O mesmo comportamento foi observado no trabalho apresentado por Silva (2009), que usou a casca de arroz como matéria prima para a fabricação do carvão ativado, o qual afirma que presença dos poros pode ser explicada pela fuga de voláteis da superfície do material, como resultado da degradação térmica nas condições pirolíticas (SILVA, 2009). O trabalho apresentado por Vasques (2008), que utilizou o lodo ativado residual de uma indústria de tratamento de efluentes têxteis como adsorvente, também apresenta resultados semelhantes, sendo que, neste trabalho, a microscopia do adsorvente preparado foi comparada com a do carvão comercial (VASQUES, 2008).

5.1.4. Obtenção do ponto de carga zero

Conforme metodologia apresentada no capítulo 4, seção 4.3.3, mediu-se os pHs finais e iniciais das soluções e com esses dados, um gráfico pH final versus pH inicial (Figura 10) foi obtido. O ponto de carga zero é igual a média dos valores que permanecem constantes para o pH final.

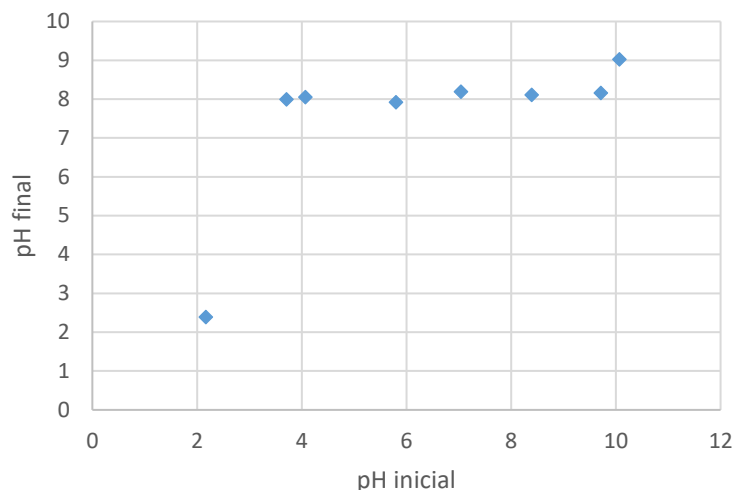


Figura 10 - Ponto de carga zero (PCZ) do carvão.

O ponto de carga zero obtido foi igual a 8,07, indicando que antes desse pH a superfície é carregada positivamente, favorecendo a adsorção dos corantes trabalhados, que são aniônicos.

5.2. Cinéticas de adsorção

Os ensaios cinéticos foram feitos para os dois corantes separados (RR2, RB5) e para uma mistura em iguais proporções (em massa), todos com 20 ppm (mg/L) de concentração final. Para as medições de adsorção, foi feita uma espectrofotometria UV-Vis na região de comprimento de onda encontrada do corante, de 536 nm e 596 nm. As cinéticas foram conduzidas durante 120 min.

A concentração dos corantes foi determinada por espectrofotometria, relacionando-se a absorvância de uma amostra à concentração de corante presente na mesma, por meio de uma curva de calibração. As curvas de calibração foram construídas para cada corante no comprimento de onda correspondente ao pico máximo de absorção.

Para calcular a concentração de cada corante na mistura, foram montadas quatro curvas de calibração, duas para o corante RR2 em 536 nm e 596 nm, e duas para o corante RB5 em 536 nm e 596 nm. A Lei de Beer estabelece que, se não houver interação entre as espécies no meio, a absorvância é uma propriedade aditiva, portanto para um dado comprimento de onda, λ , é verdadeiro afirmar que a absorvância da mistura é igual ao somatório das absorvâncias de

cada um dos corantes neste mesmo comprimento de onda (CAVALCANTI, 2015). Logo, um sistema de equações foi montado para cada ponto, que ao ser resolvido, fornece os valores das concentrações dos corantes em cada tempo t na mistura.

Os resultados foram utilizados para elaboração dos gráficos presentes nas Figuras 11,12 e 13, e para obter os parâmetros dos ajustes matemáticos.

5.2.1. Cinética: modelagem matemática

Os modelos empregados para este estudo foram os de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem. Os dados depois dos ajustes para os corantes separados e da mistura estão apresentados nas figuras 11, 12 e 13.

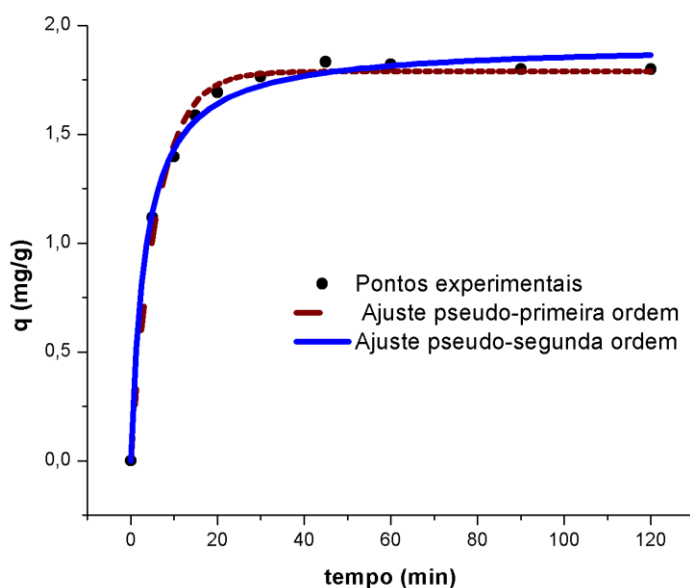


Figura 11 - Ajuste de modelos cinéticos da adsorção do corante RB5.

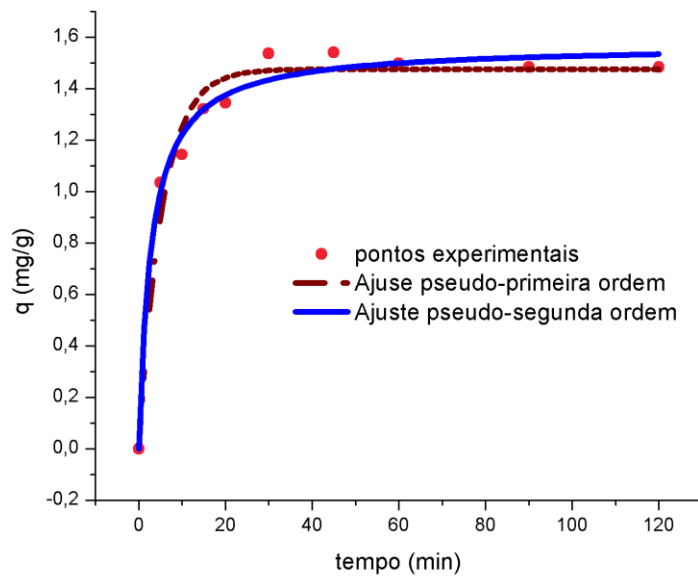


Figura 12 - Ajuste de modelos cinéticos da adsorção do corante RR2.

