



Universidade de Brasília

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE FUCSINA ÁCIDA MEDIANTE
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO**

CAROLINE LUCENA MATOS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Orientador: José Joaquin Linares León

Brasília – DF, dezembro de 2015.

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte das exigências do programa de graduação em Química Tecnológica para obtenção do título de Bacharel pela Universidade de Brasília.

Brasília – DF, dezembro de 2015.

“A estrada da vida é uma reta marcada de encruzilhadas. Caminhos certos e errados, encontros e desencontros do começo ao fim. Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.”

Trecho do poema denominado Exaltação de Aninha (O Professor), Cora Coralina.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus e Nossa Senhora por sempre iluminarem e protegerem meus caminhos. Aos meus pais sou grata por tentarem proporcionar sempre o melhor, pois mesmo entre erros e acertos, demonstraram um amor incondicional pelos seus filhos. Diante desse sentimento de amor, compreensão e respeito, minhas conquistas são frutos dos esforços de meus pais. Ao meu irmão um agradecimento mais que especial somente pelo fato de ser o meu irmão mais novo. Sou grata pela família a qual pertença.

Agradeço aos meus amigos, em particular amigas que cresceram comigo e me acompanham até hoje me agraciando com suas companhias por mais de dez anos, evidenciando sempre o valor inestimável de uma amizade verdadeira.

Ao meu companheiro, agradeço por me auxiliar em todos os momentos, além de acompanhar minha jornada desde de o nosso primeiro encontro, destaco suas atitudes as quais me permitiram melhorar em muitos aspectos pessoais e profissionais.

Também agradeço aos mestres que passaram pela minha vida acadêmica até o momento. Porém não passaram apenas, alguns marcaram com pegadas grandes o trilhar de minha caminhada, destaco meus professores de química e matemática assim como minha professora de biologia do ensino médio os quais me fizeram apaixonar pela ciência. Aos meus professores da Universidade de Brasília, obrigada pela excelente formação, em especial meu professor orientador que me mostrou que a ciência é a arte do desconhecido e que o químico é um intérprete.

Por fim, agradeço às pessoas e instituições que me ajudaram para que esse trabalho se concretizasse, são esses: Universidade de Brasília, Instituto de Química, professor Marcelo Moreira (IQD-UnB), Betânia, Anderson e Eduardo (LMC), Júlio (LEQT), Instituto de Biologia, Inó (secretaria de graduação-IQ), Vanine, João Bruno, Rudi e Suzana.

RESUMO

Matos, C. L. **Estudo da remoção de fucsina ácida mediante adsorção em carvão ativado**. Trabalho de conclusão de curso. Instituto de química, Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

A fucsina ácida é um corante pertencente ao grupo aniônico que apresenta alta demanda química de oxigênio quando presente em ambientes aquáticos. Diante do impacto ambiental ocasionado pelos corantes como a fucsina ácida em efluentes industriais, o presente trabalho foi desenvolvido para estudar e caracterizar um fenômeno de superfície que compreende a transferência de massa denominado adsorção. A adsorção é uma operação unitária presente em muitos processos industriais, sendo assim torna-se importante o estudo e melhor conhecimento de aplicações desse processo nos efluentes de diferentes naturezas. Tendo em vista a presença do corante nas águas e a técnica de adsorção, propõe-se estudar a remoção da fucsina ácida mediante uso do carvão ativado granular como material adsorvente por meio de reações em batelada para confeccionar as isotermas que caracterizam a adsorção, assim como a montagem de um sistema com uso de leito fixo em fluxo semi-contínuo. Também se caracterizou fisicamente o material adsorvente cuja área superficial, utilizando a análise por BET, resultou em $738,443 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, além de determinar para várias concentrações das soluções aquosas de fucsina ácida em que se obteve, por exemplo, $301,52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de demanda química de oxigênio para uma concentração correspondente a $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de fucsina ácida.

Palavras-chave: adsorção, fucsina ácida, carvão ativado, isotermas.

ABSTRACT

Matos, C. L. Study of acid fuchsine removal by adsorption on activated carbon. Trabalho de conclusão de curso. Instituto de química, Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

Acid fuchsine is a dye belonging to the group of anionic with a high chemical oxygen demand when present in aqueous solution. Due to the environmental impact caused by dyes such as acid fuchsin in industrial effluents, this work was developed to study and characterize a surface phenomenon that comprises mass transfer called adsorption. Adsorption is a unit operation present in many industrial processes. This turns important the study and better knowledge of applications of this technology to effluents of different nature. In view of the dyes present in water and the knowledge of the adsorption technique, it can be proposed the study of the removal of acid fuchsine by means of granular activated carbon as adsorbent by means of discontinuous reaction in order to obtain the isotherms that characterize the adsorption process, as well as the mounting of a system using a fixed bed operating in semicontinuous mode. The adsorbent was also physically characterized by the measure of the BET surface area, resulting in a value of $738,443 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, in addition to determining for several acid fuchsin concentrations the Chemical Oxygen Demand. For instance, $301, 52 \text{ mg L}^{-1}$ in chemical oxygen demand corresponds to an acid fuchsin concentration of 400 mg L^{-1} .

Keywords: *adsorption, acid fuchsin, activated charcoal, isotherms.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural da fucsina ácida (“Acid fuchsin’ - PubChem Compound - NCBI”, [s.d.]).	3
Figura 2 - Representação de alguns grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do carvão ativado (“Carvão Ativo”, 2008).	5
Figura 3 - Isotermas de adsorção mais comuns (Adaptado de MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2007).	8
Figura 4 - Curva de ruptura (Breakthrough) da adsorção em leito fixo (Aptado de GOMIDE, 1988).	9
Figura 5 - Esquema simplificado de um espectrofotômetro de UV-Vis (SKOOG; HOLLER; NEIMAN, 2001).	12
Figura 6 - Sistema de adsorção com leito fixo de carvão e fluxo semi-contínuo.	15
Figura 7 – Histograma da análise granulométrica do carvão ativado granular.	16
Figura 8 - Imagens de MEV da superfície do carvão ativado.	17
Figura 9 - BET do carvão ativado granular.	18
Figura 10 - Termograma do carvão ativado granular.	19
Figura 11 - DQO em diferentes concentrações de fucsina ácida na solução aquosa.	19
Figura 12 - Soluções aquosas com diferentes concentrações de fucsina ácida para pH igual a 2.	20
Figura 13 - Soluções aquosas em pH 2 com diferentes concentrações de fucsina ácida após tratamento com carvão ativado.	20
Figura 14 - Isoterma da capacidade de adsorção pela concentração de adsorbato com a influência do pH na temperatura ambiente.	21
Figura 15 - Isoterma da capacidade de adsorção pela concentração de adsorbato com a influência de diferentes temperaturas em pH 7.	22
Figura 16 - Isoterma de Langmuir para pH igual a 4 na temperatura ambiente.	23
Figura 17 - Isoterma de Langmuir para temperatura de 70 °C e pH 7.	23
Figura 18 - Isoterma de Freundlich para pH igual a 8 na temperatura ambiente.	25
Figura 19 – Isoterma de Freundlich para temperatura de 70 °C e pH 7.	25
Figura 20 – Isoterma da cinética do processo de adsorção para massa de carvão ativado igual a 0,634 g.	27

- Figura 21** – Isoterma da cinética do processo de adsorção para massa de carvão ativado igual a 6,25 g..... 28
- Figura 22** – Curva de ruptura para um processo de adsorção em semi-contínuo (concentração de fucsina no efluente de 2000 ppm, vazão de operação de $0,3 \text{ mL s}^{-1}$, concentração limita em saída de 40 ppm, massa de carvão de 74 g)..... 29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados obtidos com as isotermas de Langmuir em diferentes pH na temperatura ambiente.....	24
Tabela 2 - Dados obtidos com as isotermas de Langmuir em diferentes temperaturas e pH 7.....	24
Tabela 3 - Dados obtidos com as isotermas de Freundlich em diferentes pH na temperatura ambiente.....	26
Tabela 4 - Dados obtidos com as isotermas de Freundlich em diferentes temperaturas e pH 7.....	26

SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS

- A – Absorbância da amostra;
- BET – Teoria de Brunauer-Emmett-Teller;
- b - Concentração molar do soluto;
- b – Valor empírico obtido pela isoterma de Freundlich (b = e^{ordenada na origem});
- c - Caminho óptico;
- c – Concentração da amostra;
- DQO – Demanda química de oxigênio;
- D_{pmi} - tamanho médio das partículas retidas na malha;
- D_{pmi} – Diâmetro médio de partícula;
- D_{p,malha superior} - Abertura da malha superior;
- D_{p,malha inferior} - Abertura da malha inferior;
- D_{pm} - Tamanho médio das partículas;
- ε - Absortividade molar;
- k – constante de adsorção;
- m - Valor empírico obtido pela isoterma de Freundlich (m = coeficiente angular);
- m_i - Massa de partículas retidas em uma malha;
- m₀ - Massa inicial total de sólido colocada no sistema;
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura;
- pH – Potencial de hidrogênio;
- ppm – Partes por milhão (mg.L⁻¹);
- P_o - Intensidade da luz incidente na cubeta;
- P - Intensidade da luz após passar pela cubeta;
- q₀ - Capacidade do leito;
- T – Transmitância;
- W – Capacidade de adsorção (mg_{adsorbato}·g_{adsorvente}⁻¹);
- W_{máx} – Capacidade máxima de adsorção.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	2
2.2 Corantes	2
2.2 Fucsina ácida	3
2.3 Carvão ativado	4
2.4 Processos de adsorção.....	5
2.5 Aplicação da adsorção	7
2.6 Isotermas de Adsorção.....	7
2.7 Adsorção em leito fixo.....	9
3. Objetivos	10
4. Materiais e métodos	10
4.1 Caracterização do carvão ativado	10
4.2 Identificação da fucsina ácida.....	11
4.3 Confeção das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas e pH.....	13
4.4 Cinética de adsorção	14
4.5 Montagem do sistema de adsorção em leito fixo.....	14
5. Resultados e Discussão	15
5.1 Granulometria, MEV, BET e TGA do carvão ativado	15
5.2 DQO da fucsina ácida.....	19
5.3 Isotermas de adsorção em diferentes pH e temperaturas.....	20
5.4 Isoterma da cinética do processo de adsorção	26
5.5 Sistema de adsorção em leito fixo	28
6. Conclusão	29
7. Referências bibliográficas	31

1. Introdução

O impacto ambiental ocasionado pelos resíduos industriais destaca-se em meio aos problemas enfrentados pela sociedade atualmente. Não se pode negar que a contaminação de rios, lagos, lençóis freáticos, entre outras fontes de águas naturais é um dos tópicos mais preocupantes (KUNZ et al., 2002).

