



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ADSORÇÃO DE CORANTE INDUSTRIAL REATIVO PRETO 5 UTILIZANDO  
CARVÃO VULCAN XC-72**

**MARCOS VINÍCIUS DE CARVALHO MOTA**

ALEGRE, ES

2020

**Marcos Vinícius de Carvalho Mota**

**ADSORÇÃO DE CORANTE INDUSTRIAL REATIVO PRETO 5 UTILIZANDO  
CARVÃO VULCAN XC-72**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Materiais, Bioprocessos e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Demetrius Profeti, PhD.

ALEGRE, ES

Agosto de 2020

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

M917a Mota, Marcos Vinícius de Carvalho, 1993-  
Adsorção de corante industrial Reativo Preto 5 utilizando carvão Vulcan XC-72 / Marcos Vinícius de Carvalho Mota. - 2020.  
76 f. : il.

Orientador: Demetrius Profeti.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -  
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Adsorção. 2. Efluente Textil. 3. carvão. I. Profeti, Demetrius. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. III. Título.

CDU: 66.0

---

**Marcos Vinícius de Carvalho Mota**

**ADSORÇÃO DE CORANTE INDUSTRIAL REATIVO PRETO 5 UTILIZANDO  
CARVÃO VULCAN XC-72**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Examinado em 30 de outubro de 2020.

---

Prof<sup>a</sup>. Ariany Binda Silva Costa, D.Sc,  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof<sup>a</sup>. Renato Ribeiro Passos, D.Sc,  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Demetrius Profeti, D.Sc,  
Universidade Federal do Espírito Santo



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
ARIANY BINDA SILVA COSTA - SIAPE 2419883  
Departamento de Engenharia Rural - DER/CCA  
Em 22/12/2020 às 08:51

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/116054?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
RENATO RIBEIRO PASSOS - SIAPE 2372134  
Departamento de Agronomia - DA/CCAE  
Em 22/12/2020 às 10:27

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/116155?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
DEMETRIUS PROFETI - SIAPE 1721463  
Departamento de Química e Física - DQF/CCENS  
Em 22/12/2020 às 15:02

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/116450?tipoArquivo=O>

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço aos meus pais, Hermes e Lucineide, por todo empenho e carinho na formação da minha educação e caráter. Aos meus familiares, em especial meu irmão e minha namorada, João Vitor Mota e Thamires Aguiar, por acreditarem em mim nos momentos difíceis dessa caminhada.

Aos meus orientadores, Demetrius e Luciene Profeti, por todo conhecimento e atenção compartilhados e pela dedicação no desenvolvimento da ciência no nosso país.

Aos amigos do Laboratório de Química 3, Cynthia Santos, Lívia Araújo, Lucas Paquini, Ueslei Fávero, Ruan Alves e ao técnico Gustavo Junco, pois foram de grande importância para o desenvolvimento desta pesquisa, ora auxiliando na execução, ora tornando a rotina de laboratório mais descontraída e agradável.

Aos demais amigos do programa de pós-graduação, Ana Carolyn Pirola, Cynthia de Carvalho, Dantara Santana, Grazielle Maradini e Jean Cota Coura, que foram meus companheiros compartilhando experiências e conhecimentos.

## RESUMO

MOTA, Marcos V. de C. **Adsorção de corante industrial Reativo Preto 5 utilizando carvão Vulcan XC-72**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientador: Demetrius Profeti. Coorientadora: Luciene Paula Roberto Profeti.

A cada dia, os problemas causados pela contaminação dos recursos hídricos têm sido mais impactantes. Os efluentes industriais têxteis, por conterem uma alta concentração de corantes e pigmentos, alteram a coloração, turbidez, oxigênio dissolvido, entre outros parâmetros que desequilibram o ecossistema ao seu redor. Normalmente, os métodos tradicionais das estações de tratamento de esgoto não são capazes de remover eficiente este tipo de poluente, nesta situação, métodos de tratamento alternativos devem ser empregados, como a adsorção. O potencial do carvão Vulcan XC-72 na adsorção do corante industrial Preto Reativo 5 foi investigado neste trabalho através de testes em batelada. Foram realizados testes variando o pH entre 2 e 12, onde verificou-se que quanto mais ácido for o meio, maior a adsorção de corante. A cinética de adsorção foi melhor ajustada no modelo de Avrami, o qual afirma que a adsorção não é gerenciada por apenas uma etapa. O tempo médio para o sistema atingir o equilíbrio foi de 75 minutos. As isotermas de adsorção mostraram um processo extremamente favorável, onde o modelo proposto por Sips foi o que mais se adequou ao processo. A capacidade máxima de adsorção foi de  $174,98 \text{mg.g}^{-1}$ , na temperatura de  $45^\circ\text{C}$ . O aumento da temperatura contribui com a adsorção, onde se verificou que a variação de entalpia padrão foi positiva e próxima de  $20 \text{KJ.mol}^{-1}$ , concluindo que o processo é endotérmico e a adsorção é física. Já a variação da energia de Gibbs padrão mostrou que o processo é espontâneo. Com uma alta capacidade de adsorção, um tempo para o equilíbrio relativamente baixo e um baixo custo de aquisição, o carvão Vulcan XC-72 torna-se uma boa alternativa para adsorção do corante Preto Reativo 5.

**Palavras-chave:** Tratamento de efluente. Adsorvente. Corante têxtil.

## ABSTRACT

MOTA, Marcos V. de C. **Industrial die adsorption (Reactive Black 5) using Vulcan XC-72 coal**. 2019. Dissertation. (Master degree in Chemical Engineering) – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Demetrius Profeti. Co-adviser: Luciene Paula Roberto Profeti.

Nowadays, problems caused by water resources contamination have been more impactful. The textile industries effluent has a large concentration of dyes and pigments, whose change color, turbidity, dissolved oxygen, among other parameters unbalance the local ecosystem. Commonly, the traditional methods applied in sewage treatment plants are not able to remove this type of pollutant efficiently, in that cases, alternatives methods should be applied, like the adsorption. The Vulcan XC-72 charcoal's potential to adsorb Reactive Black 5 dye was investigated in this research. First of all, tests were performed varying the pH between 2 and 12, it was found a greater adsorption of dye in a more acid environment. The adsorption kinetics was better adjusted in the Avrami's model, which states that adsorption is not managed by just one step. The average time to reach equilibrium system is 75 minutes. Adsorption isotherms showed an extremely favorable process, whose Sips' isotherm was the best-fitted model. The maximum adsorption capacity was  $174.98 \text{ mg.g}^{-1}$  at  $45^\circ\text{C}$ . The temperature raising contributes to adsorption, where a variation of standard enthalpy is positive and close to  $20 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , concluding the endothermic and physical state of the adsorption. The variation in standard Gibbs energy showed the process is spontaneous. With a high adsorption capacity, low cost and a relatively low equilibrium time, Vulcan XC-72 charcoal becomes a good alternative for adsorption of Reactive Black 5 dye.

**Keywords:** Effluent treatment. Adsorbent. Textile die.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Participação na produção mundial de tecidos por país. ....   | 15 |
| Figura 2. Fórmula estrutural do Reativo Preto 5. ....  | 20 |
| Figura 3. Processos de quimissorção e fisissorção. ....  | 22 |
| Figura 4. Etapas do mecanismo de transferência de massa. ....  | 23 |
| Figura 5. Tipos de isothermas de adsorção. ....  | 28 |
| Figura 6. Ponto de carga zero para o carvão Vulcan a 25°C. ....  | 39 |
| Figura 7. Quantidade adsorvida no equilíbrio vs. a variação do pH. Concentração inicial de 1500ppm, massa de adsorvente de 0,1g, 10mL de solução e 25°C. ....        | 40 |
| Figura 8. Espectros UV-vis da solução de RP5 variando o pH. ....   | 42 |
| Figura 9. Espectros UV-vis da solução de RP5 variando o pH na presença de carvão Vulcan. ....  | 42 |
| Figura 10. Cinética de adsorção. Concentração inicial de 1500 ppm, massa de adsorvente de 0,2g, 20mL de solução e 25°C. ....   | 44 |
| Figura 11. Cinética de adsorção para o modelo de difusão intrapartícula. Concentração inicial de 1500 ppm, massa de adsorvente de 0,2g, 20mL de solução e 25°C. .... | 45 |
| Figura 12. Isoterma de adsorção. Massa de adsorvente de 0,1g, 10mL de solução, tempo de 4 horas e 25°C. ....   | 46 |
| Figura 13. Isothermas de adsorção. Massa de adsorvente de 0,1g, 10mL de solução e tempo de 4 horas. Temperaturas: (a) 25 °C, (b) 35 °C, (c) 45 °C e (d) 55 °C. ....  | 49 |
| Figura 14. Análise Termodinâmica. $\ln K_e^\circ$ vs. $1/T$ . Temperaturas de 25,35,45 e 55 °C. ....   | 51 |
| Figura 15. Análise Termogravimétrica do carvão Vulcan. ....  | 54 |
| Figura 16. TGA do carvão Vulcan com tratamentos prévios. ....  | 55 |
| Figura 17. Microscopia eletrônica de Varredura. (a) 1000x, (b) 7500x, (c) 16000x e (d) 25000x. ....  | 56 |
| Figura 18. Espectroscopia de energia dispersiva para o carvão Vulcan. ....   | 57 |
| Figura 19. Espectroscopia Raman do carvão Vulcan. ....   | 58 |
| Figura 20. Curva de calibração usada nas análises do RP5 obtidas no espectrofotômetro UV-VIS. ....   | 68 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1. Características de efluentes têxteis do agreste brasileiro.....          | 20 |
| Tabela 2. Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção a 25°C .....                | 48 |
| Tabela 3. Parâmetros das isotermas de adsorção a 25°C .....                        | 50 |
| Tabela 4. Parâmetros das isotermas de adsorção a 35°C.....                         | 71 |
| Tabela 5. Parâmetros das isotermas de adsorção a 45°C.....                         | 72 |
| Tabela 6. Parâmetros das isotermas de adsorção a 55°C.....                         | 73 |
| Tabela 7. Parâmetros termodinâmicos de adsorção.....                               | 53 |
| Tabela 8. Capacidade de adsorção de diversos adsorventes para Preto Reativo 5..... | 55 |

## LISTA DE SÍMBOLOS

$q_{\max}$  – capacidade máxima de adsorção( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$\gamma$  – coeficiente de atividade.

$k_d$ – coeficiente de difusão intrapartícula( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ).

$k_1$  – constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem( $\text{min}^{-1}$ ).

$k_2$ – constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

$K_A$  – constante de Avrami ( $\text{min}^{-1}$ ).

$K'$  – constante de equilíbrio termodinâmico.

$K_F$  – constante de Freundlich( $(\text{mg.L.g}^{-1}.\text{mg}^{-1})^{1/n}$ ).

$K_L$  – constante de Langmuir( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

$K_s$  – constante de Sips ( $(\text{mg.L}^{-1})^{-1/n}$ ).

$b$  – constante de Temkin( $\text{J.mol}^{-1}$ ).

$C$  – constante relacionada à espessura da camada limite ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$C_e$  – concentração de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$C_i$  – concentração inicial de adsorvente ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$\beta_e$  – constante relacionada ao grau de cobertura da superfície de Elovich ( $\text{g.mg}^{-1}$ ).

$R$  – constante universal dos gases ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

$A$  – energia máxima de ligação no equilíbrio de Tenkim( $\text{L.g}^{-1}$ ).

$R_L$ – fator relacionado a natureza do processo de adsorção.

$M$  – massa de adsorvente (g).

$MM$  – massa molar do adsorvato ( $\text{g.mol}^{-1}$ ).

$n$  – ordem do processo de Avrami.

$n_s$  – ordem do processo de Sips.

$a_R$  – parâmetro da equação de Redlich-Peterson.

$K_R$  – parâmetro da equação de Redlich-Peterson.

$\beta$  – parâmetro de heterogeneidadede Redlich-Peterson.

$q_e$ – quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$q_t$  – quantidade adsorvida no tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$a$  – taxa inicial de adsorção de Elovich ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

T – temperatura absoluta (K).

t – tempo (min).

$\Delta G^\circ$  – variação da energia livre de Gibbs ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

$\Delta H^\circ$  – variação da entalpia ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

$\Delta S^\circ$  – variação de entropia ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

V – volume (L).