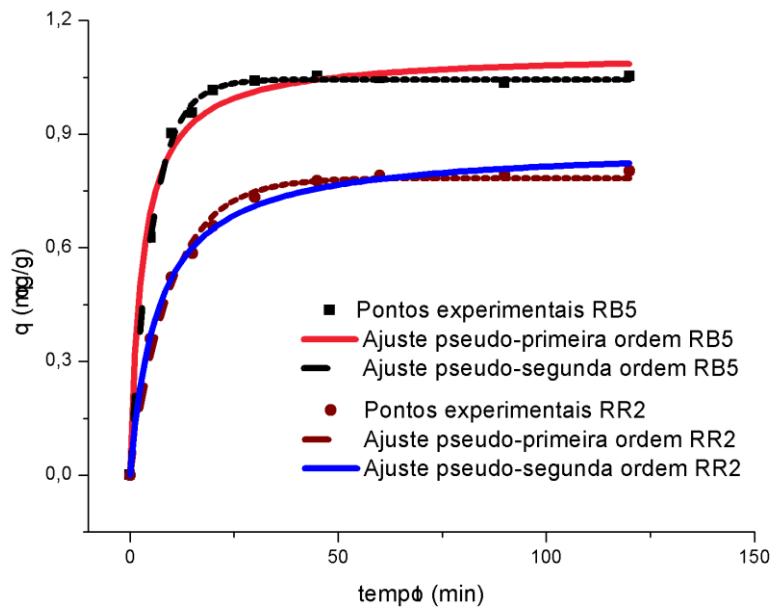


Figura 13 - Ajuste de modelos cinéticos de adsorção para a mistura.

Comparando os gráficos das cinéticas para os corantes RR2 e RB5 tanto separados como na mistura, percebe-se uma maior eficiência do adsorvente para a remoção do corante RB5. A concentração de corante remanescente no equilíbrio para o corante RR2 separado foi de 3,32 mg/L e para o corante RB5

foi de somente 1,95 mg/L. Este resultado indica que os corantes com maior quantidade de cargas têm maior tendência em serem adsorvidos devido à atração elétrica dos adsorvatos pelos sítios de cargas positivas presentes na superfície do adsorvente, esse mesmo comportamento foi observado em muitos trabalhos já publicados, como o realizado por Santos *et al.*, (2016), o qual estudou a adsorção de corantes reativos utilizando carvão comercial de casca de coco comercial e ativado com ácido acético.

Os dados dos parâmetros estão dispostos na tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros dos ajustes cinéticos.

Modelo		RB5	RR2	RB5 – mistura	RR2 – mistura
Pseudo- Primeira ordem	K ₁ (L/min)	0,169 ± 0,011	0,188 ± 0,024	0,186 ± 0,005	0,103 ± 0,006
	q _e (mg/g)	1,789 ± 0,022	1,475 ± 0,034	1,044 ± 0,005	0,784 ± 0,012
	R ²	0,991	0,969	0,998	0,991
Pseudo- Se- gunda ordem	K ₂ (L/min)	0,165 ± 0,016	0,225 ± 0,038	0,306 ± 0,048	0,184 ± 0,012
	q _e (mg/g)	1,916 ± 0,001	1,569 ± 0,001	1,100 ± 0,001	0,808 ± 0,001
	R ²	0,994	0,985	0,984	0,994
Experi- mental	q _e (mg/g)	2,123	1,883	2,085	2,149

A partir da comparação dos valores de R² e baixos valores de erro padrão pode-se observar que o modelo que mais se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem para os corantes separados e RR2 na mistura e pseudo-primeira ordem para o corante RB5 na mistura.

Observando os valores de q_e experimentais, o modelo que se ajustou melhor foi o de pseudo-segunda ordem tanto para os dois corantes separados como na mistura.

Observando os resultados obtidos para o ajuste de pseudo-segunda ordem, a quantidade de corante removida por grama de adsorvente [q_e (mg/g)] é 18,11% maior para o RB5 quando comparada ao RR2 quando os corantes estão separados, o que pode ser explicado, pois o corante RB5 tem mais grupos sulfônicos, os quais interagem com o adsorvente que possui carga de superfície positiva no pH da solução, que eram de aproximadamente 6,8. Na mistura, o corante RB5 também tem maior quantidade adsorvida, sendo 26,54% maior que para o corante RR2.

A maior quantidade adsorvida para o corante RB5 em relação ao corante RR2 na mistura (26,54% maior), comparada com a dos corantes separados (18,11% maior) mostra que ocorre de fato uma interação entre os adsorvatos quando estes estão fazendo parte de um sistema multicomponente, onde ocorre a competição dos corantes pelos sítios ativos (CAVALCANTI, 2015).

5.3. Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção foram feitas também para os corantes separados (RR2 e RB5) e para a mistura dos corantes em concentrações entre 10 ppm e 100 ppm, por um período de 24h. As isotermas têm a finalidade de se estudar o equilíbrio de adsorção, bem como saber a quantidade máxima que o adsorvente consegue reter de uma determinada solução dos corantes.

A partir da medida das absorvâncias e usando as curvas de calibração, pôde-se calcular a concentração remanescente em cada solução, também chamada de concentração de equilíbrio, C_e (ppm), e o parâmetro q_e , por meio de balanço de massa, definido como a quantidade de corante adsorvida, em mg, por g do carvão ativado no equilíbrio.

Os dados obtidos foram usados para fazer os ajustes por meio de modelos matemáticos. Comparando o perfil obtido para as isotermas, mostradas nas figuras 15, 16 e 17, obtidas neste trabalho, com aquelas definidas por Brunauer *et al.* (1940) ilustradas na figura 14, elas são classificadas como sendo do tipo I, que são características de uma adsorção onde o tamanho do poro presente não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato. (VASQUES, 2008).

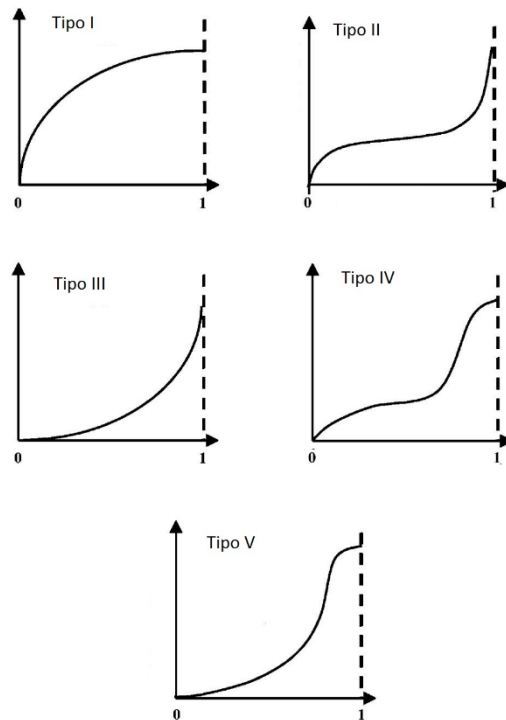


Figura 14 - Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer *et al.* (1940).

5.3.1. Isotermas: modelagem matemática

Foram feitos os ajustes das isotermas de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich (VASQUES, 2008; CAVALCANTI, 2015). Os dados depois dos ajustes para os corantes separados e da mistura estão apresentados nas Figuras 15, 16 e 17.

