



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
CENTRO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO SOCIO-AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL
ROYAL DIANIX CC PRESENTE EM MEIO AQUOSO EMPREGANDO
CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE UM RESÍDUO AGRO-
INDUSTRIAL - SEMENTE DE SIRIGUELA (*Spondias pupurea L*)

WASHINGTON LUIZ SOUZA MACIEL

ITAPETINGA – BA
MARÇO – 2013

ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL
ROYAL DIANIX CC PRESENTE EM MEIO AQUOSO EMPREGANDO
CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE UM RESÍDUO AGRO-
INDUSTRIAL - SEMENTE DE SIRIGUELA (*Spondias pupurea L*)

WASHINGTON LUIZ SOUZA MACIEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB / Campus Itapetinga, como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientadora: Prof.^a DSc Cristiane Martins Veloso - UESB

Co-Orientadora: Prof.^a DSc Renata Cristina Ferreira Bonomo – UESB

ITAPETINGA – BA
MARÇO– 2013

662.62 Maciel, Washington Luiz Souza.

M139e Estudo do processo de adsorção do corante azul royal dianix CC presente em meio aquoso empregando carvão ativado obtido a partir de um resíduo agro-industrial - semente de siriguela (*spondias pupurea l*). / Washington Luiz Souza Maciel. - Itapetinga: UESB, 2013.

66f.

Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB – Campus de Itapetinga. Sob a orientação da Profa. D.Sc. Cristiane Martins Veloso e co-orientação da Profa. D.Sc. Renata Cristina Ferreira Bonomo.

1. Carvão ativado - Carço de siriguela - Impacto ambiental. 2. Corante azul royal dianix CC - Isoterma de adsorção. 3. Indústria têxtil - Impacto ambiental. 4. Resíduos agroindustriais – Adsorção - Corante. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. II. Veloso, Cristiane Martins. III. Bonomo, Renata Cristina Ferreira. IV. Título.

CDD(21): 662.62

Catálogo na fonte:

Adalice Gustavo da Silva – CRB/5-535

Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemática para Desdobramento por Assunto:

1. Carvão ativado - Carço de siriguela - Impacto ambiental
2. Corante azul royal dianix CC - Isoterma de adsorção
3. Indústria têxtil - Impacto ambiental
4. Resíduos agroindustriais – Adsorção - Corante

WASHINGTON LUIZ SOUZA MACIEL

**ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE CORANTE ORGÂNICO
EM MEIO AQUOSO EMPREGANDO CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO
CAROÇO DE SIRIGUELA (*Spondias purpurea* L.)**

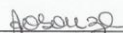
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Itapetinga, BA. Área de
Concentração: Meio Ambiente e Desenvolvimento.

Aprovada em: 25 / 03 / 2013

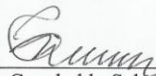
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Cristiane Martins Veloso – UESB
Presidente



Prof.^a Dr.^a Alexilda Oliveira de Souza – UESB



Prof. Dr. Genebaldo Sales Nunes – UESB

DEDICATÓRIA

A Deus, toda minha família e em especial,
aos meus pais Elza e Pedro (*in memoriam*),
a minha esposa Tamilla e minha filha Luiza,
as orientadoras e amigos pelo apoio,
amizade e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar forças e saúde para conclusão desta etapa.

A minha esposa Tamilla pelo incentivo, apoio e carinho dedicado em todos os momentos, a minha mãe Elza e meus irmãos pelo incentivo e orações, toda minha família e em especial a minha filha Luiza pela descontração nos momentos em que eu precisava de concentração.

As minhas orientadoras Prof.^a Dra. Cristiane Martins Veloso e Prof.^a Dra. Renata Cristina Ferreira Bonomo por acreditarem em mim, por serem exemplos de profissionais, as quais sempre farão parte da minha vida.

Ao professor Dr. Paulo Bonomo, pela nova visão da Estatística.

Ao professor Rafael da Costa Ilhéu Fontan pelas “fórmulas” e valiosas sugestões.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da UESB, os quais contribuíram para o meu aprimoramento.

À Professora Dra. Sandra Lucia da Cunha e Silva, pela amizade, incentivo, confiança e por ser uma das principais responsáveis pela “construção da escada” para que eu chegasse até aqui.

Aos colegas discentes do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, em especial a Rita Pinto, amiga e “cúmplice”, pelas boas conversas, conselhos e troca de experiências.

A turma do Laboratório de Engenharia de Processos (LEP), pela amizade e colaboração—Ada Barbosa, Laís Alves, Neura Mendes, Rafael Veneno, Silvana Bicalho, Juliana Gomes e Lucas Farias.

A Glêce Milene, Rúbner Gonçalves e Mariana Caldeira, pela amizade, dedicação e colaboração na construção do entendimento deste trabalho.

À UESB por todas as oportunidades nesta nossa longa convivência e a FAPESB pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos funcionários da UESB, em especial Aristides, Roberval, Sr. Raimundo, Wesley, Wagner e Naiala (secretaria do PPGCA) pela dedicação e disposição em ajudar.

As empresas Fortiori Confecções (Caetitê) e Dystar pelo fornecimento do corante.

Ao amigo Wellington Freitas pelo incentivo.

RESUMO

MACIEL, W.L.S. **Estudo do processo de adsorção do corante azul royal dianix cc presente em meio aquoso empregando carvão ativado obtido a partir de um resíduo agroindustrial.** Itapetinga – BA: UESB, 2012, 66 p. (Dissertação de Mestrado em Ciências Ambientais – Área de Concentração em Meio Ambiente e Desenvolvimento).*

As indústrias têxteis é uma das mais importantes atividades econômicas do Brasil, representando 16,4% dos empregos e 5,5% do faturamento da indústria de transformação no país. Entretanto, devido a quantidade de água e corantes utilizados em seus processos, causam sérios problemas ambientais. Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo estudar o processo adsorptivo do corante azul royal dianix CC presente em meio aquoso empregando carvão ativado produzido a partir de resíduos agroindustriais. O estudo de massa de adsorvente na eficiência de adsorção foi realizado adicionando diferentes massas em tubos contendo 5 mL da solução do corante a 250 ppm e valor de pH 7,0. Para determinar o tempo em que o equilíbrio de adsorção fosse atingindo, realizou-se ensaios adicionando 5 mL da solução de corante em tubos contendo 0,018 g do carvão, verificou-se que a concentração do corante se manteve constante, após 2,5 horas. As isotermas de adsorção foram obtidas em temperaturas de 20° C, 30° C, 40° C e 50° C. Os modelos de isotermas utilizados para ajuste aos dados foram Langmuir, Freundlich e BET. O modelo de BET apresentou-se mais adequado para descrição do processo, baseado nos valores de determinação (R^2) em concentração inicial máxima de 250 ppm, entretanto em concentrações menores que 200 ppm, o modelo de Langmuir foi o que melhor representou os dados, sendo que os melhores valores de capacidade adsorptiva ocorreram na temperatura de 40° C. Os valores negativos de ΔG° e de ΔH° encontrados através da avaliação termodinâmica, indicam que o processo foi espontâneo e exotérmico. O carvão ativado a partir do caroço de siriguela (*Spondias purpúrea* L), com área superficial elevada (956 m². g⁻¹), diâmetro médio de poros (2nm) próximo aos das moléculas de corante e volume de poros de 0,48 cm³.g⁻¹, mostrou-se favorável para o processo de adsorção do corante azul royal dianix CC, baseado nos parâmetros avaliados no presente trabalho.

Palavras-chave: Isoterma, Corante azul royal dianix CC, Impacto ambiental.

*Orientadora: Cristiane Martins Veloso, *D Sc.* UESB e Co-Orientadora Renata C. Ferreira Bonomo, *D Sc.* UESB.

ABSTRACT

MACIEL, W.L.S. **The study of the trial of adsorption of the blue dye royal dianix cc present in aqueous environment employing activated carbon obtained from a waste agroindustrial. Itapetinga – BA: UESB, 2012, 66 p.** (Dissertation of Master in Environmental Sciences – Area of Concentration in Environment and Development) .

The textile industry is one of the most important economic activities in Brazil, accounting for 16.4% of employment and 5.5% of the turnover of the manufacturing industry in the country. However, due to the amount of water and dyes used in their processes, causing serious environmental problems. In this sense, the present work aimed to study the adsorptive process dye Royal dianix CC present in aqueous solution using activated carbon produced from agroindustrial wastes. The study of the mass of adsorbent in adsorption efficiency was performed by adding different masses into tubes containing 5 ml of dye solution at 250 ppm and pH 7.0. To determine the time at which the adsorption equilibrium was reached, assays were performed by adding 5 ml of the dye solution into tubes containing 0.018 g of charcoal, it was found that the dye concentration remained constant after 2.5 hours. The adsorption isotherms were obtained at 20° C, 30° C, 40° C and 50° C. The isotherm models used to fit the data were Langmuir, Freundlich and BET. The BET model is more suitable for process description, based on the values of determination (R^2) at an initial maximum concentration at 250 ppm, but at concentrations less than 200 ppm, the Langmuir model was best represented the data, therefore, the best values of adsorption capacity occurred at a temperature of 40 C. The negative values of ΔG° and DH° found by evaluating thermodynamics indicate that the process was spontaneous and exothermic. The activated carbon from corn cob siriguela (*Spondias purpurea L*), high surface area ($956 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), average pore diameter (2 nm) close to the dye molecules and pore volume of $0.48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, was beneficial for the adsorption of dye Royal dianix CC, based on parameters evaluated in this study.

Keywords: Isotherm, Royal Dianix CC Dye, Environmental impact.

*Orientadora: Cristiane Martins Veloso, *D Sc.* UESB e Co-Orientadora Renata C. Ferreira Bonomo, *D Sc.* UESB.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo da eficácia da maioria dos processos de tratamento para várias classes de corantes ^a	17
Tabela 2 - Modelos não-lineares de cinética de adsorção.	29
Tabela 3 - Modelos ajustados para o equilíbrio de adsorção.	43
Tabela 4 - Modelos ajustados para as isotermas de adsorção do CA obtido a partir do caroço de siriguela para concentração máxima inicial de 250 ppm.	46
Tabela 5 - Modelos ajustados para as isotermas de adsorção do CA caroço de siriguela para concentração máxima inicial de 200 ppm.	49
Tabela 6 - Modelo de Langmuir ajustado para as isotermas de adsorção CA Comercial... ..	50
Tabela 7 - Parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção no carvão ativado obtido a partir do caroço de siriguela.	51
Tabela 8 - Parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção no carvão ativado comercial.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Uso de água e geração de efluentes provenientes do processamento de tecidos de algodão e sintéticos.	16
Figura 2 - Estrutura química do corante azo RR2.....	20
Figura 3 - Corante HNAP em solução diluída na forma de monômero.	23
Figura 4 - Corante HNAP em solução concentrada na forma de dímero.	23
Figura 5 - Classificação das isotermas segundo a IUPAC.	31
Figura 6 - Eficiência de adsorção ($E_{fic_{med}}$) em temperatura ambiente em função do pH... 41	
Figura 7 - Eficiência de remoção e capacidade adsortiva do corante Azul Royal Dianix CC no carvão ativado obtido a partir do caroço de siriguela.	42
Figura 8 - Equilíbrio adsortivo do corante Azul Royal Dianix CC no carvão ativado.	43
Figura 9 - Ajuste dos modelos aos dados experimentais na temperatura 20°C.	45
Figura 10 - Ajuste dos modelos aos dados experimentais na temperatura 30°C.	45
Figura 11 - Ajuste dos modelos aos dados experimentais na temperatura 40°C.	45
Figura 12 - Ajuste do modelo BET aos dados experimentais na temperatura 50°C.	46
Figura 13 - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais na temperatura 20°C.....	47
Figura 14 - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais na temperatura 30°C.....	48
Figura 15 - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais na temperatura 40°C.....	48
Figura 16 - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentos na temperatura 50°C.....	48

LISTAS DE QUADROS

Quadro 1 -Classificação dos corantes segundo as classes químicas.	21
Quadro 2 - Classificação dos corantes segundo o modo de fixação/campos de aplicação.	22

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a	Constante da isoterma de Freundlich
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
B	Constante de equilíbrio de adsorção
b_s	Constante de equilíbrio para a superfície de adsorção-dessorção (sobre a superfície livre do adsorvente)
b_L	Constante de equilíbrio para a superfície de adsorção-dessorção (sobre a camada das moléculas do adsorvato)
BET	Brunauer, Emmett e Teller
C	Concentração final de equilíbrio em uma solução
CA	Carvão ativado
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
K	Parâmetro da isoterma de Langmuir exponencialmente modificada
K_1	Constante da isoterma linear
k_1	Constante de velocidade de primeira ordem
k_2	Constante de velocidade de segunda ordem
K_d	Constante de dissociação
M	Molar
N	Índice de isoterma (Freundlich)
pH	Potencial hidrogeniônico
Q	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente
q_s	Capacidade de saturação adsortiva mg/g
R^2	Coefficiente de correlação
T	Tempo de contato entre a solução e o adsorvente
V	Volume da solução a ser tratada

SUMÁRIO

RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	6
1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	11
2.1 Objetivo Geral.....	11
2.2 Objetivos Específicos	11
3. REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1 Indústria Têxtil	12
3.1.2 Indústria têxtil no Brasil.....	13
3.1.3 Legislação ambiental aplicada ao setor têxtil.....	14
3.1.4 Efluente da Indústria Têxtil e Processos de Tratamento.....	15
3.2 Aspectos Gerais sobre Corantes	18
3.2.1 Classificação pelo modo de fixação	18
3.2.2 Classificação segundo as classes químicas	21
3.2.3 Agregação de corantes	22
3.2.4 Corante Azul Royal Dianix CC.....	23
3.3 Adsorção	24
3.3.1 Adsorção física.....	25
3.3.2 Adsorção química.....	25
3.3.3 Aplicações dos processos de adsorção.....	26
3.3.4 Adsorventes.....	27
3.3.4.1 Carvão ativado.....	28
3.3.5 Modelos cinéticos.....	29
3.3.6 Isotermas de Adsorção.....	30
3.3.6.1 Isoterma de Langmuir	32
3.3.6.2 Isoterma de Freundlich	33
3.3.6.3 Isoterma de BET.....	34
3.4 Termodinâmica de adsorção	35
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	37
4.1 Materiais	37

4.1.1 Adsorvente	37
4.1.2 Adsorvato	37
4.2 Métodos	37
4.2.1. Quantificação do corante	37
4.2.2 Seleção do pH.....	38
4.2.3 Testes Adsorptivos	38
4.2.3.1 Estudo de Massa	38
4.2.3.2 Equilíbrio de Adsorção	39
4.2.3.3 Isotermas de adsorção	40
4.2.4 Análise Estatística.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Caracterização textural do carvão ativado de caroço de siriguela.....	41
5.2 Efeito do pH.....	41
5.3 Estudo de Massa.....	42
5.4 Equilíbrio de adsorção	42
5.5 Isotermas de adsorção.....	44
5.5.1 Isotermas de adsorção carvão ativado produzido a partir do caroço de siriguela (<i>Spondias purpurea L.</i>).....	44
5.5.2 Comparação entre o carvão ativado de caroço de siriguela (<i>Spondias purpurea L.</i>) e carvão ativado comercial	50
5.5.3 Avaliação termodinâmica de adsorção	50
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

1. INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis são basicamente classificadas em três categorias, de tecidos de algodão, lã e sintéticos e desempenham um importante papel na economia de muitos países (MEIER e MATTJIE, 2011, PEREIRA *et al.*, 2010; AGUIAR e SCHONBERGER, 1995). No Brasil, representam uma das mais importantes atividades econômicas. São cerca de 30 mil empresas em todo território nacional, sendo o 2º maior gerador de empregos da indústria de transformação, com aproximadamente 1,7 milhão de empregos diretos e 8,0 milhões indiretos, representando 16,4% dos empregos e 5,5% do faturamento deste setor industrial (ABIT, 2012).