## SUMÁRIO

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | INTRODUÇÃO .....   | 10 |
| 2     | OBJETIVOS .....  | 13 |
| 2.1   | Objetivo geral .....   | 13 |
| 2.2   | Objetivo específico .....  | 13 |
| 3     | REVISÃO DA LITERATURA .....  | 14 |
| 3.1   | Indústria têxtil.....  | 14 |
| 3.1.1 | Mercado têxtil.....  | 14 |
| 3.1.2 | Processo Produtivo .....   | 15 |
| 3.1.3 | Efluentes têxteis.....   | 16 |
| 3.2   | Corantes sintéticos .....  | 18 |
| 3.2.1 | Corante Reativo Preto 5 .....  | 20 |
| 3.3   | Adsorção .....   | 21 |
| 3.3.1 | Cinética de adsorção .....   | 23 |
| 3.3.2 | Isotermas de adsorção .....  | 27 |
| 3.3.3 | Termodinâmica de adsorção.....   | 31 |
| 3.4   | Estudos da adsorção de Reativo Preto 5 .....   | 32 |
| 3.5   | Caracterização de adsorventes.....   | 34 |
| 3.5.1 | Análise Termogravimétrica (TGA) .....  | 34 |
| 3.5.2 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)..... | 34 |
| 3.5.3 | Espectroscopia Raman .....   | 35 |
| 4     | MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 36 |
| 4.1   | Ponto de Carga Zero (PCZ).....   | 36 |
| 4.2   | Interferência do pH .....  | 36 |
| 4.3   | Estudo da cinética de adsorção.....  | 36 |
| 4.4   | Estudo da isoterma de adsorção.....  | 37 |
| 4.5   | Estudo termodinâmico de adsorção .....   | 38 |
| 4.6   | Quantificação da concentração de corante .....   | 38 |
| 5     | RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 39 |
| 5.1   | Ponto de Carga Zero .....  | 39 |
| 5.2   | Interferência do pH inicial.....   | 40 |
| 5.3   | Cinética de adsorção .....   | 43 |
| 5.4   | Isoterma de Adsorção .....   | 46 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 5.5   | Termodinâmica de adsorção.....   | 48 |
| 5.6   | Comparaçãoda capacidade máxima de adsorção entre carvão Vulcan e outros adsorventes..... | 53 |
| 5.7   | Caracterização do Carvão Vulcan .....  | 54 |
| 5.7.1 | TGA .....  | 54 |
| 5.7.2 | MEV e EDS.....   | 55 |
| 5.7.3 | Espectroscopia Raman .....   | 57 |
| 6     | CONCLUSÕES .....   | 59 |
|       | REFERÊNCIAS .....  | 60 |
|       | ANEXO .....  | 68 |

## 1 INTRODUÇÃO

A poluição de recursos hídricos tem crescido juntamente com a industrialização e o aumento demográfico, com isso, o impacto ambiental causado pelo descarte de efluentes industriais vem obtendo grande relevância nas últimas décadas. Entre os agentes poluidores, destacam-se os corantes industriais, devido a sua alta toxicidade, em muitos casos, e seu impacto à vida humana e aquática.

A contaminação de corpos hídricos nem sempre é facilmente detectável, visto que grande parte dos contaminantes são incolores ou inodoros. A coloração é um dos parâmetros de poluição que mais facilita a sua detecção. (PICCIN *et al.*, 2016)

Os corantes podem ser definidos como compostos aromáticos que possuem grupos funcionais específicos e absorvem radiação na região do visível. Normalmente são tóxicos e poucos suscetíveis à degradação. Podem ser aplicáveis em indústrias de diferentes ramos, onde se destacam: tingimento de couro, têxteis, papel, impressão, cosméticos e de alimentos. (JÓZWIAK *et al.*, 2017)

O setor que mais utiliza corantes é o da indústria têxtil. Associadamente, é um dos setores que mais consome água no mundo, juntamente com a agroindústria, sendo necessários até 200 litros de água por quilograma de tecido acabado (FERREIRA, 2011). As etapas de tinturaria e acabamento são as que requerem o maior volume de água e que liberam a maior parte dos resíduos neste ramo. Consequentemente, são as principais responsáveis pela grande quantidade de efluente produzido (ARSLAN-ALATON *et al.*, 2008).

Józwiak *et al.* (2017) afirmam que até 50% de todos os corantes utilizados na indústria de tecidos podem ser encontrados nas águas residuais. Logo, devido a sua alta concentração e volume, métodos de tratamento para os efluentes da indústria têxtil são necessários, tanto para reaproveitamento de matéria-prima, quanto para a desintoxicação da água que retornará ao meio ambiente.

Vários métodos têm sido estudados para diminuir a concentração de corantes nos efluentes, buscando sempre alternativas mais baratas e eficientes. Frequentemente, a combinação de dois ou mais processos se mostram viáveis. Os processos convencionais de tratamento são: coagulação e floculação, biodegradação, oxidação (química, eletroquímica ou fotoquímica) e

a adsorção. (WEI *et al.*, 2018; DU e CHEN, 2018; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2018; KAUSAR *et al.*, 2018)

O método da coagulação/floculação é um dos mais utilizados para tratamento de águas. Nele, uma substância coagulante neutraliza as cargas das impurezas presentes, diminuindo a repulsão entre elas, possibilitando que as mesmas se aglutinem. A aglutinação pode ser intensificada por um agente floculador, acelerando o processo. As partículas agregadas, normalmente com densidade diferente da água, são separadas por decantação. Em relação a corantes, este método não é suficiente para remoção satisfatória, sendo normalmente empregado como etapa preliminar de tratamento. (WEI *et al.*, 2018)

O método da oxidação química é aplicado quando o corante é biorresistente. O processo utiliza um agente oxidante, como por exemplo um peróxido, e um catalisador, como o ferro II. O agente oxidante reage com o corante, causando a sua degradação. Assim, o poluente orgânico é decomposto, gerando dióxido de carbono na maioria dos casos. (DU e CHEN, 2018)

Semelhante à oxidação química, temos as oxidações eletroquímica e fotoquímica. Em ambos os casos, uma fonte de energia promove o deslocamento dos elétrons do corante orgânico para um eletrodo, degradando-o. De forma que, na oxidação eletroquímica, a fonte utilizada é uma corrente elétrica e na fotoquímica, a fonte é de luz. (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2018)

A biodegradação é um mecanismo alternativo aos demais processos de remoção de compostos orgânicos, que são normalmente físicos ou químicos. A degradação ocorre de forma biológica, onde microrganismos consomem a matéria orgânica para sua respiração e desenvolvimento. Diversos corantes são biodegradáveis, sendo uma alternativa usualmente de menor custo quando comparado aos métodos físico-químicos mais elaborados, porém demandam de uma operação laboriosa. (XIAO *et al.*, 2017)

Por fim, temos a adsorção. A adsorção se destaca como método alternativo para remoção tanto de metais pesados quanto de compostos orgânicos, combinando simplicidade de projeto e de operação, baixa utilização de energia e boa eficiência de remoção. (KAUSAR *et al.*, 2018; PICCIN *et al.*, 2016)

Além disso, a vasta variedade de adsorventes torna este método atrativo para o tratamento de efluentes. Como exemplos, os seguintes materiais são utilizados como adsorventes: sílicas

(DA'NA,2017), polímeros (DEHGHANI *et al.*, 2018)e carvões ativados proveniente de diversas fontes, como casca de amendoim(TANYILZIDI, 2011), folhas de chá utilizadas (WONG *et al.*, 2019), lodo industrial (WONG *et al.*,2018), entre outros.

Os carvões ativos têm sido largamente utilizados nos processos de adsorção, pois podem possuirelevada área superficial, boa porosidade e estabilidade físico-química (TAN*et al.*, 2007). A possibilidade de serem produzidos, tanto a facilidade de encontrar uma variedade de carvões comerciais, torna o adsorvente atrativo para os testes de adsorção.

Um dos carvões industriais mais encontrados na atualidade é o carvão Vulcan XC-72. Este carvão é produzido pela pirólise de hidrocarbonetos provenientes de gás natural e frações mais leves de petróleo. O carvão Vulcan possui grande área superficial, baixo custo e baixa resistência à condutividade elétrica, sendo amplamente empregado como suporte para metais pesados em células de combustível. A utilização deste carvão como adsorvente para remoção de corantes industriais não foi encontrada na literatura.(MA *et al.*, 2014)

Diante disso, este trabalho objetiva analisar a adsorção de um corante industrial utilizado na indústria têxtil, o Reativo Preto 5 (RP5), utilizando o carvão comercial Vulcan XC-72R ®, visando encontrar sua eficiência de remoção e os principais parâmetros adsorptivos.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a eficiência de adsorção do corante Reativo Preto 5 pelo carvão Vulcan ®.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar o efeito da concentração de corante, do pH, do tempo de contato e da temperatura no processo de adsorção.
- Construir a cinética de adsorção e verificar qual modelo cinético mais se adequa ao processo.
- Elaborar as isotermas de adsorção e verificar qual modelo teórico melhor descreve o processo adsorptivo.
- Avaliar os parâmetros isotérmicos, cinéticos e termodinâmicos fornecidos pelos modelos.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Indústria têxtil

##### 3.1.1 Mercado têxtil

A indústria têxtil movimentou 920 bilhões de dólares em 2018, mantendo uma média superior a 75 milhões de toneladas de tecido produzido. A indústria tem uma expectativa de crescimento de 4,5% até 2025\*, alcançando cerca de 1230 bilhões de dólares. (MORDOR INTELLIGENCE, 2020).

Segundo Borely (2019) e Gotex (2017), estima-se que o mercado têxtil movimenta 330 bilhões apenas em exportações por ano, sendo que no continente asiático encontram-se os maiores produtores mundiais. O destaque é a China, que detém mais da metade de toda produção mundial, muito à frente do segundo colocado, a Índia, que possui cerca de 6,9% de toda produção. A Figura 1 exibe um quadro dos maiores produtores mundiais e suas respectivas contribuições na produção mundial.

O Brasil é o quinto maior produtor de mercadorias têxteis no mundo, gerando aproximadamente 48 bilhões de dólares no ano de 2018. Este setor contribui significativamente para o PIB nacional, sendo o segundo maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para o setor de alimentos e bebidas. (ABIT, acesso em 20 de mar. de 20).

A produção nacional é voltada ao mercado interno, sendo 2,6 bilhões de dólares gerados em exportação no ano de 2018, apenas 5% do total produzido. Aliás, a indústria brasileira de tecidos apresenta *déficit* na balança comercial, onde necessita importar mais de 5 bilhões de dólares anualmente para suprir sua demanda. Esse *déficit* indica que ainda há espaço para o crescimento das indústrias nacionais. (ABIT, acessado em 20 de mar. de 2020)

*\*A informação não considera os efeitos da pandemia do Coronavírus.*

| Produção de Têxteis |        |
|---------------------|--------|
| País                | %      |
| China               | 50,20% |
| Índia               | 6,90%  |
| Estados Unidos      | 5,30%  |
| Paquistão           | 3,60%  |
| Brasil              | 2,40%  |
| Indonésia           | 2,40%  |
| Taiwan              | 2,30%  |
| Turquia             | 1,90%  |
| Coréia do Sul       | 1,80%  |
| Tailândia           | 1,10%  |
| México              | 0,90%  |
| Bangladesh          | 0,80%  |
| Itália              | 0,80%  |
| Rússia              | 0,70%  |
| Alemanha            | 0,50%  |
| Outros              | 18,40% |
| Total               | 100%   |

Figura 1. Participação na produção mundial de tecidos por país. Fonte: GOTEX, acessado em: 20/03/20

### 3.1.2 Processo Produtivo

O processo de produção de tecido pode variar bastante principalmente nas etapas iniciais, dependendo da matéria-prima utilizada para confecção. Esta matéria-prima é chamada de fibra do tecido. As fibras podem ser classificadas em dois grupos: as fibras naturais e as sintéticas. Cada tipo de fibra possui características específicas, como resistência à tensão, deformação, flexibilidade e capacidade de recuperação na deformação, estas características influenciam nos processos de produção e no resultado final do tecido. (TAVANAIE, 2013)

A maioria das fibras têxteis tem a fiação como etapa inicial do processo. Nesta etapa, as fibras têxteis, desordenadas, passam por uma série de operações mecânicas até serem reorganizadas em fios longos. Normalmente fluidos iônicos ou gomas são utilizados para evitar a quebra dos fios. (MEKSI e MOUSSA, 2017; TAVANAIE, 2013)

Outros tipos de fibras, chamadas fibras contínuas, utilizam métodos de fusão de polímero e extrusão para a produção dos fios, alternativamente a fiação. Estes fios são entrelaçados em uma variedade de modelos e orientações, no processo denominado tecelagem. (MEKSI e MOUSSA, 2017; TAVANAIE, 2013)

Com as fibras de tecido previamente organizadas, dar-se-á a etapa de tingimento. O tingimento consiste na coloração do tecido através dos corantes. Estes corantes normalmente estão presentes em soluções aquosas, onde é feita a imersão do tecido. As moléculas de corante difundem para dentro das fibras, tingindo-as. Há também corantes insolúveis, que são dispersos diretamente sobre o tecido. Alguns fatores influenciam a fixação do corante nos tecidos, como: caráter iônico das fibras e do corante, orientação e organização das fibras, pH e temperatura. (ROSA *et al.*, 2010).

No tingimento convencional, o tecido é submerso em uma série de tanques, onde contém as soluções concentradas de corante, por diversas vezes até atingir a coloração desejada. Após o tingimento, tem-se a etapa de lavagem. A lavagem consiste na remoção do excesso de corante e ocorre de maneira semelhante ao tingimento, porém a imersão do tecido é feita em água até que a água residual se torne clarificada. Este processo demanda uma grande quantidade de água, sendo necessários de 50 a 200 litros de água por quilograma de tecido produzido. Essa água residual, que ainda possui uma concentração considerável de corantes, fixadores e outros reagentes provenientes da lavagem, deve ser conduzida a estação de tratamento específica antes de ser descartada. (CHAGAS, 2009; TWARKODUS, 2004)

O tecido acabado é conformado, normalmente em rolos, e direcionado aos estoques, onde permanecerá até receber seu destino final.