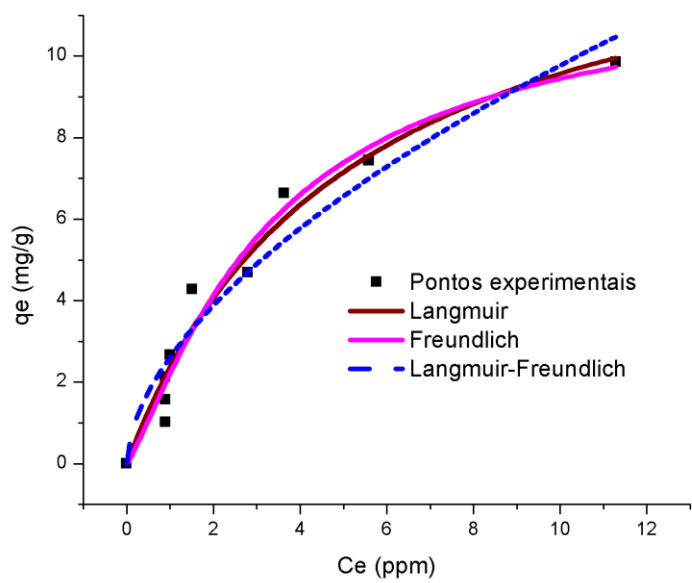


Figura 15 - Ajuste das isothermas para o corante RB5.

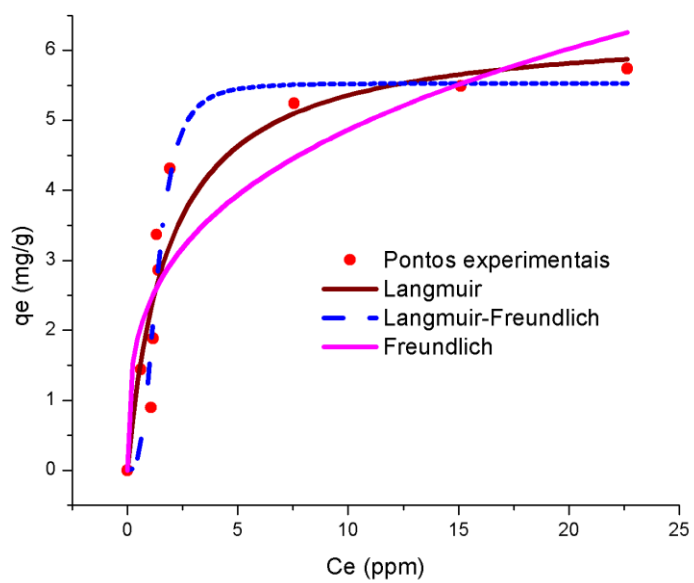


Figura 16 - Ajuste das isothermas para o corante RR2.

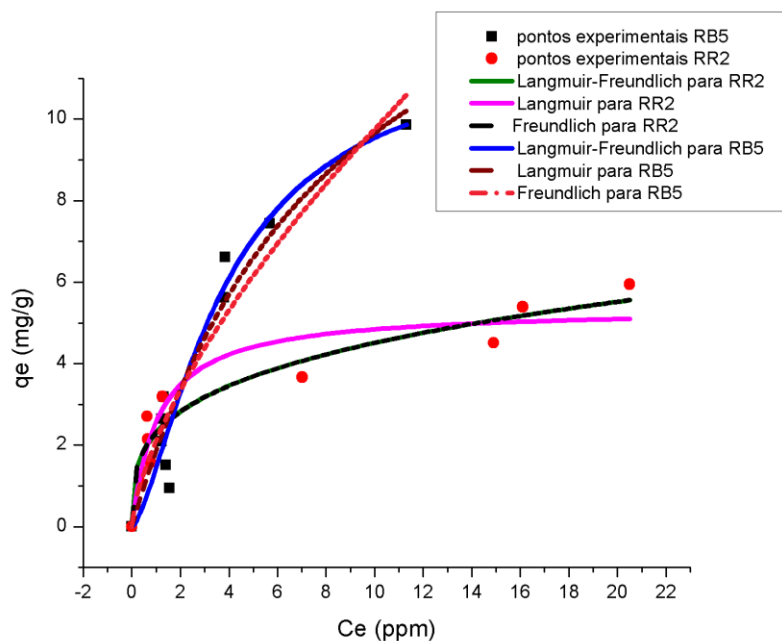


Figura 17 - Ajuste das isotermas para a mistura.

A Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros das isotermas ajustadas aos pontos experimentais de equilíbrio obtidos.

Tabela 3 - Parâmetros das isotermas.

Modelo		RB5	RR2	RB5 – mistura	RR2 – mistura
Langmuir	K_L (L/mg)	$0,195 \pm 0,046$	$0,536 \pm 0,155$	$0,115 \pm 0,045$	$0,919 \pm 0,267$
	q_m (mg/g)	$14,473 \pm 1,751$	$6,358 \pm 0,617$	$18,016 \pm 4,192$	$5,368 \pm 0,406$
	R^2	0,959	0,877	0,921	0,890
Freundlich	K_F	$2,604 \pm 0,301$	$2,397 \pm 0,365$	$2,114 \pm 0,375$	$2,308 \pm 0,233$
	N	$1,741 \pm 0,201$	$3,253 \pm 0,699$	$1,506 \pm 0,212$	$3,439 \pm 0,486$
	R^2	0,923	0,804	0,893	0,919
Langmuir - Freundlich	K (L/mg)	$0,226 \pm 0,053$	$0,386 \pm 0,135$	$0,138 \pm 0,039$	$0,638 \pm 0,084$
	q_m (mg/g)	$11,959 \pm 2,259$	$5,531 \pm 0,348$	$11,935 \pm 2,724$	$3,615 \pm 0,477$
	N	$1,220 \pm 0,266$	$3,188 \pm 1,074$	$1,459 \pm 0,390$	$0,291 \pm 0,037$
	R^2	0,957	0,914	0,925	0,907

Comparando os valores dos parâmetros obtidos, pode-se observar que quando os corantes estão separados, o modelo que mais se ajusta aos dados experimentais de acordo com o R^2 é o de Langmuir para o corante RB5 e de Langmuir –Freundlich para o corante RR2.

Para os corantes na mistura, o modelo de Langmuir –Freundlich é o que se ajusta melhor para o corante RB5, e o modelo de Freundlich o que se ajusta melhor para o corante RR2. Nenhum dos dois se ajusta bem para o modelo de Langmuir, provavelmente porque como este modelo não considera que as moléculas interajam entre si, ele não representa a realidade da mistura dos corantes (CAVALCANTI, 2015).

De acordo com o modelo de Langmuir, tanto para os corantes separados como na mistura, pode-se observar que o valor de $[q_m(\text{mg/g})]$ é maior para o corante RB5 comparado com o valor obtido para o corante RR2. O mesmo comportamento é observado no modelo de Langmuir –Freundlich. A explicação está relacionada com a presença de mais grupos sulfônicos presentes na estrutura do corante RB5, que tem quatro grupos, enquanto que RR2 tem apenas dois. O maior número desses grupos permite uma maior interação com o adsorvente, como explicado no ajuste das cinéticas.

K_L é a constante de adsorção de Langmuir, que de acordo com Debrassi *et al.* (2011) está relacionada com a energia de adsorção. Pode ser observado que o corante RR2 apresenta maiores valores de K_L comparado com o corante RB5, tanto separados, quanto na mistura.

De acordo com Freitas (2007), o parâmetro n dos modelos de Freundlich e Langmuir -Freundlich indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Valores de n maiores que 1, como é o caso dos resultados observados para os dois corantes estudados tem-se a indicação de que esses sítios são heterogêneos energeticamente. Ainda de acordo com outro trabalho apresentado por Vasques (2008), o valor de n maior que a unidade indica uma adsorção favorável para os adsorvatos.

