



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

JÚLIO EVANGELISTA DE LUCENA

**ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR CARVÃO ATIVADO
PREPARADO A PARTIR DO AGUAPÉ (*Eichhornia crassipes*)**

São Luís
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

JÚLIO EVANGELISTA DE LUCENA

ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR CARVÃO ATIVADO
PREPARADO A PARTIR DO AGUAPÉ (*Eichhornia crassipes*)

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal do
Maranhão como parte dos requisitos
exigidos para a obtenção do título de
Mestre em Química Analítica.

Orientadora: Prof^a Dr^a Sirlane Aparecida
Abreu Santana

São Luís
2014

JÚLIO EVANGELISTA DE LUCENA

ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR CARVÃO ATIVADO
PREPARADO A PARTIR DO AGUAPÉ (*Eichhornia crassipes*)

Aprovada em 02 / 05 / 2014

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. D Cícero Wellington Brito Bezerra
Universidade Federal do Maranhão

Prof^o. Dr. José Fábio França Orlanda
Universidade Estadual do Maranhão

Prof^o. Dr. José Roberto Pereira Rodrigues
Universidade Federal do Maranhão

Lucena, julio Evangelista de

Adsorção de corantes têxteis por carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*) / Julio Evangelista de Lucena. – São Luis, 2014.

98 f.

Impresso por computador (Fotocópia)

Orientador: Sirlane Aparecida Abreu Santana

Dissertação (Mestrado) –Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química , 2014.

1. Carvão ativado. 2. Corantes Têxteis- Adsorção. 3. Aguapé. 4. *Eichhornia crassipes*. I. Título

CDU 661.183.2: 582.671

*“A Ti, meu querido
Jesus, por ser minha rocha,
escudo e fortaleza. És o
dono da minha vida,
sempre comigo em todo o
tempo.”*

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente à Ti, meu Deus, Autor da minha salvação, e refúgio nas horas mais difíceis.

Aos meus pais, José e Nadir, pelo carinho, cuidado e apoio durante essa jornada. Mesmo estando distante, eu sentia o amor me alcançar. Amo vocês!

Às minhas irmãs, Naíde e Juliane, por terem me sustentado em orações, por sempre confiarem em mim, pelo incentivo e força durante esses anos todos.

Agradeço também, à minha orientadora Dra. Sirlane, por todo zelo, paciência, e serenidade ao me conduzir durante esse trabalho, instruindo, orientando e acima de tudo, contribuindo para o meu crescimento científico.

Estendo esses agradecimentos aos membros do nosso grupo de pesquisa do LPQIA-UFMA, o Dr. Cícero Wellington, e o Dr. Hildo, que também fazem parte deste projeto.

Aos membros do LPQA, pela contribuição na realização de parte da pesquisa.

Aos professores do PPGQuim e aos funcionários da Central Analítica, Geyse e Lourdes.

A CAPES pela concessão da bolsa.

Aos amigos que fiz durante esse mestrado, Gilson Vitorino, por toda a ajuda na logística e pela hospitalidade; Belchior, que com suas palavras de perseverança sempre me motivava a prosseguir; Domingos Sérgio e Msc.Carlos Holanda pelo convívio no LPQIA e pelas preciosas instruções durante toda a pesquisa.

Aos colegas de turma, Herbert, Carol, Gláucia, Natanael e Gliciane.

Aos amigos-irmãos Charles Barbosa, Carlos Cavalcante e Áurea Nunes, pelo convívio saudável durante essa etapa.

Aos amigos Felipe Lordelo e Sílvia Eduvirgens, pelo companheirismo e incentivo.

E por último, mas não menos importante, à Rosane e Renilma. Sozinhos chegamos mais rápido, juntos iremos mais longe. Maktub!

Muito obrigado a todos!!!

“Pedi, e dar-se-vos-á; buscai e encontrareis; batei, e abrir-se-vos-á.

Porque aquele que pede recebe; e o que busca encontra; e ao que bate, se abre.” Mt. 7:7,8

“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino”. (Leonardo da Vinci)

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CA	Carvão ativado
CAA	Carvão ativado do aguapé
TR	Turquesa Remazol
VR	Violeta Remazol
C_i e C_f	Concentração inicial e final dos corantes em equilíbrio
K_L	Constante de Langmuir
K_F e n	Constantes e expoente de Freundlich, respectivamente;
k_1	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem
K_e	Constante de equilíbrio de adsorção
A	Taxa de adsorção inicial
B	Extensão da cobertura da superfície e da energia de ativação.
F	Fator de pureza do ácido
M	Massa do adsorvente, CAA
pH_{PCZ}	pH com ponto de carga zero
q_e	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção por grama de adsorvente de Langmuir
q_t	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t
λ_{max}	Comprimento de onda máximo
R^2	Coeficiente de correlação
V_i e V_a	Volume de ácido consumido pela base, antes e após contato com o CAA, respectivamente.
TG	Análise Termogravimétrica
DTG	Derivada da análise termogravimétrica
T	Temperatura
V	Volume da solução
R	Constante universal dos gases
t	Tempo
BET	Brunauer-Emmet-Teller

MGF Massa dos grupos funcionais.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do corante Turquesa Remazol.	22
Figura 2: Estrutura molecular do corante Violeta Remazol.	23
Figura 3: Aguapé <i>in natura</i> triturado na granulometria de 0,088 - 0,590 mm. ...	46
Figura 4: Carvão ativado do aguapé.	47
Figura 5: Espectro na região do infravermelho do adsorvente carvão ativado do aguapé em pastilha de KBr.	56
Figura 6: Curva de (a) TG e (b) DTG para o carvão ativado do aguapé em atmosfera de nitrogênio; taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ num intervalo de 25 °C a 800 °C.	59
Figura 7: Difratoograma de raios X do carvão ativado do aguapé.	61
Figura 8: pH _{PCZ} do carvão ativado do aguapé.	62
Figura 9: Espectros eletrônicos na região do UV-Vis das soluções de pH's 1 ao 12 após 24 horas de contato com o carvão ativado do aguapé.	63
Figura 10: Curvas analíticas; pH's 1 ao 7; para o corante Turquesa Remazol.	65
Figura 11: Curvas analíticas para o corante Violeta Remazol nos pH's 1 ao 7.	66
Figura 12: Influência do pH na adsorção dos corantes Turquesa Remazol e Violeta Remazol por carvão ativado do aguapé.	67
Figura 13: Ajuste aos modelos cinéticos na remoção do corante Turquesa Remazol.	69
Figura 14: Ajuste aos modelos cinéticos na remoção do corante Violeta Remazol.	69
Figura 15: Isotermas de adsorção corante Turquesa Remazol em meio aquoso frente ao CAA e ajuste ao modelo de Langmuir. Temperaturas, 25, 35, 45 e 55 °C; pH 2.	72
Figura 16: Isotermas de adsorção corante Turquesa Remazol em meio aquoso frente ao CAA e ajuste ao modelo de Freundlich. Temperaturas, 25, 35, 45 e 55 °C; pH 2.	73
Figura 17: Isotermas de adsorção corante Violeta Remazol em meio aquoso frente ao CAA e ajuste ao modelo de Langmuir. Temperaturas, 10, 25, 35, 45 e 55 °C; pH 1.	74
Figura 18: Isotermas de adsorção corante Violeta Remazol em meio aquoso frente ao CAA e ajuste ao modelo de Freundlich. Temperaturas, 10, 25, 35, 45 e 55 °C; pH 1.	74
Figura 19: Gráfico de Van't Hoff dos ensaios de adsorção dos corantes Turquesa Remazol e Violeta Remazol pelo CAA.	77
Figura 20: Interações entre a superfície do carvão ativado e o corante violeta brilhante.	79
Figura 21: Interações entre a superfície do carvão ativado e o corante turquesa Remazol.	80

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1: Área superficial de carvões obtidos de precursores lignocelulósicos.	55
Tabela 2: Bandas características no espectro de infravermelho para o carvão ativo do aguapé (CAA).	57
Tabela 3: Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), para o aguapé <i>in natura</i> e na forma de carvão ativado	57
Tabela 4: Grupos ácidos da superfície do carvão ativado do aguapé determinados por titulação de Boehm.	58
Tabela 5: Comprimentos de onda de máxima absorção para os corantes TR e VR	64
Tabela 6: Absortividades, equações da reta e coeficiente de determinação linear para os corantes turquesa Remazol ($\lambda_{\text{max}} = 628 \text{ nm}$) e Violeta Remazol ($\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$) em função do pH.	64
Tabela 7: Constante dos modelos cinéticos	71
Tabela 8: Parâmetros de Langmuir para os corantes TR e VR.....	76
Tabela 9: Parâmetros nas isotermas de Freundlich para os corantes TR e VR	76
Tabela 10: Grandezas termodinâmicas da adsorção do TR e do VR	78

RESUMO

Carvão ativado produzido a partir do aguapé (CAA) foi utilizado para a adsorção dos corantes textéis Turquesa Remazol (TR) e Violeta Remazol (VR) em meio aquoso. Foi utilizado o ZnCl_2 como agente ativante por impregnação na proporção (2:1) e a pirólise ocorreu em 700°C , sob fluxo de N_2 , resultando em um CAA com área superficial de $640\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. O adsorvente foi caracterizado, além de análise da área superficial pelo método BET, por análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, titulação pelo método de Boehm, que quantificou os grupos fenólicos, lactônicos e carboxílicos na superfície do carvão, análise termogravimétrica, difratometria de raios x e ponto de carga zero (pcz). Fatores que afetam a adsorção, como pH, tempo de equilíbrio, concentração do adsorvato e temperatura foram estudados em sistema de batelada. O carvão ativado apresentou uma boa taxa de adsorção em pH's na faixa ácida. Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de Elovich, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, apresentando melhor ajuste o modelo de Elovich. Isotermas de adsorção foram determinadas e ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich, onde o último forneceu melhor ajuste aos dados experimentais. Os dados termodinâmicos, obtidos pela avaliação das isotermas nas temperaturas de 10, 25, 35, 45 e 55°C , indicaram que o processo adsorptivo é endotérmico, espontâneo, e favorável. O CAA mostrou, por fim, ser uma boa alternativa na adsorção dos corantes estudados, pois apresentou um baixo custo de produção e um alto índice de remoção.

Palavras-chave: Carvão ativado; adsorção; corantes; *Eichhornia crassipes*.

ABSTRACT

Activated carbon produced from water hyacinth (CAA) was used for the adsorption of textile dye Remazol Turquoise and Violet Remazol aqueous solutions. ZnCl_2 was used as the activating agent in the impregnation ratio (2:1) and pyrolysis was at 700°C under N_2 flow, resulting in a surface area with CAA $640\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. The adsorbent was characterized, and analysis of the surface area by the BET method, by elemental analysis, vibrational spectroscopy in the infrared region, Boehm titration method, which quantified the phenolic, carboxylic and lactonic groups groups on the carbon surface, thermogravimetric analysis, diffraction the x rays and point of zero charge (PZC). Factors affecting adsorption, such as pH, equilibration time, concentration of adsorbate and temperature were studied in batch system. The activated carbon showed better adsorption rate at pH's in the acidic range. The kinetic data were fitted to models Elovich, pseudo first order and pseudo-second order, which the Elovich model showed better fit. Adsorption isotherms were measured and fitted to Langmuir and Freundlich models, where the latter provided better fit to the experimental data. The thermodynamic data obtained by evaluation of the isotherms at temperatures of 10, 25, 35, 45 and 55°C , indicated that the adsorptive process is endothermic, spontaneous and favorable. The CAA proved ultimately to be a good alternative in the adsorption of the dyes studied, it showed a low production cost and a high rate of removal.

Keywords : activated carbon; Adsorption; Dyes; *Eichhornia crassipes*.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	viii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTAS DE TABELAS	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1.INTRODUÇÃO	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 Aguapé.....	21
2.2 Corantes têxteis: Turquesa Remazol e Violeta Remazol.....	22
2.3 Adsorção	23
2.4 Carvão ativado	25
2.5 Obtenção do carvão ativado	27
2.5.1 Ativação física do carvão ativado.....	27
2.5.2 Ativação química do carvão ativado	28
2.6 Caracterização do adsorvente	28
2.7 Cinética de Adsorção	28
2.8 Modelos cinéticos	29
2.8.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	29
2.8.2 Modelo de pseudo-segunda ordem	29
2.8.3 Modelo de Elovich.....	30
2.9 Isotermas de adsorção	30
2.9.1 Isoterma de Langmuir	31
2.9.2 Isoterma de Freundlich	32
2.10 Parâmetros que influenciam no mecanismo de adsorção de corantes	32
2.10.1 pH	32
2.10.2 Temperatura	34
2.11 Termodinâmica da adsorção.....	34
2.11.1 Parâmetros termodinâmicos	34
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
4 OBJETIVOS.....	42
4.1 Objetivo Geral.....	42

4.2 Objetivos Específicos	42
5 PARTE EXPERIMENTAL	44
5.1 Equipamentos e Reagentes	44
5.1.1 Equipamentos	44
5.1.2 Reagentes	44
5.2 Produção do carvão ativado	45
5.2.1 Preparação do material precursor do carvão ativado	45
5.2.3 Impregnação do material	45
5.2.4 Pirólise	46
5.3 Determinação das concentrações dos corantes	47
5.4 Caracterização dos adsorventes	47
5.4.1 Determinação da área superficial	47
5.4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	48
5.4.3 Análise elementar	48
5.4.4 Titulação dos grupos ácidos	48
5.4.5 Termogravimetria	49
5.4.6 Difratometria de raios X	50
5.4.7 Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})	50
5.4.8 Estabilidade do adsorvente em função do pH	50
5.5 Ensaios de adsorção	51
5.5.1 Influência do pH na adsorção	52
5.5.2 Cinética da adsorção	52
5.5.3 Isotermas de adsorção	53
5.5.4 Estudo termodinâmico	53
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
6.1 Caracterização dos adsorventes	55
6.1.1 Determinação da área superficial	55
6.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho	56
6.1.3 Análise Elementar	57
6.1.4 Titulação dos grupos ácidos	58
6.1.5 Termogravimetria	59
6.1.6 Difratometria de raios x	49
6.1.7 Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})	61

6.1.8 Estabilidade do adsorvente em função do pH	62
6.2 Espectros dos corantes na região do UV-Visível.....	63
6.3 Ensaio de adsorção	66
6.3.1 Efeito do pH na adsorção	66
6.3.2 Cinéticas da adsorção	68
6.3.3 Curvas de adsorção.....	71
6.4 Parâmetros termodinâmicos.....	76
6.5 Mecanismo de adsorção	78
7 CONCLUSÃO	82
8 REFERÊNCIAS.....	85



Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental e a poluição têm se tornado um problema cada vez mais crítico e frequente na sociedade, podendo ocorrer com a liberação no meio ambiente de lixo orgânico, industrial, gases poluentes, elementos químicos, entre outros. Esses contaminantes provocam um desequilíbrio do ecossistema, atingindo várias espécies animais e vegetais, além de prejudicar os recursos hídricos. Com isso, uma crescente preocupação com o meio ambiente tem incentivado pesquisas e o desenvolvimento de tecnologias cada vez mais eficientes e de baixo custo no tocante ao controle e prevenção da poluição (MORAES, 1999).

Dentre os diversos tipos de contaminação, a que ocorre nas águas é um problema cada vez mais evidenciado na sociedade atual, sendo o uso racional nos processos produtivos uma das prioridades de melhoria contínua das indústrias, principalmente daquelas que necessitam de uma grande demanda de água (LAMBRECHT, 2007).

As indústrias têxteis consomem grandes quantidades de água e produtos químicos, em especial nos processos de tingimento e acabamento. Os reagentes químicos usados pelas indústrias têxteis são diversos em composição química, desde compostos inorgânicos a compostos poliméricos. O Colour Index listou mais de 8000 produtos químicos que são utilizados somente no processo de tingimento de tecidos, entre eles várias classes de corantes, surfactantes, detergentes, ácidos, álcalis, sais, solventes e outros auxiliares (MISHRA, 1997).

Estima-se que, anualmente, sejam produzidas 700 mil toneladas de corantes sintéticos no mundo. Os corantes são utilizados em diversas indústrias e durante o processamento, 15% destes compostos são perdidos e consequentemente tem por destino os efluentes industriais (KOPRIVANAC e KUSIC, 2009).

As indústrias têxteis são grandes geradoras de efluentes, devido à elevada quantidade de água utilizada no processo de tingimento, sendo uma

importante fonte de poluição ambiental tanto em termos de volume de corante quanto em termos de composição (AHMAD e KUMAR, 2010).

Para o tingimento têxtil são utilizados vários tipos de corantes e cada um é escolhido de acordo com a natureza da fibra têxtil, classificação do corante, suas características estruturais, propriedades de fixação à fibra, etc (GUARANTINI e ZANONI, 2000).

Mesmo em baixas concentrações, corantes são detectados a olho nu, quando diluídos em um meio aquoso, portanto, qualquer quantidade de corante lançada pelas indústrias em efluentes aquáticos, podem causar uma mudança na coloração da água e gerar um comprometimento deste sistema, ambientalmente falando (BAE e FREEMAN, 2007). Desse modo, é importante a remoção dos corantes presentes no meio aquoso, uma vez que muitos apresentam toxicidade, podendo causar alergias, dermatites e irritações cutâneas quando em contato com o ser humano (SPONZA, 2006).

Os métodos mais utilizados para remoção de corante de efluentes têxteis englobam três categorias: métodos químicos, físicos e biológicos. Dentre eles a adsorção tem se mostrado um método eficiente (AHMED e THEYDAN, 2012).