Contudo, devido à quantidade de água e corantes utilizados em seus processos, as indústrias têxteis geram um volume significativo de efluente colorido, causando problemas ao meio ambiente principalmente quando descartado sem tratamento (CORREIA *et al.*, 1994; MEIER e MATTJIE, 2011). Estes efluentes por apresentarem elevada carga tóxica, que podem ser carcinogênica e mutagênica, provocam impactos visual e ambiental negativos. Outros aspectos relevantes sobre esses efluentes é o fato de apresentarem uma variedade de componentes orgânicos contendo, de forma geral, alta suspensão de sólidos, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), temperatura, acidez, basicidade e substâncias que podem afetar a população microbiana (AHMED e DHEDAN, 2012; HAN *et al.*, 2011; BELTRAME, 2000; MORAIS, 1996). Além disso, devido à intensidade de cor, característica marcante nos efluentes de tinturarias devido a presença de alta concentração de corantes, são capazes de impedir a fotossíntese. Por isso, muita atenção deve ser dada ao tratamento de efluentes contendo corantes antes do seu descarte final devido aos seus impactos nocivos em águas receptoras (LIU *et al.*, 2011; MORAIS, 1996).

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

Diante disso, vários processos têm sido desenvolvidos com o objetivo de eliminar os corantes encontrados em efluentes industriais, tais como: o tratamento biológico, a

fotocatálise, a remoção líquido-líquido, a oxidação úmida, a oxidação úmida catalítica e a adsorção (AHMED e DHEDAN, 2012; REZENDE, 2012; PERINE *et al.*, 2012; TOSATO e HALASZ, 2011; AHMAD e HAMEED, 2009; HARTMANN, 2005).

A adsorção devido à sua importância científica e tecnológica, com aplicação em muitas áreas, vem sendo uma alternativa eficiente para remoção de corante e tratamento de efluentes. O adsorvente mais utilizado em escala industrial é o carvão ativado (CA), considerado como um bom adsorvente para remoção de poluentes, tanto corantes quanto metais pesados (SATHISHKUMAR *et al.*, 2011; MEIER *et al.*, 2011).

Os carvões ativados são materiais bem conhecidos por sua complexa estrutura de poros, elevada área superficial específica e podem ser produzidos a partir de vários materiais carbonáceos, tais como: ossos de animais, madeiras ou cascas de frutos diversos e vegetais, como casca de coco, casca de arroz, palha de feijão, grãos de café defeituosos, torta de nabo forrageiro, a madeira dos *Pinus*, turfas, caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de azeitona, fibra do tronco de palmeira, casca de maracujá e caroço de goiaba (FOEKEL, 2011; JUNIOR, 2010; DESTRO *et al.*, 2009; NUNES, 2009; HAMEED e RAHMAN, 2008; MOREIRA *et al.*, 2007; CLAUDINO, 2003).

O processo da adsorção que utiliza carvão ativado comercial é muito eficaz para a remoção de contaminantes de efluentes, entretanto, o mesmo tem um custo elevado que pode ser um fator limitador de seu uso em determinadas atividades. Nesse sentido, existe um crescente interesse na busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados na produção de carvão ativado, que minimizem a relação custo/benefício, a partir de matérias-primas constituintes de resíduos agrícolas e/ou rejeitos industriais (JUNIOR, 2010; GUPTA *et al.*, 2009).

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo estudar o processo adsorptivo do corante azul Royal dianix cc presente em meio aquoso em carvão ativado produzido a partir de um resíduo agroindustrial, o caroço de siriguela (*Spondias purpúrea L.*).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar o processo adsorptivo do corante Azul Royal Dianix CC, utilizado na indústria têxtil, em carvão ativado produzido a partir de um resíduo agroindustrial, o caroço de siriguela (*Spondias purpurea L*).

2.2 Objetivos Específicos

- Comparar a eficiência da adsorção do carvão ativado produzido a partir de um resíduo agroindustrial com carvão ativado comercial;
- Determinar o pH e a temperatura mais adequados para conduzir o processo;
- Avaliar o grau de eficiência na remoção dos corantes dos efluentes industriais, visando reduzir os impactos ambientais e visuais.
- Estudar o equilíbrio de adsorção.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Indústria Têxtil

Não se pode afirmar quando o homem passou a cobrir seu corpo com vestimentas.

Ao longo da história, diferentes civilizações vestiram roupas mais por motivos culturais, decoração ou ornamentos, do que por necessidade, mas, desde a Pré-história há sinais de que o homem usava algum tipo de roupa para se proteger das intempéries (CARVALHO, 2011). No período Paleolítico, o homem da caverna utilizava pele de animais como vestimenta (MEDEIROS, 2002).

Com a evolução humana, a roupa passou a ser não apenas um simples vestuário, mas também, uma peça que representa status social e econômico (CARVALHO, 2011), como no Egito antigo, no qual poucas pessoas usavam roupas: apenas famílias de alta classe, e mesmo assim, os adultos (LEITE, 2011), haja vista que o homem buscou através das vestes, além de proteção para o seu corpo, formas de diferenciação social (MEDREIROS, 2002).

Os povos do Egito e da Mesopotâmia se notabilizaram na arte da tecelagem, tanto que o tear antigo, manual, utilizado pelos egípcios já continha os princípios técnicos das máquinas automáticas da atualidade (MEDREIROS, 2002). A indústria têxtil e do vestuário, desde tempos muito remotos tem sido uma das atividades econômicas mais importantes, contribuindo para o progresso e evolução das civilizações, sendo um dos segmentos de maior tradição dentro do setor industrial (ALVES *et al*, 2007; GAMBOA, 2005). Sendo que o marco importante deste ramo foi a Revolução Industrial, que começou no Reino Unido no século XIX e revolucionou totalmente os meios de fabricação de roupas (RIBEIRO, 2011).

A introdução de máquinas mecânicas nas indústrias de tecelagem marca o grande passo para a intensificação da produção em série de roupas em menor espaço de tempo.

Com esta mudança no processo produtivo, são inseridos novos materiais, conseqüentemente, gerando resíduos tanto sólidos quanto outras substâncias impactantes ao meio ambiente e a saúde humana, fazendo com que a indústria têxtil, seja uma grande geradora de poluentes, em função da utilização de insumos químicos e da grande variedade

de corantes, principalmente nas atividades de tingimento e acabamento (TOSATO e HALASZ, 2011; FERREIRA *et al.*, 2009; GAMBOA, 2005).

Como alternativa, surge à possibilidade das empresas adotarem tecnologias limpas, que são justificáveis à medida que podem levar a um aumento de produtividade, resultante da redução de custos, e à racionalização dos desperdícios no âmbito dos processos produtivos (ALVES, 2007).

3.1.2 Indústria têxtil no Brasil

A história da indústria têxtil no Brasil pode ser analisada mesmo antes da chegada dos colonizadores portugueses, haja vista que os índios, utilizavam técnicas rústicas de entrelaçamento manual de fibras vegetais e produziam tecidos grosseiros para várias finalidades, inclusive para vestimentas (SULTANI, 2008). Entretanto, diversos autores como Cardoso (2010), Gamboa (2005) e Aragão (2002) citam o período colonial, compreendido entre 1500 e 1844, como marco inicial da história da indústria têxtil no Brasil.

A indústria têxtil no Brasil colonial era incipiente e descontínua e a produção ainda era realizada de forma artesanal. E como a Metrópole ditava a política econômica para as colônias, entre 1766 e 1785, devido à pressão dos ingleses, todas as fábricas de tecidos foram fechadas e proibiram a fabricação de tecidos de algodão. As únicas fábricas que continuavam funcionando eram as que destinavam à fabricação de tecidos para vestimenta de escravos e fardamento, como também embalagens. No Brasil, a indústria têxtil foi implantada em caráter industrial após a independência (CARDOSO, 2010; SULTANI, 2008; GAMBOA, 2005; ARAGÃO, 2002).

No ano de 1864 funcionavam no Brasil 20 fábricas têxteis, com cerca de 15.000 fusos e 385 teares, o que em menos de 20 anos depois, cresceria para 44 fábricas e 60.000 fusos. No início da I Guerra Mundial o Brasil já dispunha de um importante parque têxtil. Em 1929, a grande crise que se abateu sobre a economia mundial propiciou nova oportunidade de crescimento da indústria brasileira. No período de 1942 a 1947 a indústria têxtil brasileira teve bons resultados que não se repetiram na primeira metade da década de 50, ocorrendo uma leve recuperação na segunda metade da referida década (SULTANI, 2008; GAMBOA, 2005; GORINI, 2000).

O setor têxtil no Brasil sofreu influência sistêmica do desenvolvimento industrial das décadas de 50 e 60 passando por grandes transformações a partir de 1970 como incentivos fiscais e financeiros, o que possibilitou um movimento de fortes investimentos em modernização e ampliação da indústria têxtil com vista, principalmente, ao aumento das exportações brasileiras de produtos têxteis (LIMA e SANSON, 2008; GAMBOA, 2005; MONTEIRO FILHA, 2002; CHINET *et al.*, 2002; GORINI e MARTINS, 2001).

O Brasil é um importante produtor de artigos têxteis, está na lista dos dez principais mercados mundiais, sendo o segundo principal fornecedor de índigo e está entre os cinco principais produtores de confecção (MOGAMI, 2012). O setor concentra-se basicamente nas regiões sudeste, sul e nordeste, baseia-se predominantemente no algodão, é composto em sua maioria por empresas de pequeno e médio porte, entretanto as de grande porte são responsáveis por cerca de 80% do faturamento e maior parcela de produção (ABIT, 2012; CARDOSO, 2010). De acordo com relatório da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confeção, o setor têxtil no Brasil, além de representar 5,5% do PIB da indústria transformação, 16,4% dos empregos da indústria de transformação é autossuficiente na produção de algodão (ABIT, 2012).

Segundo Bonança (2010), apesar de sua indiscutível importância no setor industrial brasileiro, o elevado consumo de água e baixo aproveitamento dos insumos, fazem com que seu potencial poluidor seja bem significativo.

3.1.3 Legislação ambiental aplicada ao setor têxtil

O setor têxtil, precursor da industrialização no Brasil, é responsável por grande parte da poluição ambiental, principalmente pelo volume de efluente gerado (KUNZ *et al.*, 2002; FRANCO 2009).

Para tentar amenizar esta situação, várias empresas adotam sistemas tecnológicos procurando minimizar o impacto ambiental e atender a legislação, como a Lei 9605/98 de crimes ambientais, que dispõe sobre as sanções penais e administrativas aos que praticarem atividades lesivas ao meio ambiente, assim como as resoluções do CONAMA 357/2005 que estabelece as condições de qualidade da água, dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e a 430/2011 que dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores.

O art. 3º da resolução CONAMA 430/11, estabelece que, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos na citada resolução, assim como em outras normas aplicáveis e no seu art. 5º diz que, os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características que altere as suas propriedades e o art. 16 inciso I-a, que o pH deve estar entre 5 e 9 e I-b, que a temperatura deve ser inferior a 40° C.

Vale salientar que os estados e municípios, no âmbito de competência, podem impor padrões mais restritivos do que os estabelecidos na resolução CONAMA 430/2011.

3.1.4 Efluente da Indústria Têxtil e Processos de Tratamento

As indústrias têxteis têm a água como um de seus principais insumos (Figura 1), utilizadas em grandes volumes, principalmente nas etapas de tingimento e acabamento, quando são realizados os processos de lavagem, amaciamento ou alvejamento das fibras. Estima-se que, para produzir 1 kg de tecido, sejam necessários de 50 a 80 litros de água (REZENDE, 2012; PERINI *et al.*, 2012; SILVA, 2011).

Uma parcela significativa da água consumida no processo não é incorporada ao produto final, carreando os corantes que não se fixaram a fibra durante o processo de tingimento, gerando um efluente altamente heterogêneo, colorido, poluente, e de baixa degradabilidade, que causa problemas ao meio ambiente, principalmente quando descartados sem tratamento prévio (REZENDE, 2012; MEIER e MATTJIE, 2011).

Na indústria têxtil, o grande consumo de água é aliado ao uso intenso de produtos químicos, em suas diversas atividades, gerando efluentes com elevada carga tóxica, com alto potencial carcinogênico e mutagênico apresentando uma variedade de componentes orgânicos, geralmente contendo alta suspensão de sólidos, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), temperatura, acidez, basicidade e substâncias que podem afetar a população microbiana, além de alteração da qualidade dos corpos receptores (MARQUES, 2008) (Figura 1).