5.4. Coluna de adsorção de leito fixo e condições de operação

Durante os ensaios em processo contínuo, foram retiradas alíquotas em intervalos definidos de tempo. Essas amostras foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis. A coluna de adsorção foi empacotada quatro vezes variando o corante a ser removido na alimentação e vazão, conforme descrito na metodologia. Os dados iniciais das colunas, como medidas de pH e altura de leito foram medidos e estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Dados iniciais das colunas.

	Coluna RR2	Coluna RB5	Coluna Mistura 1	Coluna Mistura 2
Vazão (mL/min)	2,50	2,50	2,50	5,00
M _{carvão} (g)	1,11	1,22	1,16	1,03
Altura do Leito (cm)	9,40	10,00	10,50	9,00
pH inicial	6,90	6,53	6,81	6,83
pH final	7,77	6,44	7,32	7,66

Onde, coluna RR2 e coluna RB5 são as colunas dos corantes separados.

5.4.1. Curvas de ruptura

As Figuras 18 a 21 apresentam as curvas de ruptura obtidas para os corantes RB5 e RR2 separados em uma vazão de 2,5 mL/min, e para a mistura nas vazões 2,5 mL/min e 5 mL/min

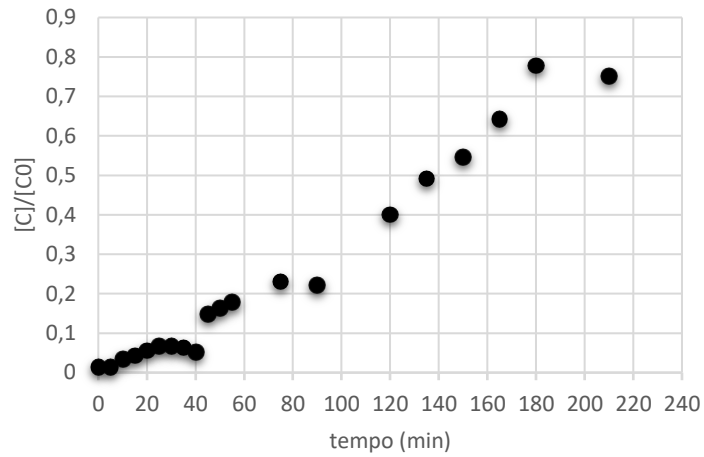


Figura 18 - Curva de ruptura do corante RB5 (Q=2,5 mL/min).

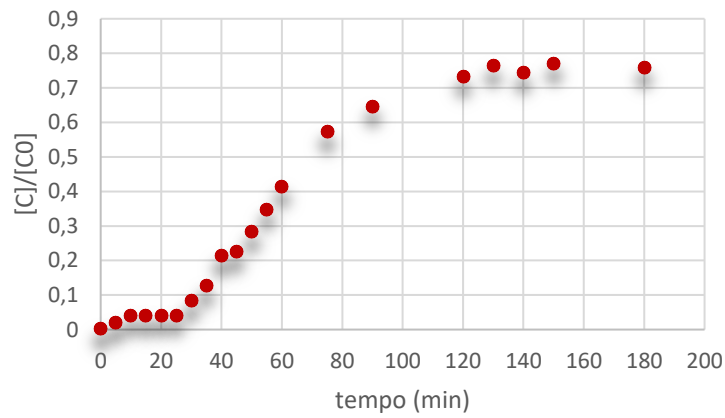


Figura 19 - Curva de ruptura do corante RR2 (Q=2,5 mL/min).

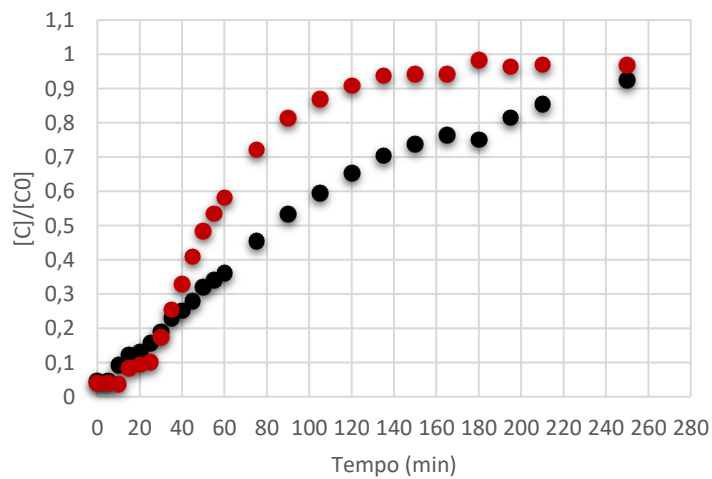


Figura 20 - Curva de ruptura da mistura (Q=2,5 ml/min).

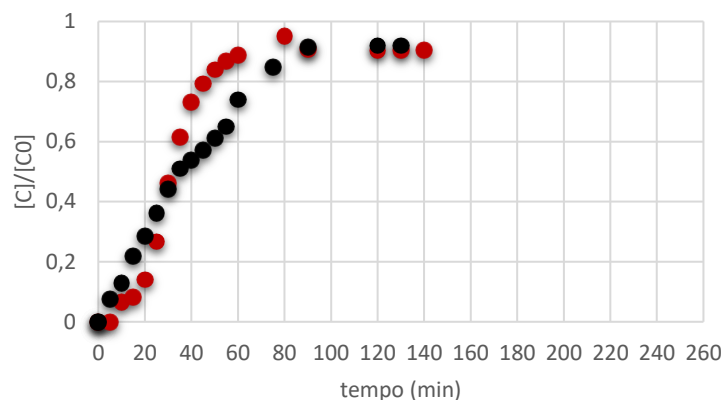


Figura 21 - Curva de ruptura da mistura (Q=5 ml/min).

Os resultados obtidos para as curvas de ruptura mostram que um aumento na vazão de alimentação implica em um menor tempo de operação para ambos os corantes estudados, ou seja, o adsorvente irá saturar mais rapidamente com o aumento da vazão (VASQUES, 2008).

A diferença observada entre os perfis das curvas de ruptura dos corantes RB5 e RR2 pode ser um indicativo de que o mecanismo do processo de adsorção é diferente para cada um dos adsorvatos, já que esse é um dos fatores que contribuem para a forma da curva de ruptura (ROTEIRO, EQ-801, UNICAMP, 2000).

5.4.2. Curvas de ruptura: modelagem matemática

Os modelos de curva de ruptura foram avaliados com base nos dados obtidos. A Tabela 5 mostra, resumidamente, as equações dos modelos matemáticos que foram utilizados nos ajustes aos dados experimentais obtidos (SILVA *et al.*, 2016)

Tabela 5 - Equações dos modelos de curva de ruptura.