Adsorventes alternativos de baixo custo têm sido estudados por vários pesquisadores (SALLEHA *et al.*, 2011) e isso inclui, principalmente, os materiais lignocelulósicos como o pseudocaule da bananeira (SILVA *et al.*, 2010) casca do coco babaçu (VIEIRA *et al.*, 2009; VIEIRA *et al.*, 2011), mesocarpo de coco verde (ROCHA *et al.*, 2012) e outros resíduos celulósicos (CRINI, 2006; RAFATULLAHA *et al.*, 2010; ALI *et al.*, 2012).

O Brasil, por apresentar elevado potencial industrial, associado a uma grande produção de materiais lignocelulósicos por conta da intensa atividade agrícola, reúne condições favoráveis para investir em pesquisas que busquem a aplicação de biomassa vegetal para fins de descontaminação ambiental. A vantagem de usar subprodutos agrícolas como matéria-prima é que estes materiais são potencialmente mais baratos em sua produção e muitas vezes representam passivos ambientais (HAMEED *et al.*, 2007).

O uso de carvões ativados obtidos através da biomassa de materiais lignocelulósicos para fins de adsorção também tem sido muito estudado em

recentes pesquisas (NETHAJI e SIVASAMY, 2011; ALI *et al.*, 2012). Carvões podem ser ativados por processos físicos ou químicos, pré ou pós a etapa de carbonização. Para a ativação exclusivamente física emprega-se, usualmente, o vapor d'água ou gás carbônico, ao passo que, para a ativação química, são empregados reagentes como o cloreto de zinco, o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico e o hidróxido de sódio.

O aguapé (*Eichornia crassipes*), uma macrófita encontrada em abundância em corpos hídricos de água doce, tem sido utilizado como um ótimo precursor de material adsorvente nos últimos anos, pois sua biomassa possui uma grande capacidade de adsorção de metais pesados, corantes e fenóis (JUNIOR, 2009; EL-KHAIARY, 2007; TARAWOU, 2007). Tendo em vista que o crescimento exacerbado do aguapé em lagos e rios causa graves problemas ambientais, pois impede a passagem dos raios solares essenciais a fauna e flora desses biomas, o uso da biomassa dessa angiosperma como precursora na produção de carvão ativado é uma excelente forma de remediar os impactos ambientais causados tanto pelo despejo de corantes têxteis em corpos aquáticos, ao mesmo tempo que resolve o problema da proliferação do aguapé nesses ambientes (EL-KHAIARY, 2007).



Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Aguapé

Eichhornia crassipes, conhecida no Brasil como aguapé, é uma planta da família Pontederiaceae, uma família taxonomicamente problemática, tradicionalmente incluída na Ordem Liliales recentemente foi classificada para os Commelinales por alguns autores com base em propostas filogenéticas (APG II, 2003).

O aguapé é uma macrófita aquática flutuante originária de regiões tropicais, e conhecida em diversos países com os mais diversos nomes (aguapé, baronesa (Brasil), jacinto-aquático (Portugal), jacinthe d'eau (França), jacinto de agua (Espanha), lila de agua (República dominicana), top-chawa (Tailândia), violeta de agua (Chile), wasserhyazinthe (Alemanha), vanhyacint (Dinamarca), water hyacinth (Reino Unido). Reproduz-se tanto vegetativamente, via rametes, formado a partir de gemas axilares em estolões e sexualmente, através da produção de sementes.

O aguapé é uma das piores ervas daninhas aquáticas do mundo, com destaque para o fato de que ele invadiu todos os continentes, exceto a Antártica. A planta tem a capacidade de dobrar sua biomassa a cada 10 dias em condições favoráveis. Apresenta enormes impactos econômicos negativos: é uma ameaça para agricultura, fitossanidade, ambiente, segurança pública, atividades de recreação e à saúde humana.

Holanda (2010) utilizou o aguapé tratado com ácido nítrico (HNO_3) como bioadsorvente na remoção do corante Turquesa Remazol (TR). O autor relata que a maior quantidade adsorvida ocorreu na raiz, já que o estudo foi realizado separando raiz, folhas e caule do aguapé.

2.2 Corantes têxteis: Turquesa Remazol e Violeta Remazol

Os corantes fazem parte de um grupo de materiais chamados colorantes, que por sua vez são caracterizados por sua habilidade em absorver luz visível (400 a 700 nm). Os corantes diferem dos pigmentos por serem completamente ou parcialmente solúveis quando aplicados em solução aquosa em vários substratos. A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais: o grupo cromóforo, que dá cor ao composto pela absorção de uma parte da energia radiante, e grupo auxocromo, estrutura responsável pela fixação à fibra. O corante Violeta Remazol (VR) apresenta em sua estrutura química o grupo cromóforo do tipo azo que contém um ou mais grupamentos (N=N-) ligados a substituintes aromáticos (KUNZ *et al.*, 2002). Já o corante Turquesa Remazol possui como grupo cromóforo a ftalocianina de cobre. Ambos corantes são classificados como reativos, se for considerado o modo como a molécula se liga a fibra têxtil, pois apresentam alta solubilidade em água e possuem a capacidade de formar ligações covalentes com as mesmas (LOURENÇO *et al.*, 2006). Eles podem ser classificados também como corantes do tipo aniônico, pelo fato de pertencerem à classe dos corantes reativos, os quais possuem caráter aniônico.

As Figuras 1 e 2 ilustram as estruturas químicas dos corantes Turquesa Remazol e Violeta Remazol, respectivamente:

Figura 1: Estrutura molecular do corante Turquesa Remazol.

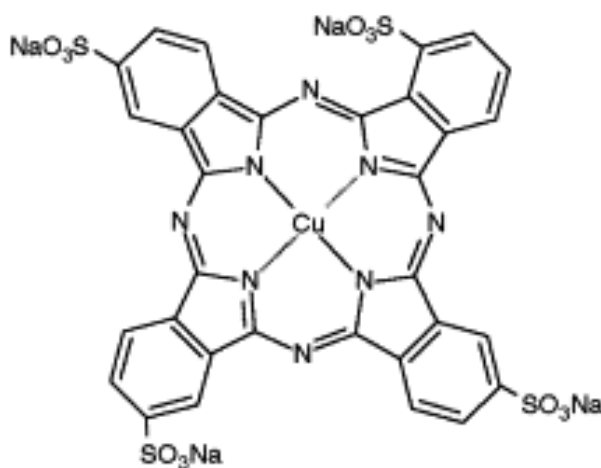
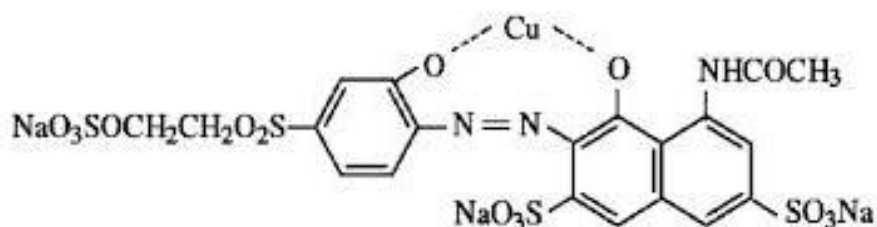


Figura 2: Estrutura molecular do corante Violeta Remazol.



2.3 Adsorção

Adsorção é um processo físico-químico no qual certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido) são transferidos (adsorvidos) para a superfície de um sólido (adsorvente). O conceito de adsorvente aplica-se, usualmente, a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas, e a substância adsorvida é denominada adsorvato (ROUQUEROL *et al.*, 2014)

Desta forma acontece a transferência seletiva de componentes da fase fluida para a superfície do sólido (adsorvente), ocorrendo apenas um fenômeno físico de separação, isto é, uma transferência de massa. Quando ocorre o contato entre as duas fases, o soluto (adsorvato) desloca-se por difusão do seio da fase fluida até a interface líquido-sólido, devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Após atingir a superfície, o soluto difunde-se através dos microporos do adsorvente e finalmente é adsorvido pelos sítios ativos. A capacidade de remoção do soluto está relacionada com a área superficial disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorvato (McCABE *et al.*, 2001).

A retenção de adsorvatos pode ocorrer por dois tipos de mecanismos: fisissorção e/ou quimissorção. A adsorção física (fisissorção)

ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. O calor de adsorção é pequeno, e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. A adsorção física é completamente reversível, podendo o adsorvente ser usado outras vezes (regenerado). Pode acontecer em camadas múltiplas, sendo sempre exotérmica. Na adsorção, há uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, ou seja, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é menor do que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, a variação de entropia (ΔS) é menor do que zero. Como $\Delta G = \Delta H - T(\Delta S)$, a variação de entalpia (ΔH) será negativa, mostrando que a adsorção é também um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984).

Já na adsorção química (quimissorção) são formadas ligações químicas entre as moléculas de adsorvente e adsorvato, envolvendo a transferência de elétrons entre estes. A adsorção química somente acontece em uma única camada (monocamada) e, geralmente, é precedida de adsorção física. A adsorção química é praticamente irreversível, sendo o calor de adsorção da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. A variação de entalpia é positiva, indicando então que o processo é endotérmico, ou seja, um aumento na temperatura favorece a adsorção (YOUSSEF *et al.*, 2004).

A adsorção é um dos processos físicos mais efetivos para a remoção de corantes de efluentes têxteis, não ocorrendo formação de intermediários e sendo dependente apenas de fatores físico-químicos, como as propriedades físicas, no caso área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/corante, pH, temperatura e tempo de contato (BRANDÃO, 2006).

Entre os diversos adsorventes conhecidos, o carvão ativado é o mais comum, porém sua capacidade de remoção de cor depende da classe de corante utilizada (PEREIRA *et al.*, 2001), da origem da matéria-prima utilizada para confeccionar o carvão e também do tratamento do adsorvente.

Além das condições operacionais, fatores inerentes à própria natureza da adsorção possuem grande influência no mecanismo de retenção

do adsorvato. A polaridade relativa é um destes fatores. As polaridades relativas tanto do adsorvente como do adsorvato devem ser próximas. Por exemplo, o carvão ativado, cuja superfície é fracamente polar, tem preferência por solutos com baixa polaridade. Por esse motivo, a adsorção de solutos de baixa polaridade, ao invés de água (solvente polar), é preferível (GEANKOPLIS, 2003). Desta forma, acredita-se que a elevada utilização do carvão ativado como adsorvente de matéria orgânica inicialmente em meio aquoso se deva exatamente a estas propriedades de similaridade.

2.4 Carvão ativado

O carvão ativado é um material poroso, com várias possibilidades de utilização como: adsorvente, catalisador, suporte para catalisador, entre outras (KUMAGAI *et al.* 2010).

A estrutura é constituída por um conjunto irregular de camadas de carbono onde os espaços entre as camadas constituem a porosidade do material. Esta constituição evita a formação de grafite, mesmo quando o carvão é aquecido a 300 °C. É exatamente esta característica que contribui para a sua propriedade adsorvente mais importante, isto é, a presença de uma estrutura porosa interna altamente desenvolvida e, ao mesmo tempo, acessível para diversos adsorvatos (ROY, 1995).

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

O controle da distribuição do tamanho de poros é um aspecto importante na preparação de carvões ativados. Geralmente, carvões ativados são principalmente microporosos, mas em aplicações em fase líquida, meso e macroporos são muito importantes para facilitar o acesso das moléculas do adsorbato para o interior da partícula.

Vários aspectos devem ser considerados na caracterização dos carvões ativados, além da distribuição do tamanho de poros, como a análise quantitativa de grupos funcionais expostos na superfície externa, avaliação da capacidade de adsorção e determinação da heterogeneidade energética. Em geral, tem se observado que os tamanhos de poros que fornecem a maior capacidade de adsorção estão correlacionados com as dimensões das moléculas do adsorbato: a adsorção de pequenas moléculas se relacionam com o volume microporoso e a adsorção de grandes moléculas (como as moléculas de corantes) se correlacionam mais diretamente com o volume de meso e macroporos (KRUPPA e CANNON, 1996).

Os carvões ativados têm uma grande quantidade de carbono, e podem apresentar uma grande quantidade de grupos funcionais localizados na superfície do adsorvente, tais como, grupos carboxílicos (ácidos carboxílicos, lactonas e anidridos de ácido), grupos fenólicos, grupos carbonílicos, grupos pironas, grupos cromenos, etc. (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 2000).

De acordo com AL-DEGS *et al.* (2008), carvões ativados são amplamente utilizados em adsorção de compostos orgânicos, purificação de água e ar e sistemas de recuperação de solventes. Também empregados na remoção de metais pesados e substâncias geradoras de sabor e odor, além de remoção de corantes de soluções aquosas (ATTIA *et al.*, 2006). O carvão ativado ainda é muito utilizado como adsorvente em indústrias alimentícias, farmacêuticas, químicas e na medicina.

A principal característica do carvão ativado é a de conter uma alta superfície específica, a qual depende da sua alta micro porosidade. A superfície específica do carvão varia entre 600 e 1500 m²g⁻¹, podendo alcançar valores ainda maiores (ROY, 1995).

Além da elevada superfície interna desejada para um adsorvente, os grupos funcionais presentes em sua superfície também são importantes para o processo de adsorção, pois podem contribuir retendo o adsorbato mais fortemente por quimissorção (LYUBCHIK *et al.*, 2004; LEYVA-RAMOS *et al.*, 1995) ou, até mesmo, por troca iônica, principalmente, dos íons H⁺ (LYUBCHIK *et al.*, 2004). Assim sendo, possivelmente em um carvão podem ocorrer tanto a

fisissorção, nos poros, quanto a quimissorção e/ou troca iônica, nos sítios formados pelo grupos funcionais.

2.5 Obtenção do carvão ativado

Diversos materiais lignocelulósicos podem ser utilizados como matéria-prima para preparação de carvões ativados. Os resíduos de frutas, legumes e cereais são os mais utilizados, pois além de serem mais baratos, são ecologicamente corretos (IOANNIDOU e ZABANIOTOU, 2007).

Os carvões podem ser ativados física ou quimicamente. A ativação física utiliza gases como agente ativante, como o CO_2 ou H_2O . A ativação química usa reagentes químicos como NaOH , ZnCl_2 , H_3PO_4 , entre outros. A desvantagem da ativação física é que se necessita de uma maior temperatura de ativação para preparar o carvão ativado (DIAS *et al.*, 2007).

2.5.1 Ativação física do carvão ativado

A ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H_2O ou CO_2 , ou mistura de ambos). Ambos os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 1073 a 1273 K. Devido à natureza endotérmica das reações de ativação, as partículas de carvão devem ser mantidas em contato íntimo com os gases oxidantes. A energia para o processo de ativação pode ser fornecida de maneira direta ou indireta, dependendo do tipo de forno empregado (SOARES, 2001).

Nos processos de ativação física, nem sempre se formam muitos grupos superficiais. Uma prática usual para aumentar a quantidade de grupos superficiais do carvão é a sua oxidação em ar por processos de ativação química (RODRÍGUEZ REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

2.5.2 Ativação química do carvão ativado

A ativação química envolve a impregnação de agentes desidratantes, como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado, com posterior carbonização a temperaturas superiores a 673 K. Em seguida, o reagente químico é removido, por exemplo, por extração (reação com ácidos, no caso do ZnCl_2 , e neutralização, no caso do H_3PO_4), expondo a estrutura porosa do carvão ativado (NARSRIN *et al.*, 2000).

2.6 Caracterização do adsorvente

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

2.7 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. A velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, peso molecular, solubilidade e etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). Essa cinética de adsorção é de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes em batelada, pois assim podemos determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção.

O mecanismo da adsorção de corantes sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas:

- a) difusão das moléculas de corante em solução para a superfície externa do sólido (adsorvente);
- b) adsorção nos sítios da superfície externa;
- c) difusão das moléculas da superfície para o interior do sólido até o sítio de adsorção (poros);
- d) adsorção das moléculas nos sítios ativos disponíveis na superfície interna.

2.8 Modelos cinéticos

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. A seguir, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich serão descritos.

2.8.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção é o modelo pseudo-primeira ordem descrito da seguinte forma (HAMEED *et al.*, 2007):

O modelo de pseudo-primeira ordem, também conhecido como Equação de Lagergren é representado pela equação 1:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Equação 1}$$

onde q_e e q_t são a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente e k_1 é a constante de velocidade (min^{-1}) do modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

2.8.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem pode ser expressa pela equação 2:

$$q_t = [(q_e)^2 k_2 t] / (1 + q_e k_2 t) \quad \text{Equação 2}$$

onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

2.8.3 Modelo de Elovich

O modelo de Elovich é adequado para sistemas cujas superfícies de adsorção são heterogêneas. É um dos modelos mais úteis para descrever quimissorção. É dado pela equação 3:

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) [\ln(\alpha\beta) + \ln(t)] \quad \text{Equação 3}$$

onde α ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a taxa de de adsorção em relação ao tempo e o parâmetro β (g mg^{-1}) β é uma constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo de quimissorção.

2.9 Isotermas de adsorção

A eficiência do adsorvente é avaliada a partir da obtenção dos dados de equilíbrio, denominada de isotermas de adsorção, que indicam a capacidade de adsorção de um adsorvente. Assim, o processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente por meio das isotermas. Além disso, para um bom desempenho de um sistema de adsorção para remoção de corantes é importante descrever os dados de equilíbrio por meio de um modelo matemático e avaliar os fatores que influenciam nessa adsorção. Dentre os principais fatores que influenciam o processo de adsorção podemos destacar o

pH, temperatura e concentração da solução, além das características físico-químicas do adsorvente e do adsorvato.

As isotermas em batelada são obtidas colocando em contato um volume fixo da solução com uma determinada quantidade de adsorvente, variando-se a concentração de cada solução. O sistema assim formado permanece sob agitação até o equilíbrio, para então ser obtida a quantidade adsorvida e a concentração que permanece em solução. A partir destes dados é possível construir o gráfico de q_e versus C_e . Na maioria dos casos, observam-se isotermas favoráveis de adsorção de corantes em adsorventes, principalmente carvões ativados, cujos dados de equilíbrio são comumente ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich (AHMAD *et al.*, 2007; TAN *et al.*, 2007).