As indústrias têxteis utilizam variadas composições de corantes artificiais, dessa maneira geram grandes quantidades de águas residuais altamente coloridas promovendo a poluição dos meios aquáticos. Principalmente durante o tingimento dos tecidos e no tratamento das fibras, uma grande quantidade de água e vários compostos químicos são usados nesses processos. Os poluentes geralmente encontrados nas águas residuais das indústrias têxteis são: hidróxido de sódio, tensoativos, amido, cera, ureia, amônia, pigmentos e corantes que aumentam as demandas biológicas de oxigênio (DBO), demandas químicas de oxigênio (DQO), conteúdos sólidos e toxicidade (BIDHENDI et al., 2007).

Estes resíduos devem ser tratados antes de serem despejados nas águas receptoras a fim de cumprir com as leis de proteção ambiental. Os processos de tratamento de água convencionais usados no tratamento dos efluentes têxteis são geralmente eficientes para a remoção das demandas biológicas de oxigênio e dos sólidos suspensos, porém são ineficientes para a remoção dos corantes das águas residuais, pois os pigmentos e corantes apresentam baixa taxa de biodegradação (BIDHENDI et al., 2007).

Novas pesquisas e tecnologias surgiram com objetivo de propor uma forma de tratamento da coloração do efluente já mencionado. Tendo em vista que os tratamentos dos corantes envolvem processos físico-químicos, incluindo a oxidação, precipitação química, ozonização, adsorção, etc. De acordo com esse avanço nos possíveis tratamentos de águas coloridas, além do processo físico-químico adotado para a remoção do corante, o presente trabalho propõe o tratamento de um efluente modelo contendo fucsina ácida mediante adsorção por uso de carvão ativado. O estudo envolve a obtenção das isotermas para diferentes pH e temperaturas, fixando desta forma as condições operativas mais adequadas para, seguidamente, realizar um

ensaio em semi-contínuo, permanecendo o carvão fixo no leito enquanto o efluente é alimentado de forma contínua para avaliar a capacidade adsortiva do carvão.

2. Revisão Bibliográfica

2.2 Corantes

O homem faz uso de corantes há milhares de anos para colorir tecidos, cerâmicas e couros. Em um passado mais distante, tons de vermelho eram mais procurados pela aristocracia, pois representavam dignidade e nobreza (MENDA M., MARTINHO L. A. P, 2011).

Corantes orgânicos de origem vegetal e animal representaram grande importância para o desenvolvimento histórico desse material, são eles: o índigo natural, conhecido também como anil, era obtido a partir da planta denominada *Isatis Tinctoria*. Já a púrpura era extraída dos moluscos marinhos nativos do Mar Mediterrâneo. A alizarina é o pigmento vermelho de origem vegetal encontrado na raiz da garança, planta da espécie *Rubia Tinctorum* (MENDA M., MARTINHO L. A. P, 2011).

Embora tivesse começado como uma manufatura caseira, a arte de tingir tomou o rumo da atividade industrial, principalmente com o cenário da revolução industrial durante o século XIX na Europa. Particularmente, a indústria têxtil aumentou a atividade rapidamente de forma que o uso de corantes naturais já não atendia a crescente demanda. O inglês William Perkin sintetizou em 1856, acidentalmente, o primeiro corante orgânico e o denominou de “Púrpura de Tiro”, em seguida ele patenteou a descoberta e começou a produzir e pesquisar novos corantes. A descoberta de Perkin gerou um grande avanço na área dos corantes e abriu caminho para o desenvolvimento de outras áreas de produção industrial a partir do uso dessas substâncias (MENDA M., MARTINHO L. A. P, 2011).

Então, corantes são substâncias orgânicas que possuem intensa coloração que quando aplicadas a algum material (como por exemplo, tecidos), coloreia-o. Diante disso, a fixação dos corantes nos tecidos ocorrer pelas ligações iônicas, ligações de

hidrogênio, ligações covalentes ou ligações de Van der Waals. Classifica-se os corantes de acordo com a estrutura química ou com o tipo de fixação na fibra (GUARATINI; ZANONI, 2000).

2.2 Fucsina ácida

A Figura 1 demonstra a estrutura da fucsina ácida que possui fórmula molecular $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$ e massa molecular igual a $585.54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, com área superficial topológica polar de 270 \AA^2 (“Acid fuchsin’ - PubChem Compound - NCBI”, [s.d.]). As especificações físico-químicas são: ponto de fusão $> 130 \text{ }^\circ\text{C}$ (decomposição), valor do pH entre 3 e 4, densidade de 920 kg m^{-3} e solubilidade correspondente a 200 g L^{-1} . Evidencia-se que essa substância pertence ao grupo cromóforo pelo fato de apresentar ligações covalentes insaturadas de maneira que os elétrons são excitados do orbital HOMO para o LUMO simultaneamente à incidência de radiação em comprimentos de onda que podem variar de 540 a 549 nm através da técnica de espectroscopia de absorção molecular (MERCK MILLIPORE CORPORATION, 2015). Quanto aos perigos ocasionados pela exposição e contato com essa substância identifica-se irritações cutâneas, irritações oculares graves e possível irritação das vias respiratórias (SIGMA-ALDRICH, 2015).

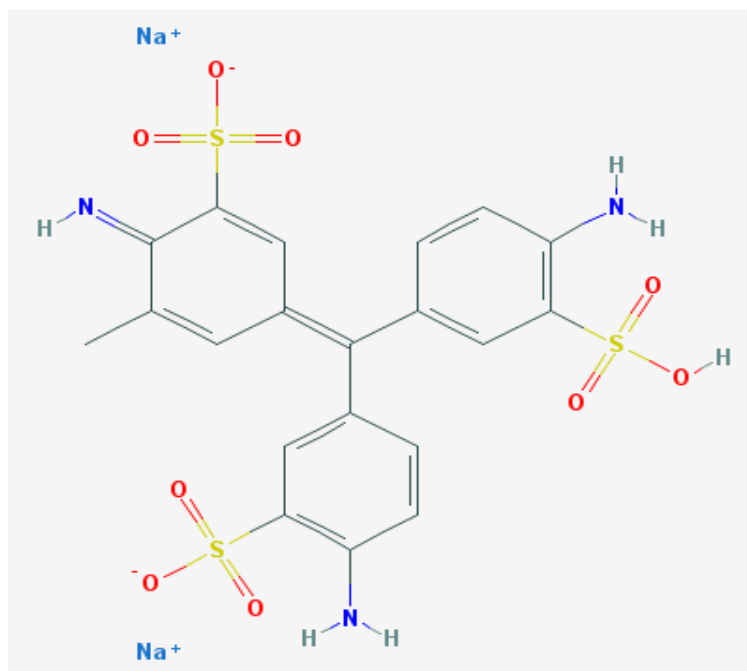


Figura 1 – Fórmula estrutural da fucsina ácida (“Acid fuchsin’ - PubChem Compound - NCBI”, [s.d.]).

Em condições ambientes, sua aparência é de um pó de coloração verde azulado escuro, é solúvel em água, tornando-se magenta a solução desta. A fucsina se trata de um corante ácido que faz parte do grupo aniônico, pertencente à classe dos triarilmetanos, constituído por um núcleo de trifenilmetano, três grupamentos sulfônicos, dois grupos amino e um imino. Estes grupos ionizáveis presentes na estrutura da fucsina ácida são os responsáveis por torná-la solúvel em água e por outras propriedades como a interação iônica com a participação dos elétrons livres da molécula. É empregado no tingimento de tecidos e couro, também apresenta uma vasta aplicação para a histologia (“Fucsina, C₂₀H₂₀ClN₃”, [s.d.]; GUARATINI; ZANONI, 2000).

2.3 Carvão ativado

Carvão ativado é um material constituído essencialmente por carbono, sua estrutura é formada por camadas hexagonais paralelas e interligadas por vértices de átomos de carbonos tetraédricos, pode ser obtido a partir de matérias-primas orgânicas tais como a madeira, ossos, petróleo, carvão mineral e vegetal. Alguns resíduos lignocelulósicos são transformados em carvão ativado, minimizando custos e possíveis problemas ambientais através do reaproveitamento desses rejeitos, dentre ele pode-se destacar a casca de arroz, a casca e a fibra do coco (PEREIRA et al., 2008).

Os seguintes processos são efetivamente usados na produção do carvão ativado: ativação por tratamento físico ou químico. Na ativação física, a matéria-prima é carbonizada por meio de uma pirólise que ocorre em uma faixa de temperatura de 600 a 900 °C em atmosfera inerte com o uso de gás nitrogênio ou argônio. Logo após, o material carbonizado é exposto à atmosfera oxidante com uso de temperaturas acima de 250 °C. No caso da ativação química, a matéria-prima é submetida aos tratamentos com os agentes ativantes que podem ser ácidos, bases e sais, em seguida é feita a carbonização. A ativação química comparada à ativação física apresenta vantagens no sentido de permitir a redução da temperatura de pirólise, além propiciar maior rendimento e maior área superficial (PEREIRA et al., 2008).

As propriedades principais do carvão ativado são derivadas dos processos de ativação que por sua vez proporcionam porosidade, aumento de área superficial e a presença de grupos reativos, como ilustrado a Figura 2. Essas características o tornam importante perante vários processos como a filtração, desodorização, descoloração, adsorção, purificação e separação (PEREIRA et al., 2008).

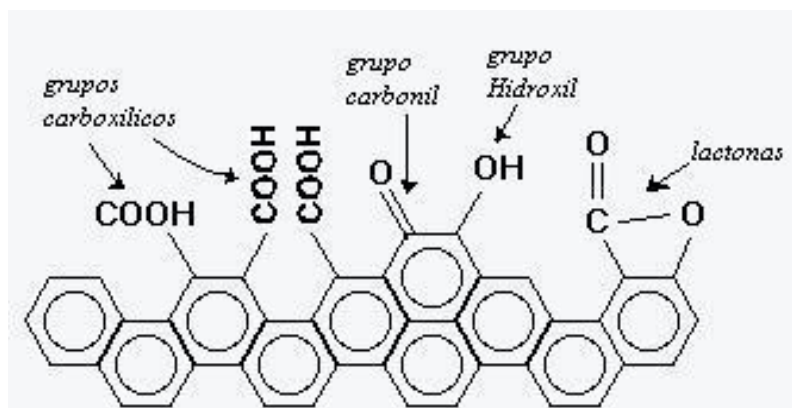


Figura 2 - Representação de alguns grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do carvão ativado (“Carvão Ativo”, 2008).