Modelo	Equação	Parâmetros
Bohart-Adams	$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{BA}N_{BA}z}{u} - K_{BA}C_0t \quad (6)$	C_0 : concentração inicial K_{BA} : Constante Cinética N_{BA} : concentração de saturação z : altura da coluna u : velocidade intersticial
Thomas	$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_T N_T m}{Q} - K_T C_0 t \quad (7)$	C_0 : concentração inicial K_T : Constante Cinética N_T : concentração de saturação m : massa de carvão usada Q : vazão de entrada
Yoon-Nelson	$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = K_{YN}(t - t_2) \quad (8)$	C_0 : concentração inicial K_{YN} : Constante Cinética t_2 : tempo em que $C/C_0=0,5$
Wolborksa	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{\beta_W C_0 t}{N_W} - \frac{\beta_W z}{u} \quad (9)$	C_0 : concentração inicial β_W : Constante Cinética N_W : concentração de saturação z : altura da coluna u : velocidade intersticial

A partir das curvas de ruptura experimentais e das formas linearizadas dos referidos modelos, foram determinados os seus parâmetros. Nas Tabelas 6 a 9 estão apresentados os parâmetros obtidos no ajuste dos modelos de Bohart-Adams, Thomas, Yoon-Nelson e Wolborska, respectivamente, e seus coeficientes de correlação (R_2).

As Figuras 22 a 24 apresentam os ajustes. Vale ressaltar que os modelos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson são representados nas imagens como “outros modelos”, porque a linha de tendência é a mesma para os três.

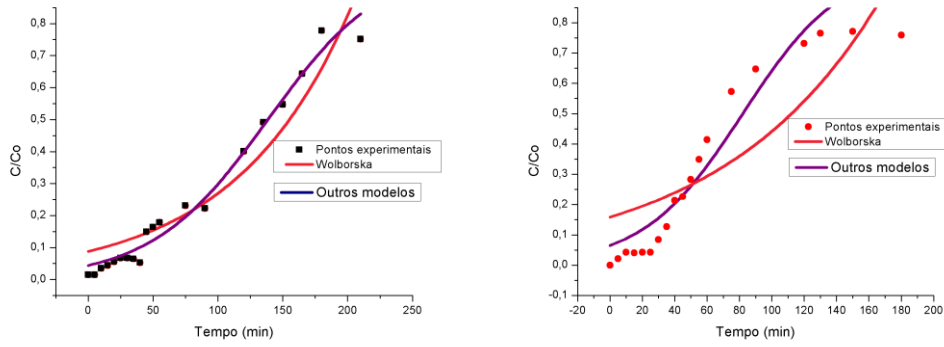


Figura 22 - Ajustes das curvas de ruptura para RB5 e RR2 separados, respectivamente.

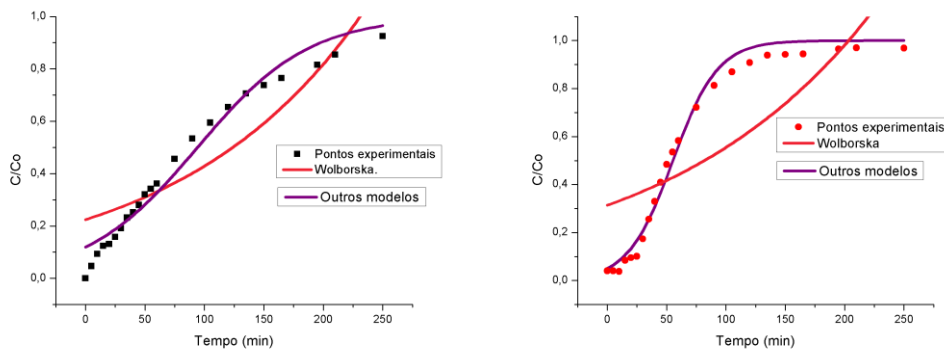


Figura 23- ajustes das curvas de ruptura para RB5 e RR2 na mistura ($Q=2,5\text{ml/min}$), respectivamente.

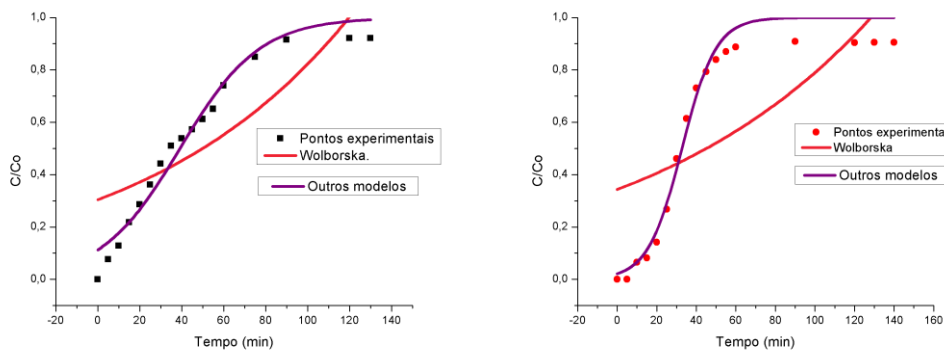


Figura 24 - ajustes das curvas de ruptura para RB5 e RR2 na mistura ($Q=5\text{ml/min}$), respectivamente.

Tabela 6 - Parâmetros do modelo de Bohart-Adams.

Parâmetro	RR2 (Q=2,5 mL/min)	RB5 (Q=2,5 mL/min)	RR2 - Mistura (Q=2,5 mL/min)	RB5 - Mistura (Q=2,5 mL/min)	RR2 - Mistura (Q=5 mL/min)	RB5 - Mistura (Q=5 mL/min)
K_{BA} (L/mg min)	0,0018 ± 0,0002	0,0011 ± 0,0001	0,0061 ± 0,0001	0,0024 ± 0,0001	0,0130 ± 0,0014	0,0050 ± 0,0001
C_0 (ppm)	17,8490	19,7680	8,71000	8,6500	8,9150	10,4950
N_{BA} (ppm)	2019,04 ± 116,98	3651,57 ± 69,23	531,20 ± 12,55	937,96 ± 30,75	782,75 ± 23,0346	1159,44 ± 39,3612
z (cm)	9,4000	10,0000	10,5000	10,5000	9,0000	9,0000
u (cm/min)	13,1000	13,1400	11,3700	11,3700	23,9880	23,9880
R^2	0,9099	0,9799	0,9865	0,9672	0,9728	0,9688

Tabela 7 - Parâmetros do modelo de Thomas.

Parâmetro	RR2 (Q=2,5 mL/min)	RB5 (Q=2,5 mL/min)	RR2 - Mistura (Q=2,5 mL/min)	RB5 - Mistura (Q=2,5 mL/min)	RR2 - Mistura (Q=5 mL/min)	RB5 - Mistura (Q=5 mL/min)
K_T (L/mg min)	0,0018 ± 0,0002	0,0011 ± 0,0001	0,0061 ± 0,0001	0,0024 ± 0,0001	0,0131 ± 0,0014	0,0050 ± 0,0001
C_0 (ppm)	17,8490	20,0000	8,7100	7,6500	8,9150	10,4950
Q : (ml/min)	2,5000	2,5000	2,5000	2,5000	5,0000	5,0000
N_W	3,0518 ± 0,1641	5,7729 ± 0,1093	1,0041± 0,0233	1,6965 ± 0,0562	1,2167 ± 0,03662	1,7134 ± 0,0604
m (mg)	1,11	1,22	1,16	1,16	1,03	1,03
R^2	0,9099	0,9799	0,9865	0,9672	0,9728	0,9687

Tabela 8 - Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson.