Aproximadamente 90% das espécies químicas utilizadas no beneficiamento de fibras, entre eles os corantes, são eliminados nos efluentes. (BONANCÊA, 2010).

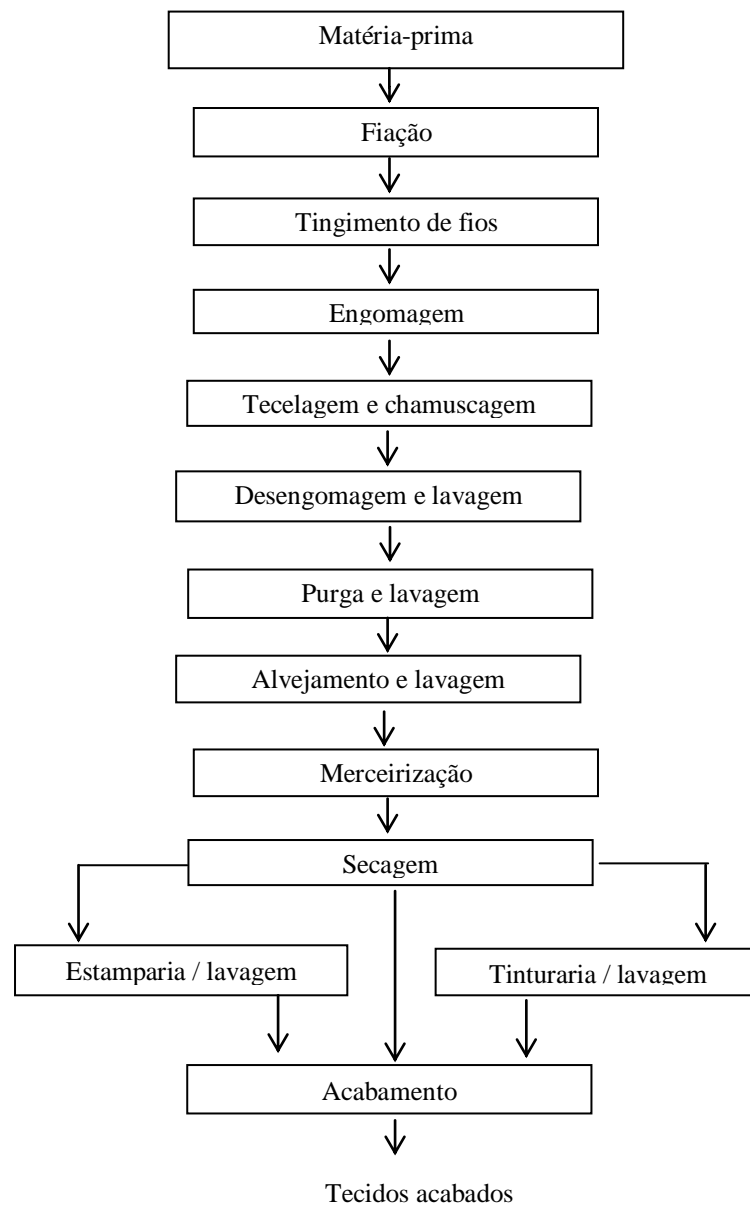


Figura 1 - Uso de água e geração de efluentes provenientes do processamento de tecidos de algodão e sintéticos.
 Fonte: Adaptado de Freitas (2002); Beltrame (2000).

O tratamento de efluentes de indústrias têxteis deve ser realizado antes do seu lançamento no corpo receptor, para garantir que seus componentes tornem-se inócuos, causando o menor impacto possível ao meio ambiente. Sendo assim, estes efluentes por apresentarem uma variação muito grande na sua composição em razão dos diversos tipos de corantes de baixa biodegradabilidade e produtos químicos utilizados, torna o seu

tratamento um dos mais difíceis de serem realizados (PERINI, *et al.*, 2012, PEREIRA *et al.*, 2010, DAMINELLI, 2008).

Os métodos convencionais empregados para tratamento de efluentes podem ser divididos em três categorias: método químico, físico e biológico (BONANCÊA, 2010).

Ainda não existe um método geral para descoloração de efluentes da indústria têxtil. Em geral, os processos de tratamento estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamento biológico por meio de sistemas de lodos ativados com aeração prolongada (REZENDE, 2012, PERINE *et al.*, 2012, SILVA, 2011, PEREIRA *et al.*, 2010, MAGDALENA, 2010).

Entretanto, na escolha do processo devem ser considerados diversos fatores, como por exemplo, as características do efluente, custo do processo, qualidade final do efluente, disponibilidade de tecnologia (PERINE *et al.*, 2012, TOSATO e HALASZ, 2011, FERREIRA *et al.*, 2009).

Na Tabela 1 é apresentado, em resumo, a eficácia dos principais processos de tratamentos aplicados para vários corantes.

Tabela 1 - Resumo da eficácia da maioria dos processos de tratamento para várias classes de corantes^a

Classe de corante	Coagulação	Carvão ativado	Biológico convencional	Físico-químico e biológico	Ozônio	Lodo
Azóico	0	+	0	+	+	
Reativo	0	+	0	+	+(S)	0(+)
Ácido	0	+	0	+	+	0
Básico	0	+(S)	+	+	+	+
Disperso	+	0	0	+	0	0
Vat	+	0	0	+	+	
Enxofre	+	0	0	+	+	
Direto				+		+

^a Remoção de cor: 0 insatisfatório; + bom; S especialmente adequado.

Fonte: Adaptada de Fu e Viraraghavan (2001).

Como pode ser observado, as tecnologias tradicionais não são muito eficazes para remoção de corantes sintéticos, visto que a maioria é resistente à luz e a agentes oxidantes moderados (MAGDALENA, 2010, CARDOSO, 2010, ROYER *et al.*, 2009)

Diante disso, vários processos têm sido desenvolvidos com o objetivo de eliminar os corantes encontrados em efluentes industriais, tais como: o tratamento biológico, a fotocatalise, a remoção líquido-líquido, a oxidação úmida, a oxidação úmida catalítica e a

adsorção (AHMED e DHEDAN, 2012, REZENDE, 2012, PERINE *et al.*, 2012, TOSATO e HALASZ, 2011, AHMAD e HAMEED, 2009, HARTMANN, 2005).

3.2 Aspectos Gerais sobre Corantes

A origem dos corantes têxteis é incerta, mas a sua utilização pelo homem está documentada desde os primórdios das civilizações. Até a metade do século XIX, só existiam pigmentos naturais, provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais. Atualmente, há mais de 100 mil corantes disponíveis comercialmente, a maioria de origem sintética. A tecnologia moderna no tingimento consiste de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras (CARDOSO, 2010; LUIS, 2009; GEADA, 2006; GUARANTINI e ZANONI, 2000).

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

Os corantes têxteis podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo, etc.) ou com o método pelo qual ele é fixado à fibra. Pelo Colour Index, os corantes e pigmentos podem ser classificados em 26 tipos, segundo os critérios das classes químicas, e em 20 tipos, além de algumas subdivisões, do ponto de vista das aplicações (ABIQUIM, 2013; FERNANDES *et al.*, 2010).

3.2.1 Classificação pelo modo de fixação

A forma de fixação da molécula do corante à fibra têxtil geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver interações: iônicas, de van der Waals e ligações covalentes (CARDOSO, 2010).

Os corantes podem ser classificados em grupos, de acordo com o modo de fixação (CHAVES, 2009; FREITAS, 2002; GUARANTINI e ZANONI, 2000):

a) Corantes básicos ou catiônicos: possuem cores brilhantes, porém têm baixa fixação. São empregados principalmente em fibras sintéticas como acrílico, seda e lã, e em menor quantidade, em fibras naturais como o algodão. Contribuem com despejos alcalinos às estações de tratamento;

b) Corantes ácidos ou aniônicos: muitos dos corantes ácidos são sais de ácido sulfônico. São solúveis em água. Tingem diretamente as fibras protéicas e poliamídicas. O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, cetanimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

c) Corantes diretos: também chamados de corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. Tingem diretamente as fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através das interações de van der Waals. A grande vantagem desta classe é o grau de exaustão durante a aplicação.

d) Mordentes: no grupo incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. Eles não têm afinidade natural para têxtil, mas são aplicados para fibras celulósicas e protéicas que já foram aplicados com óxidos metálicos. Esta é uma expressão vasta que se aplica tanto a corantes que se ligam à fibra através de um composto orgânico (por exemplo, os taninos), ou através de um sal ou hidróxido metálico. A maior parte dos corantes naturais vermelhos e amarelos estão incluídos nesta categoria.

e) Corantes ao enxofre: uma característica principal desta classe é presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água e aplicados após solubilização com sulfeto de sódio. Após a fixação são oxidados convertendo-se nos corantes insolúveis originais. São ideais para fibras celulósicas na obtenção de cores intensas (castanho, azul marinho, preto).

f) Corantes de cuba: são corantes insolúveis em água e podem ser convertidos em compostos leuco-solúveis. Através de redução com hidrossulfito de sódio em meio alcalino, se transformam em leuco derivados solúveis e tingem os materiais têxteis celulósicos. A maior aplicação deste tipo de corante tem sido a tintura de algodão, embora devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também são utilizados. Como a produção química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos, o custo desta classe de corantes tem sido bastante alto.

g) Corantes azóicos: sua estrutura química é formada por um ou mais grupamento azo (-N=N-) ligados a sistemas aromáticos (Figura 2). São obtidos no interior das fibras, no momento da reação de tingimento, a partir da aplicação de dois componentes, um de cada vez: naftol e uma base. O naftol é um composto aromático insolúvel em água, mas que pela solubilização com hidróxido de sódio, torna-se um naftolato, que monta (fixa) na celulose. A ligação do naftol com a base produz o corante através de um processo que se denomina copulação. É o mais utilizado e 60% a 70% dos corantes podem ser classificados na categoria de corantes azo (MALIK, 2002).

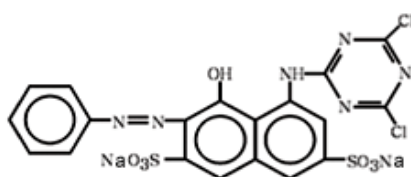


Figura 2 - Estrutura química do corante azo RR2.

Fonte: SANTOS (2005).

h) Corantes dispersos: são denominados corantes não-iônicos. Constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Durante o processo de tingimento, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finamente dividido) sobre o substrato têxtil. Para sua aplicação são necessários agentes dispersantes.

i) Corantes reativos: são compostos que contém um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas. Possuem como característica alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de menor intensidade. A montagem (fixação) se efetua pela adição de um eletrólito.

j) Corante Pré-Metalizados: tingem principalmente fibras protéicas e poliamida. São caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito.

l) Corantes Branqueadores: são também chamados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. São aplicados para diminuir a aparência amarelada das fibras

3.2.2 Classificação segundo as classes químicas

Pelo Colour Index, os corantes e pigmentos podem ser classificados em 26 tipos, segundo os critérios das classes químicas (Quadro 1).

Quadro 1 -Classificação dos corantes segundo as classes químicas.

Classe	Classificação por aplicação
Acridina	Básicos, pigmentos orgânicos
Aminocetona	À tina, mordentes
Antraquinona	Ácidos, mordentes, à tina, dispersos, azóicos, básicos, diretos, reativos, pigmentos orgânicos
Ao enxofre	Enxofre, à cuba
Azina	Ácidos, básicos, solventes, pigmentos orgânicos
Azo	Ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos
Azóico	Básicos, naftóis
Bases de oxidação	Corantes especiais para tingimento de pelo, pelegos, cabelos
Difenilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Estilbeno	Diretos, reativos, branqueadores ópticos
Ftalocianina	Pigmentos orgânicos, ácidos, diretos, azóicos, à cuba, reativos, solventes
Indamina e Indofenol	Básicos, solventes
Indigóide	À tina, pigmentos orgânicos
Metina e Polimetina	Básicos, dispersos
Nitro	Ácidos, dispersos, mordentes
Nitroso	Ácidos, dispersos, mordentes
Oxazina	Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos
Quinolina	Ácidos, básicos
Tiazina	Básicos, mordentes
Tiazol	Branqueadores ópticos, básicos, diretos
Triarilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Xanteno	Ácidos, básicos, mordentes, branqueadores ópticos, solventes

Fonte: ABIQUIM (2013).

Os corantes além de serem classificados pelo modo de fixação e classe química são também subdivididos para aplicação em um substrato específico (Quadro 2).

Quadro 2 - Classificação dos corantes segundo o modo de fixação/campos de aplicação.

Classe	Principais campos de aplicação
À Cuba Sulfurados	Fibras naturais e fibras artificiais
À Tina	Fibras naturais
Ácidos	Alimentos, couro, fibras naturais, fibras sintéticas, lã e papel
Ao Enxofre	Fibras naturais
Azóicos	Fibras naturais e fibras sintéticas
Básicos	Couro, fibras sintéticas, lã, madeira e papel
Diretos	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel
Dispersos	Fibras artificiais e fibras sintéticas
Mordentes	Alumínio anodizado, lã, fibras naturais e fibras sintéticas
Reativos	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel

Fonte: ABIQUIM (2013).

3.2.3 Agregação de corantes

As moléculas de corante têm uma tendência a se auto-associar (agregar) em soluções aquosas (COATES, 1969). Os corantes iniciam a formação de dímeros em concentrações muito baixas. A aglomeração só se completa depois de outras agregações, quando não existe mais possibilidade de ligações entre as moléculas (WALKER e WEATHERLEY, 2001). A formação de dímeros é afetada pela concentração do corante, temperatura e tipo do solvente utilizado. A agregação dos corantes reativos se dá, principalmente, pela inversão das ligações de hidrogênio intra-moleculares existentes no corante, quando ainda está na forma de monômero, e por interações inter-moleculares existentes, quando está na forma de dímero (DAKIKY e NEMCOVA, 1999). Um esquema destas ligações é mostrado nas Figuras 3 e 4. Experimentalmente, a agregação é detectada fazendo-se varreduras na região UV-Vis. Os picos de leitura (comprimentos de onda no qual mais se absorve luz) se deslocam em função do aumento da concentração.