### **3.1.3 Efluentes têxteis**

Apesar de sua vasta importância econômica, as indústrias têxteis estão entre as que mais geram efluentes no mundo. Isto se deve à grande produção e baixa eficiência combinados com o alto volume de água demandada no seu processo. Além do seu grande volume, os efluentes têxteis ainda contêm uma alta variedade de compostos poluentes, como corantes e pigmentos, surfactantes, polímeros, graxas, óleos, detergentes, entre outros. (SHEHZADI *et al.*, 2014)

Os corantes sintéticos e pigmentos são os poluentes de maior destaque nos efluentes têxteis. Eles se enquadram na categoria de poluentes emergentes, que são classificados como qualquer substância química que não foi incluída em um programa de monitoramento, não havendo legislação específica quantificando a concentração suportada pelos corpos hídricos, normalmente seu controle é feito por parâmetros relacionados, como coloração, turbidez e oxigênio dissolvido. (HORVAT *et al.*, 2012)

Essa característica de colorir e turvar a água, pertencente aos corantes e pigmentos, pode levar ao esgotamento de oxigênio dissolvido do meio. A presença de cor e turbidez impede a passagem de luz solar para as camadas mais profundas da água, alterando a atividade fotossintética do sistema, diminuindo a quantidade de oxigênio dissolvido e consequentemente desequilibrando a fauna e flora existente. (LALNUNHLIMI; e KRISHNASWAMY, 2016)

Além de padrões de coloração e turbidez elevados, os efluentes têxteis ainda apresentam outros parâmetros que excedem os valores permitidos para o lançamento de efluentes, sendo eles: sólidos sedimentáveis, compostos orgânicos (relacionados à demanda química e bioquímica de oxigênio, DQO e DBO), compostos inorgânicos (hidróxido de sódio, carbonatos, sulfetos e cloretos), metais pesados (cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco) e sais. Para exemplificar, a Tabela 1 exibe os valores característicos de efluentes têxteis sem tratamento do agreste brasileiro.

De acordo com Abreu *et al.* (2008), a maior parte das empresas investem apenas o básico no tratamento de efluentes, visando apenas evitar as multas, sem se preocupar com os impactos ambientais de suas atividades. Felizmente, o descarte sem tratamento dos efluentes têxteis é visualmente detectável, uma vez que baixas concentrações de corante já demonstram forte coloração, contribuindo com denúncias e com a fiscalização.

Tabela 1. Características de efluentes têxteis do agreste brasileiro.

| Parâmetro   | Faixa de valores | Faixa admissível<br>(CONAMA 357 e 430) |
|---|------------------|--|
| pH  | 4,94 – 9,44      | 5 – 9                                  |
| Salinidade  | 1,40 – 5,00      | < 0,5                                  |
| Turbidez (NTU)                                    | 16 – 817         | < 100                                  |
| Coloração (UH)                                    | 101 – 902        | < 75                                   |
| Cloretos (mg.L <sup>-1</sup> de Cl <sup>-</sup> ) | 17 – 272         | < 250                                  |
| DBO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )         | 76 – 2767        | < 5                                    |
| Nitrogênio Amoniacal (mg.L <sup>-1</sup> )        | 0 – 37           | < 13,3                                 |
| Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )                     | 0 – 0,70         | < 10                                   |
| Alumínio (mg.L <sup>-1</sup> )                    | 0,31 – 9,82      | < 0,1                                  |

Fonte: Adaptado de Gondim (2008).

### 3.2 Corantes sintéticos

Desde a Pré-história, corantes são utilizados para tingimento corporal e pinturas em cavernas. Naquela época, os corantes eram extraídos de plantas, raízes, sementes, cascas de frutas, insetos esmagados, entre outros. Os pigmentos também podiam ser obtidos de minerais, como ocre e hematita, que eram extraídos de rochas ou do solo. (CHRISTIE, 2001)

Mais tarde, por volta de 2500 a.C., registros mostram a utilização de corantes em tecidos e hieróglifos pela civilização egípcia. Os mesmos egípcios desenvolveram o primeiro corante inorgânico sintético que se tem notícia, misturando minérios de cobre e cálcio, atingindo a coloração azul para a pintura de louças. (ALMEIDA, 2017; CHRISTIE, 2001)

Os corantes têxteis propriamente ditos são muito mais recentes em termos históricos, tendo destaque para o químico inglês Willian H. Perkin que, no século 19, descobriu o corante sintético malveína, revolucionando a formulação e fabricação de corantes, permitindo a criação de diversas cores e tonalidade. (ALMEIDA, 2017; AHMAD *et al.*, 2015)

Atualmente, estima-se que existem mais de 10 mil tipos de corantes sintéticos, empregados nos mais diversos segmentos: têxtil, couro, cosméticos, alimentos, papel, impressão e etc.,

sendo que 30% deles são destinados às indústrias têxteis. Em quantidade, anualmente são produzidas aproximadamente 700 mil toneladas de corantes, onde dois terços do montante são destinados às indústrias de tecido. Somente no Brasil, consome-se o equivalente a 26,5 mil toneladas de corantes por ano. (YANG *et al.*, 2019; BURKINSHAW e SALIHU, 2013; SANTOS *et al.*, 2017)

Os corantes podem ser classificados de formas diferentes, ora pelas estruturas químicas presentes na molécula, ora pela forma que eles são fixados nas fibras do tecido. A classificação descrita por Guaratini e Zanoni (2000) é bastante difundida atualmente, onde temos os corantes classificados pelo tipo de fixação:

**Corantes Reativos:** contêm um grupo eletrofílico que forma ligação covalente com as hidroxilas e/ou grupos amino presentes na fibra. Os principais corantes reativos contêm grupos azo ou antraquinona como grupos cromóforos. São solúveis em água e conferem boa estabilidade de cor quando comparado a outros corantes.

**Corantes Diretos:** solúveis em água, interagem com as fibras do tecido por força de Van der Waals. Apesar de ser uma ligação um pouco mais fraca, a utilização de eletrólitos aumenta a adsorção do corante sobre o tecido. A vantagem deste grupo é a grande porcentagem de reagente fixado, gerando efluente com baixa concentração de corante.

**Corantes Dispersivos:** são compostos insolúveis que são dispersos na superfície da fibra. Usualmente são utilizados dispersantes que estabilizam a suspensão de corante, facilitando o contato com os sítios das fibras.

E ainda temos os corantes classificados pelas estruturas químicas:

**Corantes azoicos:** são caracterizados pela presença de um grupo azo ( $-N=N-$ ) em sua constituição, normalmente conectando grupos aromáticos. É o maior grupo de corantes produzidos atualmente, representando mais da metade de todos os corantes produzidos no mundo.

**Corantes Pré-Metalizados:** são identificados pela presença de um íon metálico, normalmente formando complexo com um grupo azo. O íon metálico mais empregado é o Cromo. Gera-se bastante preocupação no âmbito ambiental quanto à utilização desta classe, uma vez que o efluente contém um alto conteúdo de metal.

**Corantes Branqueadores:** possuem grupos carboxílicos, azometinos ou etilênicos combinados com anéis aromáticos ou naftalênicos, capazes de branquear as fibras de tecido cru, que podem apresentar coloração amarelada após o processamento.

**Corantes à Cuba:** uma classe de corantes baseados em índigos, tioindigóides e antraquinóides. São praticamente insolúveis em água, porém em meio alcalino são reduzidos e tornam-se solúveis. Após aplicação são oxidados voltando ao seu estágio original. É um grupo de ótima fixação, porém de custo elevado.

**Corantes de Enxofre:** caracterizam-se pela presença de polissulfetos. Assim como os corantes à cuba, os corantes de enxofre são reduzidos e se tornam solúveis para aplicação. Pós aplicação são oxidados voltando à forma original. Apresentam problemas por liberarem resíduos altamente tóxicos.

Os corantes possuem alto peso molecular, em sua maioria, e possuem grupos funcionais característicos em sua constituição. Os grupos cromóforos são responsáveis pela coloração, os auxocromos são responsáveis pela intensificação e qualidade das cores e os solubilizantes pela solubilização do corante em água. (BENKHAYA, 2017)

### 3.2.1 Corante Reativo Preto 5

O corante Reativo Preto 5 (RP5) é um corante azoico, classificado com diazo, por possuir dois grupos funcionais N=N. Seu peso molecular é de 991,82 g/mol, absorve luz visível em 600nm quando em solução aquosa, onde apresenta a coloração azul marinho (JÓŹWIAK *et al.*, 2017). A Figura 2 representa a estrutura molecular do composto.

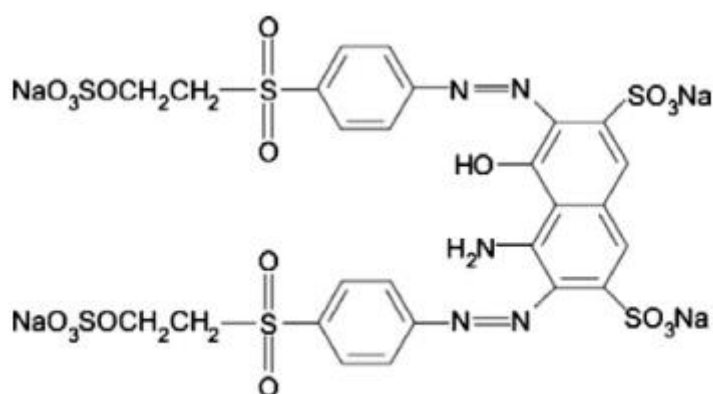


Figura 2. Fórmula estrutural do Reativo Preto 5. Fonte: Cunicoet *et al.*, 2011.

O RP5 é um corante reativo de caráter aniônico, nele também temos a presença do grupo funcionalvinilsulfona. Sua solubilidade máxima é de 50g/L (GRELUK e HUBICKI, 2010). É um corante bastante difundido atualmente, frequentemente usado na coloração de algodão, lã, viscose e fibras de poliamidas.

### 3.3 Adsorção

A adsorção pode ser entendida como um processo de transferência de massa onde um certo sólido é capaz de concentrar moléculas de um determinado fluido em sua superfície. A superfície onde o processo ocorre é chamada de adsorvente, já as moléculas que se acumulam na superfície são chamadas de adsorvato. (NASCIMENTO, 2014)

Por ser um processo que ocorre em superfície, um dos principais fatores que contribuem com a adsorção é a área superficial do sólido. Além da área superficial, existem outras características inerentes ao adsorvente que são importantes no processo de adsorção: a porosidade, o volume específico dos poros, a distribuição do tamanho de poros, ponto de carga zero da superfície, grupos funcionais presentes na superfície e natureza do material precursor. (SEKAR *et al.*, 2004)

Quanto ao adsorvato, o tamanho da molécula é de grande influência no processo, uma vez que moléculas muito grandes podem atrapalhar a ocupação de sítios vizinhos tornando-os inativos. A polaridade e presença de grupos funcionais são outros fatores relacionados ao adsorvato que são levados em conta neste processo. (NASCIMENTO, 2014)

Não são apenas as características relacionadas ao adsorvente e ao adsorvato que conduzem o processo de adsorção. Há fatores relacionados ao meio que contribuem com o processo, são eles: (i) temperatura, (ii) pH e (iii) espécies presentes no meio.

(i) A temperatura é um fator importante quando se fala de adsorção. A mudança de temperatura altera a constante de velocidade de adsorção, a mobilidade das partículas no fluido e a difusão, uma vez que, a viscosidade de um fluido é alterada pela temperatura. A variação da temperatura também pode alterar o estado de equilíbrio da adsorção, por exemplo, um aumento de temperatura auxilia os processos de adsorção endotérmicos e prejudica os processos exotérmicos. (Rudzinski e Everett, 2012)

(ii) O pH, juntamente com ponto de carga zero (PCZ) e a polaridade do adsorvato, também se mostra fundamental. Primeiramente, o pH no ponto de carga zero é o valor de pH no qual as cargas globais superficiais tornam-se nulas. Assim, valores de pH abaixo do PCZ, tornam as superfícies positivamente carregadas, favorecendo a adsorção de substâncias aniônicas. Já valores de pH do fluido acima do PCZ, favorecem a adsorção de substâncias catiônicas. (CAO *et al.*, 2014)

(iii) Outras espécies presentes no meio podem competir com as moléculas de interesse, ocupando os sítios ativos do adsorvente. Problema recorrente na adsorção de íons metálicos em efluentes. (CAO *et al.*, 2014)

O processo de adsorção pode ser classificado quanto à força de interação entre o adsorvato e o adsorvente, onde tem-se a adsorção química, ou quimissorção, e a adsorção física, ou fisissorção. Na adsorção química, a ligação entre as espécies ocorre por reação química, diferentemente da fisissorção, onde forças atrativas entre o adsorvato e o adsorvente são responsáveis pela adsorção. (BRAGANÇA *et al.*, 2018)

Sendo assim, a quimissorção une o adsorvente e o adsorvato de forma mais intensa, dificultando a reversibilidade do processo (dessorção). A quimissorção ainda é seletiva, onde cada molécula se une a um sítio ativo formando uma única camada de adsorvente, enquanto a fisissorção é inespecífica, podendo acumular-se em diversas camadas sobre o adsorvente, como visto na Figura 3. (ATKINS e PAULA, 2014).