Parâmetro	RR2 (Q=2,5 mL/min)	RB5 (Q=2,5 mL/min)	RR2 - Mistura (Q=2,5 mL/min)	RB5 - Mistura (Q=2,5 mL/min)	RR2 - Mistura (Q=5 mL/min)	RB5 - Mistura (Q=5 mL/min)
K_{YN} (min^{-1})	0,0324 ± 0,0039	0,0222 ± 0,0011	0,0529 ± 0,0015	0,0212 ± 0,0013	0,1165 ± 0,0121	0,0527 ± 0,0043
t^2 (min)	82,0708 ± 4,5491	138,5504 ± 2,6241	55,335 ± 1,2873	94,150 ± 3,1189	32,754 ± 0,9859	39,184 ± 1,3822
R^2	0,9099	0,9799	0,9865	0,9672	0,9728	0,9686

Tabela 9 - Parâmetros do modelo de Wolborska.

Parâmetro	RR2 (Q=2,5 mL/min)	RB5 (Q=2,5 mL/min)	RR2 - Mistura (Q=2,5 mL/min)	RB5 - Mistura (Q=2,5 mL/min)	RR2 - Mistura (Q=5 mL/min)	RB5 - Mistura (Q=5 mL/min)
β_W (min^{-1})	2,5448 ± 0,3119	3,1950 ± 0,2267	1,2559 ± 0,1852	1,6178 ± 0,1374	2,8483 ± 0,6074	3,1700 ± 0,4115
C_0 (ppm)	17,8490	8,6500	8,71000	8,7365	9,2041	10,4900
N_{BA} (ppm)	4448,56 ± 310,83	2466,89 ± 74,45	1917,66 ± 158,30	2185,41 ± 110,15	3080,99 ± 414,52	3349,11 ± 275,83
z (cm)	9,40000	10,0000	10,5000	10,5000	9,0000	9,0000
u (cm/min)	13,0100	13,1400	11,3700	11,3700	23,988	23,980
R^2	0,7139	0,9078	0,6188	0,8027	0,4706	0,6911

Pode-se observar pelos valores de R^2 , que os dados se ajustam bem para os modelos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson e que o modelo de Wolborska não se ajustou aos dados.

A constante cinética K_T , do modelo de Thomas é maior para o corante RR2, tanto isolado, quanto na mistura. O mesmo comportamento é observado com a constante cinética do modelo de Yoon-Nelson, K_{YN} , o que mostra que esses modelos são matematicamente equivalentes e mostra também que a velocidade de transferência de massa entre a fase líquida e sólida dá-se mais rápido para este corante em comparação com o corante RB5.

5.4.3. Dimensionamento da coluna e scale up

A partir das curvas de ruptura, e das equações 10 a 14, foi possível calcular a concentração de equilíbrio (q_m) experimental, o tempo de ruptura (t_b), o

tempo útil (t_u), o tempo total (t_t) e a altura útil (H_u). Os valores estão dispostos na tabela 12.

Balanço de massa na coluna:

$$q_m = \frac{C_0 Q}{m_{ads}} \int_0^t \left(1 - \frac{C_s}{C_0}\right) dt \quad (10)$$

Onde, q_m é a concentração de equilíbrio na fase sólida (mg/g), Q é a vazão volumétrica da solução (L/min), m_{ads} é a massa de adsorvente usada (g), C_0 é a concentração da solução de corante na alimentação, (mg/L) C_s é a concentração do adsorvato na saída da coluna (mg/L) e t o tempo de operação.

O tempo equivalente à capacidade total do leito é dado por:

$$t_t = \int_0^\infty \left(1 - \frac{C_s}{C_0}\right) dt \quad (11)$$

E o tempo útil é dado por:

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_s}{C_0}\right) dt \quad (12)$$

Em que t_b é o tempo de ruptura ou tempo de quebra, neste caso considerado como o tempo em que a concentração da solução de saída é aproximadamente 5% da concentração inicial (VASQUES, 2008).

É possível encontrar a altura do leito útil que foi utilizada até o ponto de ruptura, de acordo com a relação:

$$H_u = \frac{t_u}{t_t} H_t \quad (13)$$

A Zona de transferência de massa pode ser definida como:

$$ZTM = \left(1 - \frac{t_u}{t_t}\right) H_t \quad (14)$$

A capacidade total de remoção do carvão ativado (q_m) pode ser dada por:

$$q_m = \frac{Q t_t C_0}{m_{ads}} \quad (15)$$

Onde, Q é a vazão volumétrica da solução (L/min), m_{ads} é a massa de adsorvente usada (g) e C_0 é a concentração da solução de corante na alimentação, (mg/L).

A Tabela 10 apresenta o valor dos parâmetros experimentais calculados.

Tabela 10 - Parâmetros experimentais calculados.

	RB5 Q= 2,5 mL/min	RR2 Q= 2,5 mL/min	RB5 na mistura (Q=2,5 mL/min)	RR2 na mistura (Q=2,5 mL/min)	RB5 na mistura (Q=5 mL/min)	RR2 na mistura (Q=5 mL/min)
t_b (min)	20,0	27,0	10,0	12,5	7,0	7,0
t_u (min)	0,46	0,31	0,14	0,05	0,13	0,13
t_t (min)	52,70	46,31	24,57	71,26	28,90	14,36
H_u (cm)	0,10	0,10	0,10	0,01	0,04	0,08
H_t (cm)	9,40	10,00	10,50	10,50	9,00	9,00
ZTM	9,91	9,33	10,44	10,49	8,99	8,91
q_m (mg/g)	2,16	2,03	0,46	1,34	1,47	0,62

Dos resultados obtidos, observa-se que há uma ZTM muito grande para os dois corantes. Segundo Geankoplis (1993), a zona de transferência de massa (ZTM) depende de fatores, tais como, vazão, diâmetro de partícula e concentração inicial da solução. Trabalhar com uma vazão maior poderia melhorar esse resultado, já que no processo de adsorção, o aumento da vazão resulta numa redução da resistência de transferência de massa no filme líquido, conseqüentemente, uma redução da zona de transferência de massa (ZTM) (Vijayaranghavan *et al.*, 2005).

Pode-se notar também que para a mistura, quando há um aumento na vazão, há um aumento na adsorção dos corantes de 13,88%.

Com o aumento da vazão, observa-se uma diminuição no ponto de ruptura, o mesmo foi observado por Peruzzo *et al.*, (2007) que estudaram a adsorção do corante Básico Verde 4 em colunas de leito fixo empacotadas com carvão ativado granular para diferentes vazões de alimentação. Para a vazão de 3,2 mL/min o tempo de ruptura foi maior em 2 vezes do que para a vazão de 6,0 mL/min.

Para o *scale up*, considera-se que a velocidade de escoamento v_e , definida pela equação 16, se mantém constante com o aumento da vazão. Definindo uma vazão industrial de 50 m³/h (indústria têxtil de médio porte) (0,0139 m³/s).

$$v_e = \frac{Q}{\pi(d/2)^2} \quad (16)$$

Onde Q é a vazão (m³/s) e d o diâmetro da coluna (m).

Escolhendo a vazão de 5mL/min, o qual forneceu os melhores resultados em termos da adsorção dos corantes, a velocidade de escoamento calculada foi de 1,657m/s e o novo diâmetro proposto para a coluna seria de 0,103 m.

5.5. Estudo de Dessorção

Para a verificação e estudo da capacidade de dessorção do novo adsorvente, foram realizadas duas cinéticas de dessorção de misturas de corantes, uma com solução básica (NaOH 1 mol/L) e outra com uma solução de álcool etílico (50 % v/v).