A ocorrência deste fenômeno influenciará principalmente na fisissorção das moléculas nos adsorventes, uma vez que o adsorvato pode encontrar resistências difusionais até atingir o sítio adsorvente.

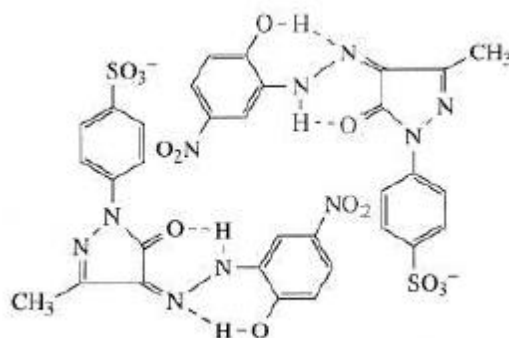


Figura 3 - Corante HNAP em solução diluída na forma de monômero.
Fonte: DAKIKY e NEMCOVA (1999).

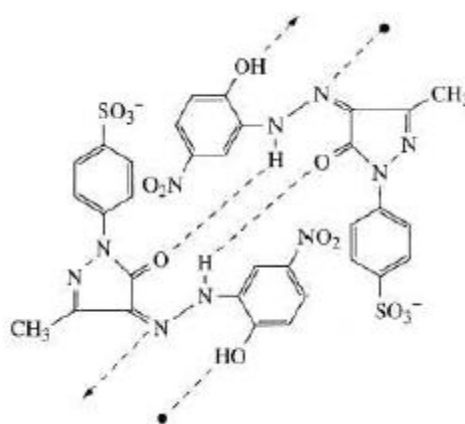


Figura 4 - Corante HNAP em solução concentrada na forma de dímero.
Fonte: DAKIKY e NEMCOVA (1999).

3.2.4 Corante Azul Royal Dianix CC

O corante Azul Royal Dianix CC, está classificado entre os corantes azoicos, linha de cores *disperse*, contendo em sua composição *disperse green 9* em torno de 3% a 8%, sendo adequado para todas as aplicações têxteis, inodoro e com valor de pH variando entre 6,0 e 7,0 (Dystar).

Os corantes azoicos contêm um grupo eletrofilico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e, com grupos amino das poliamidas, sendo caracterizados por elevada resistência frente a processos aeróbios de biodegradação e, por consequência, persistência nos processos convencionais de tratamento (CATANHO *et al.*, 2006; SOUZA e ZAMORA, 2006).

3.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico, onde o componente em fase fluída é transferido para a superfície de uma fase sólida. A adsorção envolve a acumulação ou concentração de substâncias na superfície interfacial ou fronteira de fases. Os componentes que interagem com a superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (GEADA, 2006, LEAL, 2003, MASEL, 1996).

A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diferentes tipos de interações químicas como:

- Interações Dipolo instantâneo
- Interações Dipolo induzido.

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

Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção. No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (CHEREMISINOFF e ELLERBUSCH, 1978).

3.3.1 Adsorção física

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 inferior a 30 kJ.mol^{-1} , e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação ($1 \text{ a } 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) (BRAGA, 2008). A adsorção física é completamente reversível, podendo o adsorvente ser usado outras vezes (regenerado) (SCHIMMEL, 2008). 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).

3.3.2 Adsorção química

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 (SILVA, 2012).

Na adsorção química ou quimissorção, os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química (DROGUETT, 1983).

A adsorção química é praticamente irreversível, sendo o calor de adsorção da mesma ordem de grandeza dos calores de reação (entre $80 \text{ e } 450 \text{ kJ.mol}^{-1}$). 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).

3.3.3 Aplicações dos processos de adsorção

Processos de adsorção são largamente utilizados para remoção de cor, odores ou gosto no tratamento e purificação de águas, óleos, produtos farmacêuticos e efluentes de processos.

A adsorção possui inúmeras aplicações a nível industrial, entre os quais (GEADA, 2006):

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

De acordo com Morais (2006) os parâmetros que mais influenciam a extensão do processo de adsorção são:

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

- Interações específicas entre o soluto e o adsorvente ou entre aquele e outras substâncias adsorvidas;
- Interações específicas derivadas de ter ocorrido adsorção química;
- Temperatura: no caso da adsorção física, que é exotérmica, a sua extensão aumenta com a diminuição da temperatura; no que se refere à adsorção em fase líquida, pequenas variações de temperatura não são muito significativas.

3.3.4 Adsorventes

Os adsorventes são sólidos com elevada porosidade, de origem orgânica ou inorgânica, sintética ou natural, que em algumas circunstâncias podem ter propriedades de peneira molecular (LUÍS, 2009).

Muitos adsorventes têm sido desenvolvidos para uma ampla gama de separações. (GEANKOPLIS, 1993).

É comum o emprego de adsorventes altamente porosos e com grande área superficial nas operações de sorção, como adsorção, cromatografia, troca iônica e exclusão de íons, entre outros. Devem ser materiais resistentes, possuir alta capacidade de adsorção, grande especificidade e elevada área superficial específica (NUNES, 2009, GEADA, 2006).

A capacidade de um adsorvente para um soluto é controlada pelo equilíbrio de fase. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer principalmente a área superficial específica, a porosidade, o tamanho e distribuição dos poros além do tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção. (SILVA, 2012, LUÍS, 2009, LEAL 2003).

Segundo SOMORJAI (1994), os adsorventes podem ser divididos em três classes, de acordo com a sua natureza:

I- Sem íons ou grupos com capacidade de polarização, por exemplo, o carbono grafitizado empregado na adsorção de gases nobres, hidrocarbonetos saturados.

II- Com cargas concentradas positivas, por exemplo, os íons H^+ em grupos OH de óxidos hidroxilados, utilizados na adsorção de ésteres, aminas, compostos com cargas negativas e positivas concentradas.

III- Com cargas concentradas negativas, como, por exemplo, =O, =CO usadas na adsorção de compostos de cargas positivas e negativas concentradas e de compostos com grupos funcionais com pares de elétrons não-compartilhados.

Para que o adsorvente se torne técnica e economicamente atrativo ele deve apresentar as seguintes características (MEIER e MATTJIE, 2011):

- Eficiência e rapidez na remoção e liberação da substância adsorvida;
- Baixo custo de produção;
- Possibilidade de reutilização;
- Tamanho de partícula, forma e propriedades mecânicas apropriadas para utilização em sistemas de fluxo contínuo, mistura completa, leito fluidizado e empacotado;
- Separação eficiente, rápida e barata da solução;
- Elevada seletividade de adsorção e dessorção da substância;
- Alta tolerância a orgânicos.

Entre os adsorventes utilizados em diversas aplicações industriais, estão o carvão ativado, a alumina ativada, o gel de sílica, as peneiras moleculares e certas argilas ativadas térmica e quimicamente. Sendo que o mais comum e considerado eficiente, por apresentar maior capacidade de adsorção, devido a sua área superficial específica, tamanho, distribuição e volume de poros e elevada eficiência de remoção, é o carvão ativado (PERINI *et al.*, 2012, MAGDALENA, 2010).

3.3.4.1 Carvão ativado

O carvão ativado é uma forma predominantemente microporosa de carvão, formado a partir de um material de origem animal, vegetal ou mineral. Não tem odor e é praticamente insolúvel em todos os solventes. (GEADA, 2006). Os carvões ativados são materiais carbonosos, porosos, microcristalinos, não grafitico e são ativados com a finalidade de aumentar a porosidade interna. As suas propriedades dependem das estruturas porosas (propriedades físicas: área superficial, volume, tamanho e distribuição dos poros) e dos grupos químicos (ácidos ou básicos) presentes na superfície.

O carvão ativado possui uma estrutura de poros bem desenvolvida e sua alta capacidade de adsorção está associada principalmente com a distribuição do tamanho dos poros, área superficial e volume de poros (SOARES, 1998). Este material é utilizado com frequência em processos de purificação, desodorização, descolorização, desintoxicação e

separação. O carvão ativado pode reter de forma seletiva no interior de seus poros as impurezas de líquidos e de gases, tanto pela adsorção física quanto por outras reações químicas (SCHIMMEL, 2008, BELTRAME, 2000).

O carvão ativado possui uma área superficial na faixa de 500 m²/g – 1500 m²/g e este valor elevado de área faz deste um efetivo adsorvente (PERUZZO, 2003). Existem várias fontes para obtenção do carvão ativado, tais como: ossos de animais, madeiras ou cascas de frutos diversos e vegetais, como casca de coco, casca de arroz, palha de feijão, grãos defeituosos de café, torta de nabo forrageiro, a madeira dos *Pinus*, turfas, caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de azeitona, fibra do tronco de palmeira, casca de maracujá e caroço de goiaba (NUNES, 2009; CLAUDINO, 2003; DESTRO *et al.*, 2009; HAMEED, 2008).

3.3.5 Modelos cinéticos

A cinética de adsorção descreve a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta 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 (SCHIMMEL, 2008).

Os modelos utilizados para descrever a cinética do equilíbrio de adsorção são geralmente os de pseudo primeira-ordem (LAGERGREN, 1898) e de pseudo segunda-ordem (HO *et al.*, 1996) para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato (Tabela 2).

Tabela 2 - Modelos não-lineares de cinética de adsorção.

Pseudo primeira-ordem	$q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}]$	(1)
-----------------------	------------------------------	-----

Pseudo segunda-ordem	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	(2)
----------------------	---	-----

Em que: q_e e q_t são as quantidades adsorvidas (mg g⁻¹) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 é constante de velocidade de adsorção de pseudo primeira-ordem (min⁻¹); k_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹).

A constante k_2 pode ser utilizada pra calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) para o $t \rightarrow 0$, de acordo com a Equação 3.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (3)$$

3.3.6 Isotermas de Adsorção

A migração de uma substância, inicialmente presente em uma fase fluida, para a superfície de uma fase sólida, por adsorção, em um sistema específico, leva a uma distribuição definida termodinamicamente desta substância entre as fases. Quando o sistema atinge o equilíbrio a concentração do adsorvato que permanece em solução em determinado período, alcança um valor constante (ALMEIDA, 2003).

Uma maneira comum de descrever essa distribuição é expressar a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa ou volume do adsorvente (q) como função da concentração de adsorvato (C) em uma solução em temperatura constante. Uma expressão desse tipo é denominada isoterma de adsorção (ALMEIDA, 2003).

A adsorção aparente de soluto, desprezando qualquer mudança de volume da solução, é dada pela diferença entre massas de adsorvato inicial e final na solução (Equação 4).

$$q = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m} \quad (4)$$

Onde: q é a concentração de soluto na fase sólida (mg.L^{-1}), V é o volume da solução(L), C_0 é a concentração inicial (mg.L^{-1}), C_{eq} é a concentração no equilíbrio(mg.L^{-1}) e m é a massa utilizada (g) do adsorvente.

Essa relação é satisfatória para soluções diluídas, quando a fração de solvente que pode ser adsorvida é muito pequena. À medida que a concentração do soluto na solução aumenta a quantidade adsorvida também aumenta até atingir um valor (capacidade adsortiva máxima), a partir da qual não há mais variação (GEANKOPLIS, 1998).

No estudo do equilíbrio, a isoterma de adsorção representa o equilíbrio sólido-líquido de um soluto adsorvido em uma dada massa de fase estacionária e o remanescente na fase líquida. Embora o modelo de isoterma mais empregado para representar o

equilíbrio sólido-líquido seja o de Langmuir (GUIOCHON *et al.*, 1994), outros modelos podem ser eficazes e, às vezes, até melhores para descrever esses dados, devido as interações que podem ocorrer entre o adsorvente e o adsorvato

De acordo a IUPAC, as isotermas são classificadas em seis diferentes tipos (Figura 5) (CARPINÉ, 2011).

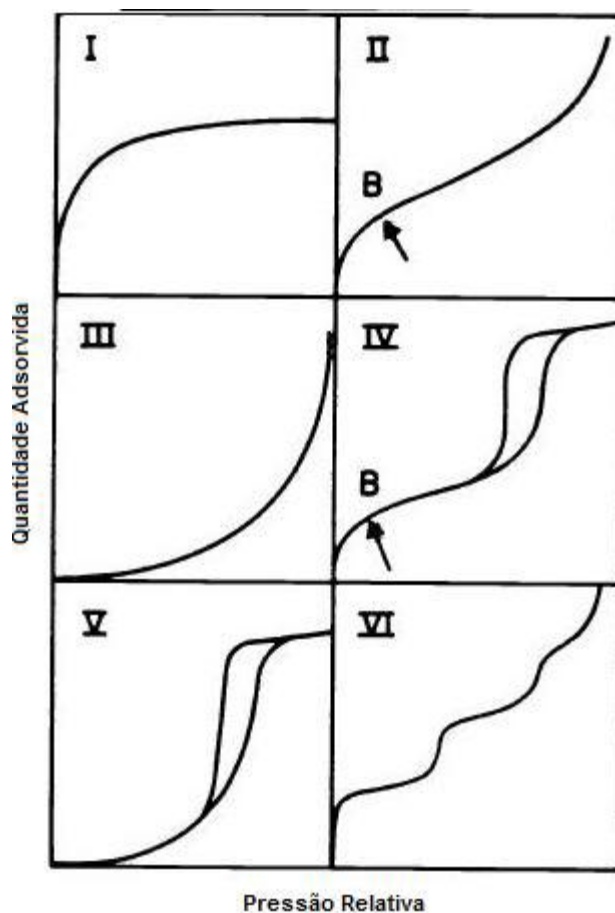


Figura 5 - Classificação das isotermas segundo a IUPAC.

Fonte: CARPINÉ (2011).

A isoterma reversível do Tipo I ocorre comumente em sólidos microporosos, onde o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro do adsorvato, como por exemplo, carvão ativado, zeólitas, e em alguns óxidos porosos (VASQUES, 2008). A isoterma reversível do Tipo II é um dos tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada

adsorvida que recobre toda a superfície do material e a partir deste ponto tem início à adsorção em multicamada (IUPAC, 1985; HINES e MADDOX, 1985).