2.4 Processos de adsorção

A adsorção pode ser entendida como uma operação unitária que envolve o fenômeno de transporte de massa no qual há o acúmulo ou aumento da concentração de uma substância no estado líquido ou gasoso nas interfaces de outro material. Geralmente são utilizados sólidos como adsorventes (material adsorvente), com características específicas de porosidade, área superficial específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) e distribuição dos tamanhos de poro (microporo – 0 a 20 Å, mesoporo – 20 a 500 Å ou macroporo – 0,05 a 7,5 μm). O material que resulta retido no adsorvente recebe o nome de adsorbato. O processo de adsorção não é estático, já que é estabelecido um equilíbrio entre a adsorção e dessorção de moléculas na superfície do adsorvente é estabelecido (GARCIA, 2014; GOMIDE, 1988).

No processo se encontram envolvidas forças intermoleculares que atuam na superfície externa dos sólidos onde se encontram os sítios ativos em que se observam as moléculas do fluido posto em contato, sofrendo atração com maior ou menor

intensidade, o que provoca a concentração dessas substâncias na superfície. As intensidades das forças de atração dependem da natureza do sólido e do processo empregado na fabricação do adsorvente, do tipo de molécula adsorvida, da solubilidade do soluto, além de variar com fatores como a pressão, temperatura e pH. A atração pode ser tão intensa que praticamente todas as moléculas ficam retidas até saturar os sítios ativos ou até que as condições de superfície sejam alteradas, como exemplo a mudança da temperatura do sistema mudando o equilíbrio, de forma que ocorra a redução das forças de atração entre o adsorbato e adsorvente, provocando uma dessorção que é caracterizada como operação inversa à adsorção (GOMIDE, 1988).

Dependendo da condição de interação entre o adsorvente e adsorbato cuja força pode ser tão intensa a ponto de apresentar características de uma reação química. Esse tipo de processo seletivo e específico é denominado adsorção ativa ou quimiossorção, de modo que forças eletrostáticas e ligações covalentes ocasionam a transferência de elétrons e geram um tipo de adsorção que somente possibilita a formação de monocamadas e possivelmente decompõem a molécula adsorvida. Como a quimiossorção é resultado de uma reação química entre adsorbato e a superfície do adsorvente, sua aplicação se torna importante nos processos catalíticos (GARCIA, 2014; GOMIDE, 1988).

Em contrapartida, quando ocorrem interações do tipo Van Der Waals entre o adsorvente e adsorbato, ou seja, forças intermoleculares fracas nas quais não há transferência de elétrons, a adsorção é chamada de física ou fisiossorção. É um processo rápido e reversível, assim o adsorvente quase não é afetado e o adsorbato pode ser removido com um aumento da temperatura ou redução da pressão do sistema. Devido à pequena energia envolvida na adsorção física, o equilíbrio é rapidamente atingido entre as moléculas do adsorbato e a fase fluída em contato com a superfície do adsorvente. Outro fator característico desse tipo de adsorção é a possibilidade de ocorrer formação de várias camadas de moléculas adsorvidas (GARCIA, 2014; GOMIDE, 1988).

Algumas vantagens do processo de adsorção são a possibilidade de usar adsorventes de origem natural, como por exemplo, lodos como fonte de carbono, a possibilidade de realizar tratamentos físicos ou químicos que promovem a alta

eficácia do processo de remoção do poluente sem o emprego de outros produtos químicos. Entretanto, pode haver algumas desvantagens tais como o gerenciamento do material adsorvente utilizado, custos adicionais para a regeneração do adsorvente, caso possa ser regenerado, e mais custos para a possível otimização do processo de adsorção.

2.5 Aplicação da adsorção

Na indústria, inúmeros processos utilizam a adsorção como operação unitária fundamental nos quais se menciona a desumidificação de gases e da gasolina, recuperação de vapores e solventes, clareamento de soluções, branqueamento do açúcar, óleos vegetais e minerais, desodorização, fracionamento de hidrocarbonetos leves, recuperação de produtos valiosos, separação de gases raros, entre outras aplicações (GOMIDE, 1988).

Algumas das operações mais usuais são feitas em sistemas líquidos enquanto outras são misturas gasosas. Em sistemas líquidos duas formas de aplicar a adsorção são destacadas, a percolação, que consiste em colocar o adsorvente granular em leito fixo através do qual o líquido a ser tratado sobe ou desce. A segunda seria a filtração de contato na qual se dispersa o adsorvente finamente dividido no líquido que será tratado, promovendo uma agitação da suspensão seguido da filtração do adsorvente (GOMIDE, 1988).

Tendo em vista o processo de adsorção em sistemas líquidos, materiais adsorventes usados para esse fim incluem sílica em gel, zeólitas, aluminas, carvão ativado, argilas, entre outros (GARCIA, 2014). O carvão ativado é amplamente empregado no tratamento de diversos efluentes, além de ser um material adsorvente importante em várias aplicações industriais. Viabiliza-se por meio da percolação e filtração de contato tratamentos por adsorção de sistemas líquidos usando como material adsorvente o carvão ativado.

2.6 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são a relação de equilíbrio entre a concentração da solução e a concentração das partículas adsorventes em uma determinada condição.

Pode-se descrever as influências da temperatura, pH, pressão entre outros fatores sobre o processo de adsorção (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2007).

No caso da adsorção em líquidos, a concentração da solução é geralmente dada em ppm (mg.L^{-1}) ou ppb ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e a concentração do adsorbato sobre o sólido adsorvente é expressa como massa adsorvida por unidade de massa adsorvente. A Figura 3 mostra tipo de isotermas de adsorção em forma de gráficos aritméticos (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2007).

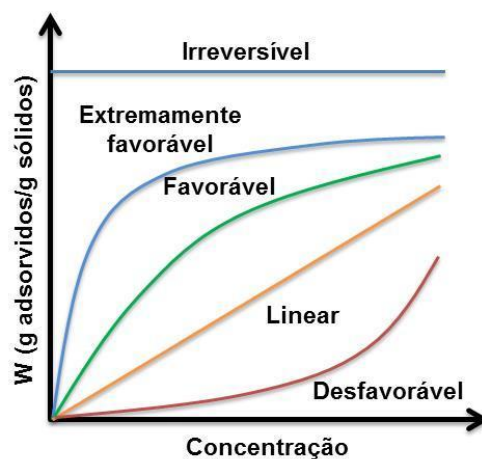


Figura 3 - Isotermas de adsorção mais comuns (Adaptado de MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2007).

Uma isoterma côncava é descrita como desfavorável para o processo de adsorção, porém é interessante para entender a regeneração do leito contendo o adsorvente, sendo assim a dessorção é favorecida. Já a isoterma descrita como irreversível pode representar uma quimiossorção cuja recuperação do material adsorvente não é alcançada uma vez que se modifica a estrutura do sólido. As isotermas apresentadas como favoráveis e extremamente favoráveis representam a interação entre adsorvente e adsorbato viável ou muito viável, ocorrendo principalmente a fisiossorção, pelo fato de o adsorvente poder ser facilmente regenerado. A isoterma linear pode apresentar características de quimiossorção e fisiossorção, porém a regeneração é dificultada sendo um intermédio entre as características favoráveis e desfavoráveis da adsorção já mencionadas.

2.7 Adsorção em leito fixo

O processo de adsorção, em escala industrial, deve associar um custo-benefício à técnica de forma que seja menos dispendiosa a manutenção e controle dos equipamentos visando maior segurança na operação. Então, a adsorção usando leito fixo torna-se uma alternativa interessante mesmo que necessite uma duplicação do equipamento para propiciar a regeneração de um leito enquanto o outro está em operação. O regime transiente é o que caracteriza esse processo, assim a solução atravessa continuamente o leito poroso de cima para baixo dando início à adsorção do soluto como demonstrado na Figura 4 (GOMIDE, 1988).

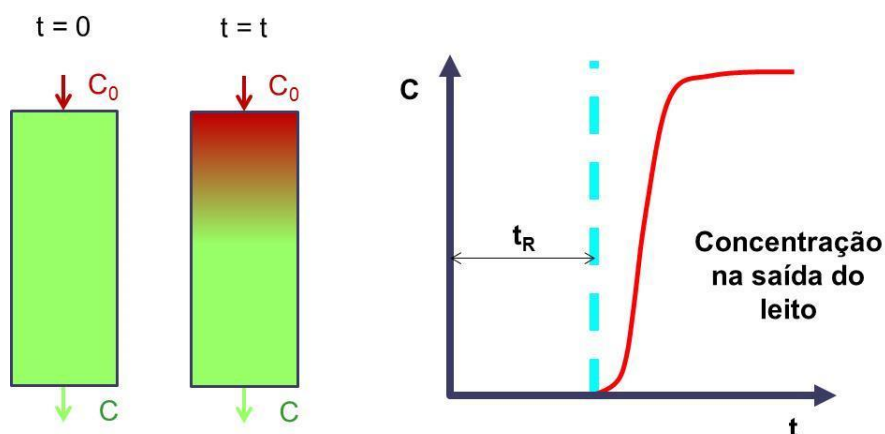


Figura 4 - Curva de ruptura (Breakthrough) da adsorção em leito fixo (Aptado de GOMIDE, 1988).

Destaca-se que a concentração de saída da solução após passar pelo leito fixo contendo material adsorvente com relação ao tempo decorrido na operação. O ponto de quebra sinaliza que em determinado instante (t_R) a zona de adsorção atingiu o fundo do leito e a concentração de saída apresenta um valor considerável. Em seguida a concentração de saída sofre um aumento até que a solução saia com uma concentração similar à solução que alimenta. Nesse intervalo do ponto de quebra até a quase equivalência de concentrações de entrada e saída é denominada curva de ruptura. Certo tempo depois o sistema quase não adsorverá mais soluto indicando que o leito está próximo do equilíbrio com relação à solução de entrada (GOMIDE, 1988).