Para a cinética com a solução básica verificou-se que mesmo após 120 minutos, não se havia dessorvido nada da mistura de corantes, já para a solução com álcool etílico, mediu-se as absorbâncias e os dados de concentrações foram usados para criar o perfil da cinética de dessorção mostrado na Figura 25. Onde, os pontos vermelhos são os resultados obtidos para o corante RR2 e os pretos para o corante RB5.

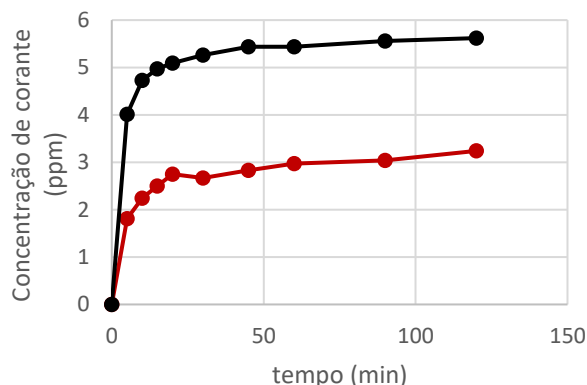


Figura 25 - Gráfico de cinética de dessorção da mistura de corantes com álcool etílico 50% (v/v).

A partir dos dados iniciais foi possível, para fim de comparações entre os dois corantes, fazer uma comparação da quantidade de corante dessorvido, como mostrado na tabela 11.

Tabela 11 - Comparação da porcentagem de corantes desorvido.

	Quantidade de corante no carvão (mg/g)	% desorvida após 120 minutos
RB5	0,86	65,34884
RR2	0,69	47,29927

É possível observar que ambos os corantes se desorvem com o uso do álcool etílico, e ainda que o corante RB5 é removido mais rapidamente que o corante RR2 indicando uma maior afinidade com o álcool, o mesmo comportamento foi observado por Carvalho, et al. (2015), que estudou a capacidade de desorção do corante Azul Reativo BF-5G em carvão ativado de osso.

Já para a solução básica, nenhum dos corantes foi desorvido, mesmo após 120 minutos, o que é um bom indicativo para uma possível aplicação industrial, já que mesmo que se alguma etapa ocorra em pH básico, se garante que o corante ainda ficará adsorvido na superfície do carvão ativado.

6. Conclusão

Através desse estudo, foi possível observar o comportamento dos corantes têxteis RB5 e RR2 em sistemas contínuos e em batelada, isolados e fazendo parte de uma mistura em iguais proporções. Foi possível assim, obter parâmetros que expliquem seu comportamento e competição pelos sítios ativos de um novo adsorvente sintetizado a partir de cascas do fruto do jatobá que é um resíduo agroindustrial.

Através da microscopia eletrônica de varredura, foi possível observar a presença de poros e cavidades na superfície do carvão ativado que não haviam nas cascas do jatobá, o que comprovou a eficiência do processo de ativação.

Através do estudo cinético, foi possível observar que o modelo que se ajustou aos resultados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem para os corantes separados e RR2 na mistura e pseudo-primeira ordem para o corante RB5 na mistura e que o modelo pseudo-segunda ordem forneceu dados significativamente próximos aos obtidos experimentalmente.

Um outro dado observado através do estudo cinético foi o de que há uma maior eficiência do adsorvente para a remoção do corante RB5 comparado com o corante RR2, o que reforça o fato que os corantes com maior quantidade de cargas têm maior tendência em serem adsorvidos devido à atração elétrica dos adsorvatos pelos sítios de cargas positivas presentes na superfície do adsorvente.

Através dos estudos de equilíbrio, observou-se que valor de $q_m(\text{mg/g})$, tanto para o modelo de Langmuir como para o de Langmuir –Freundlich, é maior para o corante RB5, o que reafirma o fato deste corante ter uma maior afinidade e tendência a ser adsorvido pelo carvão ativado.

Ainda sobre o estudo de equilíbrio, o valor de n do modelo de Freundlich para ambos corantes foi maior que a unidade o que indica uma superfície energeticamente heterogênea para o adsorvente.

Analisando os perfis das curvas de ruptura, foi possível notar que um aumento na vazão de alimentação implicou em um menor tempo de operação para

ambos os corantes estudados, ou seja, o adsorvente irá saturar mais rapidamente com o aumento da vazão. Pode-se notar também que para a mistura, quando há um aumento na vazão, há um aumento na adsorção dos corantes de 13,88%.

Tomando a vazão de 5 mL/min como sendo a que forneceu melhores resultados, a proposta para o aumento de escala é que o novo diâmetro da coluna de adsorção seja de 0,103 m.

Conclui-se portanto que a remoção dos corantes reativos com o adsorvente preparado a partir das cascas do fruto do jatobá apresentou ótimos resultados, podendo este ser empregado como alternativa para o tratamento dos efluentes aquosos da indústria têxtil, sendo que o corante RB5 tem uma maior afinidade com o adsorvente que o corante RR2 no sistema multicomponente.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Estudo das colunas de adsorção com o carvão ativado com uma granulometria maior diminuindo a perda de carga na coluna e permitindo o trabalho com uma vazão maior de alimentação;
- Estudo detalhado do melhor pH para se trabalhar com esse novo adsorvente;
- Ensaio de ciclos de reuso;
- Avaliar parâmetros termodinâmicos como Energia Livre de Gibbs e Entropia determinando assim, a direção na qual processos físicos e químicos irão ocorrer.
- Estudar a aplicação do processo de adsorção com o adsorvente proposto para outros tipos de corantes, de diferentes classes e de diferentes massas molares.

8. Referências

- [1] ABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2003. 97, p. 219-243.
- [2] ABRAHANT, E. N.; *Dyes and Their Intermediates*; Edward Arnold Ltd.; London, 1977.
- [3] ACEMIOGLU, B. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash, *J. Colloid Interface Sci.* 274, 2004, 371-379.
- [4] AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. *Biochemical Engineering Journal*, v. 7, p. 79–84, 2001
- [5] AKSU, Z.; GONEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed, *Process Biochem.*, v. 39, p. 599-163, 2004.
- [6] ALLEN, S.J.; MCKAY, G.; KHADER, K.Y.H. Intraparticle diffusion of a basic dye adsorption onto sphagnum peat. *Environ. Pollut.*, v. 56, p. 39–50, 1989.
- [7] ALPENDURADA, M. F. Avaliação da eficiência das ETAR'S na remoção de corantes azosulfonados usados na indústria têxtil: um caso real. 6º Congresso da Água. Associação Portuguesa de Recursos Hídricos, 2002.
- [8] AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J Colloid Interface Sci.* 2004
- [9] BACCAR, R.; BOUZID, J.; FEKI, M.; MONTIEL, A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 1522–1529, 2009.
- [10] BAILEY, S. E.; et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33, 11, p. 2469-2479, 1999.
- [11] BANSAL, Roop Chand; DONNET, Jean Baptiste; STOECKLI, Fritz. *Active carbon*. New York: Marcel Decker, 1988.
- [12] BARRETO, Marcelo Neves. *Caracterização de materiais para garantir a condutividade de fraturas hidráulicamente induzidas em poços de petróleo e gás*, 2010.