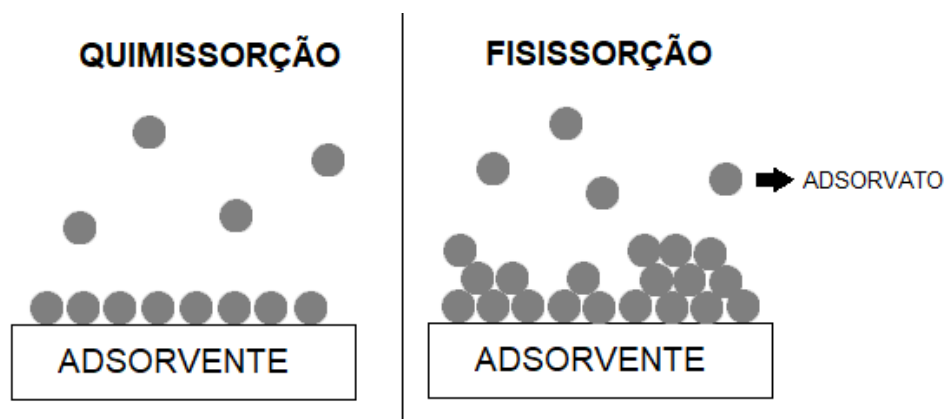


Figura 3. Processos de quimissorção e fisissorção. Fonte: Próprio autor.

### 3.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção expressa não só a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida, como também o modo que ela ocorre. Envolve vários aspectos da transferência de massa e pode ser afetada pela temperatura, viscosidade do fluido, tamanho da partícula de adsorvente, porosidade e tamanho de poro do adsorvente, velocidade de agitação do sistema, concentração de adsorvente, entre outros. (NASCIMENTO *et al.*, 2014)

O mecanismo de transferência de massa se dá em quatro etapas, sendo elas: transferência de massa externa (1), difusão na camada limite (2), difusão nos poros (3) e adsorção nos sítios ativos (4). Como ilustra a Figura 4.

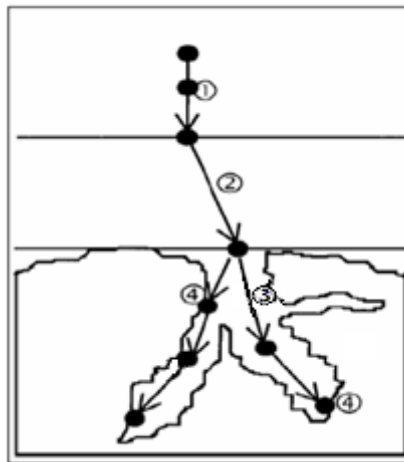


Figura 4. Etapas do mecanismo de transferência de massa. Fonte: modificado de Vasques,2010.

A primeira etapa, transferência de massa externa, consiste no movimento da partícula de adsorvato do leito do fluido até a camada limite do fluido na superfície, nesse primeiro momento, forças convectivas conduzem a movimentação das partículas. (NASCIMENTO *et al.*, 2014; CRINI e BADOT, 2008)

No segundo momento, o adsorvato percorre desde a fronteira exterior da camada limite até a superfície do sólido. A extensão da camada limite é um fator que interfere nesta etapa, sendo afetada pela velocidade do fluido, onde quanto menor a velocidade do escoamento, maior será a espessura dessa camada. A viscosidade do fluido também interfere no processo difusivo, posto que o adsorvato encontra maior resistência para atravessar a camada limite em fluidos mais viscosos. (SIMONIN, 2016, NASCIMENTO *et al.*, 2014)

No limite externo da camada limite, as forças convectivas (velocidade do fluido) contribuem mais significativamente com a movimentação do adsorvato. À medida que o adsorvato se aproxima da superfície do adsorvente, o fluido vai se estagnando gradativamente e as forças condutivas passam a se sobressair sobre as forças convectivas. Neste momento, a viscosidade do fluido obtém maior importância. (SIMONIN, 2016, NASCIMENTO *et al.*, 2014)

Ao chegar à superfície do adsorvente, as partículas de adsorvato entram na terceira fase da difusão, chamada difusão no interior dos poros. Neste momento, forças convectivas praticamente não exercem mais influência sobre o processo, apenas as forças difusivas. Nesta etapa, a diferença de tamanho entre o poro e o adsorvato desempenha papel fundamental sobre a velocidade do processo, sendo que, quanto maior a razão poro do adsorvente/adsorvato, maior será a mobilidade do adsorvente, minimizando o tempo desta etapa. Muitas vezes, a etapa de difusão intrapartícula é a etapa que rege a cinética de adsorção. (SIMONIN, 2016, NASCIMENTO *et al.*, 2014)

Por fim, ocorre a quarta etapa, que consiste na adsorção sobre o sítio ativo propriamente dita. É válido ressaltar que, os sítios ativos possuem potenciais de adsorção diferentes e que a presença de sítios ocupados ao seu redor pode prejudicar este potencial. (SIMONIN, 2016, NASCIMENTO *et al.*, 2014)

A cinética de adsorção possui modelos que tentam descrever o seu comportamento. Estes modelos normalmente se baseiam em uma etapa como limitante do processo. Dos modelos cinéticos mais empregados, os de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem, assumem a adsorção propriamente dita como sendo a etapa limitante da velocidade. Já o modelo de difusão intrapartícula, responsabiliza a etapa de difusão no interior do poro como determinante para a velocidade do processo (LARGITTE e PASQUIER, 2016). Também existem os modelos de ordem fracionária, que são criados através de combinações entre modelos existentes, como os modelos de Avrami e Elovich.

#### MODELO DE PSEUDOPRIMEIRA ORDEM

O modelo de pseudoprimeira ordem foi proposto por Lagrange e afirma que a adsorção é um processo reversível e que atinge o equilíbrio em tempo determinado. A equação de Lagrange reproduz mais adequadamente o estágio inicial da adsorção onde todos os sítios ativos ainda se encontram livres. (MOUSSOUT *et al.*, 2018). O modelo é representado pela eq. 01.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (01)$$

Onde  $q_e$  e  $q_t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo  $t$  (min). Já  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimera ordem. Ao integrarmos e reajustarmos a equação 01, aplicando as condições de contorno: quando  $t = 0$ ,  $q_t = 0$  e quando  $t = t$ ,  $q_t = q_e$  obtém-se a equação 02, na forma não linear.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (02)$$

### MODELO DE PSEUDOSSEGUNDA ORDEM

O modelo de pseudossegunda ordem foi desenvolvido por Ho e McKay. Nele procura-se descrever todo o processo da adsorção, não apenas seu início quando todos os sítios ainda estão disponíveis. O modelo considera que a etapa limitante de velocidade é a de adsorção nos sítios propriamente dita, sendo esta por quimissorção (QIU *et al.*, 2009). O modelo de Ho e McKay é apresentado na equação 03, no qual  $k_2$  ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) é a constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (03)$$

Integrando e rearranjando a equação 03, com as mesmas condições de contorno utilizadas na equação 02, obtemos a forma não linear na equação de pseudossegunda ordem, como mostra a equação 04.

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (04)$$

### MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA

Este modelo, proposto por Weber e Morris, considera a etapa de difusão para o interior da molécula como a etapa mais lenta do processo. Sua equação é representada pela equação 05. Ao produzir o gráfico de  $q_t$  pela raiz quadrada do tempo, se espera uma relação linear entre os

fatores, dividindo o gráfico em três segmentos de reta distintos sendo que, cada segmento corresponde a uma etapa do mecanismo de adsorção. O segundo segmento de reta é o de interesse neste modelo, onde o coeficiente linear  $C$  está relacionado com a espessura da camada limitada superfície. Logo, se este segmento interceptar a origem (possuindo  $C$  nulo), tem-se um indício que a etapa referente a difusão na camada limite ocorre de maneira rápida. Sendo assim, a etapa de difusão no interior do poro fica sendo a etapa limitante do processo. (CRINI e BADOT, 2008)

$$q_t = k_d + t^{\frac{1}{2}} + C \quad (05)$$

Sendo  $k_d$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ) o coeficiente de difusão intrapartícula e  $C$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) uma constante relacionada à espessura da camada limite.

#### MODELO DE AVRAMI

Após os modelos cinéticos mais conhecidos, os de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula, os modelos de ordem fracionária completam a gama de modelos cinéticos. À vista disso, o modelo de Avrami foi proposto e sua formulação está descrita a seguir.

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-(K_A \cdot t)^n}) \quad (06)$$

Onde  $K_A$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de Avrami e  $n$  a ordem fracionária do processo de adsorção. Apesar de vários autores tentarem encontrar uma relação teórica para os parâmetros  $K_A$  e  $n$ , Abraham *et al.* (2000) afirmam que o modelo cinético de Avrami apenas nos dá uma descrição fenomenológica do processo de adsorção, não revelando muito sobre os detalhes moleculares do processo.

#### MODELO DE ELOVICH

O modelo de Elovich é aplicado para cinética de quimissorção e costuma ser utilizado de forma satisfatória em processos com cinética de adsorção lenta. O modelo de ordem fracionária considera a superfície como sendo heterogênea e é utilizado tanto para adsorção

quanto para dessorção (INYANG *et al.*, 2016; CARDOSO, 2012). A equação de Elovich é representada da seguinte forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = a \cdot e^{-\beta_e q_t} \quad (07)$$

Integrando a equação 07, sob as condições de contorno  $q_t=0$  quando  $t=0$  e  $q_t=q_t$  quando  $t=t$ , chegamos à equação 08:

$$q_t = \frac{1}{\beta_e} \ln(t + t_0) + \frac{1}{\beta_e} \ln(t_0) \quad (08)$$

Onde  $t_0 = \frac{1}{a\beta}$ , sendo que  $a$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) é a taxa inicial de adsorção e  $\beta_e$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) uma constante relacionada ao grau de cobertura da superfície e a energia de ativação do processo de adsorção.

Normalmente, por ser utilizado em cinética lenta, tem-se  $t$  muito maior do que  $t_0$ , nesses casos a equação cinética de Elovich será simplificada a equação 09 a seguir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(a\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (09)$$

### 3.3.2 Isotermas de adsorção

O estudo experimental do equilíbrio de adsorção é dado através das isotermas. Ela é obtida a partir do contato de diferentes concentrações de adsorvato com massas iguais de adsorvente, ou a partir da mesma concentração de adsorvato para massas distintas de adsorvente. A partir desse estudo, obtém-se um gráfico de quantidade de soluto adsorvida ( $q_e$ ) pela concentração de soluto presente no meio ( $C_e$ ). As isotermas de adsorção são usadas para descrever o equilíbrio entre o adsorvente presente em solução e aquele adsorvido pela superfície. Todo estudo é feito em temperatura constante, daí o termo isoterma, e seu perfil já indica informações importantes do processo. (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os diferentes perfis das isotermas de adsorção estão apresentados na Figura 5. O perfil linear ocorre quando a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorvato no meio, porém dificilmente é encontrada em casos reais. No perfil irreversível, entende-se que o

adsorvato e adsorvente apresentam uma interação muito forte, independentemente da concentração de soluto no meio. O perfil com a concavidade para cima é chamado de não favorável e também é raramente encontrado. Já os perfis de concavidade voltada para baixo, os favoráveis e extremamente favoráveis, são os quais os pesquisadores almejam, pois mostram que se podem obter grandes quantidades adsorvidas com concentrações relativamente baixas de adsorvato no meio. (TEIXEIRA, 2017)

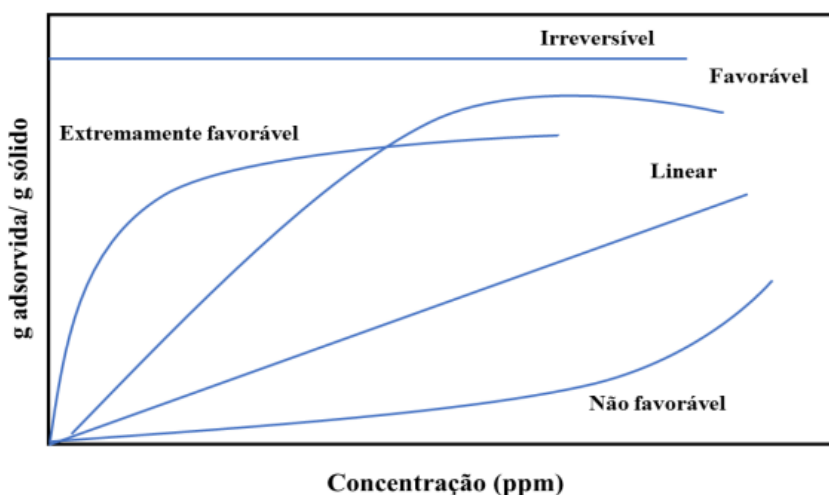


Figura 5. Tipos de isotermas de adsorção. Fonte: Teixeira, 2017.

Estes dados são de grande importância na adsorção, pois a partir deles são propostos os modelos isotérmicos. Estes modelos são capazes de informar sobre a natureza da adsorção, força de interação entre adsorvente/adsorvato, capacidade máxima de adsorção, entre outros. Neste cenário, diversos modelos vêm sendo criados desde o século 20, onde se destacam os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Tenkim e Sips. (SHABAN *et al.*, 2017; AMGHOUZ *et al.*, 2014)

#### ISOTERMA DE LANGMUIR

Em 1916, Langmuir propôs uma teoria para a adsorção de moléculas de gás sobre a superfície de um sólido. Desde então, seu modelo é um dos mais aplicados nos estudos de adsorção, devido a sua simplicidade e boa capacidade de representação de casos reais. Nele, Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamadas, não há interação intermolecular e que todos os sítios ativos são uniformes e equivalentes, não havendo sítios preferenciais. Sua forma não-linear é representada na equação 10. (MARRAKCHI *et al.*, 2016; WOODARD, 2001)

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (10)$$

Onde  $q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>) é a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio,  $K_L$  (L.mg<sup>-1</sup>) é a constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção,  $q_{max}$  (mg.g<sup>-1</sup>) corresponde à capacidade máxima de adsorção do adsorvente e  $C_e$  (mg.L<sup>-1</sup>) equivale à concentração de equilíbrio do adsorvato em solução.