As isotermas reversíveis do Tipo III são raras, a adsorção inicial é lenta em virtude das forças de adsorção pouco intensas. A característica das isotermas de adsorção do Tipo IV e V é a condensação capilar, comum em materiais mesoporosos. Na isoterma do Tipo IV a adsorção ocorre em camadas, em superfície homogênea não porosa. Geralmente representa a sorção de uma multicamada sobre uma superfície não porosa.

No estudo do equilíbrio, a isoterma de adsorção representa o equilíbrio sólido-líquido de um soluto adsorvido em uma dada massa de fase estacionária e o remanescente na fase líquida. Embora o modelo de isoterma mais empregado para representar o equilíbrio sólido-líquido seja o de Langmuir (GUIOCHON *et al.*, 1994), outros modelos podem ser eficazes e, às vezes, até melhores para descrever esses dados, devido as interações que podem ocorrer entre o adsorvente e o adsorvato.

3.3.6.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir (1916) (Equação 5) assume um calor de adsorção constante e um número finito de sítios de adsorção. Com estas considerações, o máximo de adsorção corresponde à formação de uma monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície adsorventes.

$$q = \frac{q_s C_{eq}}{k_d + C_{eq}} \quad (5)$$

Em que q é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg.g^{-1}); q_s é a quantidade máxima de soluto adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1}); C_{eq} é a concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio (mg.L^{-1}); k_d é a constante de dissociação que descreve o equilíbrio da adsorção (mg.L^{-1}).

O modelo de isoterma de Langmuir pode ser considerado como a base da maioria dos tratamentos teóricos do fenômeno de adsorção. Essa isoterma corresponde a um modelo de adsorção altamente idealizado, baseado nas seguintes hipóteses:

1. Moléculas da fase fluida são adsorvidas em sítios discretos da superfície, denominados sítios de adsorção, em que cada sítio pode acomodar apenas uma única espécie;

2. A energia de cada sítio de adsorção da superfície é igual e independente da população de espécies adsorvidas. Portanto, todos os sítios têm a mesma entalpia de adsorção e independem do grau de cobertura da superfície;
3. A quantidade máxima da espécie adsorvida corresponde à formação da monocamada;
4. A adsorção é localizada e ocorre pela colisão das moléculas da fase fluida com sítios vagos da superfície;
5. A velocidade de dessorção depende apenas da quantidade de material adsorvido na superfície.

Essas condições podem não ser válidas na adsorção em sistemas sólido-líquidos, especialmente em altas concentrações.

Na prática, os dados experimentais de adsorção concordam com a isoterma de Langmuir, em uma faixa relativamente extensa de concentrações. Assim, o modelo de Langmuir aparece como a primeira escolha de equação teórica para ajustes de resultados experimentais em que se considera a adsorção de um componente (GUIOCHON *et al.*, 1994).

3.3.6.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma empírica, proposta por Boedeker em 1885, que é a base da isoterma de Freundlich, descreve a adsorção de componentes polares em adsorventes polares ou de compostos fortemente polares em solventes cuja polaridade é baixa ou média (GUIOCHON *et al.*, 1994). Este modelo é descrito pela Equação 6.

$$q = KC_{eq}^{1/n} \quad (6)$$

Em que q é a massa de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente ($g\ g^{-1}$); K é a constante de Freundlich [$(mg\ g^{-1}) (L\ mg^{-1})^{1/n}$]; C_{eq} é a concentração na solução no equilíbrio ($mg\ L^{-1}$) e n é uma constante (adimensional) usualmente maior do que 1.

Duas observações sobre a equação da isoterma de Freundlich devem ser mencionadas. Em primeiro lugar, neste modelo não há requerimento quanto à cobertura aproximar-se de um valor constante correspondente a uma monocamada completa. Adicionalmente, a forma da equação mostra que q pode continuar a aumentar sem limite

com o aumento de C , o que implica que a equação de Freundlich pode falhar para altos valores de C . Esta equação, normalmente, correlaciona bem os dados experimentais para adsorventes com sítios de adsorção com energias diferentes em uma ampla faixa de concentração (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984).

3.3.6.3 Isoterma de BET

Brunauer, Emmett e Teller (BET) propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção baseado no mesmo mecanismo da teoria de Langmuir, entretanto o modelo assume que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas (GREGG e SING, 1982; BARROS e ARROYO, 2001), admitindo que uma camada tenha a capacidade de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma sobre a outra. As hipóteses básicas deste modelo são:

- Homogeneidade da superfície do sólido.
- O modelo não considera possíveis distorções no potencial da superfície gerado por impurezas e defeitos.
- Não consideração das forças horizontais entre uma molécula e suas moléculas vizinhas na mesma camada.
- Consideram-se apenas as interações verticais entre o adsorvente e a molécula adsorvida.
- Todas as camadas, exceto a primeira, são tratadas de modo equivalente.
- O modelo não prevê um mecanismo de declínio do potencial atrativo gerado na superfície.
- A entalpia de adsorção é igual à entalpia de condensação.

A isoterma BET é expressa pela Equação 7.

$$q = q_s \frac{b_s C_{eq}}{(1 - b_L C_e)(1 - b_L C_{eq})} \quad (7)$$

Onde, q_s é a capacidade de saturação adsortiva (mg.g^{-1}); b_s é a constante de equilíbrio para a superfície de adsorção-dessorção (sobre a superfície livre do adsorvente);

b_L é a constante de equilíbrio para a superfície de adsorção-dessorção (sobre a camada das moléculas do adsorvato).

3.4 Termodinâmica de adsorção

O estudo da termodinâmica de adsorção consiste na determinação das grandezas ΔH^0 (Entalpia padrão em $J.mol^{-1}$), ΔS^0 (Entropia padrão em $J.mol^{-1}$) e ΔG^0 (Energia Livre de Gibbs padrão em $J.mol^{-1}$). 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 (SCHIMMEL, 2008).

Parâmetros termodinâmicos como entropia e energia livre de Gibbs podem ser considerados para a determinação da espontaneidade da reação, sendo que, valores negativos da Energia Livre de Gibbs indicam espontaneidade no processo adsorvativo. A constante de equilíbrio de adsorção, neste caso pode ser definida pela Equação 8 (HAN *et al.*, 2005).

$$k = \left(\frac{\partial q}{\partial C} \right)_{C \rightarrow 0} \quad (8)$$

Onde: q é a capacidade adsorvativa ($mg.g^{-1}$), C é a concentração do soluto ($mg.L^{-1}$) e k é a constante que descreve o equilíbrio da adsorção ($L.g^{-1}$).

Os valores experimentais de k são obtidos em baixas concentrações. Determinado o valor da constante de equilíbrio de adsorção k pode-se determinar o valor de ΔG^0 pela Equação 9 (HAN *et al.*, 2005).

$$\Delta G^0 = -RT \ln k \quad (9)$$

Onde: R é a constante dos gases ideais ($8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$), T é a temperatura absoluta em (K) e k é a constante de equilíbrio ($L.g^{-1}$).

Quando são conhecidos os valores da constante de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas pode-se construir o gráfico ΔG^0 versus T , e, desta forma, pode-se

determinar os valores de ΔH° e ΔS° , pela inclinação e pela interseção da reta com o eixo das ordenadas conforme a Equação 10 (HAN *et al.*, 2005).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (10)$$

Wang e Zhu (2006) realizaram o estudo termodinâmico para a adsorção de corantes em carvão ativado. Valores negativos encontrados para ΔG° indicaram que a adsorção dos corantes foi espontânea e, ainda, valores positivos de ΔH° mostraram a natureza endotérmica da adsorção. O aumento da temperatura neste caso promoveu a adsorção do corante no carvão ativado em estudo. A entropia positiva indica um aumento na desordem do sistema na interface sólido/líquido durante a adsorção do corante. O trabalho de Wang e Zhu (2006) é um exemplo típico dos valores encontrados em relação aos parâmetros termodinâmicos. Observa-se, portanto, que, em muitos casos, a adsorção é um processo espontâneo, endotérmico e com aumento da desordem do sistema.

Processos endotérmicos têm como justificativa a barreira energética necessária para a formação do complexo ativado adsorvente/adsorvato. Processos exotérmicos são menos comuns e ocorrem quando há a diminuição da interação adsorvente (HAMEED *et al.*, 2007).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Adsorvente

O material adsorvente utilizado foi carvão ativado produzido a partir do caroço de siriguela (*Spondias purpúrea L.*), um resíduo da agroindústria. De acordo com Pereira (2012), a preparação do carvão consistiu na impregnação do material com ácido fosfórico (F. Maia, 85%) (1 g de agente: 1 g de precursor) e aquecido à 80°C, sob agitação manual, por cerca de 30 min., posteriormente, foi feita a secagem em estufa a 110°C, por 24 horas. A carbonização do material foi realizada em forno mufla (Vulcan 3-550), sob fluxo de nitrogênio, durante 40 minutos à 550°C, com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹. O carvão ativado obtido a partir da semente de siriguela foi caracterizado em relação às suas propriedades texturais (área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros) em equipamento de adsorção de nitrogênio pelo método BET (ASAP 2010 Micromeritics).

Foi utilizado também o carvão ativado comercial da marca VETEC.

4.1.2 Adsorvato

Nos experimentos realizados foram utilizadas soluções alcoólicas do corante comercial Azul Royal Dianix CC (DyStar), que se apresentava na forma de pó, inodoro e com valor de pH variando de 6,0 a 7,0.

4.2 Métodos

4.2.1. Quantificação do corante

Na realização dos experimentos foram utilizadas soluções alcoólicas, 5% v/v do corante comercial azul Royal Dianix CC.

Para determinar o comprimento de onda no qual o composto absorveu o máximo de radiação, fez-se inicialmente uma varredura em espectrofotômetro (Biochrom Libra S70) e o valor encontrado para o corante estudado foi de 605 nm. Em todos os experimentos foi utilizado a curva analítica na faixa de concentração de 10 ppm a 250 ppm, com variação de 10 ppm, 20 ppm e 50 ppm.

4.2.2 Seleção do pH

Para determinar o melhor pH para o processo de adsorção, foram realizados testes preliminares em diferentes valores de pH (4,0, 6,0, 7,0, 8,0 e 10). Todas as soluções utilizadas foram preparadas no Laboratório de Engenharia e Processos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

O pH 4,0 foi ajustado a partir da adição de uma solução tampão fosfato de sódio monobásico (20 mM), fosfato de sódio dibásico (20 mM) e ácido fosfórico (PA). Para pH 6,0, 7,0 e 8,0 adicionou solução tampão fosfato de sódio monobásico (20 mM) e fosfato de sódio dibásico (20 mM). O pH 10,0 foi ajustado adicionando uma solução tampão fosfato de sódio monobásico (20 mM) e hidróxido de sódio (1M). A solução tampão de fosfato de sódio monobásico foi preparada adicionando 2,3996 g de fosfato de sódio monobásico em um litro de água destilada. Para preparar a solução tampão dibásico adicionou-se 5,3614 g de fosfato de sódio dibásico. Adicionou em um becker 400 ml da solução tampão dibásico e foi adicionando a solução tampão monobásico até alcançar o valor de pH desejado.

Nos testes realizados para estudo da influência do pH foi utilizado aproximadamente 20 mg de carvão adicionados em tubos de centrífugas contendo 5 mL das soluções de corante na concentração de 250.

Os tubos foram colocados sob agitação constante de 30 rpm (em aparato experimental), por 8 horas, em temperatura ambiente, e em seguida foram centrifugados (Centrífuga MPW-350) durante 5 minutos a 3.000 rpm. Posteriormente o sobrenadante foi retirado e realizado uma leitura direta no espectrofotômetro (Biochrom Libra S70) no comprimento de onda de 605 nm.

4.2.3 Testes Adsorptivos

4.2.3.1 Estudo de Massa

Para avaliar o efeito da massa de adsorvente na eficiência de adsorção, diferentes massas de carvão (0,005; 0,010; 0,015; 0,025; 0,040; 0,045 e 0,050)g foram adicionadas em tubos de centrifuga contendo 5 mL da solução do corante com concentração de 250 ppm em pH 7,0 (definido pelo teste de seleção de pH). Os tubos foram mantidos sob agitação constante (30 rpm), em um aparato experimental, em temperatura ambiente, por um período de 24 horas, após este período foram centrifugados (Centrífuga MPW-350) durante 5 minutos a 3.000 rpm, em seguida o sobrenadante foi retirado e realizado uma

leitura direta no espectrofotômetro (Biochrom Libra S70) no comprimento de onda de 605nm.

A partir dos valores de leitura de absorvância das soluções sobrenadantes em espectrofotômetro e da curva analítica, determinou-se a capacidade adsortiva do carvão, utilizando a Equação 11.

$$q = \frac{V C_{in} - V C_{eq}}{m_{ads}} \quad (11)$$

Em que: q é a capacidade adsortiva no equilíbrio (mg g^{-1}), V é o volume de solução (mL), C_{in} concentração inicial da solução (mg L^{-1}), C_{eq} é a concentração final da solução (mg L^{-1}) e m_{ads} é a massa do adsorvente (g).

A eficiência do processo adsortivo foi obtida a partir dos valores de concentração inicial e final da solução, conforme a Equação 12.

$$efic = \left(\frac{V C_{in} - V C_{eq}}{V C_{in}} \right) \times 100 \quad (12)$$

Em que: $efic$ é a eficiência da adsorção (%), V é o volume de solução (mL), C_{in} concentração inicial da solução (mg L^{-1}) e C_e é a concentração de equilíbrio na solução (mg L^{-1}).

4.2.3.2 Equilíbrio de Adsorção

Para determinar o tempo necessário no qual o processo de adsorção alcança o equilíbrio, foram realizados ensaios, adicionando em tubos de centrifuga 5 mL da solução de corante com concentração de 250 ppm, pH 7,0 e 0,018 g do carvão ativado obtido a partir do caroço de siriguela. Os tubos foram mantidos sob agitação constante (30 rpm), em um aparato experimental, em temperatura ambiente. A cada tempo pré-estabelecidos, com intervalo de 30 minutos, os tubos eram retirados e centrifugados a 3.000 rpm durante 5 minutos. Posteriormente o sobrenadante era retirado e realizadas leituras direta no espectrofotômetro (Biochrom Libra S70) no comprimento de onda de 605 nm. O equilíbrio

do processo foi alcançado quando os valores da concentração da solução após a adsorção se mantiveram constantes com o tempo.