2.9.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada na superfície contendo um número finito de sítios (AYRANCI e DUMAN, 2005). Este modelo segue a hipótese de que as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados.

Cada sítio pode acomodar somente uma camada, a molécula adsorvida tem a mesma energia em todos os sítios da superfície (sítios são energeticamente equivalentes) e não ocorrem interações entre as espécies de adsorbatos (AYRANCI e DUMAN, 2005).

A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 4:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 4}$$

onde q_e (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente, $q_{\max}$ (mg g^{-1}) a capacidade máxima de monocamada, C_e (mg L^{-1}) é a concentração da solução sobrenadante com o sistema em equilíbrio e K_L (L mg^{-1}) é uma constante que está relacionada com a energia de adsorção.

Os parâmetros K_L e q_0 são constantes que apresentam significado físico. O parâmetro K_L representa a razão entre as taxas de adsorção e dessorção. Altos valores de K_L indicam forte afinidade do adsorbato pelos sítios do material adsorvente. O parâmetro $q_{\max}$ representa, indiretamente, o número total de sítios disponíveis no material adsorvente (CARDOSO, 2012).

2.9.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich assume que a concentração do adsorbato na superfície do adsorvente aumenta infinitamente com a concentração do adsorbato. Teoricamente, esse comportamento é amplamente aplicado a sistemas heterogêneos (TAVARES *et al.*, 2013; HAMEED e RAHMAN, 2008).

Esse modelo segue um comportamento exponencial dado pela Equação 5:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 5}$$

onde q_e (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente, C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio, K_L (L mg^{-1}) é uma constante que está relacionada com a energia de adsorção, K_F (mg g^{-1}) é a constante de Freundlich e $1/n$ é interpretado como um fator de heterogeneidade.

2.10 Parâmetros que influenciam no mecanismo de adsorção de corantes

2.10.1 pH

O pH da solução afeta a carga superficial do adsorvente e o grau de ionização de diferentes poluentes. Os íons hidrogênio e hidroxila são adsorvidos fortemente e a adsorção de outros íons é afetada pelo pH da

solução. Mudanças no pH afetam o processo adsorptivo por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente (MALL *et al.*, 2006). Os autores supracitados estudaram a adsorção de um corante ácido (aniônico) em um resíduo da indústria açucareira e notaram que a adsorção era máxima em pH ácido (pH 3 e 4) e diminuía com o aumento do pH. Em solução aquosa, o corante é primeiramente dissolvido e os grupos sulfonato são dissociados e convertidos a íons aniônicos. Para pH abaixo de 4, existe uma alta atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada do adsorvente e o corante aniônico. Com o aumento do pH do sistema, o número de sítios negativamente carregados aumenta e o número de sítios positivamente carregados diminui. A superfície negativamente carregada do adsorvente não favorece a adsorção de ânions devido à repulsão eletrostática.

Nesse sentido, devem-se determinar as propriedades eletroquímicas dos adsorventes. Para tanto, torna-se necessário identificar o ponto de carga zero (PCZ). O ponto de carga zero pode ser definido como sendo o pH do adsorvente no qual o balanço entre cargas positivas e negativas é nulo. O procedimento experimental para determinação do PCZ é simples e foi descrito por REGALBUTO e ROBLES (2004), conhecido como “experimento dos 11 pontos”.

Por ser um fator de grande influência na adsorção de compostos orgânicos e, principalmente, de corantes, o pH da solução, juntamente com o pH_{PCZ} do adsorvente, permitem prever a carga superficial deste, ou seja, a carga será positiva, se $pH < pH_{PCZ}$, ou negativa, se $pH > pH_{PCZ}$ (PEREIRA *et al.*, 2001). Quando o adsorvato é um corante, este pode, em meio aquoso, ter um caráter ácido ou básico. Desta forma, conhecer pelo menos os grupos funcionais do corante é de grande importância para prever o pH do meio e, consequentemente, a eficiência na adsorção. Como exemplo, cita-se o trabalho de PEREIRA e colaboradores (2001), no qual carvões básicos ($8,4 < pH_{PCZ} < 10$) foram postos em contato com soluções de pH 2,7 e 12 de corantes reativos aniônicos. Para as soluções de pH ácido, o adsorvente reteve o corante mais eficientemente. Por outro lado, em pH básico, a adsorção foi prejudicada, pois, neste caso, existem forças de repulsão eletrostáticas entre o corante e a superfície negativa do carvão. A maioria dos corantes possui cargas negativas oriundas principalmente de grupos sulfônicos, como é o caso dos corantes em

estudo, e as atrações eletrostáticas devem contribuir de forma considerável para as interações. Além disso, interações dispersivas e interações com hidrogênio podem também ocorrer (HODA *et al.*, 2006).

2.10.2 Temperatura

A temperatura tem uma grande influência nas relações de equilíbrio, pois em nível microscópico a temperatura afeta a agitação molecular do sistema, interferindo nas forças de atração e repulsão entre as moléculas na fase fluida e também entre o adsorvato e o adsorvente. Altas temperaturas possivelmente aumentam de maneira significativa a mobilidade dos grandes íons formados pela hidrólise do corante (PEREIRA *et al.*, 2003), facilitando o acesso à superfície e aos poros do carvão.

A temperatura é um parâmetro importante e pode ser utilizada para identificar o mecanismo predominante no processo de adsorção. Para fazer esta análise é necessário dispor de dados de equilíbrio da adsorção em diferentes temperaturas e obter as respectivas propriedades termodinâmicas: Energia livre de Gibbs, Entalpia e Entropia (ΔG , ΔH e ΔS).

2.11 Termodinâmica da adsorção

O estudo da termodinâmica de adsorção consiste na determinação das grandezas ΔH , ΔS e ΔG . Essas grandezas indicam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico. Além disso, análises dos valores obtidos em função da cobertura do adsorvato sobre o adsorvente pode dar informações sobre a heterogeneidade do adsorvente.

2.11.1 Parâmetros termodinâmicos

A determinação dos parâmetros termodinâmicos: entalpia de adsorção (ΔH_{ads}), energia livre de adsorção (ΔG_{ads}) e entropia de adsorção

(ΔS_{ads}) é importante, pois denotam características sobre o estado final do sistema. Além disso, o cálculo destes parâmetros permite saber se o processo é favorável ou não do ponto de vista termodinâmico, a espontaneidade do sistema e se a adsorção ocorre com absorção ou liberação de energia (VIEIRA *et al.*, 2009).

A entalpia de adsorção pode ser calculada pela equação linearizada de van't Hoff, Equação 6:

$$\ln K_e = \frac{-\Delta H_{ads}}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} \quad \text{Equação 6}$$

Na equação, K_e é a constante de equilíbrio em temperaturas definidas proveniente da isoterma de adsorção utilizada no ajuste dos dados. Um gráfico ($\ln K_e$) versus ($1/T$) fornece uma relação linear, com coeficiente angular igual a ($-\Delta H_{ads}/R$) e coeficiente linear ($\Delta S_{ads}/R$). Um aumento no valor de K_e com o aumento da temperatura caracteriza um processo de natureza endotérmica (WANG, 2013). Quando o valor da entalpia ou calor de adsorção (ΔH_{ads}) é conhecido, calcula-se a variação da entropia (ΔS_{ads}) e da energia livre (ΔG_{ads}) através das relações termodinâmicas demonstradas nas Equações 7 e 8.

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad \text{Equação 7}$$

$$\Delta G_{ads} = -RT\ln K_e \quad \text{Equação 8}$$

Valores negativos para (ΔH_{ads}) indicam um processo exotérmico que ocorre, portanto, com liberação de energia, enquanto valores positivos para (ΔH_{ads}) denotam um processo endotérmico que ocorre com absorção de energia. Valores negativos para (ΔG_{ads}) indicam que o processo é espontâneo, termodinamicamente favorável e que o adsorbato apresenta alta afinidade com o adsorvente. Por isso, valores negativos para (ΔG_{ads}) indicam maior força motriz do processo de adsorção, resultando em altas capacidades de adsorção (SENTURKA *et al.*, 2009; KULA *et al.*, 2008).

Valores negativos para (ΔS_{ads}) sugerem a diminuição da aleatoriedade na interface sólido/solução devido às interações existentes entre adsorvente e adsorbato (KULA *et al.*, 2008).



Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O corante azul básico 3 foi removido pelo carvão ativado obtido pelo togumento da seringueira (*Hevea brasilienses*) na quantidade máxima de 227,27 mg g⁻¹. O carvão produzido por HAMEED e DAUD (2008) foi ativado com NaOH e sofreu pirólise a 850°C resultando numa área superficial de 1225 m² g⁻¹, superando muitos carvões ativados comerciais com partículas de tamanho semelhante. O equilíbrio de adsorção foi melhor representado pela isoterma de Freundlich e modelo cinético de pseudo-segunda-ordem.

VARGAS e colaboradores (2011) estudaram a adsorção do carvão ativado da vagem do Flamboyant (Pau - rosa) (*Delonix regia*) frente ao corante azul de metileno. Os autores usaram NaOH como agente ativante, e o carvão produzido obteve área superficial de 2854 m² g⁻¹ e adsorção máxima de 889,58 mg g⁻¹. Os mecanismos de adsorção envolveram atração eletrostática, ligações de hidrogênio e interação π - π entre os elétrons dos anéis aromáticos do carvão e do corante.

WANG e ZHU (2006) mostraram que o aumento na temperatura proporcionou o aumento da quantidade de corantes básicos adsorvida, indicando que a adsorção dos corantes utilizados é um processo endotérmico. Notaram também que a influência da temperatura sobre a quantidade adsorvida foi maior nos corantes com moléculas maiores.

QADA e colaboradores (2006) também observaram que o aumento da temperatura promove a maior adsorção de corantes em carvão. No entanto, dependendo do tipo de adsorvente, principalmente diferentes tipos de carvão ativado, podem ser observados processos de remoção de corante que são influenciados positiva ou negativamente pelo aumento da temperatura. Como exemplo de influência positiva, cita-se o trabalho de HAMEED e colaboradores (2007). Nesse caso, o aumento da eficiência do processo de adsorção é o resultado da maior mobilidade do corante com a temperatura. Segundo os autores, o aumento da temperatura propiciou, por um lado, o aumento da mobilidade do corante além da possibilidade de mais moléculas atingirem o patamar energético necessário para a interação com o sítio ativo. Por outro lado, o aumento da temperatura promoveu um efeito de intumescimento dos

canais do carvão tendo, como consequência, a diminuição das resistências difusionais da molécula de corante.

IQBAL e colaboradores (2007) estudaram a remoção de diversos corantes em carvão ativado e dentre eles, destacam-se as isotermas obtidas para o corante violeta de metila em diferentes temperaturas. Observaram que o aumento de temperatura prejudicou a adsorção deste corante. Os autores concordam com HAMEED e colaboradores (2007) em relação ao fato de que a solubilidade do corante aumenta com a temperatura. Porém, neste caso específico, as interações adsorvente-adsorvato decresceram. Desta forma pode-se concluir que a influência da temperatura deve-se ser estudada para cada caso em particular. Não há uma regra que possa explicar, sem exceções, o mecanismo de retenção de corantes uma vez que outros fatores, tais como o pH, a solubilidade e tamanho do corante bem como as próprias características texturais e químicas da superfície do adsorvente são influenciadas pela temperatura.

O carvão de polpa de beterraba produzido por DURSUN e colaboradores (2013) foi usado como adsorvente para a remoção do corante Azul Turquesa Remazol. Os resultados mostraram que a adsorção foi um processo fortemente dependente do pH, e o pH ótimo foi determinado como sendo de 1,0. A capacidade máxima de adsorção de corante foi obtido na forma de 47,0 mg g⁻¹ na temperatura de 25 °C. Dados de equilíbrio sofreram melhor ajuste a isotérmica de Freundlich. A transferência de massa e modelos cinéticos foram aplicadas aos dados experimentais para examinar os mecanismos de adsorção e etapas de controle da velocidade potencial. Verificou-se que tanto a transferência de massa externa e intra - partículas de difusão desempenhou um papel importante nos mecanismos de adsorção do corante e de adsorção cinética seguindo o modelo de pseudo- segunda - ordem. A análise termodinâmica indicou que o processo de sorção foi de natureza exotérmica e espontânea.

O carvão produzido por NETHAJIE e SIVASAMY (2011) foi usado para adsorver o corante Amido Black em solução aquosa. Teve como precursor a palm flower e sofreu ativação química com H₂SO₄. A isoterma de Freundlich se ajustou melhor aos dados obtidos na adsorção, e a cinética seguiu o modelo de pseudo segunda-ordem. O estudo termodinâmico revelou

que o processo foi espontâneo e endotérmico. Os autores concluíram que a adsorção ocorre melhor em temperaturas elevadas e nas partículas adsorventes com os menores tamanhos.

GÜRSES e colaboradores (2006) prepararam um carvão ativado com ZnCl_2 utilizando como precursor semente da *Rosa Canina* (Rosa mosqueta) para remover o corante azul de metileno, variando a concentração do corante de 20 à 100 mg L^{-1} , e variando o tempo de contato com o carvão durante o processo (15, 30, 60 e 120 minutos). A isoterma obtida com formato de S mostrou que três modos de adsorção ocorreram, na primeira etapa por atração de íons, na segunda região, por polarização de elétrons π nos anéis aromáticos das moléculas dos corantes anteriormente adsorvidos, e na terceira região começa a repulsão entre os íons adsorvidos com cargas similares. A adsorção é completa quando a superfície do carvão é coberta por uma monocamada do corante. O carvão que foi pirolisado a 500°C obteve adsorção máxima frente ao corante azul de metileno de $47,2 \text{ mg g}^{-1}$.

O carvão produzido por CAMBUIM (2009), utilizando coco da baía (*Coccus Nucifera*) como precursor, foi ativado quimicamente com H_3PO_4 seguido de ativação física com vapor d'água. O material apresentou caráter ácido ($\text{pH}_{\text{PCZ}}=4,31$) e área superficial de $1540 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

O aguapé (*Eichhornia crassipes*) por sua vez, é uma planta abundante em corpos hídricos de água doce, e por se produzir rapidamente, chega a ser considerado uma praga, causando problemas ao meio onde se prolifera. Por ser um material com boas taxas de remoção, ainda no seu estado *in natura*, estudos tem sido realizados a fim verificar a adsorção dos carvões ativados produzidos pela biomassa do aguapé frente aos corantes.

Azul de metileno em solução aquosa foi removido por *Eichhornia crassipes* (WANYONYI, 2013). Estudos em batelada revelaram que o processo adsorativo sofreu alta influência da concentração do corante, tamanho da partícula adsorvente e temperatura das soluções. As isotermas foram melhor ajustadas ao modelo de Freundlich, atingindo adsorção máxima de $35,37 \text{ mg g}^{-1}$. As raízes adsorveram cerca de 99% do azul de metileno em menos de 5 minutos.

KADIRVELU e colaboradores (2004) prepararam carvão ativado a partir da biomassa de *Eichhornia crassipes* por um método de ativação física a

500°C, com uma faixa granulométrica de 125-180 μm . Este foi aplicado na remoção de Hg(II) de soluções aquosas nas concentrações de 10, 20, 30 e 40 mg L^{-1} .

KARIM, DAS e LEE (2006) aplicaram quatro carvões obtidos a partir da serragem, palha de arroz, talo de juta e *Eichhornia crassipes*, e ativados com cloreto de zinco na faixa de temperatura de 450 a 465 °C (tempo de ativação, 80 min). Para remover corantes (vermelho e azul) de efluentes produzidos pela indústria têxtil. As variáveis avaliadas foram o tempo de contato, a temperatura e a dosagem dos carvões. A melhor condição obtida nos experimentos foi para o tempo de contato entre 30 e 40 minutos a 50°C na dose de 2 g.L^{-1} . A melhor eficiência na remoção dos corantes nos efluentes têxteis foi obtida pelos carvões produzidos da serragem e *Eichhornia crassipes*.

RASHWAN e GIRGIS (2009) prepararam dois carvões ativados com ácido fosfórico 50% em volume em 500 °C a partir da biomassa de *Eichhornia crassipes* e palha de arroz para remover compostos orgânicos (fenol P, para nitrofenol PNP, para nitroanilina PNA, azul de metileno MB e vermelho do Congo CR). Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados na adequação dos resultados experimentais. Ambos os modelos foram adequados aos dados experimentais, a ordem decrescente de adsorção $\text{CR} > \text{MB} > \text{PNP} > \text{PNA} > \text{P}$ foi obtida para o carvão de *Eichhornia crassipes*, enquanto a ordem decrescente para o carvão da palha de arroz foi $\text{PNP} > \text{CR} > \text{MB} > \text{PNA} > \text{P}$.

KAUR e colaboradores (2013) prepararam um carvão de aguapé com superfície modificada por Dodecil Sulfato de Sódio para a remoção do corante Violeta Cristal em solução aquosa. Obtiveram máxima adsorção de 116,3 mg g^{-1} , e melhor ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir.

Apesar do grande número de trabalhos desenvolvidos na área da adsorção de corantes, muita pesquisa ainda deve ser feita, pois devido ao grande número de corantes usados nas mais diversas indústrias, a maioria ainda não teve a adsorção por carvão ativado estudada. É notória também, a gama de materiais lignocelulósicos que podem ser utilizados como precursores na produção de novos carvões. Sobretudo, com os diversos métodos de preparo desse material carbonizado, variando quanto ao método de ativação, agente ativante, temperatura de carbonização, tamanho da partícula, dentre outras modificações.