#### ISOTERMA DE FREUNDLICH

Também no início do século XX, Freundlich propôs um modelo exponencial assumindo a formação de multicamadas de adsorvente em superfície heterogênea. Os sítios possuem níveis diferentes de energia e a quantidade de camadas formadas não é especificada (NASCIMENTO, 2014; ALLEN *et al.* 2004). A isoterma de Freundlich está representada na equação 11.

Seu modelo propõe que quanto maior a concentração de adsorvato na fase líquida, maior a sua concentração na superfície do adsorvente. À medida que a adsorção se sucede, a energia de adsorção decresce. Esse comportamento está relacionado com a heterogeneidade da superfície. (TAFFAREL e RUBIO *et al.*, 2014)

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (11)$$

Onde  $K_F[(\text{mg.L.g}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}]$  é a constante de Freundlich, que indica a capacidade de adsorção e  $1/n$  a constante em relação à heterogeneidade da superfície. Em geral, para valores de  $n$  entre 1 e 10, a natureza da adsorção tende a ser favorável, sendo que quanto mais próximo de 10, maior é a afinidade entre adsorvente e adsorvato. Para  $n$  igual a 1, temos a isoterma linear, também não desejável.

#### ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON

A isoterma de Redlich-Peterson foi baseada nos modelos de Langmuir e Freundlich, podendo ser aplicada em uma extensa faixa de concentrações. O modelo é descrito na equação 12. (KONICHI *et al.*, 2017)

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^\beta} \quad (12)$$

Sendo  $K_R$  e  $a_R$  parâmetros da equação de Redlich-Peterson e  $\beta$  o parâmetro de heterogeneidade. O valor de  $\beta$  varia entre 0 e 1, sendo que, quando  $\beta=1$  a equação se torna a isoterma de Langmuir, e quando  $\beta=0$ , o modelo se aproxima da isoterma de Freundlich. (KONICHI *et al.*, 2017)

### ISOTERMA DE TEMKIN

Temkin assumiu que à medida que os sítios ativos vão sendo ocupados ao longo do adsorvente, a energia de adsorção diminui. O modelo ainda pressupõe a existência de interação entre as moléculas de adsorvato e leva em conta que o declínio da energia de adsorção é linearmente dependente da temperatura. A isoterma de Temkin é bastante utilizada para adsorção sólido-gás, no entanto também pode apresentar bons resultados na adsorção sólido-líquido. A equação 13 representa a isoterma de Temkin. (LUNA *et al.*, 2013; FEBRIANTO *et al.*, 2009)

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A \cdot C_e) \quad (13)$$

Onde  $R$  ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) é a constante universal dos gases,  $T$  (K) é a temperatura absoluta,  $A$  ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ ) corresponde à energia máxima de ligação no equilíbrio e  $b$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é a constante de Temkin referente ao calor de adsorção.

### ISOTERMA DE SIPS

A isoterma de Sips é outra baseada nos modelos de Langmuir e Freundlich, porém com uma abordagem matemática diferente da empregada por Redlich-Peterson. Em baixas concentrações, este modelo se aproxima do modelo proposto por Freundlich, enquanto que, em altas concentrações, o modelo assume a forma da isoterma de Langmuir (CARDOSO, 2012). A equação 14 representa o modelo de Sips.

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_s \cdot C_e^{n_s}}{1 + K_s \cdot C_e^{n_s}} \quad (14)$$

No qual  $K_s$  ( $(\text{mg.L}^{-1})^{-1/n}$ ) é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips e  $n_s$  é o expoente de Sips. O valor do expoente de Sips normalmente encontra-se entre zero e um para uma adsorção favorável, visto que, quando  $n_s=1$ , o modelo se transforma na isoterma de Langmuir. Quando  $K_s$  ou  $C_e$  assume valor próximo de zero, o modelo se reduz à isoterma de Freundlich (SHARIPORA *et al.*, 2017).

## LINEARIZAÇÃO

O uso da linearização de equações é uma alternativa encontrada para facilitar a execução dos cálculos, uma vez que modelos lineares são ajustados em retas, facilitando a obtenção dos parâmetros de interesse, através de coeficientes angulares e lineares. Entretanto, nos últimos anos, esta ferramenta vem sendo contestada, pois a forma como é feita a linearização pode alterar características das equações, distorcendo os resultados e influenciando os parâmetros concedidos, uma vez que este método depende de leis matemáticas preestabelecidas, como apontam Mattot *et al.* (2017), Huang e Shih (2016) e Kumar e Sivanesan (2005).

### 3.3.3 Termodinâmica de adsorção

O estudo termodinâmico da adsorção é fundamental para entender como a temperatura influencia no processo de adsorção. Também nos apontam informações importantes sobre a espontaneidade e natureza do processo. A parte experimental do estudo da termodinâmica, se dá na execução dos testes isotérmicos em várias temperaturas. (KONICKI *et al.*, 2017; CHOWDHURY *et al.*, 2011)

Os parâmetros termodinâmicos, tais como variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ,  $\text{J.mol}^{-1}$ ), a variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ,  $\text{J.mol}^{-1}$ ) e a variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ,  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), podem ser encontrados através das equações apresentadas a seguir. (BORAPAI *et al.*, 2011)

A variação da energia livre de Gibbs pode ser calculada por meio da equação 15 (AKRAM *et al.*, 2017).

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K' \quad (15)$$

Onde  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta (K) e  $K'$  é a constante de equilíbrio termodinâmico.

A variação da energia livre de Gibbs, entalpia e entropia podem ser relacionadas através da equação de Gibbs-Helmholtz, expressa pela equação 16.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (16)$$

Utilizado as equações 15 e 16 e rearranjando-as, obtém-se a equação 17.

$$\ln K' = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (17)$$

A constante  $\ln K'$ , em função de  $1/T$ , gera um gráfico com comportamento linear, desse modo é possível obter as variações de entalpia e de entropia de adsorção a partir dos coeficientes angular e linear da reta, indicando se o processo é endotérmico ou exotérmico e o grau de liberdade na interface sólido-líquido durante a adsorção, respectivamente.

É possível calcular  $K'$  por diversos métodos. A equação 18, de Van'tHoff, foi a escolhida no presente trabalho. (LIMA *et al.*, 2019)

$$K' = \frac{(1000 \cdot K \cdot MM)C_i}{\gamma} \quad (18)$$

Onde  $K$  é a constante de adsorção do modelo escolhido (aquele que melhor se ajusta aos dados),  $MM$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é a massa molar do adsorvato e  $\gamma$  é o coeficiente de atividade.

### 3.4 Estudos da adsorção de Reativo Preto 5

A remoção de RP5 de efluentes industriais, principalmente de indústrias têxteis, é encontrado em diversos trabalhos científicos dos últimos anos. Para exemplificar, começamos por Cardoso (2011), que utilizou carvão ativado proveniente de casca de cupuaçu, talo de açaí (AS) e talo de açaí acidificado (AAS) para adsorção de RP5. Os materiais atingiram uma capacidade máxima de remoção de  $52,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $72,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para AS e AAS, respectivamente. Os tempos para atingir o equilíbrio do processo foram de 10 horas e 4 horas, respectivamente, mostrando que o tratamento químico utilizado aprimorou a eficiência do

adsorvente proposto. O método de dessorção testado não apresentou bons resultados, assim como a adsorção no carvão ativado de casca de cupuaçu.

Tanyilzidi (2011) estudou sete parâmetros que poderiam influenciar a adsorção de RP5 em casca de amendoim, chegando à conclusão que quatro deles apresentavam interferências relevantes, sendo eles: quantidade de adsorvente, concentração inicial de adsorvato, pH e temperatura. O autor verificou um aumento na capacidade de adsorção do processo em pH mais baixo e temperatura mais alta, chegando a uma adsorção máxima de  $55,5 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Guzelet *al.* (2015) utilizaram alfarroba, um tipo de vagem originária do mediterrâneo, para obtenção de um carvão ativado nanoporoso com a adição de cloreto de zinco para ativação do material. A isoterma de Langmuir foi a que melhor representou o processo com uma capacidade máxima de remoção de  $36,90 \text{ mg.g}^{-1}$ . A cinética de adsorção foi de pseudossegunda ordem com aproximadamente 3 a 4 horas para se atingir o equilíbrio.

Já no trabalho de Zianeet *al.* (2018), estudou-se a adsorção de RP5 e Vermelho Congo separadamente e em solução binária. O adsorvente utilizado foi dolomita tratada a  $900^\circ\text{C}$ , sendo feito o estudo da dessorção e reutilização da mesma. Foi visto que o RP5 apresentou maior capacidade de adsorção em solução unitária, uma vez que, em solução binária, disputava os sítios com o Vermelho Congo. A capacidade máxima de adsorção ( $80,9 \text{ mg.g}^{-1}$ ) ocorreu a  $40^\circ\text{C}$ , o tempo de equilíbrio foi de 120 minutos e o adsorvente proposto possibilitou três ciclos de adsorção/dessorção mantendo boa eficiência do processo.

Porfim, Wong *et al.* (2018) coletaram folhas de chá utilizadas e modificaram-nas com polietilenimina para adsorver alguns corantes, entre eles o Preto Reativo 5. A capacidade máxima de adsorção obtida foi de  $71,9 \text{ mg.g}^{-1}$  com um tempo de contato para o equilíbrio de 100 minutos. Os autores observaram que a diminuição do pH e aumento da temperatura favorecem a adsorção e concluíram que a interação adsorvente/adsorvato ocorreu por atração eletrostática e ligação de hidrogênio.

Outras referências foram analisadas e serão apresentadas posteriormente em uma tabela com intuito de comparação.

### **3.5 Caracterização de adsorventes**

A caracterização do adsorvente é importante, pois oferece evidências que nos ajudam a entender como o processo da adsorção realmente ocorre. A caracterização pode ser feita por uma variedade de métodos diferentes. Geralmente, utiliza-se mais de um método de caracterização para aumentar a confiabilidade dos resultados obtidos.

#### **3.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)**

Este tipo de análise térmica afere a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo (em casos que a amostra é submetida a um gradiente de temperatura). Esta técnica destrutiva possibilita identificar as alterações que o aquecimento pode provocar em um material, podendo estabelecer uma faixa de temperatura onde sua composição não se altera e que não ocorra oxidação do material. (CANEVALORO JR., 2004)

A análise se dá a partir do gráfico de porcentagem de massa por temperatura (ou tempo), possuindo uma curva complementar chamada termogravimetria derivada (DTG), que é a derivada primeira da variação da massa em função da temperatura ou do tempo,  $\frac{dm}{d(T \text{ ou } t)}$ . A

DTG facilita a visualização de quantas etapas podem ocorrer no processo de perda de massa durante o aquecimento, podendo ser etapas de reações químicas, perda de umidade, oxidação, entre outras. (CANEVALORO JR., 2004)

No caso dos carvões, apenas uma etapa de perda de massa em uma curta variação de temperatura, indica maior pureza do material, possuindo poucas alterações morfológicas formadas por grupos funcionais adjacentes (SANDERS e PEETEN, 2011). Salienta-se que, nem sempre estes grupos funcionais complementares são indesejados, pois tais grupos podem melhorar a afinidade adsorvente/adsorvato.

#### **3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)**

A microscopia eletrônica de varredura permite obter informações estruturais e químicas de diversos tipos de amostras. Estas informações podem ser relacionadas com propriedades ou

até mesmo defeitos do material, permitindo vislumbrar possíveis aplicações para o mesmo. (VIDAL *et al.*, 2015)

No MEV, a imagem é formada por um feixe de elétrons emitidos que interagem com a superfície da amostra e por consequência surgem elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X, entre outros. Essas emissões são captadas pelo equipamento e fornecem informações sobre a topografia da superfície, composição, cristalografia, entre outras. (GOLDSTEIN *et al.*, 2018)

Os elétrons secundários são os responsáveis pelas imagens de alta resolução da topografia de superfície, já os elétrons retroespalhados fornecem imagens características de variação de composição do material. (GOLDSTEIN *et al.*, 2018)

Atualmente, os equipamentos MEV são equipados com detectores de raio-X, chamados de Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS), estes equipamentos complementam os resultados do MEV, obtendo informações quantitativas da composição química da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. A combinação dos equipamentos é benéfica, pois aumenta a confiabilidade dos resultados e é de fácil operação. (NEWBURY e RITCHIE, 2015)

### **3.5.3 Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman trata-se de um método que extrai informações sobre a composição química de uma amostra. O método utiliza uma fonte monocromática de luz que, ao atingir uma superfície, parte desta energia é refletida, parte é transformada em calor e outra parte é espalhada pela amostra. (RODRIGUES e GALZERANI, 2012)

Este espalhamento gera luz da mesma energia e de energia distinta da fonte incidente. A luz gerada de energia distinta, proveniente de um espalhamento inelástico, é a de interesse na espectroscopia Raman e através dela é possível obter diversas informações sobre a composição do material. (RODRIGUES e GALZERANI, 2012)

O gráfico contendo a intensidade de radiação espalhada em função de sua energia, ou número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), é chamado de espectro Raman, sendo que, cada espécie química produz um espectro diferente, como se fosse sua impressão digital. (AUBERTIN *et al.*, 2018)

## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

A aplicação de adsorventes em processos reais segue várias etapas, das quais podem ser citadas os ensaios laboratoriais, os ensaios em planta piloto e testes em escala real. Os ensaios laboratoriais são essenciais para o planejamento, escolha dos materiais e condições operacionais do processo, uma vez que requer uma menor quantidade de insumos e conseqüentemente gera menor custo. Neste capítulo, encontram-se os procedimentos utilizados nesta pesquisa de escala laboratorial.