3. Objetivos

Como objetivo geral apresenta-se o estudo e caracterização de uma operação unitária que envolve um fenômeno de superfície gerado a partir da transferência de massa. Especificamente, promover a remoção do corante fucsina ácida por meio da adsorção em carvão ativado. Portanto, o trabalho compreende a caracterização do carvão ativado, identificação da fucsina ácida como contaminante da solução aquosa, confecção das isothermas que caracterizam o processo de adsorção, montagem de um sistema de adsorção em leito fixo de carvão ativo e avaliação da possibilidade de operação em semi-contínuo com o carvão em leito fixo.

4. Materiais e métodos

Nesse capítulo são descritos os materiais e metodologias adotados para caracterizar o material adsorvente, indicar a demanda química de oxigênio do corante, utilização de métodos quantitativos para identificar a fucsina ácida na solução aquosa, confecção das isothermas de adsorção, além de apresentar a montagem e operação do sistema de adsorção em leito fixo de carvão ativado operando em semi-contínuo para obter a curva de ruptura.

4.1 Caracterização do carvão ativado

A caracterização de materiais adsorventes compreende técnicas de análise de superfície. Nesse trabalho foi usado como adsorvente o carvão ativado granular da empresa BDH Chemicals LTD (Poole, England). Primeiramente, determina-se a granulometria do carvão através do peneiramento do carvão com ajudas de peneiras de diferentes tamanhos e um agitador da empresa Bertel Indústria Metalúrgica LTDA (São Paulo, SP). As aberturas das malhas das peneiras foram de 2000 μm , 1040 μm , 1000 μm , 800 μm e 710 μm . As peneiras foram colocadas de menor a maior abertura de malha e pesadas previamente à adição do carvão em balança semi-analítica. Pesaram-se então 5 g de carvão ativado, os quais foram colocados na parte superior da pilha de peneiras. O agitador foi ligado com uma intensidade de 4 vibrações cada 10 minutos. Ao final do período programado de tempo, pesou-se novamente as peneiras para determinar quantidade em massa de partículas retidas em cada uma e no fundo.

Obtiveram-se imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ajuda de um microscópio eletrônico, capaz de produzir uma imagem em alta resolução da superfície do carvão ativado que permitiu caracterizar fisicamente através da visualização dos poros presentes no carvão. A operação do equipamento foi efetuada pelo técnico responsável do equipamento localizado no Instituto de Biologia da UnB.

Análises de BET permitiram quantificar a área superficial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$) por meio da adsorção física em multicamadas do gás nitrogênio. Utilizou-se um tempo de análise de 604, 2 minutos, uma quantidade de amostra de 0,1299 g. A temperatura e tempo de saída do gás é de 400 °C e 3,5 horas, respectivamente. O equipamento realiza medidas por determinação do volume de gás adsorvido na superfície da amostra sendo esse da Quantachrome Instruments versão 10.01, localizado no Laboratório de Materiais e Combustíveis (IQD-UnB).

Por fim, realizaram-se análises termogravimétricas com uso do medidor DTG-60 localizado no Laboratório de Materiais e Combustíveis (IQD-UnB). Esta técnica analítica se baseia na perda de massa monitorada em função da temperatura ou do tempo em condições de controladas. Para isso, um fluxo de 50 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de gás nitrogênio foi usado, a massa inicial da amostra era de 4,523 g, sendo fixada uma rampa de temperatura que aumentava 1 °C/min desde uma temperatura inicial de 30 °C até 300 °C.

4.2 Identificação da fucsina ácida

A análise quantitativa da fucsina ácida foi auxiliada pelo espectrofotômetro da LAMBDA XLS+ da Perkin Elemer. Este permite medir na região do ultravioleta e visível e se baseia na absorbância ou transmitância da radiação incidente do soluto na solução. Fundamenta-se na Lei de Beer-Lambert, a qual estabelecer uma relação entre a absorbância e a concentração de soluto como descreve a equação 1.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (1)$$

O parâmetro A é a absorbância, T a transmitância, P_0 a intensidade da luz incidente na cubeta, P a intensidade da luz após passar pela cubeta, b é a concentração molar do soluto, ϵ a absorvidade molar e c é o caminho óptico (comprimento da cubeta) (SKOOG; HOLLER; NEIMAN, 2001). O comprimento de onda de detecção da fucsina ácida estabelecido para essa metodologia foi 545 nm. A Figura 5 apresenta um esquema típico de um espectrofotômetro, com a presença fundamental do monocromador para fixar o comprimento de onda da radiação incidente sobre a amostra.

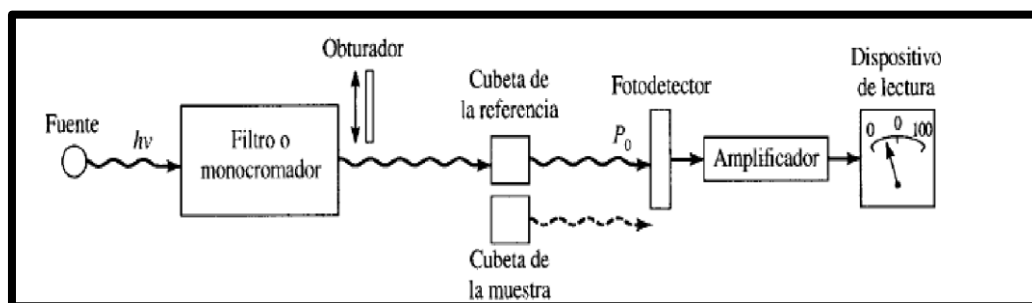


Figura 5 - Esquema simplificado de um espectrofotômetro de UV-Vis (SKOOG; HOLLER; NEIMAN, 2001).

Outra técnica empregada foi a demanda química de oxigênio, método de quantificação indireta da concentração da matéria orgânica oxidável presente em uma solução aquosa. Para isso, o procedimento segue a descrição contida na norma ASTM D1252 (ASTM INTERNACIONAL, 2000) para a digestão em tubo fechado e medida espectrofotométrica. Os equipamentos e materiais usados foram: tubos de digestão, bloco digestor da empresa Alfakit LTDA (Florianópolis, SC) do modelo AT525 microprocessado (a 150 °C por 2 h) e fotocolorímetro da mesma empresa do modelo AT10P microprocessado (equipamento previamente calibrado que permitiu obter a leitura em mg/L de O_2 consumidos durante a digestão), kit comercial de reagentes para DQO em faixa de alta concentração da Alfakit LTDA (Florianópolis, SC). Os reagentes colocados no tubo digestor consistem uma mistura de 2,5 mL da solução aquosa de fucsina ácida nas concentrações de 50, 100, 200, 400 e 800 ppm. Em seguida, adiciona-se 3,5 mL de uma solução de Ag_2SO_4 em ácido sulfúrico

concentrado (98%) e 1,5 mL da solução digestora que é composta por 1,022 g K_2CrO_7 , 167 mL H_2SO_4 e 33,3 g $HgSO_4/L$ de solução.

4.3 Confeção das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas e pH

Preparou-se uma solução aquosa de concentração de 2 g.L^{-1} de fucsina ácida da empresa Reagen - Quimibrás Indústrias Químicas S. A. (Rio de Janeiro, RJ) em um balão volumétrico de 500 mL. A partir da solução estoque foram organizadas soluções com diferentes concentrações do corante (25, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 800 e 2000 mg.L^{-1}) seguida da adição, em erlenmeyers de 50 mL, do volume necessário até completar 20 mL nas distintas concentrações com os tampões de pH iguais a 2, 4, 6 e 8 aferido com o pHmetro de bancada da Quimis[®] modelo 0400RS. Logo após, pesou-se em na balança analítica da marca Marte modelo AY220 (Shimadzu Corporation, 2010) aproximadamente 135 mg de carvão ativado e juntou-se às soluções previamente preparadas. Dessa forma, sob agitação magnética, as soluções foram mantidas durante um período de 24 horas que garanta a saturação do adsorvente com o adsorbato (equilíbrio de adsorção). Decorrido o tempo de contato entre às soluções aquosas e o material adsorvente, prosseguiu-se com a centrifugação para separar o carvão da solução, podendo-se assim analisar por meio da espectroscopia UV-Vis a concentração de fucsina.

Para confeccionar as isotermas em diferentes temperaturas, utilizou-se um agitador magnético Go Stirrer modelo MS-H-Pro e banho de óleo para manter as soluções aquosas sob agitação e temperatura constantes. Preparou-se as soluções aquosas nas seguintes concentrações: 25, 50, 100, 200, 400, 800 e 2000 mg.L^{-1} . Também foi adicionado volumes de 20 mL das soluções contendo a fucsina ácida em erlenmeyers de 50 mL de volume por volta de 135 mg de carvão ativado colocando-as sob às temperaturas de 25, 40, 50, 60 e $70 \text{ }^\circ\text{C}$ controladas pelo equipamento utilizado como placa de aquecimento e agitação magnética. Assim como efetuado na construção das isotermas nos diferentes pH, após o tempo de contato necessário entre adsorvente e adsorbato em solução, centrifugou-se a suspensão para separar o carvão e a solução e analisou-se por espectroscopia UV-Vis a concentração de fucsina.

Então, a metodologia descrita auxiliou na confecção das isotermas de adsorção. Estas foram construídas por meio da análise da concentração das soluções antes e depois do processo de adsorção com intuito de identificar a influência do pH e da temperatura no equilíbrio entre a superfície do adsorvente e a concentração da solução.

4.4 Cinética de adsorção

Preparam-se duas soluções aquosas na concentração de 400 mg.L^{-1} de fucsina ácida em balões volumétricos de 100 mL. Adicionou-se em dois erlenmeyers as massas de carvão ativado iguais a 0,634 g e 6,25 g, em seguida inseriu-se as soluções aquosas, sendo que os dois erlenmeyers foram postos sob agitação magnética constante. Retirou-se alíquotas de 5 mL por períodos definidos de tempo para cada sistema contendo a solução aquosa com corante e carvão ativado. Centrifugou-se as alíquotas e analisou-se com o espectrofotômetro de UV-Vis. Diante dessa metodologia, as isotermas cinéticas foram construídas de acordo com a concentração determinada pela análise quantitativa do espectrofotômetro.