Capítulo 4

Objetivos

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

Avaliar a capacidade de adsorção dos corantes têxteis Turquesa Remazol e Violeta Remazol em meio aquoso sobre o carvão ativado preparado a partir da biomassa do aguapé (*Eichhornia crassipes*).

4.2 Objetivos Específicos

- Preparação do adsorvente, com ativação química por ZnCl_2
- Caracterização do carvão ativado;
- Estudar o efeito do pH na adsorção;
- Estudar os efeitos do tempo de contato e temperatura na adsorção;
- Estudar o mecanismo cinético das adsorções;
- Estudar a termodinâmica das adsorções
- Determinar capacidade de adsorção
- Verificar o melhor modelo de adsorção (Langmuir, Freundlich) que justifique os resultados experimentais.
- Identificar os possíveis mecanismos de adsorção



Capítulo 5

Parte Experimental

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Equipamentos e Reagentes

Os procedimentos adotados e os materiais utilizados durante a execução deste trabalho estão descritos a seguir:

5.1.1 Equipamentos

- Balança Analítica BIOPRECISA;
- Moinho de facas DE LEO modelo WILEY;
- Estufa de Secagem QUIMIS;
- Centrífuga EXCELSEA 2 FANEM
- Forno elétrico rotativo EDG- EQUIPAMENTOS modelo EDG10P-S;
- Agitador magnético QUIMIS;
- UV-Vísivel VARIANT CARY 50;
- Banho Maria ÉTICA, modelo 521-2;
- Porosímetro MICROMERITICS ASAP 2010;
- pH-metro TECNAL, MODELO: TEC-3MP, acoplado a um eletrodo combinado de membrana de vidro;
- Mesa agitadora orbital modelo OXY-305;
- Termoanalizador TG Instrumento, modelo Hi-Res TGA 2950.

5.1.2 Reagentes

Para a realização dos experimentos foram utilizados reagentes de pureza analítica. As soluções padrão foram preparadas e padronizadas seguindo os procedimentos recomendados por MORITA, 2007.

Os corantes Violeta Remazol e Turquesa Remazol foram cedidos pela Indústria Toalhas de São Carlos, localizada na cidade de São Carlos-SP, e foram produzidos pela DyStar.

5.2 Produção do carvão ativado

5.2.1 Preparação do material precursor do carvão ativado

O aguapé, coletado no município de São Luís (MA) foi lavado sucessivamente com água destilada a fim de retirar os compostos solúveis em água. Após a secagem em estufa a 50° C, foi triturado em moinho de facas Wiley e as partículas foram peneiradas e separadas na faixa granulométrica de 0,088 a 0,590 mm. Após uma nova série de lavagem com água deionizada até condutividade constante, o material foi seco em estufa a 50 °C por 24 horas.

5.2.3 Impregnação do material

Para a produção do carvão ativado o material *in natura* (Figura 3) foi impregnado com $ZnCl_2$ na proporção 2:1 (massa do adsorvente por massa do cloreto de zinco), em solução aquosa de forma que a concentração do cloreto de zinco em água destilada fosse de 2%, e a mistura foi colocada sob agitação constante (contato dinâmico) de 120 rpm durante 24 horas numa mesa orbital agitadora na temperatura de 25 °C. Em seguida, o material impregnado foi filtrado e seco em estufa a 110 °C durante 12 horas. Durante esse processo que ocorrem as reações entre o agente ativante e a matéria prima, modificando as características do material (KARAGOZ *et al.*, 2009; PEREIRA, 2011).

Figura 3: Aguapé *in natura* triturado na granulometria de 0,088 - 0,590 mm.



5.2.4 Pirólise

O material impregnado foi levado ao forno rotativo elétrico (EDG-Equipamentos modelo EDG10P-S) e a temperatura elevada até 700 °C, numa taxa de aquecimento de 7 °C min⁻¹, com tempo de residência de 60 minutos sob fluxo de nitrogênio gasoso durante todo o processo de carbonização. Ao final, os materiais foram lavados, primeiramente com solução de ácido clorídrico a 2,0 % (para total eliminação dos íons zinco) e com água destilada até o pH ficar em torno de 6,5 (UÇAR *et al.*, 2009; ZABIHIA *et al.*, 2010). Em seguida o carvão foi seco a 110 °C e novamente tamisado em faixa granulométrica entre 0,088 a 0,590 mm. O material resultante dessa etapa foi nomeado de Carvão Ativado do Aguapé (CAA) (Figura 4).

Figura 4: Carvão ativado do aguapé.



5.3 Determinação das concentrações dos corantes

As concentrações residuais dos corantes Violeta Remazol e Turquesa Remazol após os processos de adsorção foram determinadas por espectrofotometria na região do UV-Visível, monitorando-se a absorbância nos comprimentos de onda máximo de absorção para cada corante de acordo com a Lei de Lambert-Beer (SKOOG, 2010). Foram utilizadas células de quartzo de caminho ótico igual a 1 cm e um espectrofotômetro da marca VARIANT CARY 50.

5.4 Caracterização dos adsorventes

5.4.1 Determinação da área superficial

A área superficial foi determinada em um porosímetro da MICROMERITICS, modelo ASAP 2010, empregando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Pela metodologia proposta por BET (Brunauer *et al.*, 1938), para o cálculo da área superficial total dos adsorventes é preciso determinar o volume de gás nitrogênio necessário para formar uma monocamada sobre o material adsorvido em diversas pressões sob a temperatura de 77 K.

5.4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho foram obtidos na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} em um espectrofotômetro SHIMADZU, modelo IR Prestige-21, com transformada de Fourier, com resolução de 4 cm^{-1} empregando-se pastilha de KBr. As pastilhas foram preparadas usando uma prensa diluindo-se 1 mg de carvão ativado em 99 mg de KBr. As leituras foram realizadas em temperatura ambiente (TANG *et al.*, 2012).

5.4.3 Análise elementar

As análises do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio contidos no aguapé *in natura* e no carvão ativado foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer, modelo PE-2400. Esta análise é um método baseado na oxidação em alta temperatura dos compostos orgânicos, que converte os elementos em moléculas gasosas. A detecção é feita em função das condutividades térmicas e convertida, por cálculos estequiométricos, em porcentagens de C, H, e N dos materiais adsorventes (DENG *et al.*, 2010).

5.4.4 Titulação dos grupos ácidos

O método de Boehm foi utilizado para determinação dos grupos funcionais na superfície do carvão ativado (BOEHM, 1994). A técnica consiste em, por meio de titulação, identificar os grupos funcionais presentes na superfície do material, como os grupos fenólicos (-OH), carboxílicos (-COOH) e

lactônicos (-COOR). Considera-se que o hidróxido de sódio (NaOH) neutraliza os grupos fenólicos, carboxílicos e lactônicos, enquanto o carbonato de sódio (Na₂CO₃) neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos, e o bicarbonato de potássio (KHCO₃) neutraliza somente os grupos carboxílicos (FAN *et al.*, 2011; FIERRO *et al.*, 2008).

Em erlenmeyers distintos, foram colocados em contato 2,0 g de carvão ativado juntamente com 20 ml de soluções de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹, carbonato de sódio (Na₂CO₃) 0,05 mol L⁻¹ e bicarbonato de potássio (KHCO₃) 0,05 mol L⁻¹. Os erlenmeyers com as soluções juntamente com o adsorvente, foram vedados e submetidos a agitação a 120 rpm em mesa orbital agitadora durante 24 horas. Após esse tempo, as soluções foram filtradas e tituladas com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L⁻¹. A equação 9 foi usada para calcular a massa (em mmol g⁻¹) dos grupos funcionais (MGF) na superfície do CAA (FIERRO *et al.*, 2008).

$$MGF = \frac{0,1f(Va-Vi)\left(\frac{50}{20}\right)}{m} \quad \text{Equação 9}$$

Onde f é o fator de pureza do ácido; Va é o volume (mL) de ácido consumido pela base após o contato com o carvão na titulação; Vi (mL) é o volume de ácido consumido pela base no branco e m é a massa (g) de carvão utilizado no processo.

5.4.5 Termogravimetria

Para o presente trabalho foi utilizado um termoanalisador TG Instrumento, modelo Hi-Res TGA 2950, que consiste em uma balança de precisão, que mede variações de massa da ordem de 10⁻⁶ g, acoplada a um forno programável e monitorada por um programa de microcomputador. A taxa de aquecimento empregado foi de 10° C min⁻¹ com a temperatura variando entre 25 e 800 °C, sob atmosfera inerte de nitrogênio.

5.4.6 Difratometria de raios X

Para análise da estrutura do adsorvente a difração de raios-X é uma técnica que permite o estudo de um sólido a nível atômico. A rede cristalina fornece um máximo de intensidade de difração para comprimentos de onda de sinal monocromático λ , apenas para ângulos de incidência específicos.

O difratograma foi obtido no difratômetro Shimadzu modelo XRD7000. A voltagem utilizada foi de 40 kV, corrente de 30 mA, utilizando Cu como fonte de radiação ($\text{CuK}\alpha$, $\alpha=154,06$) e varredura padrão de 5 a 50° C.

5.4.7 Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})

Soluções (25 mL) de KCl 0,1 mol L⁻¹ tiveram seus pH's ajustados na faixa de 1 a 12 com HCl ou NaOH (0,1 mol L⁻¹) e foram adicionadas a 100,0 mg do carvão. As misturas permaneceram sob agitação constante de 120 rpm a 25 °C por 24 h para atingir o equilíbrio e em seguida foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos afim de separar o carvão ativado das soluções de KCl, e os valores de pH das soluções sobrenadantes foram mensurados. A verificação e controle do pH foram realizadas em um pHmetro TECNAL, modelo TEC – 3MP. Para todos os pH's, foi calculada a diferença entre o pH inicial e final ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$) e os resultados foram utilizados para determinação do pH_{pcz} , por meio de um gráfico de $\Delta\text{pH} \times \text{pH}_i$. O valor de pH onde $\Delta\text{pH}=0$ é chamado de pH_{PCZ} (VIEIRA *et al.*, 2010).

5.4.8 Estabilidade do adsorvente em função do pH

Materiais lignocelulósicos *in natura*, ao serem utilizados como adsorventes podem liberar extrativos para o meio quando são submetidos à uma faixa específica de pH, seja ácida ou básica, o que não deve ocorrer com carvões ativados, pois na etapa de pirólise, ocorre a degradação das

substâncias interferentes e o carvão torna-se um material bastante estável em função da variação de pH.

Com o intuito de certificar que a etapa de pirólise na produção do carvão foi realizada com sucesso, sem resquícios de material *in natura* não carbonizado efetivamente, foram realizados testes no adsorvente em questão variando-se o pH das soluções. Assim, para a avaliação da estabilidade do carvão ativado do aguapé em diversas condições de pH (1 – 12), amostras de 100 mg do adsorvente foram colocadas em equilíbrio durante 24 horas com 25,0 mL de soluções cujos pH's foram previamente ajustados com HCl ou NaOH 0,1 mol L⁻¹.

As alterações nas soluções em função da extração de compostos do adsorvente foram monitoradas por espectrofotometria eletrônica.

5.5 Ensaios de adsorção

Nos experimentos adsortivos, as massas de adsorvente e volumes da solução de adsorvato foram fixados em 100 mg e 25 mL, respectivamente. Os experimentos foram realizados em sistema de batelada, em triplicata e sob agitação constante de 120 rpm. Foi utilizada uma mesa orbital agitadora OXY-305 com banho térmico, para assegurar a agitação e temperatura constantes.

As medidas foram realizadas num espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-Vis 2550, em cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico. A quantidade de corante adsorvida por massa de carvão no equilíbrio foi calculada utilizando a equação 10:

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad \text{Equação 10}$$

onde q (mg g⁻¹) é quantidade adsorvida pelo adsorvente; C_i (mg L⁻¹) é concentração inicial do adsorvato; C_f (mg L⁻¹) é concentração do adsorvato no sobrenadante após a adsorção; V (L) é volume empregado na adsorção e m (g) é massa do adsorvente.

5.5.1 Influência do pH na adsorção

Com o objetivo de verificar o efeito do pH na adsorção, as soluções dos corantes tiveram seus pH's ajustados de 1,0 a 12,0, com HCl ou NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), e foram mantidas sob agitação constante por 24 horas na temperatura de 25°C , na presença do adsorvente. Após centrifugação, a solução sobrenadante foi empregada para a determinação da concentração residual dos corantes por espectrofotometria eletrônica na região do UV-vis no comprimento de onda de 525 nm e 628 nm para os corantes VR e TR, respectivamente.

Os dados de equilíbrio de sistemas em batelada podem ser representados por Isotermas de Adsorção, as quais foram construídas a partir dos dados experimentais. Vários modelos de isotermas de adsorção são encontrados na literatura, entretanto para o estudo em questão os seguintes modelos foram utilizados: isotermas de Langmuir, Freundlich, os quais foram descritos, respectivamente, nas seções 2.9.1 e 2.9.2.

5.5.2 Cinética da adsorção

Para a realização desse experimento foram preparados 2 litros de solução de corante, com concentração de 200 mg L^{-1} para o corante Turquesa Remazol, e 300 mg L^{-1} para o corante Violeta Remazol. Posteriormente, o pH da solução foi ajustado em pH onde ocorreu a melhor adsorção levando em consideração os resultados obtidos na etapa anterior (efeito do pH) pela adição de uma solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Alíquotas de 25 mL das soluções foram colocadas em contato dinâmico com 0,1 g de carvão sob temperatura de 25°C e agitação de 120 rpm controladas por mesa orbital agitadora. Em seguida, o tempo foi cronometrado e cada erlenmeyer foi retirado em tempo previamente determinado, com imediata separação do carvão e da solução e posterior leitura de concentração residual de corante em espectrofotômetro UV-vis. O

tempo estipulado de adsorção para ambos os corantes foi de 2,5 até 600 minutos.

Para representar a cinética de remoção dos corantes no carvão ativado e ajustar os dados experimentais foram utilizados três modelos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

5.5.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas no tempo de equilíbrio, variando-se a concentração inicial dos corantes na faixa de 100 mg L⁻¹ a 1500 mg L⁻¹, no pH onde ocorreu a melhor adsorção. Foram obtidas isotermas nas temperaturas de 10, 25, 35, 45 e 55 °C e os resultados obtidos foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

5.5.4 Estudo termodinâmico

Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos, Energia Livre de Gibbs (ΔG), Entalpia (ΔH) e Entropia (ΔS) utilizaram-se os valores experimentais da constante obtida através dos dados das isotermas de adsorção em diversas temperaturas. Determinado o valor da constante de equilíbrio de adsorção, determinou-se o valor de ΔG pela Equação 8 apresentada na seção 2.11.1.

Conhecidos os valores da constante de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas construiu-se o gráfico ΔG versus T, e, desta forma, determinaram-se os valores de ΔH e ΔS , pela inclinação e pela interseção da reta com o eixo das ordenadas.



Capítulo 6

Resultados e Discussão

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização dos adsorventes

6.1.1 Determinação da área superficial

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ proporcionaram a caracterização física dos adsorventes. Os resultados obtidos para a análise de área superficial do material *in natura* e na forma de carvão ativado foram respectivamente 1,3 e 640 m² g⁻¹. Isso mostra que o processo de carbonização e ativação fez com que houvesse um aumento de 500 vezes na área superficial do material, levando o carvão produzido neste trabalho a apresentar uma área superficial comparável a alguns carvões produzidos a partir de outros materiais lignocelulósicos (Tabela 1).

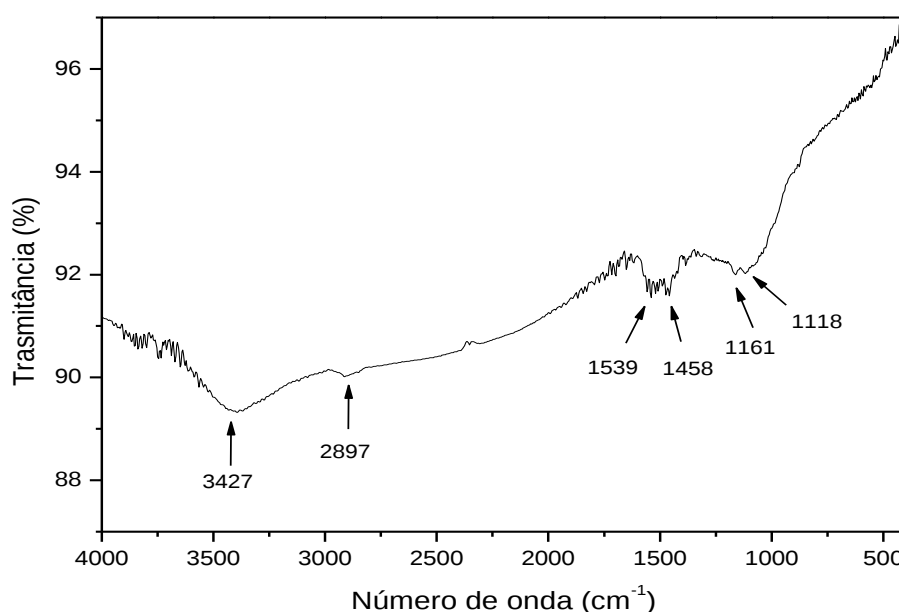
Tabela 1: Área superficial de carvões obtidos de precursores lignocelulósicos.

Carvão	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)
Carvão ativado de folhas de <i>Causurina equisetifolia</i> (RANGANATHAN, 2000)	629
Carvão ativado de serragem de <i>Tectona grandis</i> (MOHANTY <i>et al.</i> , 2005)	583
Carvão ativado de caroço de azeitona (ALVIM-FERRAZ <i>et al.</i> , 2004)	1190
Carvão ativado de bagaço de cana de açúcar (BERNARDO <i>et al.</i> , 1997)	1394
Carvão do bambu modificado por microondas (LIAU <i>et al.</i> , 2012)	255

6.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para se verificar quais os grupos funcionais presentes no material adsorvente. A Figura 5 mostra o espectro na região do infravermelho do carvão ativado do aguapé, CAA, onde é possível observar a presença de poucos picos, com diferentes intensidades, indicando a existência de pouca variedade de grupos superficiais.