### **4.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)**

O ponto de carga zero é definido como o pH em que a superfície do material adsorvente e o meio possuem carga global nula, ou seja, ambos possuem a mesma quantidade de cargas positivas e negativas (SPOSITO, 2008). O procedimento constitui-se em preparar vários sistemas com 0,2 g de adsorvente (carvão Vulcan) em 20 mL de solução de Cloreto de Sódio ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), modificando o pH das soluções em 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11. Foram utilizadas soluções de HCl e NaOH, ambos a  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , para o ajuste do pH. As soluções foram deixadas em repouso por 24h e após este tempo, novamente foi aferido o pH do meio com pHmetro digital (Del Lab, modelo DLA-pH). O teste foi feito em triplicata.

### **4.2 Interferência do pH**

Preparou-se 20mL de solução aquosa de RP5 ( $1500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) com 0,2g de carvão e variou-se o pH da solução em sete valores diferentes (3,4,5,6,7,9,11). As amostras foram submetidas a uma mesa agitadora orbital (Lucadema, modelo Luca-223), a 120 rpm, por 24 horas. Na etapa seguinte, retiraram-se alíquotas das soluções, que foram filtradas em filtro quali e analisadas na espectrofotometria UV-Vis. O experimento foi feito em triplicata.

### **4.3 Estudo da cinética de adsorção**

O estudo cinético de adsorção foi realizado em temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ), em batelada e duplicata. Preparou-se uma solução de  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$  de RP5 e em seguida, foram colocados 20mL dessa solução e 0,2g de carvão em um erlenmeyer de 200mL. Os erlenmeyers foram fechados com tampa e colocados sob agitação na mesa agitadora, que possui um controle de

temperatura interno, a 120 rpm. Foram preparadas 20 amostras idênticas, onde, em um intervalo de 6 horas, as amostras foram sendo retiradas em tempos distintos. O intervalo de tempo entre amostras respeitou a seguinte ordem:

1. Nos primeiros 15 minutos de experimento, foram intercaladas sete amostras.
2. Dos 15 aos 60 minutos, foram intercaladas mais seis amostras.
3. Dos 60 aos 360 minutos, foram intercaladas as sete amostras restantes.

De acordo com que as amostras foram retiradas, alíquotas da solução foram coletadas, filtradas com filtro quali, diluídas e quantificadas através da espectrofotometria UV-Vis.

As quantidades de RP5 adsorvidas no carvão foram determinadas pela seguinte expressão:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad (20)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade do corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_i$  e  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) representam, respectivamente, a concentração inicial e a de equilíbrio do adsorvente em solução,  $V$  (L) representa o volume da solução e  $M$  (g) representa a massa adsorvente utilizada.

#### 4.4 Estudo da isoterma de adsorção

Para a obtenção da isoterma a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), foram realizados testes em duplicata utilizando erlenmeyers de 200mL com 0,2g de carvão e 20mL de solução de RP5 para cada amostra. Nesse estudo, variou-se a concentração das soluções de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $3000 \text{ mg.L}^{-1}$  em 30 amostras distintas. Análogo ao estudo cinético, para as concentrações menores, o intervalo entre concentrações foi mais curto, aumentando o espaçamento para concentrações mais elevadas. Os frascos foram fechados e colocados sob agitação a 120 rpm por 4 horas. Após esta etapa, alíquotas foram retiradas, filtradas, diluídas quando necessário e levadas para análise em espectrofotômetro UV-Vis.

#### **4.5 Estudo termodinâmico de adsorção**

O estudo termodinâmico foi realizado com o mesmo procedimento do estudo isotérmico, item 4.4, em temperaturas distintas. As temperaturas utilizadas foram de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C. O teste também foi realizado em duplicata.

#### **4.6 Quantificação da concentração de corante**

Para determinar a concentração de Reativo Preto 5 nas soluções foi utilizado um espectrofotômetro da marca ThermoScientific modelo Genesys 10UV. A quantificação foi realizada pelo método da curva de calibração no comprimento de onda de 600 nm onde ocorre o máximo de absorção do corante RP5. A curva de calibração foi obtida nas concentrações de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg.L<sup>-1</sup> e está expressa na Figura 20 do anexo. As amostras com concentração acima de 30 mg.L<sup>-1</sup> foram diluídas para se adequarem a faixa de concentrações da curva de calibração

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, primeiramente serão apresentados e discutidos os resultados dos testes adsorptivos empregados e somente depois os resultados da caracterização do material, divergindo da ordem convencional. Esta alteração foi escolhida pois a caracterização do material foi concluída somente após a obtenção dos resultados adsorptivos.

### 5.1 Ponto de Carga Zero

A Figura 6 mostra a variação entre os valores de pH final e inicial ( $\Delta\text{pH}$ ) das soluções em função do pH final. O pH no ponto de carga zero foi obtido quando a curva interceptou a abcissa na origem. Nesse ponto não há variação entre o pH final e inicial de uma solução com o decorrer do tempo e admite-se que as cargas positivas e negativas da superfície do adsorvente estão presentes em quantidades iguais.

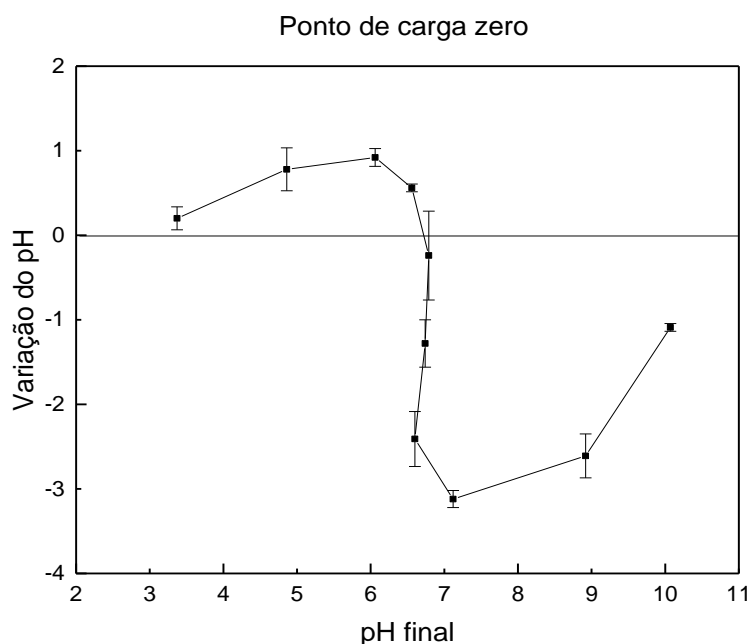


Figura 6. Ponto de carga zero para o carvão Vulcan a 25°C.

É importante analisar o PCZ de um adsorvente previamente aos estudos da adsorção, pois esse valor fornece indícios da afinidade do material com espécies aniônicas ou catiônicas em determinado pH da solução. O ponto de carga zero encontrado para o carvão Vulcan foi de 6,68. Em pH inicial abaixo deste valor, a superfície terá uma carga superficial líquida positiva, logo tenderá a adsorver espécies aniônicas, como o RP5. Analogamente, para pH

maior que 6,68, a superfície terá carga superficial líquida negativa, tendendo a adsorver espécies catiônicas.

## 5.2 Interferência do pH inicial

Como visto no tópico anterior, o pH é um dos fatores que influenciam a adsorção de moléculas que possuem algum tipo de carga, ele pode alterar a estrutura da superfície do adsorvente, aumentar a solubilidade das espécies na solução e ainda modificar os grupos funcionais presentes no adsorvato. (MESQUITA *et al.*, 2006)

Diante disso, foi verificadoo efeito da variação do pH inicial, na faixa de 2 a 11, sobre a adsorção de RP5, como mostra a Figura 7.

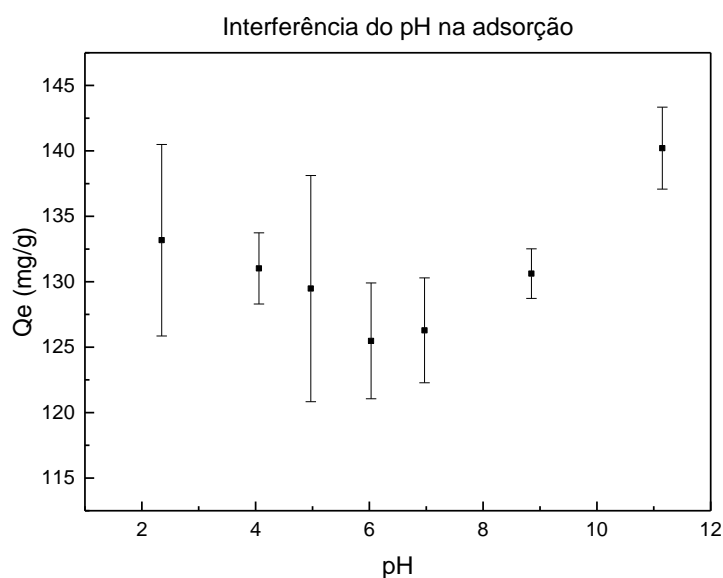


Figura 7. Quantidade adsorvida no equilíbrio vs. a variação do pH. Concentração inicial de 1500ppm, massa de adsorvente de 0,1g, 10mL de solução e 25°C.

Observa-se que, a partir do pH = 6 até pH = 2,31 houve um aumento de quase 10% na capacidade de adsorção. Este fato está relacionado com o ganho positivo na carga superficial líquida do carvão causado pela diminuição do pH o que facilitou a adsorção do corante aniônico.

Curiosamente, para as faixas de pH básico, acima de 7, a capacidade de adsorção também aumentou, chegando a um acréscimo de aproximadamente 15% quando comparado ao pH =

6. Contudo, foi verificado que, nas faixas de pH acima de 9, a coloração da solução em análise mudava de azul marinho para tons de roxo e rosa.

Essa mudança de coloração indicou que o “aumento da adsorção”, mostrado na Figura 7 entre os pHs de 7 a 11, é um resultado equivocado. O fato é que em pHs básicos a molécula de RP5 sofre uma modificação na sua estrutura e passa a absorver energia em outro comprimento de onda. Para confirmar esta hipótese, foram realizados novos experimentos registrando espectros de absorção da solução de RP5 (20 ppm) com varreduras entre os comprimentos de onda de 380 a 750 nm em vários pHs.

A Figura 8 mostra que a mudança do pH na solução de RP5 pouco altera o seu espectro, mostrando que apenas o pH não foi capaz de modificar os grupos funcionais presentes na molécula. Porém, quando refeito o teste de variação de pH, na presença do adsorvente, constatou-se mudanças no espectro, principalmente nas soluções com pH básicos, demonstrados na Figura 9.

Esta mudança no espectro, sugere que, na presença do adsorvente, o corante tem sua estrutura modificada, deslocando o seu principal pico de absorção, que antes era no comprimento de onda de 600nm, para região de aproximadamente 525 nm. Essa mudança de absorção causou o aparente efeito de adsorção em pHs básicos, visto na Figura 7.

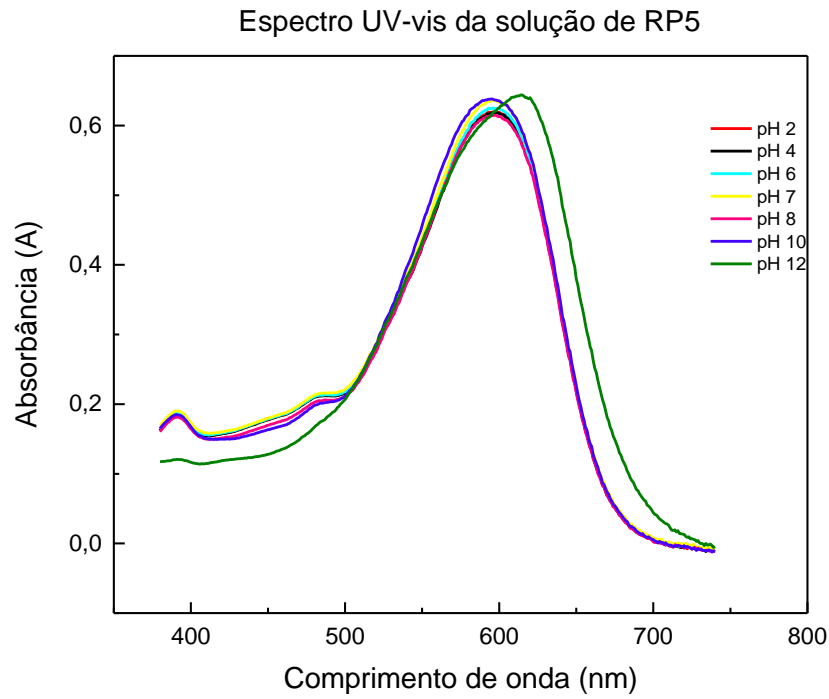


Figura 8. Espectros UV-vis da solução de RP5 variando o pH.