4.5 Montagem do sistema de adsorção em leito fixo

Primeiramente, pesou-se 74 g de carvão ativado, os quais foram colocados dentro de uma coluna de vidro com fundo de vidro sinterizado, permitindo compactar o adsorvente dentro do leito. Seguidamente, organizou-se a bomba dosadora peristáltica (modelo BP200, Milan[®], Brasil), de modo que os tubos de silicone foram conectados à coluna com o leito já compactado de carvão ativado e ao recipiente contendo água destilada. Calibrou-se a bomba para cada rotação de maneira que se coletava amostras entre 1 a 0,5 minuto em um béquer de 50 mL previamente pesado na balança analítica. Esse procedimento desenvolveu-se em triplicata para cada tempo e rotação, sendo cada amostra pesada após a coleta. Sabendo-se a densidade da água destilada, foi construída a curva de calibração da bomba usada permitindo determinar a vazão em mL.s^{-1} para cada rotação. Preparam-se duas soluções com água destilada e fucsina ácida nas concentrações de 400 mg.L^{-1} e 2 g.L^{-1} em balões volumétricos de 1 L. A primeira solução foi conectada aos tubos de silicone da bomba peristáltica posta em uma rotação de 50 (vazão de $0,35 \text{ mL.s}^{-1}$) e se ligava à coluna que continha o leito fixo de carvão ativado. Controlou-se o tempo de coleta das amostras e a vazão na

parte inferior da coluna através de uma pinça conectada ao tubo de silicone, assim o fluxo do sistema se manteve em modo semi-contínuo. Após a coleta das alíquotas, estas eram analisadas por espectrofotometria de UV-Vis em 545 nm. Foram tratados 2 L de solução aquosa com o corante. A Figura 6 apresenta a instalação experimental citada.

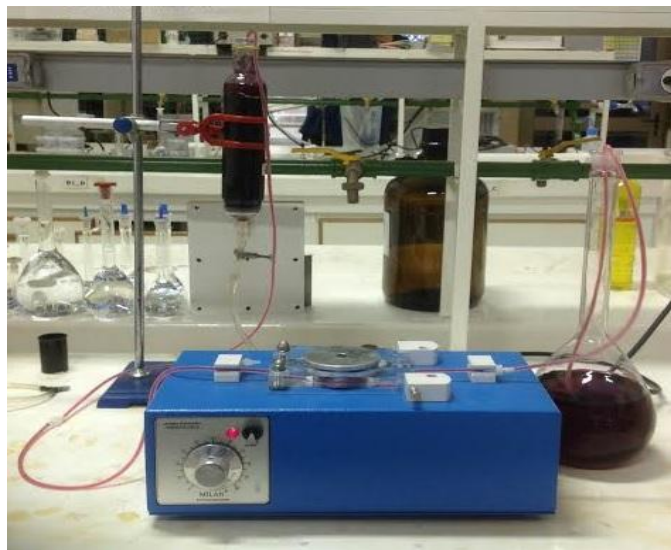


Figura 6 - Sistema de adsorção com leito fixo de carvão e fluxo semi-contínuo.

5. Resultados e Discussão

5.1 Granulometria, MEV, BET e TGA do carvão ativado

O adsorvente utilizado nessa metodologia foi o carvão ativado granular de forma que a caracterização das propriedades físicas desse material auxiliou no estudo do processo de adsorção à medida que permitiu estimar a área superficial, a estrutura porosa, tamanho das partículas e o comportamento do material por análise térmica.

A Figura 7 apresenta a distribuição dos tamanhos de partículas em unidades de massa.

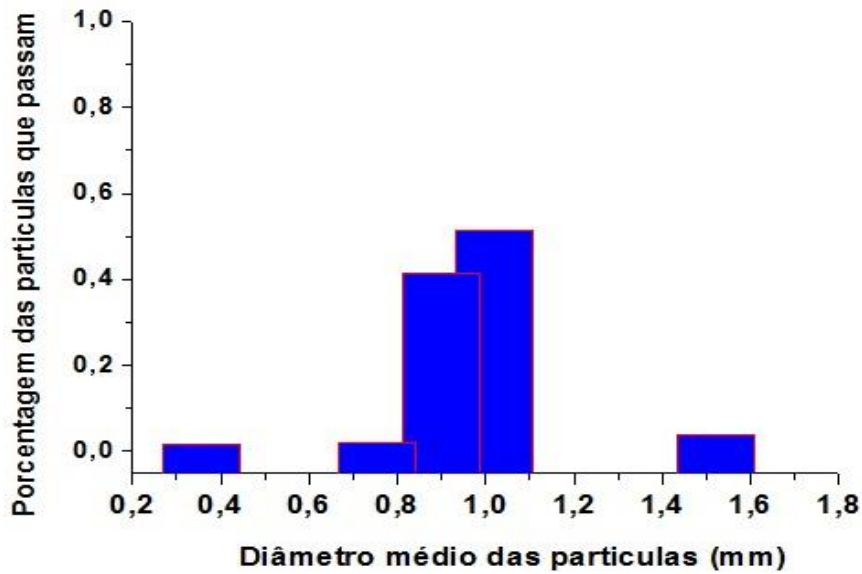


Figura 7 – Histograma da análise granulométrica do carvão ativado granular.

Como pode ser observado, a maior parte das partículas se encontram na fração de 0,8 a 1,1 mm de tamanho, pois o maior percentual em massa de partículas retidas está entre malhas 1000-800 μm de abertura. Para calcular o diâmetro médio das partículas e a porcentagem das partículas que passaram pelas malhas utilizou-se as equações 2 e 3, enquanto o tamanho médio desta foi estimado pela equação 4, onde w_i é a fração mássica de partículas retida para cada malha.

$$w_i = \frac{m_i}{m_0} \quad (2)$$

$$D_{pmi} = \frac{D_{p, \text{malha superior}} + D_{p, \text{malha inferior}}}{2} \quad (3)$$

$$D_{pm} = \sum_i w_i D_{pi} \quad (4)$$

O parâmetro m_i é a massa das partículas retidas em uma malha, m_0 é a massa inicial total de sólido colocada no sistema, $D_{p_{mi}}$ é o tamanho médio das partículas retidas na malha, calculada como a média entre a abertura da malha superior, $D_{p,malha superior}$ e a abertura da malha inferior $D_{p,malha inferior}$, e D_{pm} é o tamanho médio das partículas. Em base aos dados obtidos na distribuição granulométrica, é possível estimar um tamanho médio de partícula de 0,988 mm.

A Figura 8 apresenta as imagens por MEV do carvão ativado. Como pode ser observado, o carvão apresenta uma estrutura notavelmente porosa, responsável pela grande área superficial que geralmente apresenta este tipo de material, maximizando a área para adsorção das espécies de interesse.

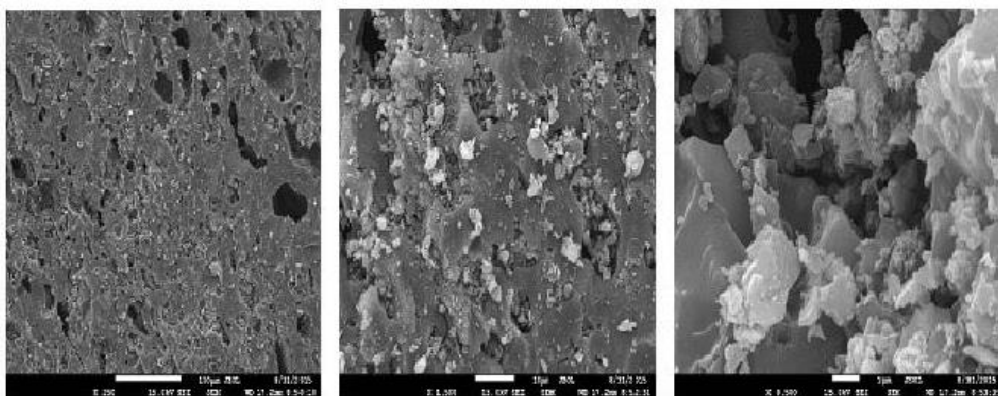


Figura 8 - Imagens de MEV da superfície do carvão ativado.

Prosseguiu-se então à análise por BET para aferir a área superficial específica do carvão ativado, apresentada na Figura 9. A análise se caracteriza por uma primeira curva ascendente de adsorção do gás nitrogênio sobre a superfície do carvão (cor preta), associado à uma adsorção física, cuja reversibilidade é definida pela curva descendente (vermelha) de dessorção do gás o que se consegue por intermédio da variação na pressão relativa.

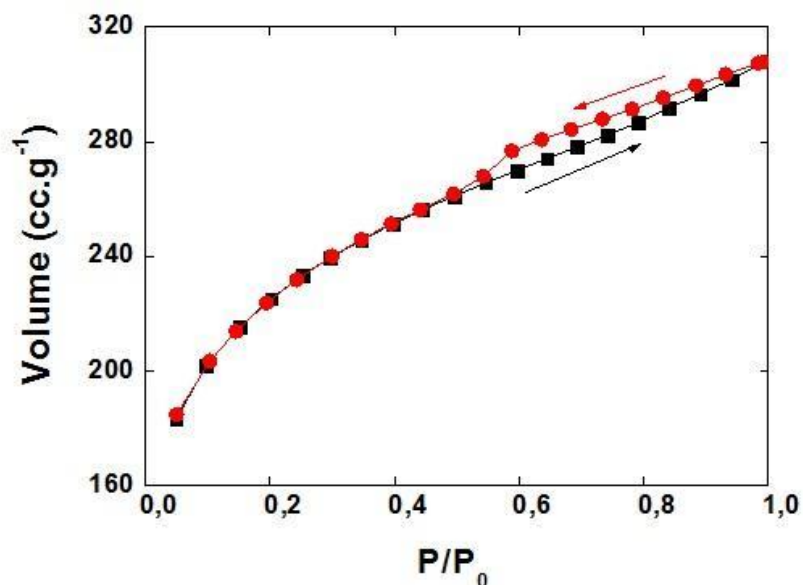


Figura 9 - BET do carvão ativado granular.

A partir da análise denominada multiponto do BET é possível inferir uma área superficial igual a $738,443 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Tendo em vista o valor apresentado, o carvão ativado é um material com uma área superficial grande, excelente característica física para um adsorvente diante do processo de transferência de massa que ocorre em sua superfície.