Figura 5: Espectro na região do infravermelho do adsorvente carvão ativado do aguapé em pastilha de KBr.



A banda com máximo na região de 3420 cm^{-1} , é sugestiva do estiramento vibracional axial dos grupos ν ($-\text{OH}$). A banda que surge entre 2924 a 2851 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos $-\text{CH}$ e $-\text{CH}_2$. O estiramento entre 1540 - 1508 cm^{-1} refere-se às vibrações ν ($\text{C}=\text{C}$) em aromáticos. A banda próxima a 1465 cm^{-1} corresponde à flexão simétrica (CH_2) do anel pirano. Bandas com frequências em 1161 cm^{-1} estão relacionadas à vibração de estiramento de valências assimétrica do grupo ν ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) do éter alifático e em bandas 1118 cm^{-1} ao estiramento ν ($\text{C}-\text{O}$) do anel pirano (TANG *et al.*, 2012; QIU, 2010).

O espectro do carvão ativado do aguapé (CAA) mostra bandas características às de outros carvões ativados reportados na literatura, como o

carvão ativado a partir de resíduos da amoreira (TANG *et al.*, 2012). A Tabela 2 resume as atribuições aos principais picos assinalados (NAKAMOTO, 1997).

Tabela 2: Bandas características no espectro de infravermelho para o carvão ativo do aguapé (CAA).

Nº de ondas (cm ⁻¹)	Atribuições
3427	Estiramento do grupo ν (O-H)
2897	Estiramento C-H e CH ₂
1539	Vibração de estiramento ν (C=C)
1458	Deformação do δ (CH ₂) do anel pirano
1161	Vibração de estiramento ν (C- O-C);
1118	Vibração do estiramento ν (C-O)

6.1.3 Análise Elementar

Os resultados de análise elementar para o carvão ativado foram Carbono 68,90 %, Hidrogênio 2,23 % e Nitrogênio 3,39%. Esses valores comprovam que, após a carbonização, o teor de C aumentou significativamente em relação ao material *in natura*, que apresentou 39,58% de Carbono (Tabela 3).

Tabela 3: Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), para o aguapé *in natura* e na forma de carvão ativado.

Aguapé	C (%)	H (%)	N (%)	C/H
--------	-------	-------	-------	-----

<i>in natura</i>	39,58	5,48	1,06	7,22
CA	68,90	2,23	3,39	30,90

O aumento significativo nos valores de carbono é um bom indicativo da eficiência do processo de carbonização. Esse processo libera compostos voláteis ricos em oxigênio e hidrogênio. O aumento na relação C/H indica um aumento no grau de aromaticidade após o processo de ativação do material precursor (RAMOS et al., 2009). Este resultado era esperado e está de acordo com o reportado na literatura para material semelhante (TREVINO-CORDEIRO et al., 2013).

6.1.4 Titulação dos grupos ácidos

O carvão ativado preparado apresenta composição química superficial diversificada, com presença de grupos carboxílicos, fenólicos, lactônicos, como mostra a Tabela 4. Estas características são de suma importância para aplicações em processos de adsorção de moléculas polares.

Tabela 4: Grupos ácidos da superfície do carvão ativado do aguapé determinados por titulação de Boehm.

Grupos superficiais ácidos	Concentração	
	mmol g⁻¹	%
Carboxílicos	0,18	9,7
Lactônicos	0,45	25,0
Fenólicos	1,18	65,3

Todos os grupos ácidos normalmente encontrados em CAs (carboxílicos, lactônicos e fenólicos) estão presentes neste carvão. Os grupos carboxílicos aparecem em menor quantidade (0,18 mmol g⁻¹), seguidos de lactônicos (0,45 mmol g⁻¹) e os mais abundantes são os fenólicos (1,18 mmol g⁻¹).

Estes valores podem ser comparados aos que foram encontrados com um carvão proveniente da asphaltita, preparado de maneira parecida ao CAA, no qual se encontrou os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos iguais a 0,29 e 0,34 e 1,13 mmol g⁻¹, respectivamente (TSYNTSARSKI *et al*, 2013).

6.1.5 Termogravimetria

A análise de TG/DTG possibilitou uma avaliação rápida das mudanças ocorridas quando o material foi submetido a variações de temperatura e forneceu informações sobre o conteúdo dos componentes voláteis como solventes ou água, sobre o comportamento de decomposição e conteúdo de cinzas e espessantes (formados durante a decomposição em uma atmosfera inerte).

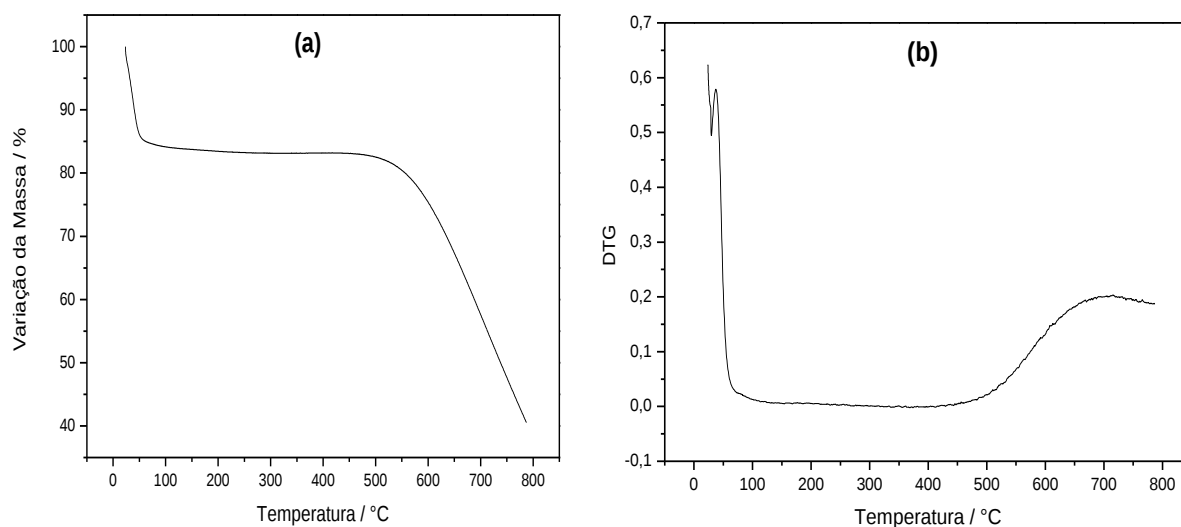
Os termogramas referentes à amostra (Figura 6) apresentam processos de perda de massa que ocorrem em duas etapas, as quais ocorrem nos intervalos de 0 – 100 ° e 500 – 800 °C.

A primeira zona que ocorre até a temperatura aproximada de 80 °C não deve ser levada em consideração para fins de estabilidade térmica, pois é atribuída simplesmente à desidratação da superfície do material, que corresponde a 16,00 % da massa.

A segunda etapa de decomposição, que corresponde a 42,31 % da massa, ocorre em média entre as temperaturas de 450 a 800 °C. Essas zonas de perda de massa estão associadas à degradação dos grupos carboxílicos, à decomposição dos grupos fenólicos e a vaporização dos compostos voláteis.

Na Figura 6 estão representadas as curvas de TG e DTG em atmosfera inerte de nitrogênio e a sua respectiva derivada para melhor visualização das etapas de perda de massa do CAA.

Figura 6: Curva de (a) TG e (b) DTG para o carvão ativado do aguapé em atmosfera de nitrogênio; taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ num intervalo de 25 °C a 800 °C.

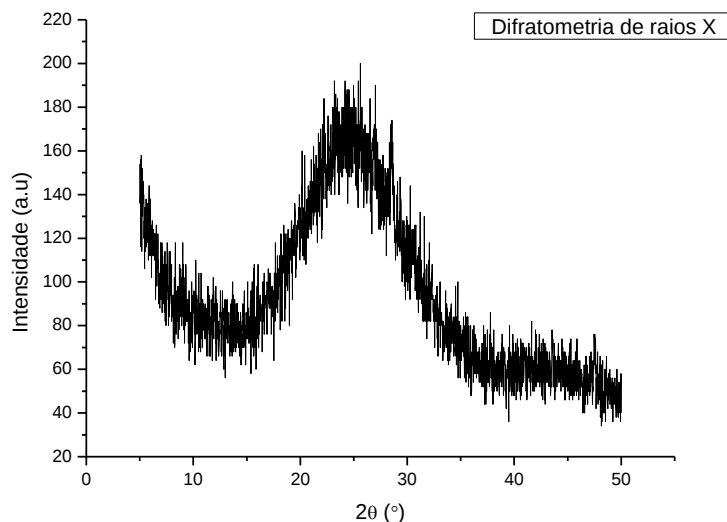


Os termogramas apresentados na figura 6 permite inferir que o carvão ativado do aguapé é bastante estável não liberando extrativo para o meio nas temperaturas em que os ensaios adsorptivos foram realizados (abaixo de 60 ° C).

6.1.6 Difratometria de raios x

Apesar de fins cristalográficos não se encontrarem entre os principais objetivos deste trabalho, foi gerado um difratograma do CAA com a intenção de observar a disposição dos átomos no sólido. Através da disposição dos picos encontrados no difratograma de raios-X da amostra carbonizada é possível identificar algum composto formado em decorrência das reações químicas ocorridas no processo de ativação. A Figura 7 mostra o difratograma do carvão ativado em estudo.

Figura 7: Difrátograma de raios X do carvão ativado do aguapé.



Observa-se que o difratograma é típico de material amorfo, com reduzida cristalinidade, exibindo banda larga em torno de $2\theta = 25,6^\circ$, correspondente a reflexões da estrutura micrografítica desordenada, característica dos carvões ativados (TANG, *et al.*, 2012).

MARTINS e colaboradores (2007) analisaram o carvão da serragem de Eucalyptus, (pirolisada a baixas temperaturas) por difratograma de raios X e observaram que o carvão processou um pequeno pico em $2\theta = 25,9^\circ$ e um pronunciado pico em $2\theta = 26,1^\circ$, indicando a presença de quartzo e tridimita, respectivamente.

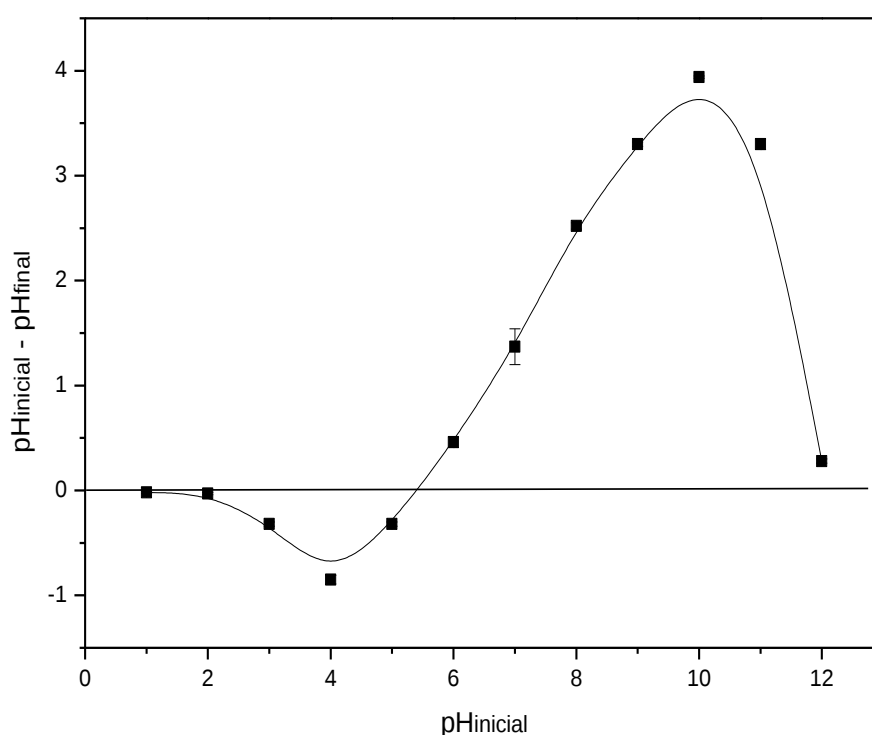
6.1.7 Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero indica o valor de pH no qual um determinado sólido apresenta carga líquida igual a zero em sua superfície. O valor do pH_{PCZ} estimado para o adsorvente foi de aproximadamente 5,4 (Figura 8). Para valores de pH's inferiores ao pH_{PCZ} a superfície do adsorvente encontra-se protonada, facilitando a interação eletrostática com os grupamentos aniônicos

dos corantes TR e VR (SRIVASTAVA et al., 2005; VIEIRA et al., 2011-b). Já para valores de pH's acima do pH_{PCZ} a superfície encontra-se com predominância de cargas negativas, o que dificultaria o processo de adsorção tratando-se de corantes aniônicos.

De fato, espera-se que em pHs abaixo de 5, obtenha-se uma melhor taxa de adsorção, devido ao fato dos grupos sulfonatos dos corantes aniônicos sofrerem atração pela superfície protonada do carvão.

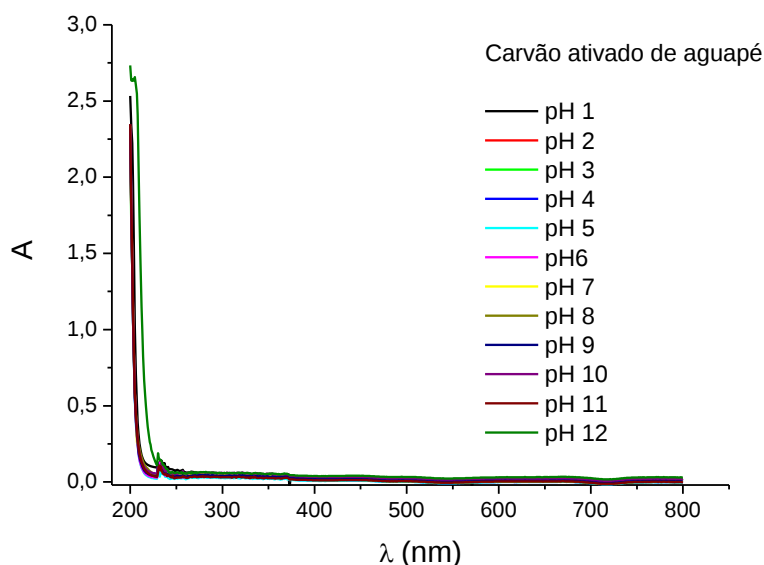
Figura 8: pH_{PCZ} do carvão ativado do aguapé.



6.1.8 Estabilidade do adsorvente em função do pH

Com relação ao estudo da estabilidade do adsorvente em função do pH, a Figura 9 ilustra o comportamento da absorvância nos pH's 1 ao 12.

Figura 9: Espectros eletrônicos na região do UV-Vis das soluções de pH's 1 ao 12 após 24 horas de contato com o carvão ativado do aguapé.



Observa-se que praticamente não ocorre deslocamento de bandas à medida que há um aumento do pH, com exceção do pH 12, que sofreu um leve deslocamento, mas que não chega a ser um indício de extrativo, pois foi uma variação ínfima e que não prejudica a estabilidade do carvão para este pH. Pode-se considerar, então, que o carvão ativado do aguapé é indicado para se trabalhar em toda a faixa de pH estudada, sem o risco de sofrer a interferência de quaisquer extrativo.

6.2 Espectros dos corantes na região do UV-Visível

Com o intuito de determinar as concentrações residuais dos corantes Turquesa Remazol e Violeta Remazol nos experimentos de adsorção, curvas analíticas foram plotadas no comprimento de onda (λ) onde ocorreu a máxima absorção de cada corante em função do pH.

Para a determinação do comprimento máximo de absorção foi realizado a varredura espectral dos corantes na região entre os comprimentos de onda de 200 e 800 nm. Os valores de comprimento de onda de máxima

absorbância ($\lambda_{\max}$) para cada corante em solução com pH 2, são mostrados na Tabela 5:

Tabela 5: Comprimentos de onda de máxima absorção para os corantes TR e VR

<i>Corante</i>	<i>Comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\max}$)</i>
<i>Turquesa Remazol</i>	628 nm
<i>Violeta Remazol</i>	525 nm

Nos demais valores de pH's estudados, foram obtidos os mesmos $\lambda_{\max}$ para os corantes. Logo, para todos os ensaios adsorptivos, foram adotados os respectivos picos nos comprimentos de onda citados na Tabela 5. Assim sendo, curvas analíticas foram construídas para pH's de 1 ao 7 e a partir do coeficiente angular de cada reta obtida, foi determinado o coeficiente de absorptividade. Os coeficientes, as respectivas equações da reta para cada pH, assim como os coeficientes de determinação linear para os corantes estão listados na Tabela 6:

Tabela 6: Absorptividades, equações da reta e coeficiente de determinação linear para os corantes turquesa Remazol ($\lambda_{\max}= 628$ nm) e Violeta Remazol ($\lambda_{\max} = 525$ nm) em função do pH.