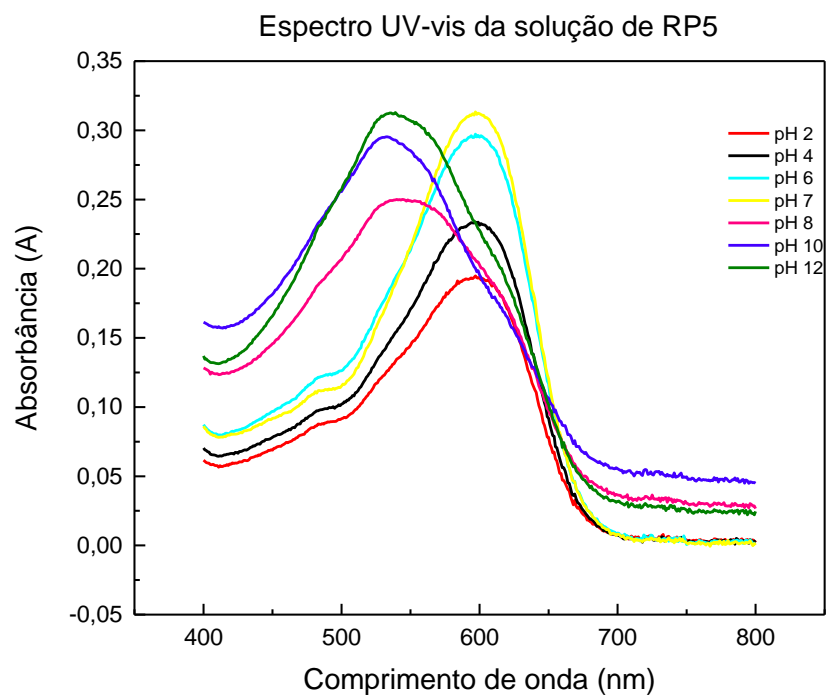


Figura 9. Espectros UV-vis da solução de RP5 variando o pH na presença de carvão Vulcan.

Apesar de apresentar melhor adsorção em pHs mais ácidos, o pH escolhido para os estudos cinéticos e adsorptivos foi o pH = 6. Foi escolhido o valor de pH real da solução de RP5sem a utilização de ácidos ou bases para modificação do mesmo.

### 5.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é um dos principais pontos a serem investigados em um processo de adsorção, através dela é possível investigar os mecanismos que regem a adsorção e o tempo necessário para atingir o equilíbrio do sistema. Para este estudo, foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO), Avrami, Elovich e difusão intrapartícula. Os resultados experimentais dos testes de adsorção assim como os modelos empregados estão apresentados na Figura 10. Apenas o modelo de difusão intrapartícula foi plotado separadamente, na Figura 11, pois este utiliza-se de uma escala diferente.

Analisando a Figura 10, juntamente com a Tabela 2, é possível determinar que o modelo cinético de Avrami foi o que melhor descreveu os dados experimentais da cinética de adsorção, atingindo um  $R^2$  de 0,9328, seguido pelo modelo de pseudossegunda ordem com  $R^2$  de 0,9185. Os modelos de Elovich e pseudoprimeira ordem apresentaram  $R^2$  baixos, mostrando não representarem bem os dados experimentais. A quantidade adsorvida no equilíbrio encontrada pelo modelo de Avrami foi de 96,87 mg.g<sup>-1</sup> para a adsorção a 25°C, apresentando valores semelhantes para este parâmetro com os outros modelos usados.

Segundo Vargas *et al.* (2011), o valor de  $n$  fracionário no modelo de Avrami, indica que o mecanismo que comanda a adsorção pode mudar no decorrer do processo. Já o modelo de pseudossegunda diz que a etapa de adsorção no sítio ativo propriamente dito é a etapa que rege a cinética de adsorção.

Neste caso, a análise de um terceiro modelo, o modelo de difusão intrapartícula, poderá auxiliar na identificação da etapa de adsorção que comanda este processo, corroborando com algum dos modelos já citados.

Partindo do modelo proposto por Weber e Morris, o modelo de difusão intrapartícula (Figura 11) é possível ter uma visão mais detalhada do mecanismo que comanda o processo de adsorção do RP5 no carvão Vulcan. Como visto no gráfico, este pode ser dividido em 3 fases separadamente, sendo a primeira fase referente à difusão na camada limite, o segundo se refere a difusão dentro dos poros do adsorvente e o terceiro momento está relacionado à adsorção no sítio ativo.

O modelo da difusão intrapartícula diz que, se a equação da segunda fase (segundo segmento de reta) possuir o coeficiente linear nulo, o mecanismo que comanda a adsorção é o da difusão intrapartícula, caso o coeficiente linear seja não-nulo, mais de uma etapa governará a cinética de adsorção do processo. Observando a Figura 11, vimos que a equação de reta da segunda fase é dada por  $y_2 = 2,56x + 81,6$ . Sendo assim, conclui-se que mais de um mecanismo contribui para a cinética de adsorção, concordando com o modelo descrito por Avrami.

Também é válido ressaltar que o estudo da cinética de adsorção fornece o tempo necessário para o equilíbrio do processo, que neste estudo foi de aproximadamente 75 minutos.

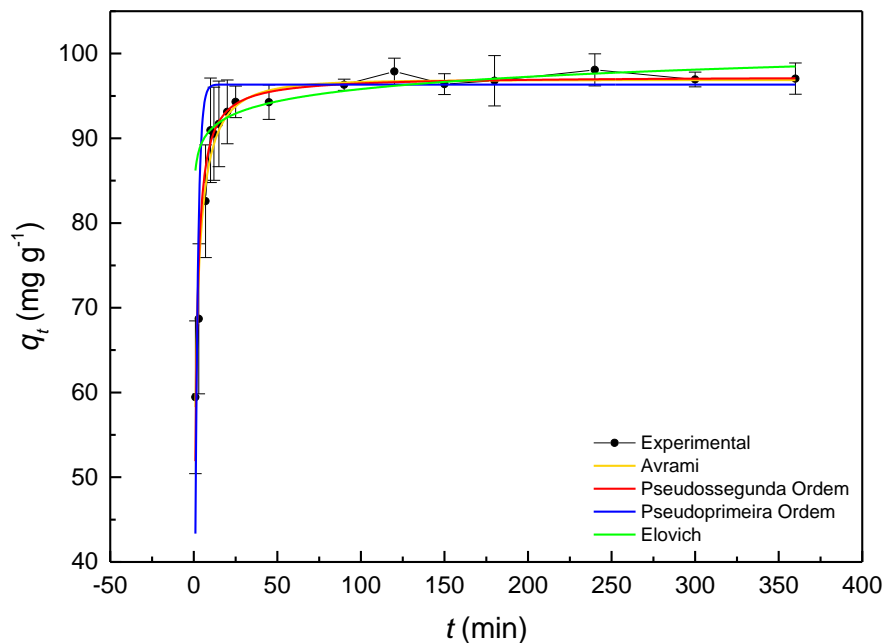


Figura 10. Cinética de adsorção. Concentração inicial de 1500 ppm, massa de adsorvente de 0,2g, 20mL de solução e 25°C.

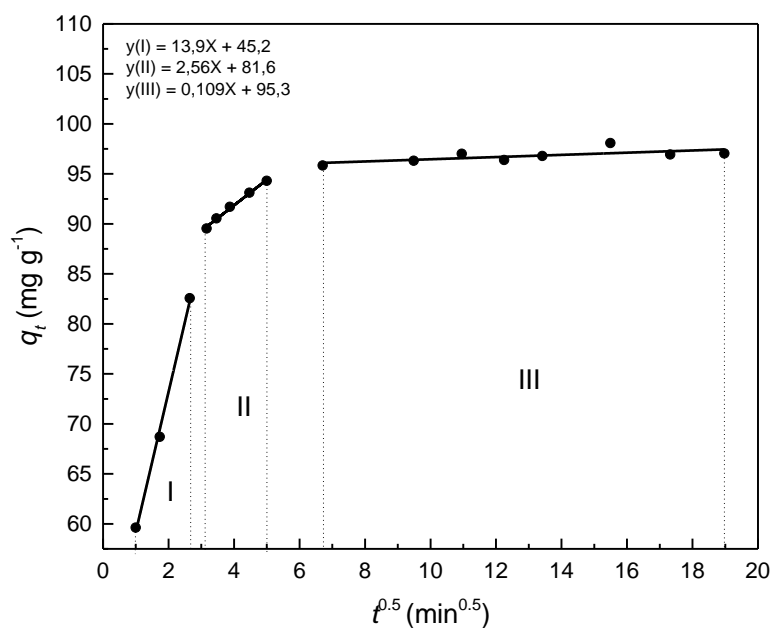


Figura 11. Cinética de adsorção para o modelo de difusão intrapartícula. Concentração inicial de 1500 ppm, massa de adsorvente de 0,2g, 20mL de solução e 25°C.

Tabela 2. Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção a 25°C.

| <b>Avrami</b>  |  | <b>25°C</b> |
|--|--|-------------|
| $q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$                   |  | 96,87       |
| $K_A(\text{min}^{-1})$                               |  | 0,9204      |
| N  |  | 0,4095      |
| $R^2$  |  | 0,9328      |
| <b>Elovich</b>                                       |  |             |
| A  |  | 175,16      |
| B  |  | 0,4788      |
| $R^2$  |  | 0,8788      |
| <b>PPO</b>   |  |             |
| $q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$                   |  | 96,34       |
| $K(\text{min}^{-1})$                                 |  | 0,5977      |
| $R^2$  |  | 0,5776      |
| <b>PSO</b>   |  |             |
| $q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$                   |  | 97,32       |
| $K(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$ |  | 0,0117      |
| $R^2$  |  | 0,9185      |

Fonte: Próprio autor.

## 5.4 Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção é uma das principais ferramentas para estudar o equilíbrio de adsorção, pois indica o potencial que certo material tem de adsorver outra substância. O procedimento se resume no aumento da quantidade de adsorvato numa mesma massa de adsorvente até atingir o estado de equilíbrio, ou seja, a saturação máxima de adsorção do adsorvente. (TAN et al., 2007)

Analisando a isoterma a temperatura ambiente, exposta na Figura 12, primeiramente é possível ver que os dados experimentais obedecem ao perfil de adsorção extremamente favorável, com um forte aumento de capacidade de adsorção em concentrações baixas, seguido de uma rápida estabilização, ou saturação. Ainda de acordo com os dados experimentais, é possível estimar a capacidade máxima de adsorção em aproximadamente  $130 \text{ mg.g}^{-1}$ .

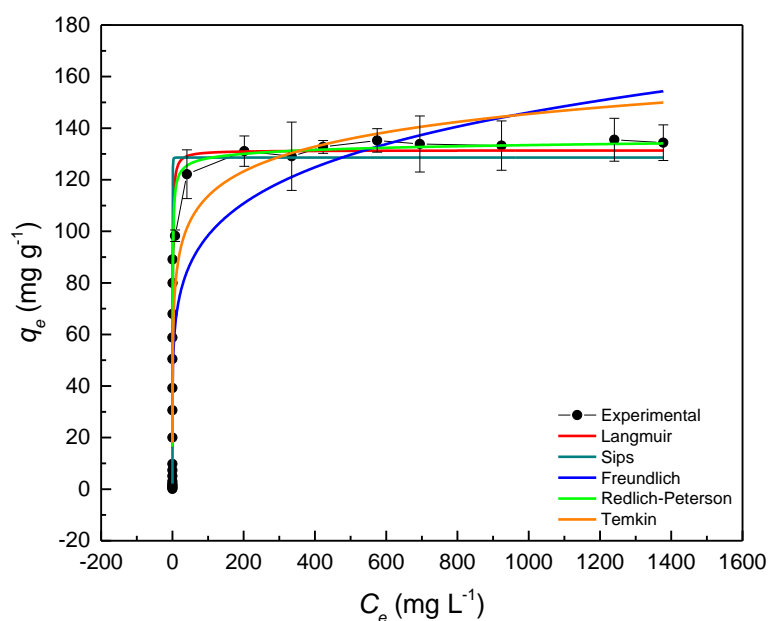


Figura 12. Isoterma de adsorção. Massa de adsorvente de 0,1g, 10mL de solução, tempo de 4 horas e 25°C.

Foram ajustados os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin para descrever o comportamento dos dados experimentais. De acordo com a Figura 12, amparada pela Tabela 3, pode-se ver que o Modelo de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, possuindo o maior  $R^2(0,9612)$ , seguido por Redlich-Peterson e Langmuir, com

$R^2$  de 0,9270 e 0,9260, respectivamente. Os outros modelos não demonstraram um bom ajuste aos dados experimentais.

Ao investigar os modelos que descrevem mais adequadamente o processo, começando por Sips, verifica-se um  $n_s$  de 0,3546, alocado entre zero e um, faixa favorável para adsorção. A capacidade máxima de adsorção foi de 128,58  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para o modelo de Sips e 131,41  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para o modelo de Langmuir, ambos ao redor dos 130  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  já mencionados.