4.2.3.3 Isotermas de adsorção

Os testes adsorptivos foram conduzidos em batelada. A massa de carvão escolhida no estudo de massa, 0,018 g foi adicionada em tubos de centrifuga contendo 5 mL da solução de corante em pH 7,0. Os tubos foram mantidos sob agitação constante (30 rpm), em um aparato experimental, em diferentes temperaturas de estudo (20° C, 30° C, 40° C e 50° C), estas controladas em uma estufa BOD (Technal - TZ 270). O tempo utilizado foi determinado a partir do estudo de equilíbrio de adsorção (3 horas). Após esse período os tubos foram retirados, centrifugados a 3.000 rpm durante 5 minutos, o sobrenadante com pH 7,0 foi retirado e realizado uma leitura direta no espectrofotômetro (Biochrom Libra S70) no comprimento de onda de 605 nm.

Utilizando os mesmos parâmetros que foram definidos através de testes preliminares para o CA produzido a partir do caroço de siriguela (*Spondias purpúrea L.*) (pH, massa, tempo de contato, temperatura), realizou-se teste para determinar as isotermas de adsorção com carvão ativo comercial, para efeito comparativo de eficiência com carvão em estudo.

4.2.4 Análise Estatística

Os testes adsorptivos (efeito da massa, equilíbrio e isotermas) foram realizados em triplicata. Os modelos não-lineares das isotermas de equilíbrio (Langmuir, Freundlich e BET) foram ajustados aos dados experimentais no equilíbrio. Os gráficos para todos os resultados foram feitos no software SigmaPlot 11.0. Os modelos foram avaliados de acordo com o coeficiente de determinação (R^2).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização textural do carvão ativado de caroço de siriguela

Verificou-se através dos resultados da caracterização textural que o carvão ativado possui uma área superficial específica de $956 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, um diâmetro médio de poros de 2 nm e um volume de poros de $0,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Esses resultados mostram que o mesmo apresenta uma área elevada, o que favorece o processo de adsorção. Visto que como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície maior será a eficiência da adsorção. Esse material pode ser caracterizado como micro-mesoporoso, contendo predominância de microporos (definido como material que apresenta diâmetro médio abaixo de 2 nm (IUPAC, 1982)). Existe uma limitação no equipamento utilizado para medir poros na região de microporos, por isso não foi possível observar a distribuição completa.

Tendo em vista que alguns corantes apresentam moléculas com tamanho médio na faixa de 2,0 nm (KOPRIVANAC *et al.*, 2005) pode-se inferir que as características texturais do carvão ativado utilizado são favoráveis para o processo de adsorção do corante Azul Royal Dianix CC.

5.2 Efeito do pH

Na Figura 6 são apresentados os resultados da eficiência de adsorção em função do pH. Verificou-se que o pH não influenciou no processo de adsorção do corante, sugerindo que não há interação entre os grupos funcionais superficiais e as moléculas de corante e que a adsorção acontece essencialmente por um processo físico.

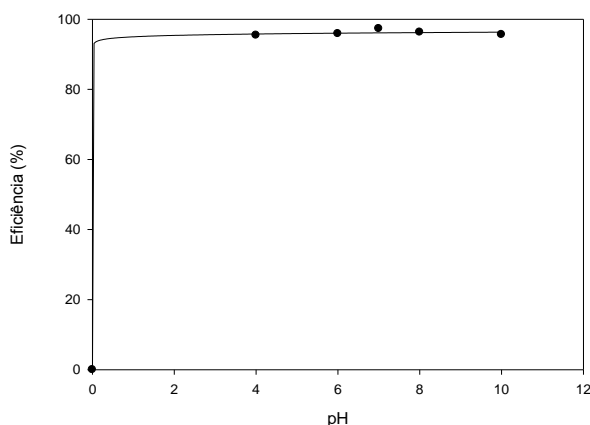


Figura 6 - Eficiência de adsorção ($E_{\text{fic}_{\text{med}}}$) em temperatura ambiente em função do pH.

5.3 Estudo de Massa

A escolha da massa de adsorvente utilizada nos testes adsorptivos foi fundamentada nos estudos realizados por Nunes (2009). Em seu trabalho ele concluiu que em um estudo de massa os extremos não devem ser utilizados como parâmetro operacional, haja vista que ao se utilizar pequenas massas do material adsorvente, pode ocorrer uma rápida saturação, em função de este adsorver significativa quantidade de adsorvato por grama de material, porém não suficiente para que se tenha uma remoção em níveis que justifique a operação. Assim como também, a utilização de uma grande quantidade de massa do adsorvente, com objetivo de alcançar uma remoção ideal, pode ocorrer um sub-aproveitamento do carvão ativado, podendo influenciar no aumento de custo operacional. Logo, o ponto onde as curvas de eficiência e capacidade adsorptiva se encontram dará a massa de carvão ativado que deverá ser utilizada nos processos de adsorção, que para o presente estudo foi de 0,018 g, apresentando uma eficiência aproximada de 87% (Figura 7).

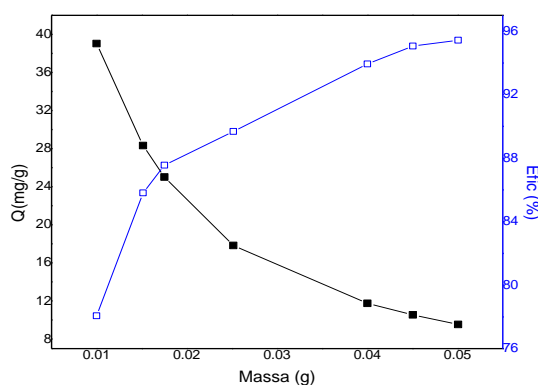


Figura 7 - Eficiência de remoção e capacidade adsorptiva do corante Azul Royal Dianix CC no carvão ativado obtido a partir do caroço de siriguela.

5.4 Equilíbrio de adsorção

Estudos cinéticos de adsorção são muito importantes no tratamento de efluentes, pois fornecem dados sobre o tempo necessário para que se atinja o equilíbrio de adsorção do adsorvato em um adsorvente.

Observou-se que para o corante em estudo o equilíbrio (quantidade de corante adsorvida por grama de carvão no tempo) é alcançado a partir de 150 min. (Figura 8).

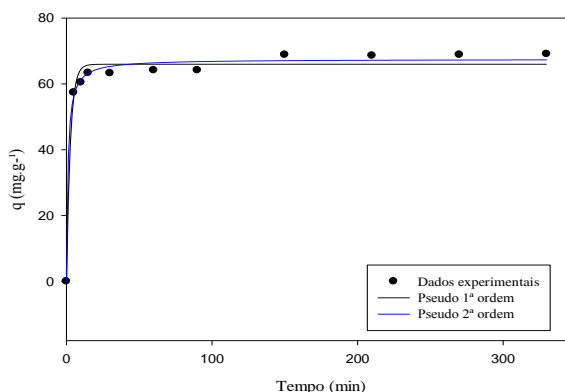


Figura 8 - Equilíbrio adsorptivo do corante Azul Royal Dianix CC no carvão ativado.

Para descrição do equilíbrio de adsorção foram utilizados os modelos de pseudo-primeira-ordem (Langergren, 1898) e de pseudo-segunda-ordem (Ho *et al.*, 1996).

Observa-se, que tanto o modelo pseudo-primeira-ordem quanto o pseudo-segunda-ordem (Tabela 3) são aplicáveis ao processo de adsorção do corante comercial Azul Royal Dianix CC, considerando valores do coeficiente de correlação (R^2) maiores que 0,98. Porém, o modelo de pseudo-segunda-ordem apresentou o valor de capacidade adsorptiva (q_e) e valor de R^2 ligeiramente superior, sendo este escolhido.

O equilíbrio foi atingido rapidamente com valores de capacidade adsorptiva (q_e) aproximadamente igual a $67,5 \text{ mg.g}^{-1}$ e com velocidade de adsorção inicial de $h = 66,97 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Pode-se inferir através do valor elevado de h que ocorre uma rápida saturação dos sítios ativos (poros) do carvão ativado.

Tabela 3 - Modelos ajustados para o equilíbrio de adsorção.

Modelo	Parâmetro				R^2
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	k_1	k_2	h	
Pseudo primeira- ordem	65,952	0,3781	-	-	0,98
Pseudo segunda-ordem	67,497	-	0,0147	66,97	0,99

Segundo WANG & ZHU, 2007, carvões ativados apresentam um comportamento da cinética de adsorção semelhantes para diferentes tipos de corantes. A adsorção de corantes em carvão é rápida no tempo inicial de contato e então fica lenta e estagna com o aumento do tempo 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 passos seguintes: (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 explicação para esse fato está ligada ao tamanho da molécula dos corantes, da mesma ordem de grandeza dos poros do carvão ativado, que ocupa os sítios vazios (poros) dificultando a difusão intrapartícula.

5.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, em temperatura constante (CARPINÉ, 2011). Elas indicam como o adsorvente efetivamente absorverá o soluto (VASQUES, 2008).

5.5.1 Isotermas de adsorção carvão ativado produzido a partir do caroço de siriguela (*Spondias purpurea* L.)

Foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich e BET para ajuste aos dados experimentais das isotermas de adsorção em temperaturas de 20°C, 30°C, 40°C e 50°C com concentração inicial máxima de 250 ppm.

Normalmente em trabalhos de adsorção com carvão ativado, há uma tendência de ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais, visto que na maioria dos casos o comportamento apresentado pela isoterma, tende a ser a Tipo I. No presente trabalho, na faixa de concentração estudada, a curva se mostrou crescente em formato sigmoide o que caracteriza comportamento de isoterma Tipo II (Figuras 9, 10, 11 e 12). Os parâmetros que podem influenciar no comportamento da isoterma são: características do adsorvato, pH, a temperatura e, principalmente, o tipo de adsorvente (BARROS e ARROYO, 2001). Esses resultados demonstram que em concentrações mais altas ocorre a formação de multicamadas devido a interação adsorvente-adsorvato, não sendo aplicado os modelos de Langmuir e Freundlich nessa situação.

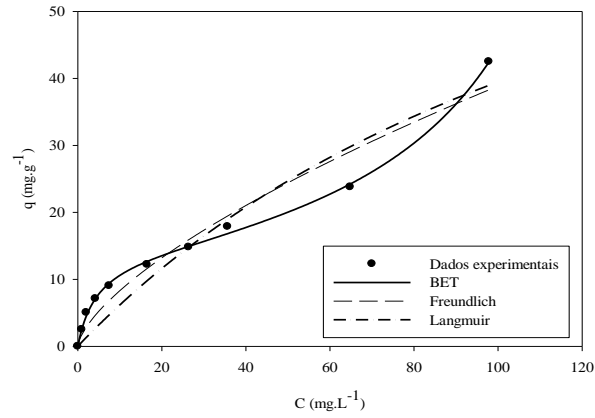


Figura 9 - Ajuste dos modelos aos dados experimentais na temperatura 20°C.

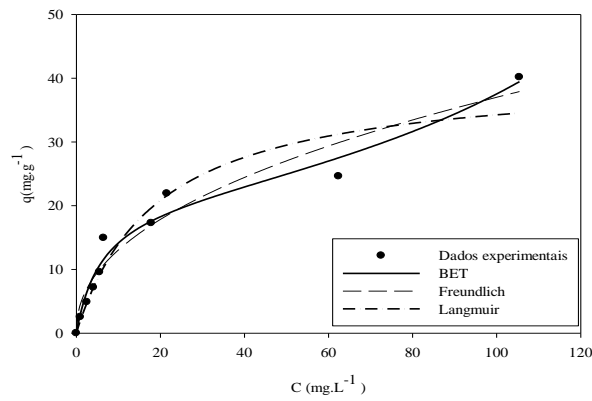


Figura 10 - Ajuste dos modelos aos dados experimentais na temperatura 30°C.

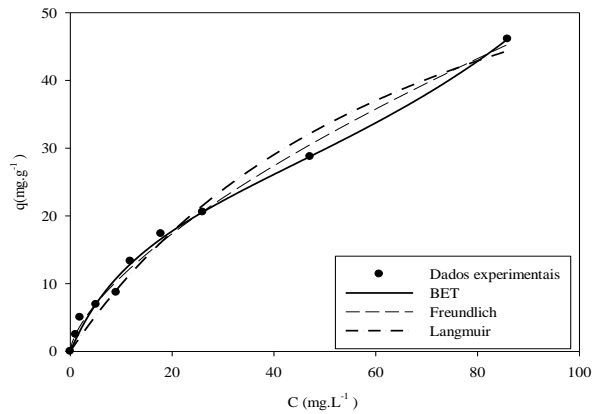


Figura 11 - Ajuste dos modelos aos dados experimentais na temperatura 40°C.

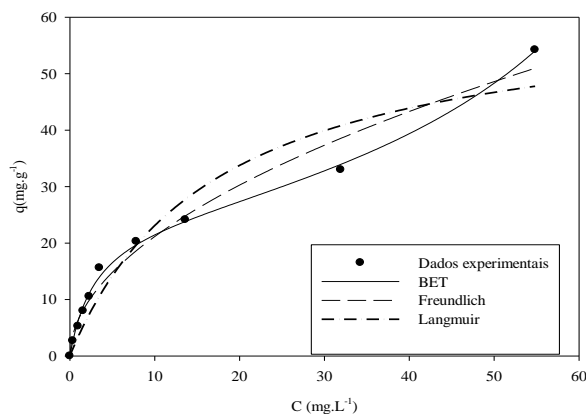


Figura 12 - Ajuste do modelo BET aos dados experimentais na temperatura 50°C.

Na Tabela 4 são representados os ajustes dos modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich e BET aos dados experimentais.

Tabela 4 - Modelos ajustados para as isotermas de adsorção do CA obtido a partir do caroço de siriguela para concentração máxima inicial de 250 ppm.