TURQUESA REMAZOL			
pH	Absorptividade (L mg⁻¹ cm⁻¹)	Equação da reta	R²
1	0,0106	y=0,0106x+0,0158	0,999
2	0,0127	y=0,0127x+0,0103	0,999
3	0,0136	y=0,0136x+0,0175	0,999
4	0,0141	y=0,0141x+0,0157	0,999
5	0,0142	y=0,0142x+0,0176	0,999
6	0,0141	y=0,0141x+0,015	0,999

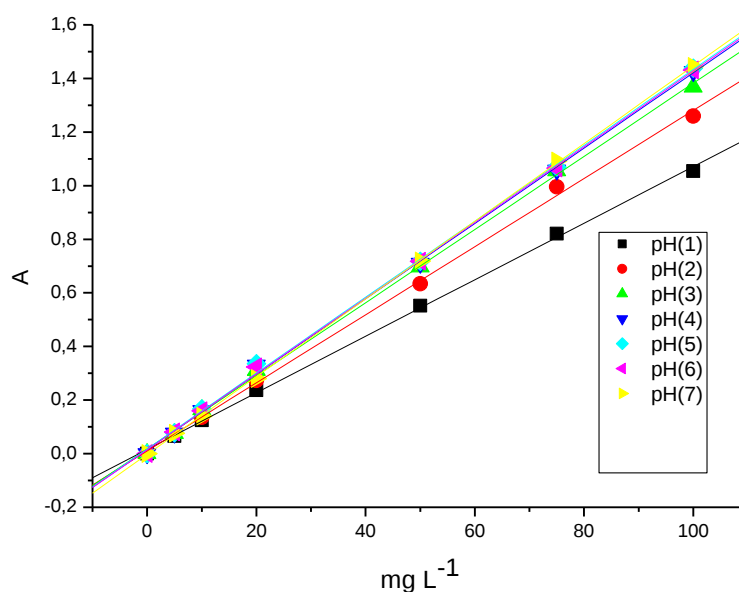
7	0,0145	$y=0,0145x-0,0023$	0,999
---	--------	--------------------	-------

VIOLETA REMAZOL

pH	Absortividade (L mg ⁻¹ cm ⁻¹)	Equação da reta	R ²
1	0,0012	$y=0,0012x+0,0173$	0,999
2	0,0117	$y=0,0117x+0,0066$	0,999
3	0,0115	$y=0,0115x+0,0117$	0,999
4	0,0117	$y=0,0117x+0,0057$	0,999
5	0,0117	$y=0,0117x+0,0047$	0,999
6	0,0119	$y=0,0119x+0,0012$	0,998
7	0,0118	$y=0,0118x-0,0046$	0,998

A determinação da concentração residual de cada corante foi feita de acordo com a Lei de Lambert – Beer (SKOOG, 2010). As Figuras 10 e 11 ilustram os perfis das curvas analíticas, com pH das soluções de cada corante variando de 1 a 7.

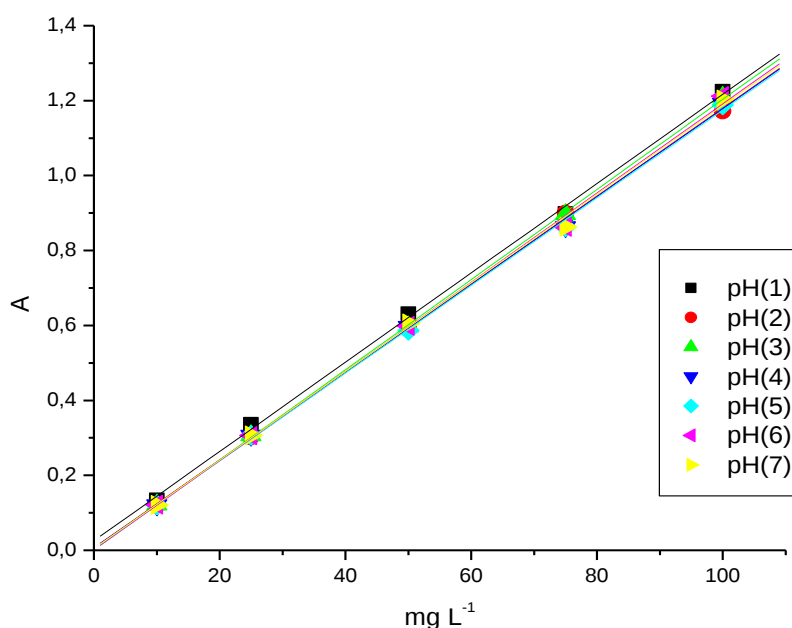
Figura 10: Curvas analíticas; pH's 1 ao 7; para o corante Turquesa Remazol.



Observa-se nas Figuras 10 e 11, que as curvas analíticas apresentaram uma boa linearidade nas concentrações até 100 mg L⁻¹. Para

determinações de concentrações residuais de corantes com concentrações elevadas, foram realizadas devidas diluições a fim de obter maior confiabilidade no emprego das fórmulas obtidas nas curvas para o cálculo.

Figura 11: Curvas analíticas para o corante Violeta Remazol nos pH's 1 ao 7.



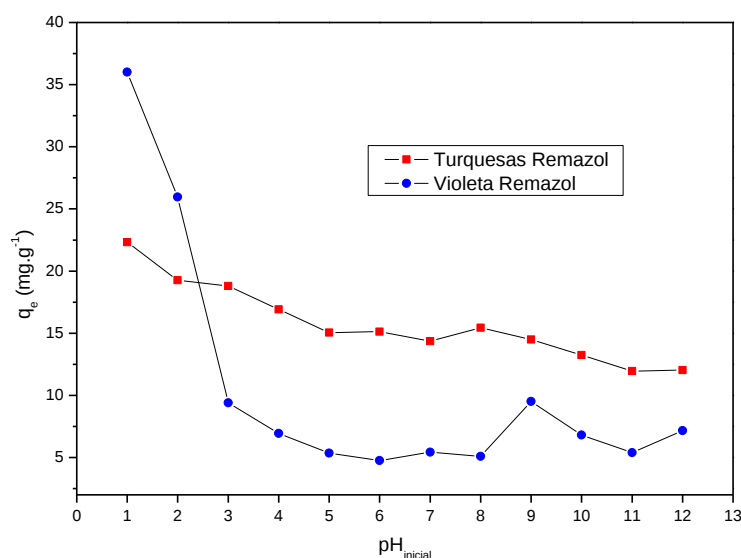
6.3 Ensaios de adsorção

6.3.1 Efeito do pH na adsorção

O efeito do pH na adsorção dos corantes Turquesa Remazol e Violeta Remazol foi avaliado variando-se o pH na faixa de 1 à 12, com concentrações de 200 e 300 mg L⁻¹, respectivamente, e temperatura de 25°C. O tempo de equilíbrio utilizado para obtenção dos dados experimentais foi de 24 horas, o qual pode ser observado pelo teste cinético que tanto o corante Turquesa Remazol como o Violeta Remazol já se encontravam em equilíbrio no sistema.

Observa-se na Figura 10 que os corantes Turquesa Remazol e Violeta Remazol são melhores adsorvidos quanto menor for o pH, sugerindo que o mecanismo de adsorção tem forte contribuição eletrostática, envolvendo os sítios protonados da superfície do carvão e os grupamentos sulfônicos presentes nos corantes (CARDOSO *et al.*, 2011). Nota-se também ao analisar o gráfico, que o corante Violeta Remazol sofre uma maior influência com a variação do pH, principalmente na faixa que compreende o pH=1 ao pH=3.

Figura 12: Influência do pH na adsorção dos corantes Turquesa Remazol e Violeta Remazol por carvão ativado do aguapé.



Este comportamento pode ser explicado devido a que em solução aquosa, ambos os corantes encontram-se dissociados em sua forma aniônica, com os grupamentos sulfonados disponíveis para interações. Esse resultado corrobora com os encontrados por Fiorentin e colaboradores (2010), os quais afirmaram que os corantes reativos que possuem grupos vinil-sulfona, sob uma condição de acidez, a molécula do corante pode ser desprotonada no seio da solução, resultando em uma molécula polar (R-SO_3^-) com uma densidade de carga negativa elevada facilitando a adsorção. Simultaneamente, em valores de pH abaixo de 7, a superfície do carvão encontra-se carregada positivamente ($\text{pH}_{\text{PCZ}}=5,4$). A diminuição do pH leva a uma maior disponibilidade de grupamentos funcionais carregados positivamente na superfície do carvão, os

quais interagem com o corante em sua forma aniônica, levando a um aumento na capacidade de biossorção. Este mesmo comportamento foi observado por KHALED e colaboradores (2008) na adsorção dos corantes azul direto N-106 utilizando carvão ativado da casca de laranja. Estes autores mostraram que a diminuição do pH de 5 para 2 causou um aumento na capacidade de adsorção do corante.

O pH da solução afeta a carga na superfície dos adsorventes assim como influencia na ionização de diversos solutos, ou seja, interfere nos íons presentes na solução. Mudanças no pH afetam o processo de adsorção através da dissociação dos grupos funcionais presentes na superfície dos sítios ativos do carvão.

Como já foi apresentado anteriormente, o pH_{PCZ} determinado para o carvão ativado foi de 5,4. Isso mostra que a superfície do carvão possui cargas positivas em pH de valores abaixo de 5,4. Com isso podemos concluir que a adsorção de ambos os corantes são maiores em meios ácidos, pois como ambos os corantes são da classe de corantes reativos, quando dissociados em meio aquoso formam íons carregados negativamente. Assim, não ocorre uma competição entre os íons do corante e os íons H^+ , ao contrário do que ocorre em meio básico quando os íons do corante competem com os íons OH^- no processo adsorptivo.

6.3.2 Cinéticas da adsorção

O estudo da cinética da adsorção foi realizado utilizando solução aquosa dos corantes Turquesa Remazol (em $pH=2$) e Violeta Remazol ($pH=1$), com concentrações iniciais de 200 e 300 $mg\ L^{-1}$.

As Figuras 13 e 14 trazem uma comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

Figura 13: Ajuste aos modelos cinéticos na remoção do corante Turquesa Remazol.

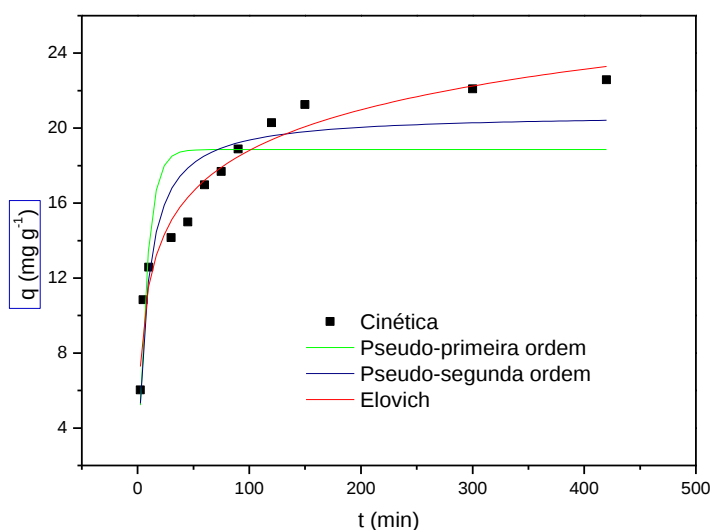
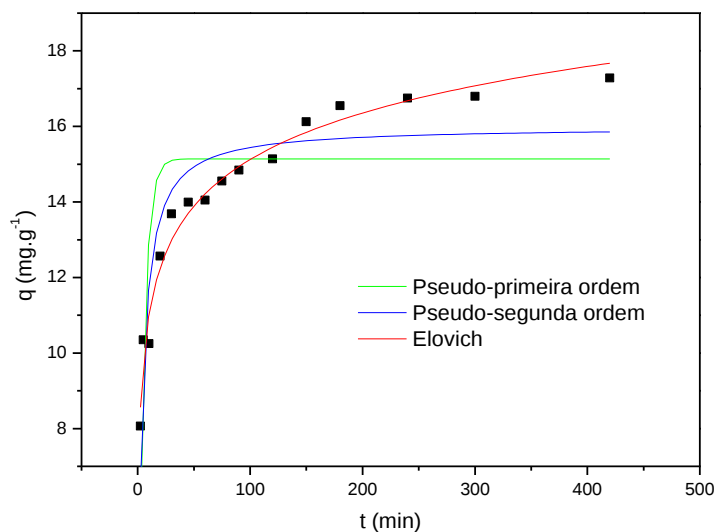


Figura 14: Ajuste aos modelos cinéticos na remoção do corante Violeta Remazol.



A adsorção é mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta quando próxima ao equilíbrio. Este comportamento pode ser explicado pela grande quantidade de sítios vazios para a adsorção, no início do processo. Com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui e começa a haver também a presença das forças repulsivas das

moléculas dos corantes já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes (SRIVASTAVA *et al.*, 2005b).

Segundo WANG e ZHU (2006), carvões ativados apresentam um comportamento cinético de adsorção semelhante para diferentes tipos de corantes. A adsorção de corantes em carvão é rápido no tempo inicial de contato e então fica lento e estagna com o aumento do tempo de contato. Em geral, o mecanismo para adsorção de corantes envolve os seguintes passos: (1) migração das moléculas de corante da solução para a superfície do adsorvente, (2) difusão do corante pela camada limite para a superfície do adsorvente, (3) adsorção do corante em um sítio ativo na superfície do adsorvente, e (4) difusão intrapartícula do corante no interior dos poros do adsorvente. Uma possível causa para explicar esse fato está ligada ao tamanho da molécula.

Os parâmetros obtidos para os diversos modelos aplicados aos dados experimentais podem ser observados na Tabela 5. O tempo requerido para que o contato possibilitasse ao sistema atingir o equilíbrio foi de aproximadamente 300 minutos para o corante Turquesa Remazol e de 250 minutos para o Violeta Remazol. Analisando estes parâmetros, nota-se que os valores de k_1 e k_2 obtidos para o corante Violeta Remazol foram superiores aos valores encontrados de k_1 e k_2 para o corante Turquesa Remazol, o que caracteriza que a cinética de adsorção do corante Violeta Remazol é mais rápida que do corante Turquesa Remazol.

De acordo com os coeficientes de determinação mostrados na Tabela 7, o modelo de Elovich apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, para os dois corantes estudados.

Tabela 7: Constante dos modelos cinéticos

Modelo	Pseudo-primeira ordem		
Corante	q_{calc}/q_{exp}	k_1	R^2
TR	18,9/22,6	0,130	0,858
VR	15,1/17,3	0,198	0,875
Modelo	Pseudo-segunda ordem		
Corante	q_{calc}/q_{exp}	k_2	R^2
TR	20,8/22,6	0,007	0,932
VR	16,0/17,3	0,018	0,949
Modelo	Elovich		
Corante	A	B	R^2
TR	12,8710	0,3201	0,981
VR	87,8943	0,5625	0,992

Pelos resultados apresentados na Tabela 7 pode-se observar que o modelo cinético de primeira-ordem não representou apropriadamente o comportamento da cinética de remoção, pois apresentou um valor do coeficiente de correlação baixo. O modelo segunda ordem representou satisfatoriamente à cinética, determinando os coeficientes de correlação na faixa de 0,93 a 0,95. Sobretudo o modelo de Elovich foi o que apresentou o melhor ajuste com o maior valor de coeficiente de correlação. Quando os processos de biossorção envolvem quimissorção e a velocidade decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial, o modelo de Elovich é um dos mais usados (WU *et al.*, 2009).

6.3.3 Curvas de adsorção

O fenômeno de adsorção pode ser quantitativamente expresso por diagramas que identificam, com clareza, o limite de saturação do adsorvente para cada substância ser removida num sistema aquoso ou gasoso,

normalmente designados de “isotermas de adsorção”. Em geral, a quantidade de material adsorvido por massa unitária de adsorvente aumenta, embora não em proporção direta, com o aumento da concentração da solução em estudo.

A Figuras 15 e 16 mostram as curvas de adsorção encontradas para o corante Turquesa Remazol, em meio aquoso, pH 2 e no tempo de equilíbrio, com ajuste ao modelo de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

Figura 15: Isotermas de adsorção corante Turquesa Remazol em meio aquoso frente ao CAA e ajuste ao modelo de Langmuir. Temperaturas, 25, 35, 45 e 55 °C; pH 2.

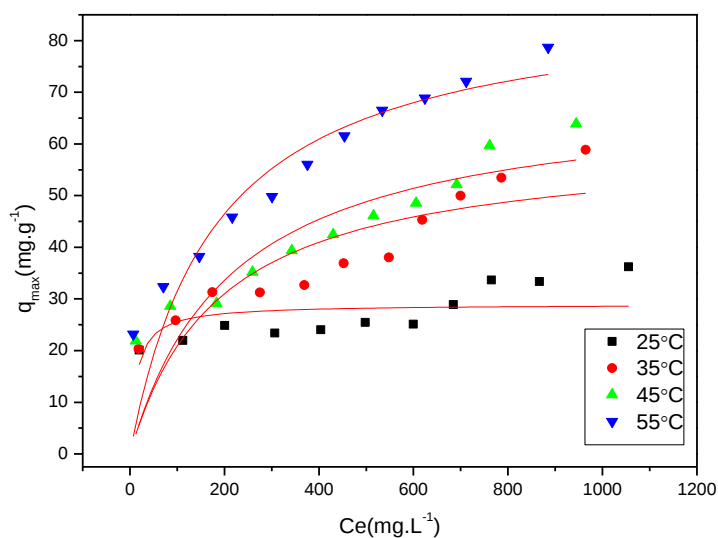
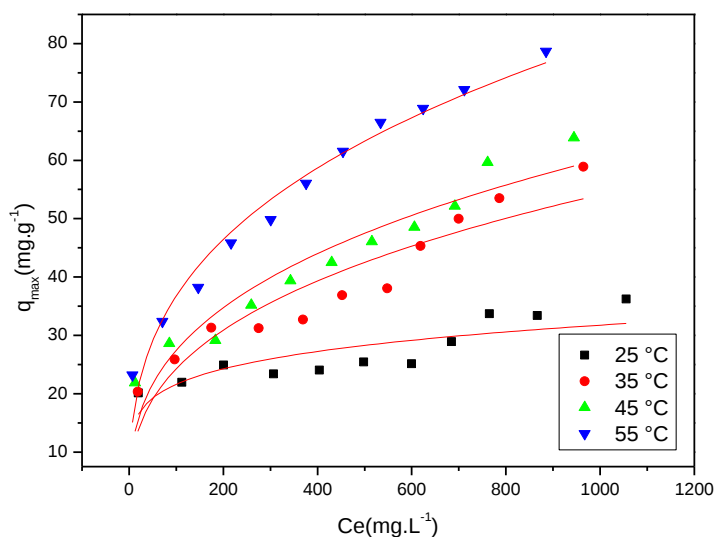


Figura 16: Isotermas de adsorção corante Turquesa Remazol em meio aquoso frente ao CAA e ajuste ao modelo de Freundlich. Temperaturas, 25, 35, 45 e 55 °C; pH 2.