- [13] BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, p. 277–296, 2010.
- [14] BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Complementa e altera a Resolução nº 357/2005. Data da legislação: 13/05/2011 - Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89.
- [15] BRUNAUER, S. et al. On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 62, p. 1723-1732, 1940.
- [16] CAMARGO, J. R. et al. “An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates” *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*. v. 27. p. 243-247. 2005.
- [17] CASTELLAN, G. Fundamentos de físico-química. Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos, São Paulo, 1986.
- [18] CAVALCANTI, E. REMOÇÃO DE AZO-CORANTES DE EFLUENTE AQUOSO MODELO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2015.
- [19] CLAUDINO, A., MINOZZO, A. P. Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado. Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 6-7, Toledo, 2000.
- [20] CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Dissertação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 90 p, 2003.
- [21] CRUZ, O. F. J. Produção De Carvão Ativado A Partir De Produtos Residuais De Espécies Nativas Da Região Amazônica. Dissertação. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Manaus, 2010.
- [22] DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção Do Corante Vermelho Congo Por Derivados Da O-Carboximetilquitosana Hidrofobicamente Modificados *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 5, 764-770, 2011.
- [23] DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, D. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D.; Obtenção Do Ponto De Carga Zero De Materiais Adsorventes. Maringá, 2013.

- [24] FREITAS, P.A.M.; Estudos de adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7. Extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a XAD-7 modificada com DPKSH, Tese de Doutorado, v. 1, (USP-IQ), 172, 2007.
- [25] GEANKOPLIS, C.J.; Transport process and unit operations. Prentice Hall International, 3ª edição. Nova Jersey, 1993.
- [26] GOMES, M. B.; FARIA, A. A.; CERQUEIRA, D. S.; BAILÃO, L. L.; Avaliação De Métodos Para A Superação De Dormência De Sementes De Jatobá. Revista Eletrônica da Univar, n.º9 V. 2, 2013.
- [27] GOMIDE, Reynaldo. Operações Unitárias: Transferência de Massa, vol. 4. São Paulo, Brasil, p. 311, 1988.
- [28] GONÇALVES, M. et al. “Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso”, Revista Ciência Agrotécnica, v. 31, p.1386-1391, set-out. 2007.
- [29] HAYASHI, J. et al. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. Carbon, v. 38, p. 1873-1878, 2000.
- [30] HO, S.Y.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chemical Engineering journal. V. 70, p. 115-124, 1998.
- [31] JUNIOR, M. A. S. Ativação Química Do Carvão Da Casca De Arroz Utilizando NaOH. Dissertação. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2004.
- [32] KAPDAN, IK., KARGI, F., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., Effect of environmental conditions on biological decolorization of textile dyestuff by *C. versicolor*, Enzyme Microb Technol 26, 2000, 381-387.
- [33] KNAPP, JS., VANTOCH-WOOD, EJ., ZHANG, F., Use of wood-rotting fungi for the decolourisation of dyes and industrial effluents, In: Fungi in bioremediation, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2001, 242-301.
- [34] KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. Journal of Hazardous Materials, v. B134, p. 237–244, 2006

- [35] LOPEZ, M.J., GUIADO, M.C., VARGAS-GARCIA, ESTRELLA, F.S. , MORENO, J. ,Decolourization of industrial dyes by lignolytic microorganisms isolated from composting environment, *Enzyme and Microbial Technology* 40, 2006, 42-45
- [36] MALVESTIO, A. C. Estudo da adsorção de ácidos graxos voláteis através de troca iônica em ensaios em batelada e coluna de leito fixo. (Monografia). Escola de Engenharia de São Carlos - Engenharia Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. 71 p.
- [37] MANOCHA, S. Porous Carbons. *Sadhana*, v. 28, Parts 1 & 2, p. 335-348, 2003.
- [38] MARIN, P.; Remoção Do Corante Azul Reativo 5g Em Coluna De Leito Fixo Empacotada Com Adsorvente Comercial Dowex™ Optipore™ Sd-2. Dissertação. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2013.
- [39] McBRIDE, M.B. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 406p., 1994.
- [40] MELO, C.; Remoção de cor de efluente de tinturaria em leito poroso. Dissertação de mestrado em engenharia química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2007.
- [41] MIMURA, A. M. S.; SALES, J. R. C.; PINHEIRO, P. C. Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção sobre Carvão. *Química Nova na Escola*. Vol. 32, Nº 1, 2010.
- [42] MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). *Agricultura Sustentável*. Brasília: MMA, 2000, 57p.
- [43] MUCCIACITO, J. C., Conceitos E Aplicações Do Carvão Ativado. *Revista Meio Filtrante*. Ed nº 22, 2006.
- [44] MUCCIACITO, J. C., Uso Eficiente Do Carvão Ativado Como Meio Filtrante Em Processos Industriais. *Revista Meio Filtrante*. Ed nº 39, 2009.
- [45] NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. *Scanning Microscopy*. v.11, 901-909, 1987.

- [46] PERUZZO, L. C., ULSON DE SOUZA, A. A., GUELLI U. Souza, S. M. A. Numerical study of the adsorption of dyes from textile effluents. *Applied Mathematical Modelling*, Elsevier, v. 1, p.1-10, 2007.
- [47] PINO, Gabriela Alejandra Huamán. *Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de*. 2005. 113 f. Dissertação (Mestre) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Ciência, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- [48] PODGORNIK, H., POLJANSEK, I., PERDIH, A., Transformation of indigo carmine by *Phanerochaete chrysosporium* lignolytic enzymes, *Enzyme and Microbial Technology* 29, 2001, 166-172.
- [49] PUGA, Isadora Tormin. *Obtenção de Produtos Naturais a Partir da Casca do Fruto do Jatobá*. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Brasília. Brasília, 2015.
- [50] REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. *Unit operations and processes in environmental engineering*. 2ª Edição. Boston: PWS Publishing Company, 1995.
- [51] ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. M.; CORTEZ, L. A. B.; *Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa*. UNIFEI, Itajubá, 2004.
- [52] ROTEIRO: EQ-801 - LABORATÓRIO DE ENGENHARIA QUÍMICA III ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVO. UNICAMP, São Paulo, 2000.
- [53] SALVADOR, G.; *Estudo da adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio*. Relatório apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2009.
- [54] SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Color. Technol.* v. 118, p. 256–269, 2002.
- [55] SHANLEY, MEDINA, G. *Frutíferas e Plantas Úteis na Vida Amazônica*.; ilustrado por Silvia Cordeiro, Antônio Valente, Bee Gunn, Miguel Imbiriba, Fábio Strympl. Belém: CIFOR, Imazon, 2005.
- [56] SILVA, J. *Estudo da Eficiência e Aplicabilidade de Carvão Ativado Resultante da Pirólise da Casca de Arroz*. Porto Alegre, 2009.

- [57] SILVA, R. V. C. A.; SILVA, M. A. P.; PEÇANHA, R. P. Avaliação De Modelos De Curva De Ruptura Para Troca Iônica Da Zeólita Y. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Fortaleza, 2016.
- [58] SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York: Oxford University Press. 234p,1989.
- [59] TREYBAL, R. E. Mass-Transfer Operations. 3rd ed., New York: McGraw-Hill,1980.
- [60] VANDERVIVERA, P.C., BIANCHI, R., VERSTRAETE, W., Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 72, 1998, 289-302.
- [61] VASQUES, A. R.; Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.
- [62] ZOLLINGER, H.; Color Chemistry, 2a edn., V. C. H. Publishers, New York, 1991.
- [63] ZOLLINGER, H. Color chemistry - Syntheses, properties and applications of organic dyes pigments. New York, NY: VCH. 83-148 p. 1987.