Modelo	Temperatura (°C)	Parâmetros				b_s	b_L	R^2
		q_s (mg.g ⁻¹)	K_d (mg.L ⁻¹)	a (m.g ⁻¹) (L.mg ⁻¹) ^{1/n}	N			
Langmuir	20	40,827	19,1925	-	-			0,924
	30	98,446	149,293	-	-			0,921
	40	82,100	73,092	-	-			0,981
	50	62,721	17,161	-	-			0,933
Freundlich	20	-	-	4,595	2,208			0,945
	30	-	-	1,775	1,492			0,953
	40	-	-	2,422	1,521			0,994
	50	-	-	6,438	1,935			0,976
BET	20	20,913	-	-	-	0,174	0,005	0,972
	30	13,820	-	-	-	0,231	0,007	0,998
	40	26,045	-	-	-	0,068	0,006	0,995
	50	24,221	-	-	-	0,347	0,010	0,997

Observou-se que dos modelos utilizados o de BET foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para todas as temperaturas estudadas, baseado nos valores dos coeficientes de determinação (R^2). O melhor ajuste foi alcançado na temperatura de 30° C com valor do coeficiente de determinação de 0,998.

Analisando os parâmetros do modelo de BET observa-se que na temperatura de 40 °C a quantidade adsorvida é máxima, com um valor mais baixo para o parâmetro b_s , que

descreve a relação entre a adsorção/dessorção na monocamada. Dessa forma, observa-se que em todas as temperaturas a dessorção é superior à adsorção das moléculas do corante ($b_s < 1$). Em relação ao parâmetro b_L , o mesmo é bem menor que 1 em todas as temperaturas. Podendo inferir que a adsorção em multicamada ocorre, porém de forma discreta, ocorrendo também a dessorção em maior escala.

Além da relação adsorção/dessorção desfavorável, observa-se também um decréscimo da capacidade adsorptiva em temperaturas mais elevadas. Uma possível explicação para o comportamento observado é que as moléculas de corante têm uma tendência a se auto-associar (agregar) em soluções aquosas (COATES, 1969). Os corantes iniciam a formação de dímeros em concentrações muito baixas. A aglomeração só se completa depois de outras agregações, quando não existe mais possibilidade de ligações entre as moléculas (WALKER e WEATHERLEY, 2001). A formação de dímeros é afetada pela concentração do corante, temperatura e tipo do solvente utilizado.

Levando em consideração os resultados foi feito um estudo em concentrações iniciais mais baixas, para melhor compreensão do processo adsorptivo. Em concentrações menores o modelo de BET não se ajustou aos dados (não apresentado), por outro lado o modelo de Langmuir foi ajustado adequadamente, mostrando que em concentrações mais baixas a adsorção ocorre em monocamada e possivelmente não ocorre a agregação das moléculas de corantes nesta faixa de concentrações (Figuras 13,14,15 e 16). Na Tabela 5, estão representados os parâmetros dos modelos ajustados e os respectivos coeficientes de determinação.

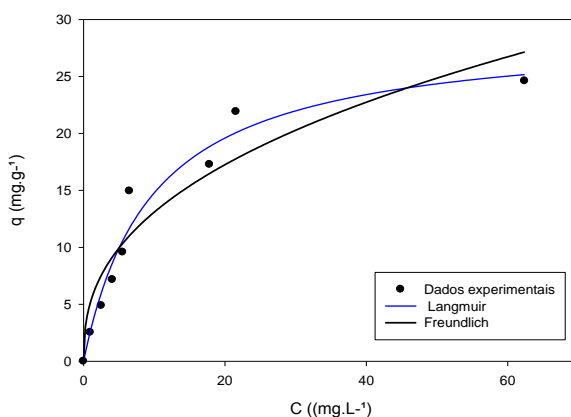


Figura 13 - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais na temperatura 20°C.

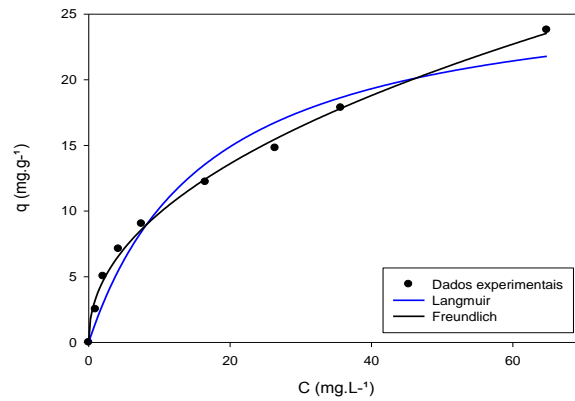


Figura 14 - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais na temperatura 30°C.

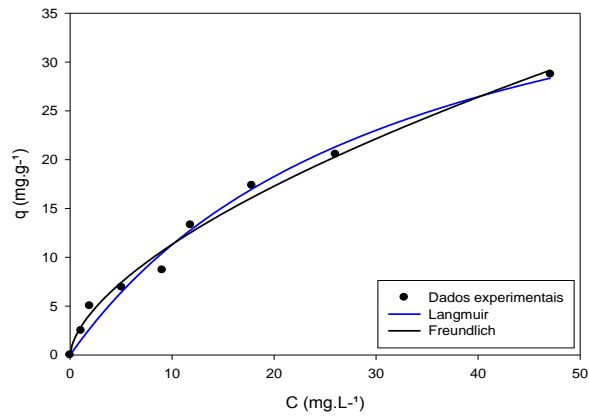


Figura 15 - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais na temperatura 40°C.

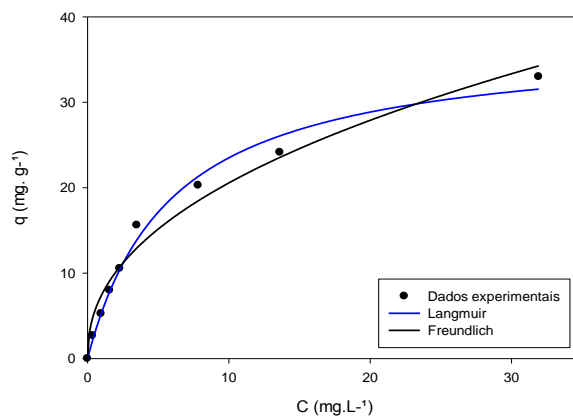


Figura 16 - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais na temperatura 50°C.

Tabela 5 - Modelos ajustados para as isotermas de adsorção do CA caroço de siriguela para concentração máxima inicial de 200 ppm.

Modelo	Temperatura (°C)	Parâmetros				R ²
		q _s	K _d	a	n	
Langmuir	20	29,057	9,659			0,964
	30	27,456	16,859			0,960
	40	47,841	32,370			0,985
	50	37,367	5,902			0,989
Freundlich	20			5,232	2,511	0,906
	30			3,364	2,144	0,996
	40			2,773	1,637	0,989
	50			7,466	2,278	0,976

Observou-se também que nesta faixa de concentrações (< 200 ppm) o modelo de Freundlich também se ajustou adequadamente aos dados. O mais baixo valor de ajuste (R² = 0,906) foi observado para a isoterma de Freundlich a 20° C. Esses resultados levam a caracterização das isotermas como sendo do tipo I, haja vista que de acordo com Carpiné (2011), normalmente em trabalhos de adsorção com carvão ativado em solução, há uma tendência de ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais, visto que na maioria dos mesmos o comportamento apresentado pela isoterma, tende a ser a Tipo I. Esta baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite e acontece normalmente para sólidos microporosos (< 2nm), onde o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro do adsorvato, ocorrendo o enchimento completo dos poros, o que corresponde a monocamada completa (PEREIRA, 2012, VASQUES, 2008). A teoria de Langmuir consiste no fato de que a adsorção ocorre em sítios uniformes, considerando também que não há interação entre as moléculas em sítios próximos (GUERRA *et al.*, 2008).

O comportamento do modelo de Langmuir para ajuste aos dados experimentais apresentou uma variação de q_s, (capacidade adsortiva) entre as temperaturas (Tabela 5) e assim como o observado para isoterma de BET, os melhores valores de capacidade adsortiva foram alcançados na temperatura de 40 °C. Observa-se que para todas as temperaturas o K_d foi maior que 1, mostrando novamente que a quantidade dessorvida é maior que a adsorvida, sendo o maior valor encontrado em 40° C. Analisando também os parâmetros a e n do modelo de Freundlich, onde o parâmetro a está relacionado à capacidade de adsorção e n expressa a intensidade de adsorção (considerando favorável na faixa de 2 a 10) (SHINZATO *et al.*, 2009), apenas na temperatura de 40 °C tem-se n<2

Desta forma, considerando os parâmetros dos dois modelos a temperatura mais favorável seria de 50 °C.

5.5.2 Comparação entre o carvão ativado de caroço de siriguela (*Spondias purpurea* L.) e carvão ativado comercial

Nos testes realizados com o carvão ativado comercial não houve ajuste em todas as temperaturas do modelo de BET aos dados experimentais. O modelo que ajustou aos dados para todas as temperaturas foi o de Langmuir (Tabela 6), (caracterizando que a adsorção ocorreu em monocamada, comportamento característico de isoterma Tipo I) o que pode explicar a afinidade do carvão utilizado pelo corante.

Tabela 6 - Modelo de Langmuir ajustado para as isotermas de adsorção CA Comercial.

Modelo	Temperatura (°C)	Parâmetros		R ²
		q _s	K _d	
Langmuir	20	94,8635	168,7456	0,996
	30	83,8819	89,8608	0,983
	40	75,1162	27,3255	0,983
	50	151,7808	72,2541	0,957

No ajuste da isoterma de Langmuir aos dados experimentais, o valor de q_s, varia de forma decrescente entre as temperaturas de 20° C e 40° C e crescente para a temperatura de 50° C, entretanto todas apresentaram valor para K_d>1, caracterizando que o processo tem uma tendência para uma dessorção mais favorável que adsorção. Valores mais elevados para a capacidade adsorptiva podem está relacionadas às características físicas e químicas da superfície do carvão ativado comercial. O mesmo é preparado de tal forma a possuir características favoráveis ao processo adsorptivo. Os valores de K_d são bem superiores aos encontrados para o carvão ativado de siriguela, obtidos como o ajuste do modelo de Langmuir para concentrações iniciais inferiores a 200 ppm (Tabela 5).

5.5.3 Avaliação termodinâmica de adsorção

A termodinâmica do processo de adsorção é definida pelos cálculos dos parâmetros termodinâmicos, possibilitados pelo estudo de adsorção, principalmente pelo modelo de Langmuir (GUERRA *et al.*, 2008).

Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos, Energia Livre de Gibbs (ΔG°), Entalpia (ΔH°) e Entropia (ΔS°) utilizaram-se os valores experimentais da constante k (constante de equilíbrio) obtidos através dos dados das isotermas de adsorção em baixas concentrações (Isoterma de Langmuir) e nas temperaturas de 20 °C (293 K), 30 °C (303 K) e 40 °C (313° K). O valor de k é dado pela Equação 13.

$$k = \left(\frac{\partial q}{\partial C} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{q_s}{K_D} \quad (13)$$

Após determinar os valores da constante de equilíbrio de adsorção k determinou-se o valor de ΔG° pela Equação 9 apresentada na seção 2.4. Os resultados obtidos para os dois carvões ativados estão apresentados nas tabelas 7 e 8.

Tabela 7 - Parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção no carvão ativado obtido a partir do caroço de siriguela.

Temperatura (K)	k (L.g ⁻¹)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (kJ.mol ⁻¹)
293	3,008	-2,68	-26,79	-0,0832
303	1,629	-1,23		
313	1,478	-1,02		

Os valores negativos de ΔG° e de ΔH° para a adsorção no carvão ativado de siriguela indicam que a adsorção do corante Azul Royal Dianix CC é um processo de adsorção espontâneo e exotérmico.

O valor ligeiramente negativo da variação de entropia (ΔS°) de adsorção para o carvão ativado de siriguela indica um aumento no grau de organização do sistema, associado à acomodação das partículas do adsorvato em camadas mais ordenadas na superfície do adsorvente. Ele indica, ainda, que não ocorre dissociação ou aumento de mobilidade das partículas na superfície do adsorvente. Esse aumento do grau de organização do sistema é compensado pela liberação de energia representada pela variação de entalpia, garantindo que o processo global seja termodinamicamente coerente. A equação da energia livre de Gibbs (Equação 10) em termos de ΔH° e ΔS° evidencia isso, uma vez que ΔG° deve ser sempre negativo para que um processo seja termodinamicamente favorável (DABROWSKI, 2001).

Tabela 8 - Parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção no carvão ativado comercial.

Temperatura (K)	k (L.g ⁻¹)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
293	0,562	1,40	60,7	0,201
303	0,933	0,17		
313	2,749	-2,63		

Os valores positivos de ΔG° (energia livre de Gibbs) para o carvão comercial indicam que adsorção é desfavorável, como mostrado inclusive pelos elevados valores de K_d , e que o processo é endotérmico, observado pelo valor de entalpia ($\Delta H^\circ > 20$ kJ/mol).

Nos processos nos quais ocorre somente adsorção física, observa-se um processo exotérmico, com decréscimo de ΔG° e ΔS° (DABROWSKI, 2001). Já os processos quimissorptivos são endotérmicos ou exotérmicos (HILL, 1977). Quando o processo de adsorção é endotérmico, a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio tende a aumentar de acordo com o aumento da temperatura (como observado para o carvão comercial). O valor positivo de ΔS° para o carvão ativado comercial sugere um aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução, originada de algumas mudanças estruturais em ambos, adsorvente e adsorvato.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos durante a realização deste trabalho mostram que o carvão produzido a partir do caroço de siriguela (*Spondias purpúrea L*) apresenta boa capacidade de adsorção de corantes presentes em solução aquosa devendo analisar outros parâmetros de viabilidade para seu uso pela indústria.

No estudo de equilíbrio de adsorção, verificou-se que o mesmo foi alcançado após 2,5 horas de contato de adsorvato com o adsorvente. O modelo de pseudo-segunda ordem foi escolhido para determinar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio.

Na avaliação do efeito do pH no processo de adsorção, observou-se que não houve influência significativa entre os valores.

Neste trabalho verificou-se que os melhores valores de capacidade adsorptiva ocorreram na temperatura de 40° C e que o modelo que melhor representou os dados foi o de Langmuir

Os parâmetros termodinâmicos ΔG° e de ΔH° , com valores negativos, evidenciaram que o processo de adsorção do corante Azul Royal Dianix CC no carvão ativado a partir do caroço de siriguela (*Spondias purpurea L*) foi espontâneo e exotérmico, enquanto que os valores positivos para o carvão comercial mostraram um processo não espontâneo e endotérmico.