As Figuras 17 e 18 ilustram as curvas de adsorção encontradas para o corante Violeta Remazol, em meio aquoso, pH 1 e no tempo de equilíbrio, com ajuste ao modelo de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

Figura 17: Isotermas de adsorção corante Violeta Remazol em meio aquoso frente ao CAA e ajuste ao modelo de Langmuir. Temperaturas, 10, 25, 35, 45 e 55 °C; pH 1.

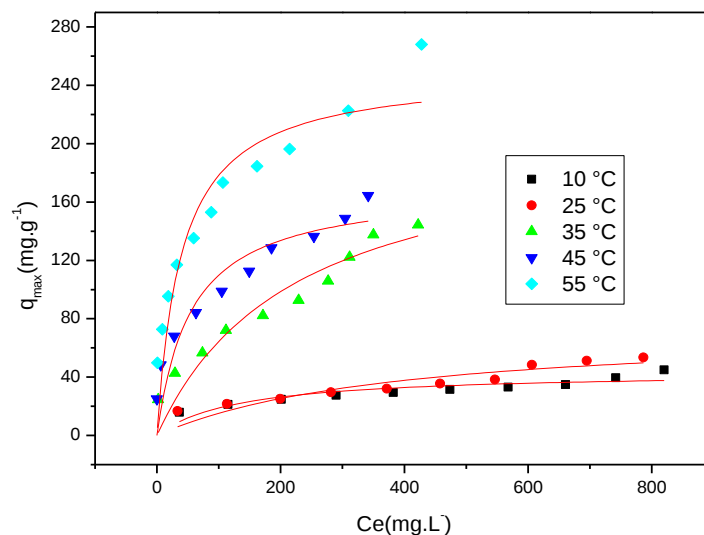
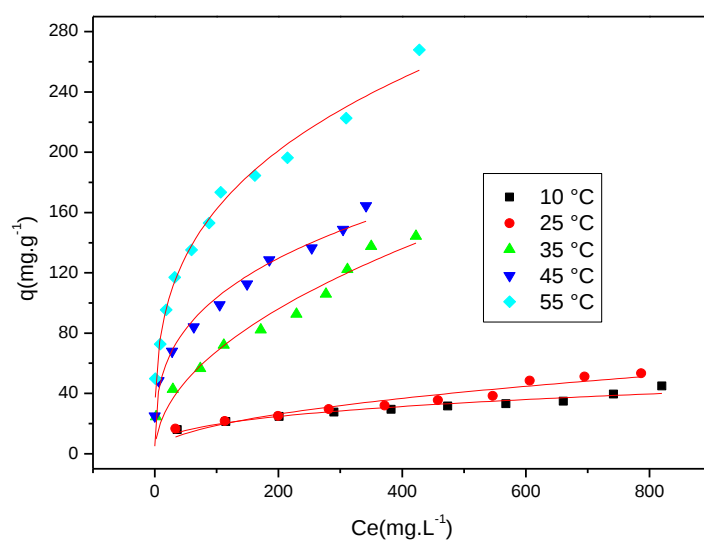


Figura 18: Isotermas de adsorção corante Violeta Remazol em meio aquoso frente ao CAA e ajuste ao modelo de Freundlich. Temperaturas, 10, 25, 35, 45 e 55 °C; pH 1.



Podemos observar nas Figuras 17 e 18 que o comportamento adsorptivo do corante Turquesa é altamente dependente da temperatura do sistema, onde com o aumento da temperatura do meio, obtém-se um melhor grau de adsorção. Nota-se esse mesmo comportamento para o corante Violeta Remazol, porém a quantidade adsorvida desse corante é superior ao do Turquesa Remazol. Isto pode estar diretamente relacionado com o tamanho da molécula do corante, já que o Turquesa Remazol tem uma molécula maior, podendo causar assim um efeito de impedimento estérico, dificultando a adsorção na superfície do carvão ativado. O favorecimento da adsorção dos corantes pelo aumento de temperatura indica um processo de adsorção endotérmico.

A temperatura na adsorção de corantes em carvão ativado, normalmente, tem dois efeitos principais no processo de adsorção. O aumento da temperatura é conhecido por aumentar a taxa de difusão das moléculas do corante através da superfície estendendo-se pelas camadas e nos poros internos do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Além disso, mudanças na temperatura mudam a capacidade de equilíbrio do adsorvente por um adsorvato. Nos processos endotérmicos o aumento da temperatura resultará numa adsorção mais alta, enquanto que nos processos exotérmicos a adsorção aumenta com o decréscimo da temperatura. A temperatura tem um efeito mais notável sob a adsorção dos diferentes corantes, isto provavelmente é devido ao tamanho das moléculas do corante (WANG e ZHU, 2006).

As quantidades máximas adsorvidas foram de 78,7 mg g⁻¹ para o TR e 268,0 mg g⁻¹ para o VR ambas atingidas na temperatura de 55 °C. De acordo com os valores de R² (Tabelas 8 e 9), o melhor ajuste para ambos os corantes se deu na isoterma de Freundlich, o que é concordante com o fato da superfície do adsorvente ser heterogênea.

Tabela 8: Parâmetros de Langmuir para os corantes TR e VR

Parâmetros	Turquesa Remazol				Violeta Remazol				
	25°C	35°C	45°C	55°C	10°C	25°C	35°C	45°C	55°C
$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	29,0	60,3	69,9	88,5	43,7	74,3	209,7	170,7	249,9
K_L (L mg ⁻¹) 10 ⁻³	75,86	5,29	4,63	5,53	7,58	2,58	4,44	18,06	24,91
R^2	0,799	0,819	0,840	0,908	0,910	0,905	0,935	0,913	0,912

Tabela 9: Parâmetros nas isotermas de Freundlich para os corantes TR e VR

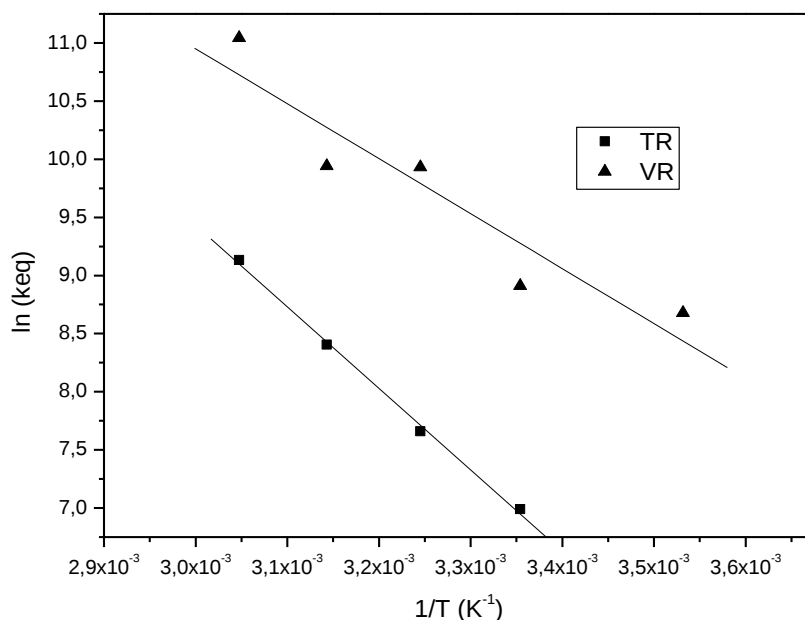
Parâmetros	Turquesa Remazol				Violeta Remazol				
	25 °C	35°C	45°C	55°C	10°C	25°C	35°C	45 °C	55 °C
K_F (mg g ⁻¹)	10,008	4,882	5,697	7,762	4,072	2,007	6,758	23,238	39,088
N	5,984	2,872	2,931	2,961	2,937	2,061	1,996	3,082	3,235
R^2	0,904	0,931	0,949	0,984	0,970	0,957	0,972	0,976	0,991

O adsorvente remove efetivamente os dois corantes a baixas concentrações iniciais. Em concentrações mais altas as isotermas alcançam um máximo na capacidade de adsorção. Esse tipo de isoterma é normalmente associado com adsorção em solução iônica (por exemplo, cátions de metal e íons de corantes), com uma competição fraca entre as moléculas do solvente. As moléculas do corante são favoravelmente adsorvidas no carvão e aparecem com baixa competição com moléculas de água, com isso processo de adsorção continua até que a concentração na superfície alcance um valor máximo (AL-DEGS, *et al.*, 2008).

6.4 Parâmetros termodinâmicos

Os resultados do estudo das isotermas foram utilizados para a determinação de ΔH_{ads} , ΔG_{ads} e ΔS_{ads} . Os valores de ΔH e ΔS foram obtidos a partir da inclinação e do intercepto da reta $\ln K_{\text{eq}} \times 1/T$ (Figura 19), cujos coeficientes angular e linear determinam a entalpia e a entropia de adsorção, respectivamente. Os valores de ΔG foram calculados a partir dos resultados obtidos nas isotermas de adsorção nas várias temperaturas (10, 25, 35, 45, e 55 °C).

Figura 19: Gráfico de Van't Hoff dos ensaios de bioadsorção dos corantes Turqueza Remazol e Violeta Remazol pelo CAA.



A variação da entalpia (ΔH) foi determinada em 58,3 e 41,3 kJ mol⁻¹ para o TR e o VR, respectivamente (Tabela 9). O processo adsorptivo pode ser considerado como fisissorção ou quimissorção, dependendo da magnitude da ΔH . Considera-se que para valores de ΔH inferiores a 84 kJ mol⁻¹ ocorre fisissorção e na faixa entre 84 e 420 kJ mol⁻¹ ocorre quimissorção (ERRAIS *et al.*, 2011). Alguns pesquisadores reportam que valores de entalpia entre 2,1 e 20,9 kJ mol⁻¹ correspondem à adsorção física, enquanto que acima desta faixa, ocorra adsorção química (DENIZ e KARAMAN, 2011). Há também pesquisadores que se utilizam da equação de Arrhenius, calculando assim a energia de ativação da reação, para constatar se ocorreu durante o processo, fisissorção ou quimissorção (THEYDAN e AHMED, 2012). Os valores negativos de ΔG apresentados na Tabela 9 indicam que o processo é termodinamicamente espontâneo e a diminuição dos valores da energia livre de Gibbs mostra que, com o aumento da temperatura, a adsorção é favorecida (THEYDAN e AHMED, 2012). Os valores positivos de ΔS sugerem que houve

um aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução com algumas mudanças estruturais no adsorvato e adsorvente e uma boa afinidade para o adsorvente frente aos corantes (WANG, 2012).

Tabela 10: Grandezas termodinâmicas da adsorção do TR e do VR

Corante Adsorvido	ΔH_{ads} (kJ/mol)	ΔS_{ads} (J/K.mol)	ΔG_{ads} (kJ mol ⁻¹)					R^2
			10°C	25°C	35°C	45°C	55°C	
TR	58,3	253,3	---	-17,2	-19,8	-22,3	-24,8	0,999
VR	41,3	215,2	-19,7	-22,9	-25,0	-27,2	-29,3	0,940

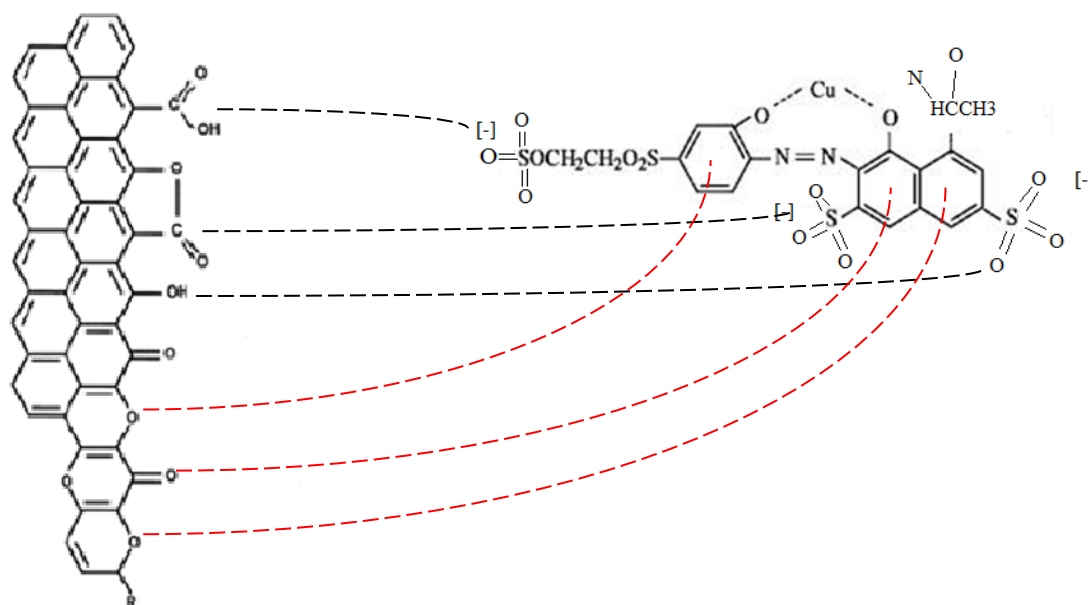
6.5 Mecanismo de adsorção

Para a elucidação do mecanismo de adsorção do sistema estudado, é necessário considerar as estruturas químicas, tanto dos corantes quanto da superfície do carvão ativado, tendo em vista que uma série de interações ocorre entre essas estruturas. O Turquesa Remazol e o Violeta brilhante são corantes reativos aniônicos, ou seja, adquirem carga negativa em meio aquoso devido aos grupos sulfônicos de suas estruturas químicas. Possuem também, em sua estrutura, anéis aromáticos que também podem estar relacionados ao processo adsorptivo.

O carvão ativado oriundo do aguapé, por sua vez, possui uma estrutura química superficial heterogênea, como foi mostrado no espectro do infravermelho. Em concordância, a titulação de Boehm, comprovou a existência de grupamentos fenólicos, carboxílicos, e lactônicos na superfície do carvão ativado. Sobretudo, em pH's ácidos, esses grupos superficiais do carvão, sofrem protonação, conforme foi evidenciado na análise do pH_{pcz}, que mostrou que abaixo do pH 5,4 esse processo ocorre. Podemos inferir, mediante esses dados, que a atração eletrostática entre a superfície protonada do carvão e os grupos sulfônicos carregados negativamente dos corantes é uma das formas de interação que ocorre durante o processo adsorptivo.

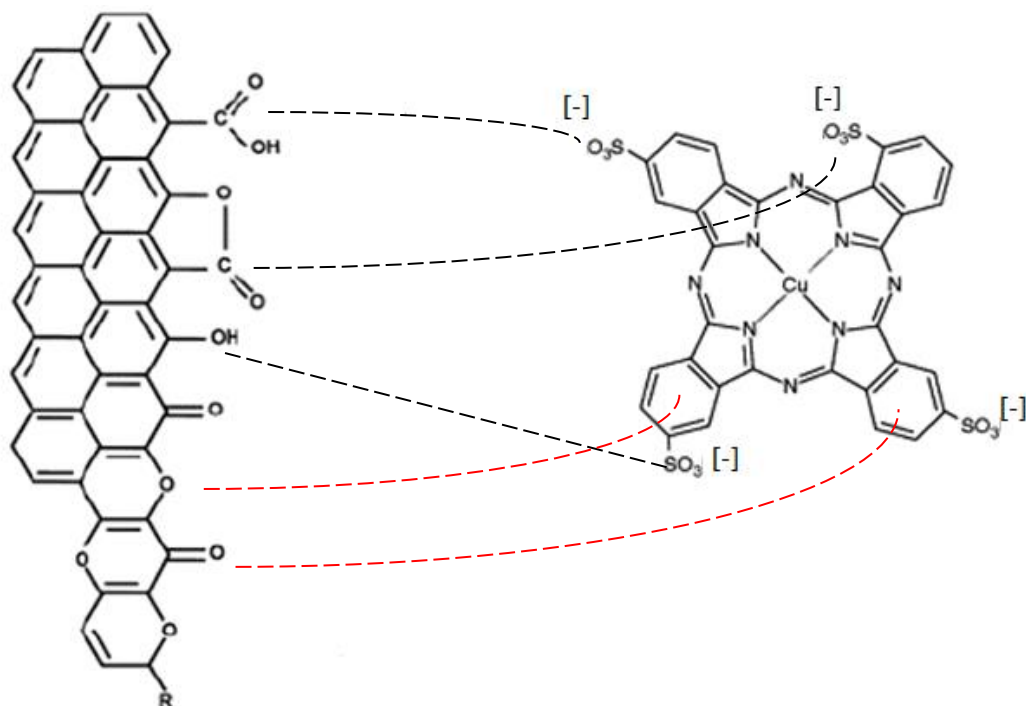
Podemos observar nas Figuras 20 e 21, além da atração eletrostática, outras possíveis interações que podem estar ocorrendo entre o carvão ativado do aguapé e os corantes Turquesa Remazol e Violeta Remazol.