A última análise realizada para o carvão ativado foi uma análise termogravimétrica, cujo resultado se apresenta na Figura 10. Como pode ser observado, o carvão apresenta uma brusca queda inicial no peso, aproximadamente 8%, que pode ser associado à dessorção de moléculas de água fisisorvidas na superfície desse material, em seguida apresenta uma queda gradual. Esta pode ser associada à saída da água fisissorvida no interior dos poros do carvão ativado. Descarta-se a combustão do carvão como justificativa já que os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio. Este resultado demonstra como o material é termicamente estável até a temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

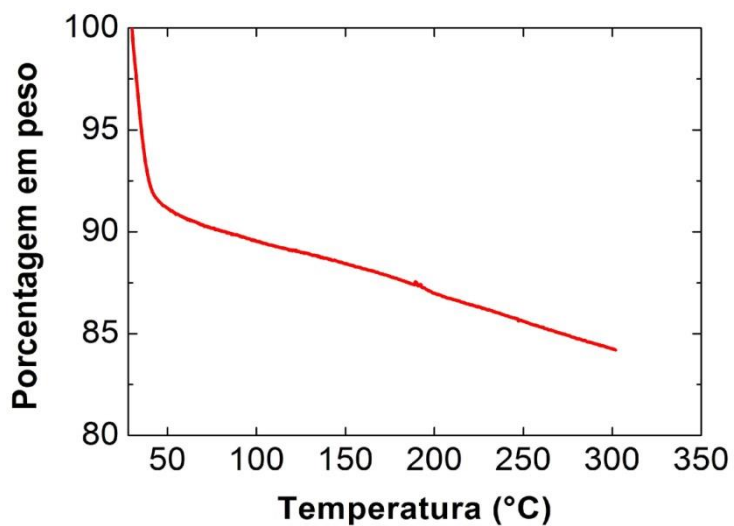


Figura 10 - Termograma do carvão ativado granular.

5.2 DQO da fucsina ácida

Para comprovar a elevada Demanda Química de Oxigênio da fucsina ácida, a Figura 11 apresenta uma curva de calibração da DQO *versus* a concentração do corante nas concentrações de 50 a 800 mg.L⁻¹.

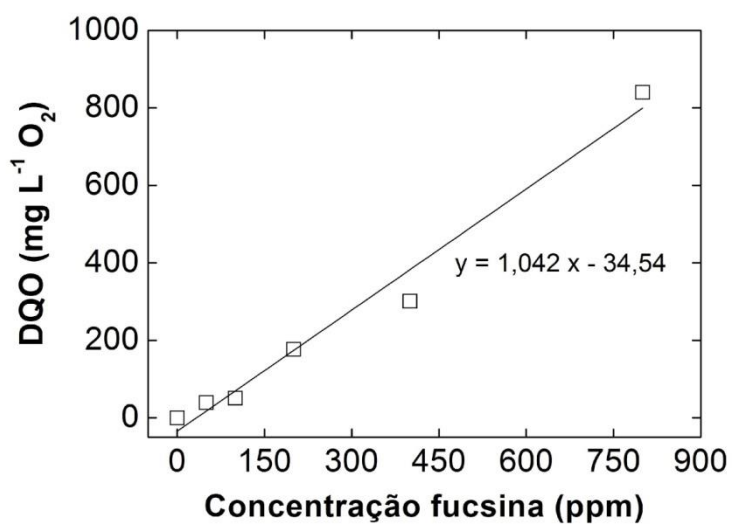


Figura 11 - DQO em diferentes concentrações de fucsina ácida na solução aquosa.

Através da curva analítica nota-se uma relação praticamente unitária entre a concentração de fucsina ácida na solução e a demanda química de oxigênio.

5.3 Isotermas de adsorção em diferentes pH e temperaturas

Antes de se discutir os resultados obtidos para as isotermas, para demonstrar a eficiência do processo de adsorção na remoção do corante, as Figuras 12 e 13 apresentam os efluentes antes e depois do tratamento, respectivamente. Como pode ser observado, existe uma evidente clarificação na cor das soluções após o tratamento, demonstrando a eficácia desta técnica para eventual tratamento de um efluente contendo o corante.



Figura 12 - Soluções aquosas com diferentes concentrações de fucsina ácida para pH igual a 2.



Figura 13 - Soluções aquosas em pH 2 com diferentes concentrações de fucsina ácida após tratamento com carvão ativado.

A Figura 14 apresenta as isotermas de adsorção para os diferentes pH utilizados no presente estudo que correspondem aos pH 2, 4, 6 e 8.

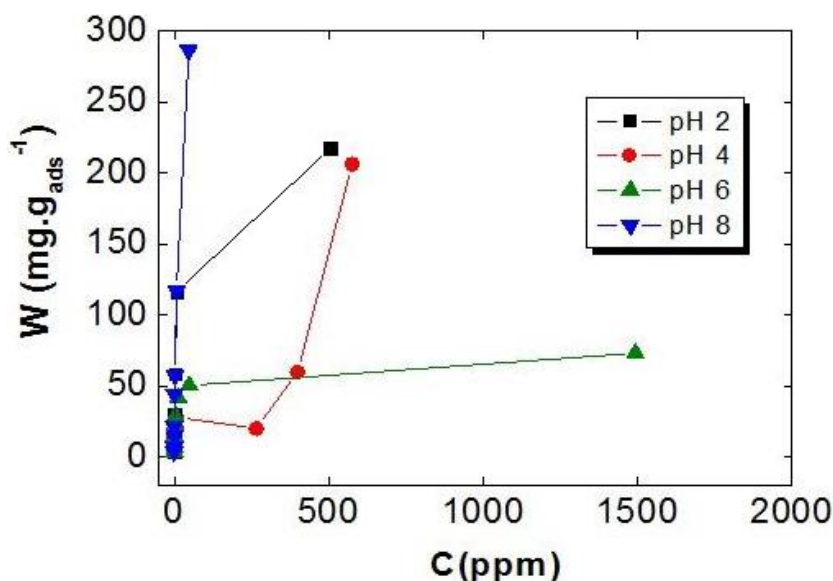


Figura 14 - Isoterma da capacidade de adsorção pela concentração de adsorbato com a influência do pH na temperatura ambiente.

As isotermas descritas acima foram construídas através da capacidade do processo de adsorção em mg de adsorbato por g de adsorvente em relação à concentração de equilíbrio da solução aquosa de fucsina ácida. Dessa forma, obtiveram-se diferentes perfis de adsorção perante a influência do pH. Na isoterma de pH 2 e 8 são visualizadas as melhores capacidades de adsorção, pois geraram maiores valores de W ($\text{mg.g}_{\text{ads}}^{-1}$) além de levar às mais baixas concentrações de corante em solução. Percebe-se a influência das forças eletrostáticas sob o processo de adsorção, isso se deve à uma possível quimiossorção em monocamadas. Para pH 4 uma isoterma do tipo côncava foi gerada, é considerada desfavorável já que são necessárias concentrações mais elevadas de soluto para ativar a adsorção deste sobre a superfície do adsorvente (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2007). Em pH 6, é possível que ainda existam grupos $-\text{COOH}$ protonados cuja interação com o adsorbato é relativamente fraca.

A Figura 15 apresenta as isotermas de adsorção para diferentes temperaturas submetidas a estudo.

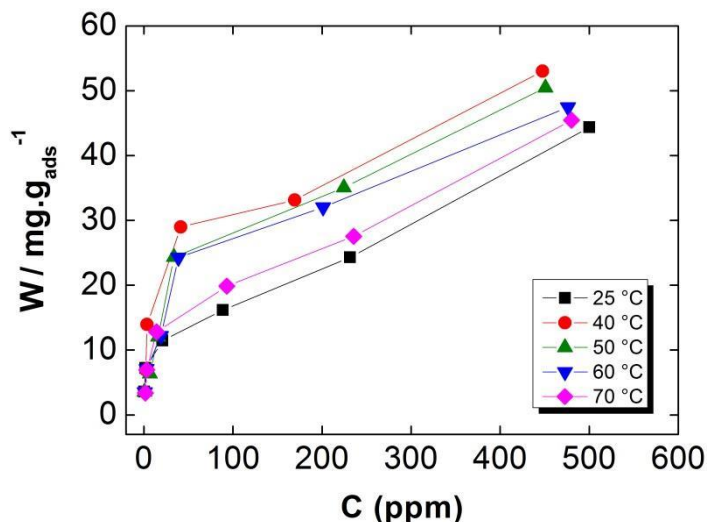


Figura 15 - Isoterma da capacidade de adsorção pela concentração de adsorbato com a influência de diferentes temperaturas em pH 7.

Os perfis de adsorção encontrados para as diferentes temperaturas não foram muito variáveis se comparados às isotermas dos distintos pH. Segundo os dados aqui apresentados, a temperatura ótima para realizar o processo de adsorção se corresponde com o valor de 40 °C pois mostrou a maior capacidade de adsorção por parte do adsorvente. Pode ser que nesta temperatura se favoreça o transporte do corante aos sítios mais inacessíveis do carvão e conseqüentemente a adsorção é favorecida frente à operação na temperatura ambiente. Já as temperaturas acima de 40 °C é possível que prevaleça o fenômeno de fisiossorção na qual a interação entre adsorvente e adsorbato seria mais fraca e com a mudança do equilíbrio pelo aumento da temperatura as ligações sejam desfavorecidas (GOMIDE, 1988; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2007).

Construiu-se de acordo com os modelos propostos por Langmuir e por Freundlich para descrever o processo de adsorção como monocamada ou para sítios não uniformes da superfície adsorvente, respectivamente. As isotermas segundo Langmuir são construídas segundo a seguinte relação:

$$W = W_{máx} \left[\frac{k \cdot c}{(1+k \cdot c)} \right] \quad (1),$$

onde W é a capacidade de adsorção em mg de adsorbato por g de adsorvente, $W_{\text{máx}}$ a capacidade máxima de adsorção, c é a concentração da solução e k a constante de adsorção (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2007). Nas Figuras 16 e 17 são exemplificadas as isotermas no modelo de Langmuir obtidas para as diferentes condições de temperatura e pH.