O carvão ativado a partir do caroço de siriguela (*Spondias purpúrea L*), com área superficial elevada (956 m². g⁻¹), diâmetro médio de poros (2 nm) próximo aos das moléculas de corante e volume de poros de 0,48 cm³.g⁻¹, mostrou-se favorável para o processo de adsorção do corante azul royal dianix CC, baseado nos parâmetros avaliados no presente trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM, Corantes têxteis http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp acesso em 12 de fevereiro de 2013.

ABIT Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. www.abit.org.br.

AGUIAR, A. L. C.; SCHONBERGER, H. Revista Têxtil, São Paulo: R. da Silva Haydu e Cia Ltda, v. 3, p 100-114, 1995.

AHMAD, A.A. e HAMEED, B.H. Reductio of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamb00-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 172, 2009 p 1538-1543

AHMED, M. J. e DHEDAN, S. K. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural waste-based activated carbons, 2012. *Fluid Phase Equilibria*, Volume 317, issue (March 15, 2012), p. 9-14. ISSN: 0378-3812 DOI: 10.1016/j.fluid.2011.12.026

ALLEN, S. J. e KOUMANOVA, B. Decolourisation Of Water/Wastewater Using Adsorption *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40, 3, 2005, 175-192

ALMEIDA, R. M. R. G. Estudo da purificação do ácido clavulânico utilizando processo contínuo de adsorção. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 170 p., 2003.

ALVES, A.C.M., 2007, “Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado”. Dissertação de Mestrado, UFA, Maceió, AL

ARAGÃO, Elizabeth Fiúza *et al* O Fiar e o Tecer 120 Anos da Indústria Têxtil no Ceará A Evolução do Processo de Fiação e Tecelagem, Cap. 1 págs. 46 e 47. Sinditêxtil – FIEC Fortaleza CE 2002

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. Métodos de Remoção de Cromo de Águas Residuais - Métodos de Adsorção. Métodos de Adsorção. Madri: CYTED, 2001, v. , p. 76-84.

BELTRAME, Leocádia Terezinha Cordeiro, Caracterização de efluente têxtil e Proposta de Tratamento. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BONANCÊA, Carlos Eduardo, Estudo espectroscópico de processo de degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de corantes. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2010.

BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2006.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005.

CARDOSO, Gustavo de Brito, Avaliação de diferentes tratamentos de efluente têxtil simulado contendo o azocorante preto de diresul Aracaju, 2010. 84 p. : il.

CARPINÉ, Danielle Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós- Graduação em tecnologia de Alimentos – Curitiba, 2011. 115 f. : il.; graf., tab.

CARVALHO, Emerson A Evolução da moda no processo histórico, 2011.

CATANHO, Marciana; MALPASS, Geoffroy Roger Pointer; MOTHEO, Artur de Jesus. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. Quím. Nova, São Paulo, v. 29, n. 5, Oct. 2006.

CHAVES, José Alberto Pestana. Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização. João Pessoa, 2009.

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

CHINET Fernanda Silva, CHICARONI Eveline de Pádua e MÁRQUEZ Maria de la Paz Riscos na Indústria do Vestuário Universidade Federal de São Carlos São 2002.

CLAUDINO, A. Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2003.

COATES, E. "Aggregation of dyes in aqueous solutions". J. Soc. Dyers and Colourists, pp. 355-367. 1969.

COONEY, D. O. *Adsorption design for Wastewater Treatment*. New York: Lewis Publishers, 1999.

CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S., Characterisation of textile wastewaters – a review. Environmental Technology, vol. 15, p. 917-929, 1994.

COSTA, Andréa Fernanda de Santana, Aplicação de tratamentos biológicos e físico-químico em efluentes de lavanderia e tinturaria industriais do município de Toritama no estado de Pernambuco. Dissertação de Mestrado do Curso de Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais 2008.

DABROWSKI, A. "Adsorption from theory to practice". *Advanced and Colloids and Interface Science* 93, pp. 135-224. 2001.

DAMINELLE, Pedro Eduardo. Estação de tratamento de efluente: eficiência Monografia apresentada à Diretoria de Pós-graduação da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, para a obtenção do título de especialista em Gestão de Recursos Naturais, 2008.

DAKIKY, M. e NEMCOVA, I. "Aggregation of o,o'-dihydroxyazo dyes-1. Concentration, temperature, and solvent effect". *Dyes and Pigments*, 40, pp. 141-150. 1999.

DESTRO, Priscila, SANTOS, Valéria C., BRUM, Sarah S. e GUERREIRO, Mário C. Produção de carvão ativado a partir dos resíduos da colheita do feijão (palha de feijão) 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Fortaleza - CE 2009.

Dystar Dianix Royal Blue CC, in www.dystar.com .2012

DROGUETT, S. E. Elementos de catalisis heterogênea. Monografia – Departamento de Ingeniería química, Facultad de Ciencias Físicas e Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 1983.

FERNANDES, António C. Pinheiro *et al.* Adsorção de efluentes têxteis: Tratamento de efluentes da indústria têxtil por adsorção em materiais de baixo custo. Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2010.

FRANCO, Luciana C.A.C. A gestão de efluentes das indústrias têxteis e os princípios da responsabilidade social em Sergipe 2008. Dissertação de Mestrado em Saúde e Ambiente. Universidade Tiradentes, Aracaju, 2009.

FREIRE Flavio Bentes; FREITAS, Sandra Iembo de Avaliação da Remoção de Cor de um Efluente Têxtil Sintético Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, v. 7, n. 3, p. 241-249, jul./set. 2010.

FREITAS, K.R. Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil. 2002. 151 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.

FU, Yuzhu e VIRARAGHAVAN, T. Fungal decolorization of dye wastewater: a review. *Bioresource Technology*, 79, 2001, p 251 – 262.

GAMBOA, Carla Muniz Proposta de indicadores de desempenho ambiental aplicados à indústria têxtil de fibras sintéticas Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental Universidade do Estado do Rio de Janeiro 2005.

GEADA, Oriana Maria R. N. Duarte, Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2006

GEANKOPLIS, C. J. Procesos de transporte y operaciones unitarias. Ciudad Del México: Compañía editorial continental, 1998.

GORINI, A. P. F Panorama do Setor Têxtil no Brasil e no Mundo: Reestruturação e Perspectivas BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 12, p. 17-50, set. 2000.

GORINI, A. P. F e MARTINS Renato Francisco. Novas Tecnologias e Organização do Trabalho no Setor Têxtil: Uma Avaliação do Programa de Financiamentos do BNDES. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, 2001.

GREGG S.J., SING, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., Academic Press, New York, 1982.

GUARATINI, Cláudia C. I. e ZANONI, Maria Valnice B. Corantes Têxteis, Química Nova, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUIOCHON, G.; SHIRAZI, S. G.; KATTI, A. M. Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography, Academic Press. First Edition, 1994.

GUPTA, V.K; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. Journal of Environmental Management - Volume: 90, Issue: 8, Pages: 2313-2342, 2009.

HAMEED, B.H., RAHMAN A.A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material, J. Hazard. Mater. 160 (2008) 576–581.

HAMEED, B.H., AHMAD, A.A., AZIZ, N. “Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash”. Chemical Engineering Journal, in press (2007).

HAN, R., ZHANG J., ZOU W., SHI J., LIU H., Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff, Journal of Hazardous Materials B125, p. 266–271, 2005.

HAN, Xiuli; WANG Wei e MA Xiaojian Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. 2011

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

HILL, C. G. An introduction to chemical Engineering Kinetics and reactors Design. John Wiley & Sons, EUA, 1977.

HINES, A. L.; MADDOX, R.N.; **Mass transfer: Fundamentals and application**. New York: Prentice Hall, 1985.

HO, Y. S. *et al* Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology*, v 17 p 71-77. 1996.

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

IMMICH, Ana Paula Serafini. Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de *Azadirachta indica* como Adsorvente. Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

IUPAC Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JUNIOR Orlando Ferreira Cruz Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica Dissertação de Mestrado em Engenharia em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração em Engenharia de Materiais, Curitiba, 2010.

KOPRIVANAC, N., KUSIC, H., VUJEVI, D. et al. "Influence of iron on degradation of organic dyes in corona" *Journal of Hazardous Materials* 117, pp. 113-119, 2005.

KUNZ, A.; ZAMORA, P.P.; MORAES, S G.; DURÁN, N.; *Quim. Nova* 2002,

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

LIMA Juliana Daldegan e SANSON, João Rogério, O surto de industrialização do setor têxtil a partir de 1880: Blumenau E Brasil *Revista de História Econômica & Economia Regional Aplicada* – Vol. 3 N^a 5 Jul-Dez 2008.

LIU, T. et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene/ *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 90 (2012) 197– 203.

LUIS, Paula Maria dos Santos de Sá. Remoção de cor em efluentes têxteis por Adsorção em materiais inorgânicos de origem natural. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2009.

MAGDALENA, Carina Pitwak, Adsorção de corante reativo remazol vermelho rb de Solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e Avaliação da toxicidade aguda com *daphniasimilis* Dissertação de Mestrado em Ciência Tecnologia Nuclear Universidade de São Paulos, São Paulo 2010

MALIK Atif S. Impact of Environmental Regulations on the Textile Sector of Pakistan Expert Meeting on Environmental Requirements and International Trade October 2-4, 2002, Geneva.

MARQUES, Sara Vasconcelos, Minimização do consumo de água e da geração de efluentes aquosos – Estudos de Casos. Dissertação Mestrado Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro 2008 xvii, 212 p.

MASEL, R. I. Principles of Adsorption and reaction on solid surfaces, Canada: John Wiley & Sons, Inc., p. 112, 1996.

MEDEIROS Marcos Eugênio Cure de BRITO, Luiz Pereira de – Perfil ambiental das indústrias têxteis do Rio Grande do Norte 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2002

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

MONTEIRO FILHA, Dulce Corrêa; SANTOS, Ângela Maria Medeiros M. Cadeia Têxtil: estruturas e estratégias no comércio exterior. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 15, mar. 2002.

MORAIS, Leonilde Cristina de Pinho; Tratamento de Efluentes Têxteis Simulados usando técnicas de Adsorção Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Portugal, 1996.

MOREIRA Sarah de Abreu; OLIVEIRA André G de; SOUSA, Francisco Wagner de; NASCIMENTO Ronaldo Ferreira do; BRITO, Edy Sousa de BRITO - Utilização de bagaço de caju como bioadsorvente na Remoção de metais pesados de efluente industrial II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica João Pessoa - PB – 2007

NUNES, Diego Luiz Preparação de Carvão Ativado a partir de torta prensada de Raphanus sativus L. e utilização para clarificação de soluções. Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais Mestrado em Ciência de Alimentos. Belo Horizonte 2009.

PEREIRA, Aline R. Brandão *et al*, Biodegradação de corantes e efluentes têxteis por fungos. Holos Environment, v 10 n° 2, 2010, p 166.

PEREIRA, Rúbner Gonçalves, Síntese de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e sua aplicação na adsorção de proteínas do soro do leite. Dissertação de mestrado em Engenharia de Alimentos. Universidade estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga-BA, 2012.

PERINI, Brayam Luiz Batista, *et al*, adsorção de corantes de efluente têxtil por resíduos da banicultura, 2012, III Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental Goiânia/GO

PERUZZO, Lucile Cecília, Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 2003.

RIBEIRO, Carlos Leite A Roupas Através dos tempos. 2011.

RIBEIRO, D.; MARTINS, G.; RODRIGUES, A.C.; CUNHA, J.; BRITO, A.G.; NOGUEIRA, R. Reutilização de águas residuais: modelação da adsorção de nutrientes no solo. 8º Congresso da Água - Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos. Figueira da Foz, Portugal, 2006.

ROYER, B. *et al* Application of Brazilian-pine furit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solution – kinetic and equilibrium study. Journal of Hazardous Materials, 2009, v 164, pp 213-222.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, André Bezerra, Aplicação conjunta de tratamento anaeróbio Termofílico por lodo granular e de mediadores redox Na remoção de cor de águas residuárias têxteis. Engenharia Sanitária Ambiental, Vol.10 - Nº 3 - jul-set 2005, 253-259

SATHISHKUMAR *et al*. Utilization of agro-industrial waste jatropha curcas pods as activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR), 2011.

SCHIMMEL, Daiana, Adsorção dos corantes reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em Carvão ativado comercial. Dissertação de mestrado, UNIOESTE, Toledo, PR, 2008.

SILVA, Rene Pinto da. Tratamento de corantes reativos em solução aquosa utilizando lodo de esgoto sanitário como bioadsorvente em reatores contínuos / Rene Pinto da Silva.- João Pessoa, 2012.

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

SOARES, José Luciano. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão Mineral ativado com alto teor de cinzas. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SOMORJAI G A. Introduction to surface chemistry and catalysis, John Willey e Sons 1994.

SOUZA, C. L., ZAMORA, P. P. Degradação redutiva de azo-corantes utilizando-se Ferro metálico. Eng. sanitária ambiental Vol.11 - Nº 1- jan/mar 2006, 16-20.

- SULTANI, Celina, A Indústria Têxtil no Brasil 2011.
- TOSATO JR ,J. C., HALASZM. R. T. Tratamento de Efluentes Têxteis Utilizando Processos Físico-Químicos e Oxidativos Avançados 3rd International Workshop “Cleaner Production Initiatives And Challenges For A Sustainable World” São Paulo – Brazil – May 18th-20th – 2011.
- VASQUES, Andressa Regina. Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
- VIEIRA, M. F. L. Aplicação de Fenton Seguida de Biodegradação no Tratamento de Efluente Contendo Corante Têxtil. Dissertação em mestrado, UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2008.
- 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* 235, p. 153. 2004.
- WALKER, G. M. e WEATHERLEY, L. R. “Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation”. *Chemical Engineering Journal* 83. pp. 201-206. 2001.
- WANG, S. e ZHU, Z. H. “Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption”. *Dyes and Pigments*. pp. 1-9, 2006.