Figura 20: Interações entre a superfície do carvão ativado e o corante Violeta brilhante



Enquanto os grupamentos ácidos (carboxílicos, fenólicos e lactônicos) encontrados na superfície do carvão interagem com os grupamentos sulfônicos dos corantes por atração eletrostática, representada pela linha tracejada preta, os grupos cromeno, pirona e carbonila interagem com os anéis aromáticos por ressonância de elétrons π (linha tracejada vermelha).

Figura 21: Interações entre a superfície do carvão ativado e o corante Turquesa Remazol.





Capítulo 7

Conclusão

7 CONCLUSÃO

Com base nos resultados experimentais apresentados neste trabalho é possível concluir que houve êxito na preparação do carvão ativado a partir do aguapé, uma vez que foi possível obter um material com uma porcentagem elevada de carbono e com área superficial superior ao material *in natura*, em 500 unidades. Sua caracterização, realizada pelas técnicas propostas, indicou ainda a presença de grupos favoráveis para a aplicação em questão e portanto, sua utilização como adsorvente dos corantes têxteis Turquesa Remazol e Violeta Remazol mostrou-se viável. As principais conclusões obtidas a partir dos resultados experimentais foram às seguintes:

O pH, como esperado, influencia fortemente o sistema adsorativo, e os resultados estão de acordo com as características do sólido, que apresenta pH_{PCZ} 5,4, sendo desta forma mais indicado para a interação com os grupamentos sulfônicos dos corantes aniônicos avaliados quando a superfície do material encontra-se protonada. Isto foi confirmado pelo estudo do pH, que demonstrou que a adsorção máxima para ambos os corantes ocorreram em pH 1 e pH 2.

O CAA também mostrou ser um adsorvente bastante estável, suportando variações de pH tanto na faixa ácida quanto na faixa básica, sem que haja liberação de extrativo ou degradação do material, possibilitando, dessa forma, sua aplicação também na adsorção de corantes catiônicos ou de metais.

Com relação às modelagens cinéticas e isotermas, os resultados foram melhor ajustados aos modelos de Elovich e de Freundlich, respectivamente, para os dois corantes. Em se tratando da quantidade adsorvida, o corante Violeta Remazol apresentou uma melhor adsorção frente ao carvão ativado do aguapé do que o Turquesa Remazol. Isto provavelmente se deve ao maior tamanho deste último, o que poderia levar a impedimento estérico.

A adsorção dos corantes pelo carvão ativado obtido do aguapé, nas condições investigadas, ocorreu de forma mais eficiente ao se fornecer calor

para os sistemas, o que foi indicado pelos valores positivos da variação de entalpia. Ao mesmo tempo, as variações de energia livre de Gibbs e de entropia indicaram que o processo adsorptivo é espontâneo e favorável.

Dois possíveis mecanismos de adsorção são sugeridos, um deles via atração eletrostática entre a superfície do carvão e os grupos sulfonatos dos corantes e o outro pela ressonância dos elétrons π nos anéis aromáticos dos mesmos.

Analisando o exposto acima, pode-se inferir que este adsorvente pode ser aplicado na recuperação de efluentes contaminados por tais corantes, desde que respeitadas as condições adequadas ao seu melhor desempenho.



Capítulo 8

Referências

8 REFERÊNCIAS

AHMAD, A.A., HAMEED, B.H., AZIZ, N., "Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling". **Journal of Hazardous Materials**, 141, p. 70-76, 2007.

AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorption studies of hazardous malachite Green onto treated ginger waste. **Journal Environmental Management**, v. 91, p. 1032–1038, 2010.

AHMED, M. J.; THEYDAN, S. K.; Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.97, p. 116-122, 2012.

AL-DEGS Y.S., EL-BARGHOUTH M.I., EL-SHEIKH A.H., WALKER G. M., Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, **Dyes and Pigments**. v. 77, p. 16-23, 2008.

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A.; Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal. Environmental. Management**. v. 113, p. 170-183, 2012.

ALVIM-FERRAZ, M. C. M; GASPAR, C.M.T.B.; Active carbons impregnated before activation of olive stones: catalytic activity to remove benzene from gaseous emissions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 655-659, 2004.

APG II. An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG II. **Botanical Journal of the Linnaean Society** v. 141, p. 399 – 436, 2003

ATTIA, A.A. GIRGIS, B.S., FATHY, N.A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach Stones by H_3PO_4 activation: Batch and column studies. **Dyes and Pigments**, in press, pp. 1-8, 2006.

AYRANCI, E.; DUMAN, O. Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth. **Journal of hazardous materials**, v. 124, p. 125–132, 2005.

BAE, J. S.; FREEMAN, H. S.; Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna*. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 81-85, 2007.

BERNARDO, E. C.; EGASHIRA, R.; KAWASAKI, J.; Decolorization of molasses' wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse. **Carbon**, v. 35, 1217-1221, 1997.

BOEHM, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, **Carbon**, v. 32, p. 759-769, 1994.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American. Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço-de-cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes.** Dissertação de Mestrado. Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG. 2006.

CAMBUIM, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações.** Tese (Doutorado em Química Analítica) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

CARDOSO, N. F. **Adsorção de corantes têxteis utilizando Biossorventes alternativos**. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 120 f, 2012.

CARDOSO, N. F.; PINTO, R. B.; LIMA, E. C.; CALVETE, T.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; CUNHA, M. L.; FERNANDES, T. H. M. PINTO, I. S.; Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption **Desalination**, v 269, p.92-103, 2011.

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

CRINI, G.; Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review **Bioresource Technology** , v. 97, p. 1061-1085, 2006.

DENGA, H.; LI, G.; YANG, H.; TANG, J. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. **Chemical Engineering Journal**, v.163, p. 373–381, 2010.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.;ALMEIDA, M. F.; SA, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment : A review. **Journal Environmental Management**, v. 85, p. 833-846, 2007.

EL-KHAIARY, M. I.; Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from aqueous solution by nitric-acid treated water-hyacinth **Journal. of Hazardous Materials**, v. 147, p. 28-36,2007.

ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; DARRAGI, F.; M'RABET, I.; AUBERT, A.; HUBER, F.; MORVAN, G.; Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. **Desalination**, v. 275, p. 74-81, 2011.

DENIZ, F.; KARAMAN, S. Removal of an azo-metal complex textile dye from colored aqueous solutions using an agro-residue, **Microchem. J.** v. 99, p. 296-302, 2011.

DURSUN, A. Y.; TEPE, O.; DURSUN, G. Use of carbonised beet pulp carbon for removal of Remazol Turquoise Blue-G 133 from aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 431-442, 2013.

FAN, J.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; REN, L.; SHI, Q. Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solution onto activated carbon derived from loosestrife. **Desalination**, v. 267, p.139–146, 2011.

FIERRO, V.; TORNE ´-FERNA, V.; MONTANE, D.; CELZARD, A. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, p. 276–284, 2008.

FIORENTIN, L.; TREVISAN, I.; ROSIN, L.; PEREIRA, N. **Remoção de resíduos de efluentes têxteis utilizando processo de adsorção contínua com bagaço de laranja como adsorvente**. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Arquivo digital em formato PDF. Uberlândia. 2010.

FUENTES, G. R. GARCIA, P. A. (Eds.). Ed. CYTED, pp. 25-44, Madri. 2000.

GEANKOPLIS, C.J., Transport Processes and Separation Process Principles , 4 th ed., Prentice Hall, **2003**, p. 754

GUARATINI C. C. I.; ZANONI M.V. B. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, n.1, p. 71-78, 2000.

GÜRSES, A.; DOCGAR, C.; KARACA, S.; AÇIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R. Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. seeds and its adsorption characteristics for dye. **Journal of Hazardous Materials** v. 131, p.254–259, 2006.

HAMEED B.H.; RAHMAN, A. A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. **Journal of Hazardous Materials**, v.160, p.576–581, 2008.

HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A. L.; Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**. v. 141, p. 819-825, 2007.

HAMEED, B. H., AHMAD, A. A., AZIZ, N. “Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash”. **Chemical Engineering Journal**,v. 133, p. 195-203, 2007.

HAMEED, B. H.; DAUD, F. B. M. Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste:*Hevea brasiliensis* seed coat, **Chemical Engineering Journal**,v. 139, p. 48-55, 2008.

HODA, N., BAYRAM, E., AYRANCI, E., “Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth”. **Journal of Hazardous Materials**, B137, pp. 344-351, 2006.

HOLANDA,C. A.;**Aguapé (*Eichhornia crassipes*) como bioadsorvente do corante turquesa Remazol**. Dissertação de mestrado, UFMA, São Luís, 2010.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A.Agricultural residues as precursors for activated carbon production — A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 11, p. 1966-2005, 2007.

JUNIOR, A. C. G.; SELZLEN, C.;NACKE, H. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados tóxicos de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum Technology**, v.31, p.103-108, 2009.

KADIRVELU, K. et al. Separation of mercury(II) from aqueous solution by adsorption onto an activated carbon prepared from *Eichhornia crassipes*. **Adsorption Science and Technology**, v. 22, p. 207-222, 2004.

KHALED, A.; EL NEMR, A.; EL-SIKAILY, A.; ABDELWAHAB, O. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.165, p. 100–110, 2009.

KARAGOZ, S.; UCAR, S.; ERDEM, M.; TAY, T. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation. **Applied Surface Science**, v.255, p.8890-8896, 2009.

KARIM, M. M.; DAS, A. K.; LEE, S. H. Treatment of colored effluent of textiles industry in Bangladesh using zinc chloride treated indigenous activated carbons. **Analytica Chimica Acta**, v. 576, p. 37-42, 2006.

KAUR, S.; RANI, S; MAHAJAN, R. K. Adsorption of dye crystal violet onto surface-modified *Eichhornia crassipes*. **Desalination and Water Treatment**, p 1-13, 2013.

KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. Hazardous organic pollutants in colored wastewaters. New York: **New Science Publishers**, 2009.

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

KULA, I.; UGURLU, M.; KARAOGLU, H.; CELIK, A. Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 492–501, 2008.

KUMAGAI, S.; ISHIZAWA, H.; AOKI, Y.; TOIDA, Y. Molded micro- and mesoporous carbon/silica composite from rice husk and beet sugar. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 270-277, 2010.

KUNZ, A.; ERALTA -ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

LAMBRECHT, R., **Adsorção do corante azul 5G em carvão ativado e em xisto retornado**. Dissertação de mestrado Paraná: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, p. 99, 2007.

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

LIAO, P.; ISMAEL, Z. M.; ZHANG, W.; YUAN, S.; TONG, M.; WANG, K.; BAO, J.; Adsorption of dyes from aqueous solutions by microwave modified bamboo charcoal. **Chemical Engineering Journal**, v. 195-196, p. 339-346, 2012.

LOURENÇO, N. D.; NOVAIS, J. M.; PINHEIRO, H. M.; Kinetic studies of reactive azo dye decoloration in anaerobic/aerobic sequencing batch reactors. **Biotechnology Letters**, v. 28, p. 733-739, 2006.

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

MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., AGARWAL, N. K. "Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses" **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 210-223, 2006.

MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A. L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. **Química nova**, v. 30, p. 873-878, 2007.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International Ed., 6th ed., 2001.

MISHRA, G.; TRIPATHY, M., A.; Critical review of the treatments for decolourization of textile effluent, **Colourage**, v.40, p. 35-38, 1993.

MORAES, S. G., **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis**, Tese de Doutorado do Instituto de Química, Unicamp, Campinas SP, p.141, 1999.

MOHANTY, K.; DASB, D.; BISWAS, M.N.; Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by $ZnCl_2$ activation. **Chemical Engineering Journal** .v. 115, p. 121-131, 2005.

MORITA, T., ASSUPCAO, R. M. V. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes**. Editora Edgar Blucher LTDA, Sao Paulo, 2007.

NAKAMOTO, K. '**Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**', 5th edition, John Wiley & Sons, New York, 1997

NARSRIN, R. K., CAMPBELL, M., SANDI, G., GOLAZ, J. "Production of micro and mesoporous activated carbon from paper mill sludge". **Carbon** v.38, p. 1905-1915, 2000.

NETHAJI, S; SIVASAMY, A; Adsorptive removal of an acid dye by lignocellulosic waste biomass activated carbon: Equilibrium and kinetic studies. **Chemosphere** , v. 82,p. 1367-1372, 2011.

PEREIRA, F. A. V. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 166 f., 2011.

PEREIRA, M. F. R., ÓRFÃO, J. J. M., FIGUEIREDO, J. L. et al. **“Remoção da cor em efluentes da indústria têxtil por adsorção em carvões activados modificados**. In: Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales” Ed. CYTED. Madri, Espanha. 2001.

PEREIRA, M.F., SOARES, S.F., ÓRFÃO, J.J.M., FIGUEIREDO, J.L. “Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups”. **Carbon**, v.41, p. 811-821, 2003.

QADA, E.N.E., ALLEN, S.J., WALKER, G.M., “Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm”. **Chemical Engineering Journal** v.124, p. 103-110. 2006.

QIU, K. YANG J. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 209–217, 2010.

RAFATULLAHA, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A.; Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**. v 177, p. 70-80, 2010.

RANGANATHAN, K.; Chromium removal by activated carbons prepared from *Casurina equisetifolia* leaves. **Bioresource Technology**, v. 73, p. 99-103, 2000.

RAMOS, P.H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, v.32 (5), 1139-1143, 2009.

REGALBUTO, J. R. e ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois, Chicago. 2004.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E. N.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B.; Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química. Nova**, v. 35, p. 1369-1375, 2012.

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

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G.; SING, S. W. K. **Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and. Applications** Academic Press, Second edition, 2014.

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

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

SADHUKHAN, S.; SINGHA, S.; SARKAR, U. Adsorption of para chloro meta xlenol (PCMX) in composite adsorbent beds: parameter estimation using nonlinear least square technique. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, p. 361-366, 2009.

S.K. THEYDAN, M.J. AHMED, Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation:Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, **J. Anal.Appl. Pyrolysis** 97 (2012) 116–122.

SALLEH, M. A .M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A.; Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review **Desalination**.v 280, p.1-13, 2011.

SENTURKA, H. B.; OZDES, D.; GUNDOGDU, A.; DURAN, C.; SOYLAK, M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 353–362, 2009.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; Adsorção do corante têxtil azul de Remazol r por pseudocaule da bananeira (musa sp) **Caderno de Pesquisa**, v.17, p. 71-77, 2010.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2010.

SOARES, J. L. “**Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Ativado Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas**”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 1998.

SPONZA, D. T.; Toxicity studies in a chemical dye production industry in Turkey. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138,p. 438-447, 2006.

SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I.M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces**, v.272 p.89 – 104, 2005b.

SRIVASTAVA,V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M.; **Journal of Hazardous Materials**.,v. 134, p. 257, 2005.

TAN, I.A.W., HAMEED,B.H., AHAMED, A.L. “Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon”. **Chemical Engineering Journal**, 127, pp. 111-119. 2007.

TANG Y.; QIANG, L.; CHEN F. Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p.19–24, 2012.

TARAWOU, T.; HORSFALL JR.; VICENTE, J. C.; Adsorption of Methyl Red by water-hyacinth (*Eichornia Crassipes*) biomass. **Chemistry. Biodiversity**, v.4, p. 2236-2245, 2007.

TAVARES M. H.; PORPINO, V. L.; FERNANDES, K. G. D. Especificação e quimissorção de pb(II) em rejeito de caulim. **Química nova**, v. 36, p. 272-278, 2013.

TREVIÑO-CORDERO, H.; JUÁREZ-AGUILAR, L. G.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MONTES-MORÁN, M. A.; **Industrial Crops and Products**, v. 42, p 315, 2013.

TSYNTSARSKI, B.; MARINOV, S.; BUDINOVA, T.; FERHAT, M. Synthesis and characterization of activated carbon from natural asphaltites. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 346–349, 2013.

UÇAR, S.; ERDEM, M.; TAY, T.; KARAGOZ, S.; Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation, **Applied Surface Science**, v. 255, p. 8890-8896, 2009.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; KUNITA, M. H.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V.C. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models, **Chemical Engineering . Journal**, v. 168, p 722–730, 2011.

VIEIRA, A. P. et. al. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272–1278, 2009.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; FILHO, E. C. S.; AIROLDI, C.; Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous. Materials**, v. 166, 1272-1278, 2009.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; FILHO, E. C. S.; AIROLDI, C.; Epicarp and mesocarp of babassu (*Orbignya speciosa*): characterization and application in copper phtalocyanine dye removal **Journal of the Brazilian. Chemical. Society**, v. 22, p. 21-29, 2011.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; MELO, J. C. P.; FILHO, E. C. S.; AIROLDI, C.; Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. **Chemical. Engineering. Journal**, v. 161, p. 99-105, 2010

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; FILHO, E. C. S.; AIROLDI, C.; Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp (*Orbignya speciosa*) **Chemical Engineering. Journal**, v. 173, p. 334-340, 2011.

WANG L. JIAN L. Adsorption of C.I. Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. **Industrial Crops and Products**, v.42, p.153-158, 2013.

WANG, L.; Application of activated carbon derived from 'waste' bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal Environmental Management**, v.102, p. 79-87, 2012.

WANG, S. e ZHU, Z. H. "Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption". **Dyes and Pigments**.p. 1-9, 2006.

WANYONYI, W. C; ONYARI, J. M.; SHIUNDU, P. M. adsorption of Methylene Blue dye from aqueous solutions using *Eichhornia crassipes*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 91, p. 362-366, 2013.

WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R.; Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye Chitosan Systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 366-373, 2009.

YOUSSEF, A. M., EI-NABARAWY Th. SAMRA, S. E. "Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 235, p. 153. 2004.

ZABIHIA, M.; ASL, A. HAGHIGHI.; AHMADPOUR, A.; Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell. **Journal. of Hazardous. Materials.**, v. 174, p. 251-256, 2010.