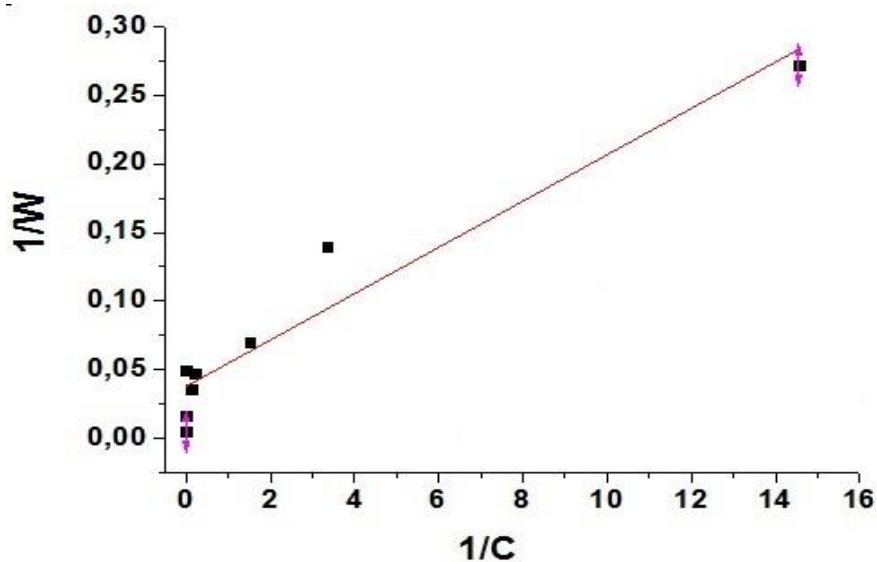


Figura 16 - Isoterma de Langmuir para pH igual a 4 na temperatura ambiente.

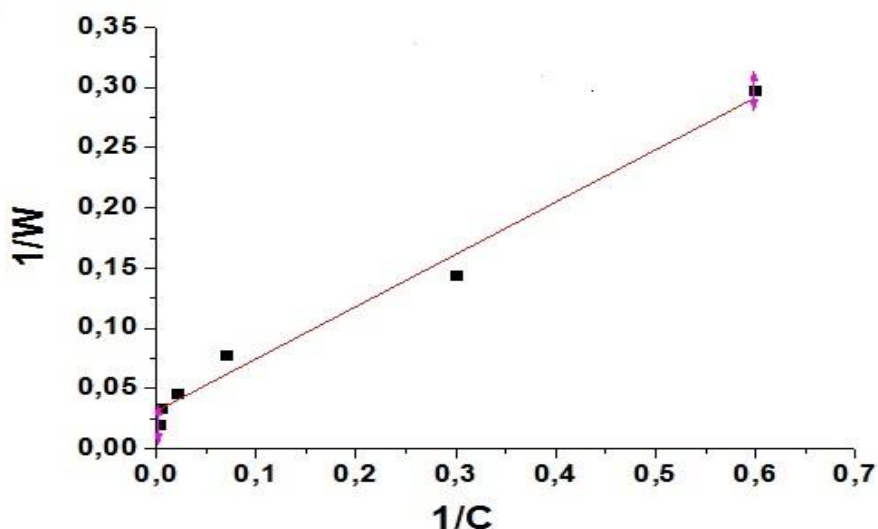


Figura 17 - Isoterma de Langmuir para temperatura de 70 °C e pH 7.

Nas Tabelas 1 e 2 estão os parâmetros do ajuste à equação de Langmuir. Em termos da capacidade de adsorção, os máximos são obtidos para os pH de 2 e 8, em concordância com os resultados apresentados na Figura 14. O valor de k é uma

medida indireta de quão favorável é o processo de adsorção. Paradoxalmente, a adsorção a pH 4 parece ser a mais favorecida de acordo com esse parâmetro, indicando que mesmo com uma presença muito pequena de soluto, este se adsorve rapidamente sobre a superfície disponível a qual em função do valor de $W_{\text{máx}}$ é menor que nos outros pH. Já aos outros pH o processo é mais desfavorecido, porém, há uma maior superfície disponível para adsorção, compensando esse efeito com menores valores para a constante de adsorção.

Tabela 1 - Dados obtidos com as isotermas de Langmuir em diferentes pH na temperatura ambiente.

pH	$W_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	k	r
2	179,53	0,364	0,934
4	26,37	2,246	0,962
6	71,30	0,419	0,954
8	150,60	0,624	0,972

Tabela 2 - Dados obtidos com as isotermas de Langmuir em diferentes temperaturas e pH 7.

Temperatura	$W_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	k	r
25 °C	27,60	0,451	0,967
40 °C	59,39	0,565	0,983
50 °C	37,15	0,355	0,973
60 °C	33,87	0,158	0,986
70 °C	29,26	0,071	0,992

Os parâmetros obtidos do estudo da temperatura mostram um aumento significativo da capacidade de adsorção e da constante do processo para um valor de 40 °C. Com o aumento da temperatura é produzido um decréscimo na capacidade de adsorção assim como da constante de adsorção o que corrobora na piora do processo adsorptivo. Já a 25 °C, obtém-se um valor inferior da capacidade de adsorção pelo fenômeno antes mencionado, ou seja, o limitado acesso do adsorbato à superfície

disponível do adsorvente nos poros mais internos da estrutura deste, também se diminui a constante de adsorção.

O modelo de isothermas desenvolvido por Freundlich é descrito pela equação empírica 6.

$$W = bc^m \quad (6)$$

Os parâmetros b e m são constantes empíricas vinculadas ao modelo. As Figuras 18 e 19 apresentam exemplo de ajuste à equação de Freundlich.

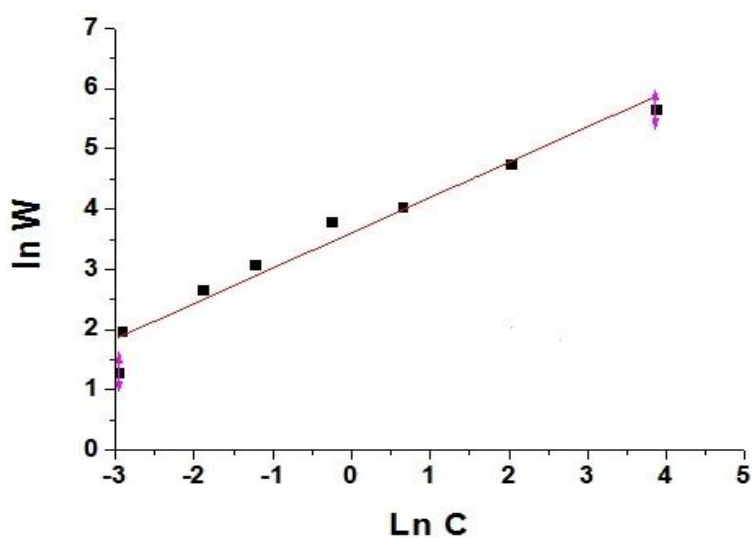


Figura 18 - Isotherma de Freundlich para pH igual a 8 na temperatura ambiente.

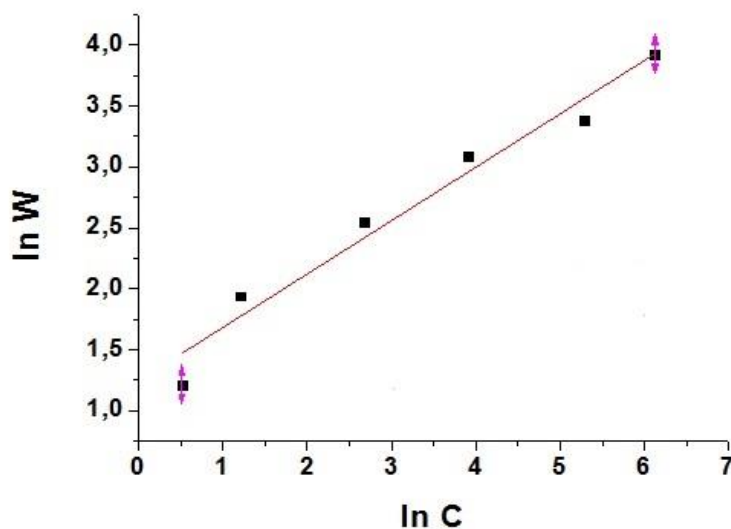


Figura 19 – Isotherma de Freundlich para temperatura de 70 °C e pH 7.

As Tabelas 3 e 4 recolhem os valores dos parâmetros empíricos utilizados na equação de Freundlich para os diferentes pH e temperaturas a estudo.

Tabela 3 - Dados obtidos com as isotermas de Freundlich em diferentes pH na temperatura ambiente.

pH	b	m	r
2	35,40	0,534	0,932
4	11,27	0,309	0,872
6	13,96	0,291	0,890
8	36,79	0,587	0,981

Tabela 4 - Dados obtidos com as isotermas de Freundlich em diferentes temperaturas e pH 7.

Temperatura	b	m	r
25 °C	4,83	0,315	0,928
40 °C	5,17	0,552	0,931
50 °C	3,89	0,403	0,924
60 °C	4,09	0,389	0,917
70 °C	3,47	0,438	0,983

Nesse caso, nas diferentes temperaturas são observados também valores inferiores dos coeficientes de correlação indicando que o fenômeno de adsorção é também em monocamada como descrito pelas isotermas de Langmuir com independência da temperatura de operação do sistema.

5.4 Isoterma da cinética do processo de adsorção

Entende-se que todos os estudos de isotermas se baseiam em deixar ao sistema evoluir até que esse atinja o equilíbrio. No entanto, também se torna interessante analisar a cinética do processo de adsorção já que isto influencia no desempenho da operação unitária. A Figura 20 apresenta os dados do processo de

adsorção da fucsina ácida pelo carvão ativado com relação ao tempo com o intuito de realizar o estudo cinético.

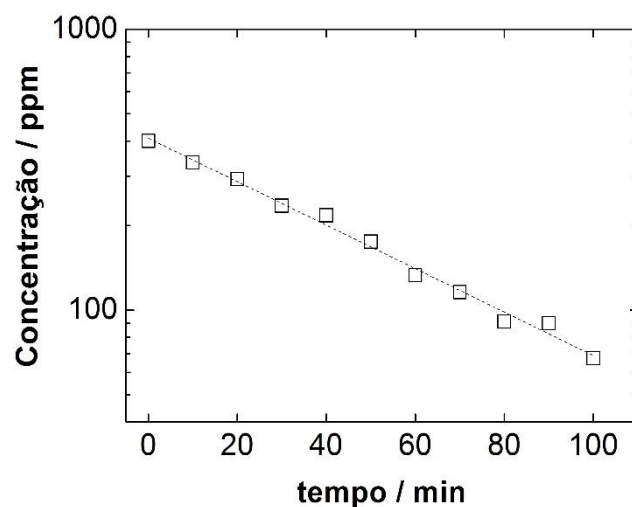


Figura 20 – Isoterma da cinética do processo de adsorção para massa de carvão ativado igual a 0,634 g.

Com base na figura, se observa que a cinética do processo de adsorção é de pseudo-primeira ordem de modo que a limitação da transferência de massas se dá pela concentração do sólido. A constante de velocidade correspondente ao processo apresenta um valor de $0,0077 \text{ min}^{-1}$, com um coeficiente de correlação de 0,9914.

A Figura 21 apresenta os resultados para o mesmo processo de adsorção usando uma quantidade de carvão de 6,25 g, 10 vezes superior à utilizada no estudo anterior.

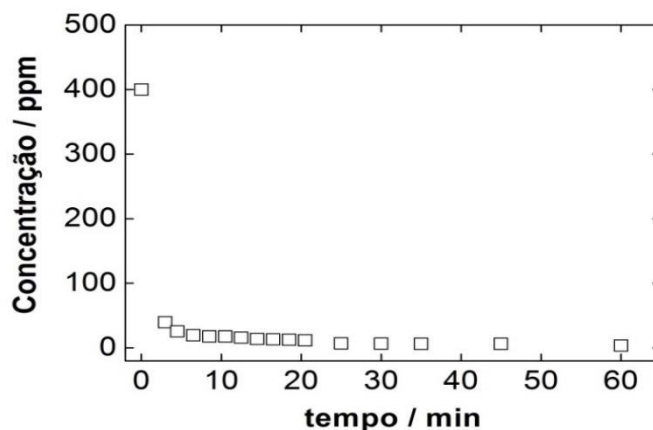


Figura 21 – Isoterma da cinética do processo de adsorção para massa de carvão ativado igual a 6,25 g.

A maior velocidade de remoção do corante é observada entre 0 e 10 minutos, após esse intervalo a velocidade reduz e a concentração da fucsina apesar de diminuir não é atingida sua remoção por completo, assim como a saturação dos sítios de forma que se pudesse identificar a capacidade máxima de adsorção através desse experimento.

5.5 Sistema de adsorção em leito fixo

O último ensaio realizado consistiu em uma análise da adsorção em leito fixo operado em fluxo semi-contínuo. A ideia de trabalhar com este sistema é avaliar a capacidade de adsorção através da curva de ruptura, sendo necessário realizar um primeiro ensaio desta natureza para que se forneça informações para o posterior projeto de sistemas de maior escala. A Figura 22 apresenta os resultados correspondentes à curva de ruptura do sistema. A temperatura na qual o sistema foi submetido era a ambiente.

Escolhendo uma concentração limite em saída de 40 ppm, de acordo com os dados da curva de ruptura, esta concentração será atingida depois de 20,5 minutos de operação aproximadamente. Este dado permite estimar a capacidade do leito (q_0) de adsorção mediante a equação 7, levando em conta o valor da concentração de 2000 ppm de fucsina do afluente no leito de adsorção.

$$q_0 = \frac{\text{área acima da curva até concentração no efluente (mg fucsina)}}{\text{peso de carvão (g)}} \quad (7)$$

O valor estimado da área acima da curva até o limite de 2000 ppm é de 39600 mg de fucsina. Levando em consideração que a quantidade de carvão no leito é de 74 g, a capacidade do carvão até chegar a 40 ppm de fucsina na saída do efluente é de 0,53 g de fucsina ácida por cada grama de carvão. Este valor permitirá realizar os cálculos oportunos no projeto de sistemas equivalente em maior escala.

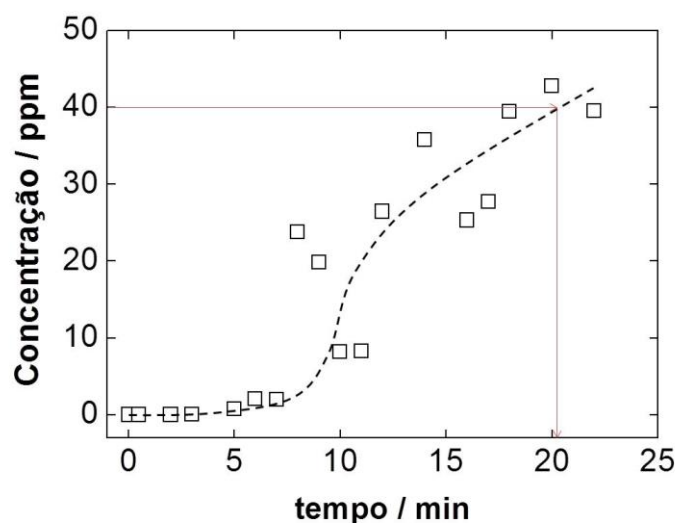


Figura 22 – Curva de ruptura para um processo de adsorção em semi-contínuo (concentração de fucsina no efluente de 2000 ppm, vazão de operação de 0,3 mL s⁻¹, concentração limita em saída de 40 ppm, massa de carvão de 74 g).

A curva de ruptura apresenta erros sistemáticos devido à dificuldade no controle de fluxo do sistema, sendo assim a solução com corante era bombeada em fluxo constante, mas a coleta das amostras após passar pelo carvão ativado era feita pelo fundo do leito controlando o fluxo pela abertura de uma pinça. Então, o fluxo do sistema manteve-se semi-contínuo o que gerou pontos fora da curva de ruptura que simbolizam a limitação do sistema montado.

6. Conclusão

Com base no que foi apresentado, o presente trabalho permitiu o estudo da operação unitária denominada adsorção baseada na transferência de massa da fucsina

ácida sobre a superfície do carvão ativado. Também foi possível caracterizar fisicamente o carvão ativado de forma que apresentou grande área superficial ($738,443 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), porosidade e estabilidade térmica como propriedades principais importantes para um material adsorvente. A relação quase que unitária entre a DQO e a concentração do corante na solução, por exemplo, $301,52 \text{ mg.L}^{-1}$ de demanda química de oxigênio para uma concentração correspondente a 400 mg.L^{-1} de fucsina ácida é uma identificação do impacto ambiental se caso esse corante for despejado por efluentes industriais de maneira incorreta.

Por meio dos processos de adsorção feitos em batelada, confeccionou-se as isotermas em que se observou as influências das condições de operação variando o pH e a temperatura do sistema. Dessa forma, em pH 2 e 8 obteve-se os maiores valores de capacidade de adsorção pela ação das forças eletrostáticas que atuam sobre a interação entre o adsorbato e o adsorvente. A temperatura de 40°C se observou maior capacidade de adsorção. Então, para cada condição de temperatura e pH foi utilizado os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo o primeiro um modelo teórico e o segundo um modelo empírico, assim se pode caracterizar o processo de adsorção.

A cinética observada no processo de adsorção correspondeu à constante de velocidade de $0,0077 \text{ min}^{-1}$, com um coeficiente de correlação de 0,9914, o que se ajustou ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, pois a concentração do material adsorvente (sólido) é determinante para o fenômeno de transferência de massa.

Diante da montagem do sistema de adsorção com uso de leito fixo contendo o adsorvente e fluxo semi-contínuo, o valor estimado da área da curva de ruptura foi de 39600 mg de fucsina, considerando-se a quantidade de carvão no leito igual a 74 g, a capacidade de adsorção do carvão ativado na qual diminuiu a concentração do corante até chegar em 40 ppm na saída do efluente correspondeu a 0,53 g de fucsina ácida por cada grama de carvão ativado. Os resultados obtidos com a curva de ruptura do sistema feito em escala menor dão suporte aos posteriores projetos em maiores escalas. Porém os erros sistemáticos devido o controle do fluxo devem ser corrigidos para proporcionar maior rendimento do sistema.

7. Referências bibliográficas

“**Acid fuchsin**” - **PubChem Compound** - **NCBI**. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound>>. Acesso em: 8 nov. 2015.

ASTM INTERNACIONAL. **Standard Test Methods for Chemical Oxygen Demand (Dichromate Oxygen Demand) of water**. [s.l: s.n.].

BIDHENDI, G. R. N. et al. Evaluation of industrial dyeing wastewater treatment with coagulants and polyelectrolyte as a coagulant aid. **Journal of environmental Health**, v. 4, p. 29–36, 2007.

Carvão Ativo. Disponível em: <http://www.ufsj.edu.br/dcnat/carvao_ativo.php>. Acesso em: 15 nov. 2015.

Choosing an adsorption system for VOC: carbon, zeolite or polymers? . North Carolina, USA: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/catc>>.

Fucsina, **C₂₀H₂₀ClN₃**. Disponível em: <<http://qnint.sbq.org.br/novo/index.php?hash=molecula.431>>.

GARCIA, C. G. **Montagem e operação de unidade de adsorção em leito fixo para remoção de H₂S de corrente gasosa**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2014.

GOMIDE, R. Adsorção. In: **Operações Unitárias**. Quarta ed. [s.l: s.n.]. p. 311–355.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, fev. 2002.

MCCABE, W.; SMITH, J.; HARRIOTT, P. **Operaciones unitarias en ingeniería química**. Séptima ed. Ciudad de México: McGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES S.A., 2007.

MENDA M., MARTINHO L. A. P, M. A. **Corantes e Pigmentos**. Disponível em:

<http://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos>. Acesso em: 9 nov. 2015.

MERCK MILLIPORE CORPORATION. **105231 | Fucsina ácida (C.I. 42685)**. Disponível em: <http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Fucsina-%C3%A1cida-%28C.I.-42685%29,MDA_CHEM-105231>. Acesso em: 21 nov. 2015.

PEREIRA, E. et al. Preparation of Activated Carbon at Low Carbonization Temperatures: Utilization of FeCl₃ as an alternative activating Agent. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1296–1300, 2008.

SIGMA-ALDRICH. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos - FUCSINA ÁCIDA**. São Paulo, Brasil.: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=BR&language=pt&productNumber=F8129&brand=SIGMA&PageToGoToURL=http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/f8129?lang=pt>>.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NEIMAN, T. A. **Principios de Análisis Instrumental**. Quinta Ed. ed. [s.l.] MCGRAW-HILL/INTERAMERICANA DE ESPAÑA, S.A.U., 2001.

UNICAMP. **Roteiro: EQ-801 - Laboratório de Engenharia Química III. Adsorção em Carvão Ativado**. Campinas, SP.: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.feq.unicamp.br/~mak/Roteiros/carvao.PDF>>.