Analisando o modelo de Redlich-Peterson, tem-se um  $\beta$  de 0,9857. Quando este parâmetro assume valor próximo de 1, a equação de Redlich-Peterson se aproxima bastante com a de Langmuir, o que explica a similaridade entre as duas em descrever o processo, havendo uma diferença entre os  $R^2$  de apenas 1% aproximadamente. Como a equação de Sips também é baseada em Langmuir, em parte, tudo indica que o grau de recobrimento da superfície do adsorvente é de apenas uma camada, com diz o modelo de Langmuir, com sítios ativos que pouco interagem entre si.

Tabela 3. Parâmetros das isotermas de adsorção a 25°C.

|                                 |  |             |
|---------------------------------|--|-------------|
| <b>Freundlich</b>               |  | <b>25°C</b> |
| $K_F$ (L.mg <sup>-1</sup> )     |  | 44,2736     |
| $n_F$                           |  | 5,8261      |
| $R^2$                           |  | 0,7934      |
| <b>Langmuir</b>                 |  |             |
| $q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) |  | 131,41      |
| $K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )     |  | 1,3911      |
| $R^2$                           |  | 0,9260      |
| <b>Redlich-Peterson</b>         |  |             |
| $K_{RP}$ (L.g <sup>-1</sup> )   |  | 190,6167    |
| $a_{RP}$                        |  | 1,5760      |
| B                               |  | 0,9857      |
| $R^2$                           |  | 0,9270      |
| <b>Sips</b>                     |  |             |
| $q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) |  | 128,58      |
| $K_s$ (L.mg <sup>-1</sup> )     |  | 1,1161      |
| $n_s$                           |  | 0,3546      |
| $R^2$                           |  | 0,9612      |
| <b>Temkin</b>                   |  |             |
| aT                              |  | 36,8895     |
| $b_t$                           |  | 179,1420    |
| $R^2$                           |  | 0,8771      |

Fonte: Próprio autor.

### 5.5 Termodinâmica de adsorção

O estudo do equilíbrio em diferentes temperaturas, aumentando a concentração e mantendo a quantidade de adsorvente, possibilita a obtenção dos fluxos de energia presentes no processo, nos indicando parâmetros importantes como a espontaneidade do processo. Os parâmetros termodinâmicos obtidos foram: variação da energia livre de Gibbs, variação de entalpia e variação de entropia, utilizando quatro temperaturas distintas (25 °C, 35 °C, 45 °C e 55°C). As isotermas obtidas para cada temperatura estão expostas na Figura 13.

Pela análise dos gráficos apresentados na figura supracitada, revelou-se que o perfil da adsorção continua favorável para todas as temperaturas. Também é válido ressaltar um leve aumento na capacidade de adsorção, obtido pelo acréscimo na temperatura, o qual, em um primeiro momento, é indicativo de um processo endotérmico de adsorção, que poderá ser confirmado ou descartado pelo estudo termodinâmico.

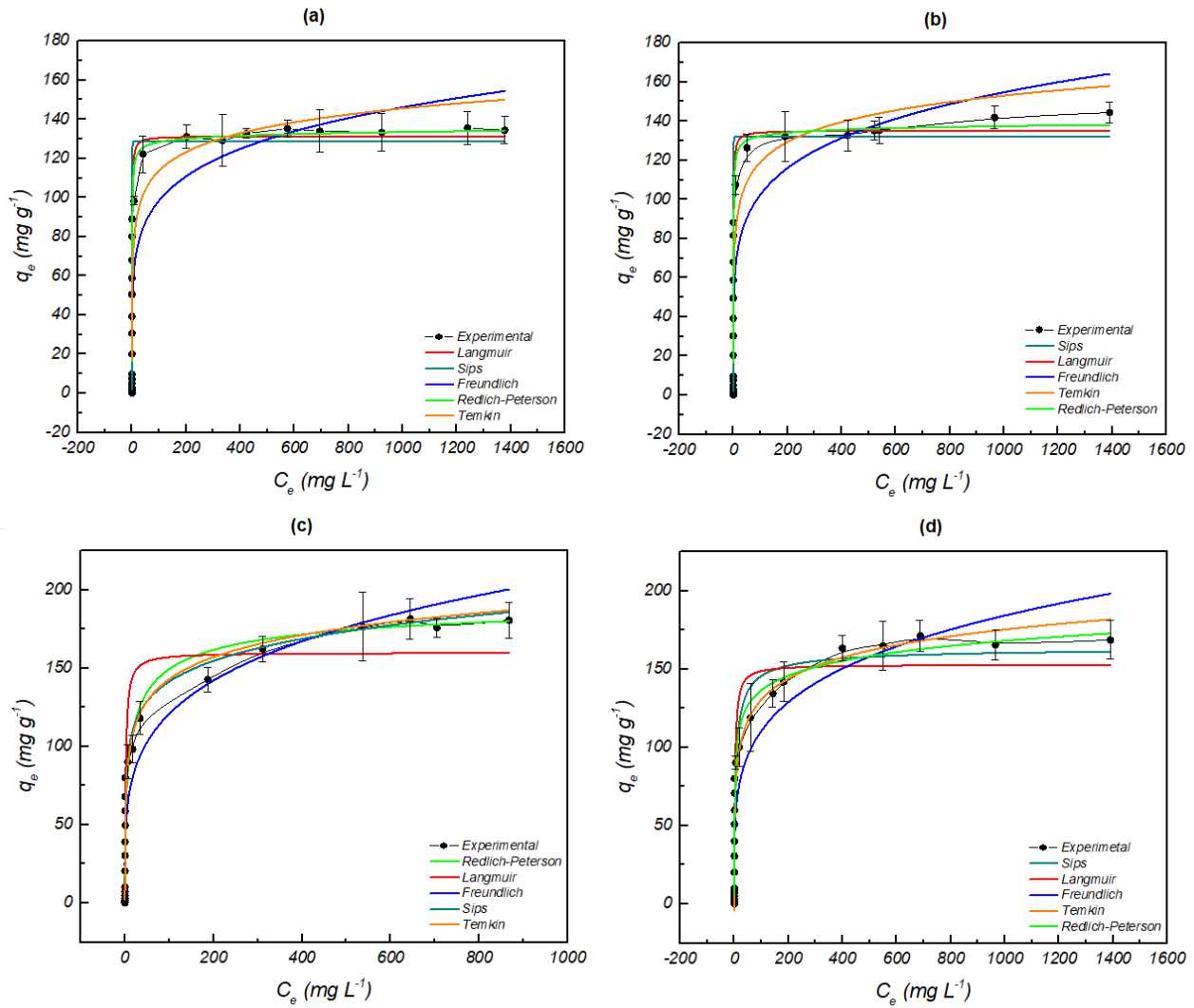


Figura 13. Isotermas de adsorção. Massa de adsorvente de 0,1g, 10mL de solução e tempo de 4 horas.  
 Temperaturas: (a) 25 °C, (b) 35 °C, (c) 45 °C e (d) 55 °C.

Assim como a isoterma de 25 °C, também foram testados todos os modelos já descritos para as demais temperaturas. As Tabelas 4, 5 e 6 correspondem aos parâmetros dos modelos isotérmicos para as temperaturas de 35 °C, 45 °C e 55 °C, respectivamente. As tabelas se encontram em anexo.

Para a temperatura de 35°C, o modelo isotérmico de Sips foi o que melhor reproduziu os dados experimentais com  $R^2$  de 0,9624, seguidos pelos modelos de Redlich-Peterson e Langmuir, com  $R^2$  de 0,9239 e 0,9230, respectivamente. O  $q_{max}$  encontrado foi de 131,95  $\text{mg.g}^{-1}$  pelo modelo de Sips e 135,09  $\text{mg.g}^{-1}$  pelo modelo de Langmuir. É nítida a semelhança nos parâmetros encontrados para temperatura de 25 °C e 35°C, o mesmo ocorrendo para os demais parâmetros como  $\beta$  de Redlich-Peterson, demonstrando a permanência do caráter

favorável da adsorção e adsorção em monocamada. É válido ressaltar um pequeno aumento na capacidade máxima de adsorção com o aumento da temperatura.

Já na temperatura de 45°C, seguindo a tendência, o modelo que mais se adequou ao processo foi a isoterma de Sips, dessa vez seguida por Tenkim e Redlich-Peterson, com os  $R^2$  de 0,9401, 0,9355 e 0,9256 respectivamente. O  $q_{max}$  pelo modelo de Sips foi de 174,98 mg.g<sup>-1</sup> indicando outra vez um acréscimo na capacidade máxima de adsorção com aumento da temperatura. Ao analisar o parâmetro  $\beta$  do modelo de Redlich-Peterson, igual a 0,8785, é visto que este se distanciou um pouco do valor de uma unidade, afastando-se do modelo de Langmuir.

Por fim, os dados experimentais referentes à temperatura de 55 °C também foram melhores descritos pelo modelo isotérmico de Sips, seguidos de Redlich-Peterson e Langmuir, com  $R^2$  de 0,9745, 0,9692 e 0,9474, respectivamente. O experimento de 55 °C obteve o melhor ajuste aos modelos isotérmicos testados, possuindo altos valores de  $R^2$ . A capacidade máxima de adsorção foi de 164,39 mg.g<sup>-1</sup> no modelo de Sips e 152,93 mg.g<sup>-1</sup> no modelo de Langmuir, valores menores quando comparados com a isoterma de 45 °C, porém maiores do que os encontrados nas isotermas de menor temperatura.

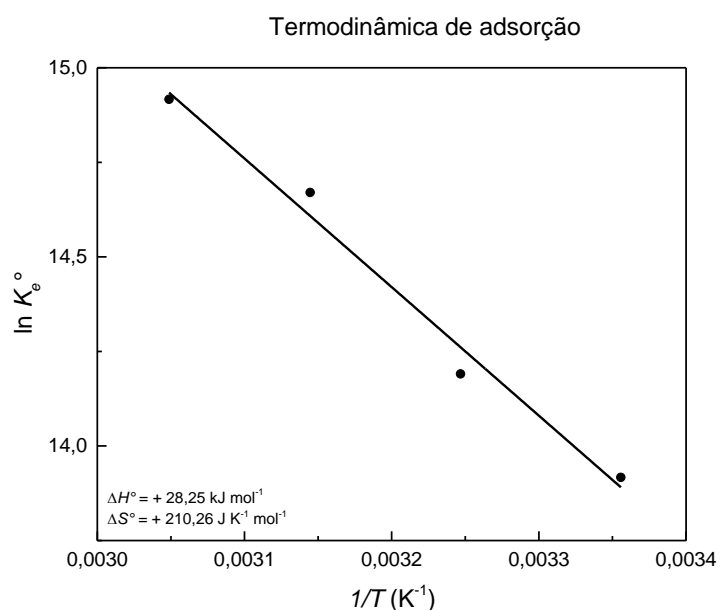
Partindo para análise termodinâmica propriamente dita, primeiro é necessário encontrar a constante de equilíbrio termodinâmica ( $K'$ ). Esta constante pode ser encontrada com diversas equações, a maioria delas empíricas. A equação de van'tHoff (equação 18) foi o modelo escolhido para o cálculo de  $K'$ , as demais aproximações não costumam possuir um forte embasamento em equilíbrio químico e acabam propagando erro na determinação da constante, como demonstrado no trabalho de Lima *et al.* (2014).

A partir da constante de equilíbrio termodinâmico em cada temperatura estudada foi possível elaborar o gráfico para análise termodinâmica (Figura 14). Baseado no gráfico, obtiveram-se os parâmetros  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta H^\circ$  substituindo os coeficientes de reta da equação encontrada  $y = -3399,0669x + 25,2771$  na equação 17. Posteriormente, encontraram-se os valores de  $\Delta G^\circ$  pela equação 16. Os valores encontrados destes parâmetros estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros termodinâmicos de adsorção.

| Temperatura(°C) | $\Delta H^\circ$<br>(kJ.mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S^\circ$<br>(J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | $\Delta G^\circ$<br>(kJ.mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|---|---|---|
| 25              | +28,25                                      | +210,26   | -34,38                                      |
| 35              |   |   | -36,51                                      |
| 45              |   |   | -38,61                                      |
| 55              |   |   | -40,16                                      |

Os valores de  $\Delta G^\circ$  foram negativos em todas as temperaturas analisadas, indicando que o processo de adsorção do corante RP5 no carvão Vulcan é um processo espontâneo. Houve um acréscimo no módulo de  $\Delta G^\circ$  com o aumento gradativo da temperatura, o que indica um aumento da espontaneidade do processo em temperaturas mais altas. O valor positivo de  $\Delta S^\circ$  significa um aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido (aumento do grau de liberdade), que contribui com a espontaneidade do sistema. Já a variação de entalpia do processo,  $\Delta H^\circ$ , sendo positiva revela o caráter endotérmico da adsorção. Por fim, temos um valor de  $\Delta H^\circ$  igual a +28,25 kJ.mol<sup>-1</sup>, valor em módulo próximo a 20 kJ.mol<sup>-1</sup>, correspondendo a um processo de fisissorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 14. Análise Termodinâmica,  $\ln K_e^\circ$  vs.  $1/T$ . Temperaturas de 25,35,45 e 55 °C.



## 5.6 Comparação da capacidade máxima de adsorção entre carvão Vulcan e outros adsorventes

É interessante compararmos a capacidade máxima de adsorção do carvão Vulcan com os demais adsorventes encontrados na literatura, a fim de verificar se o mesmo possui bom potencial de utilização em processos reais. O quadro comparativo se encontra na Tabela 8.

Tabela 8. Capacidade de adsorção de diversos adsorventes para Preto Reativo 5.

| Adsorvente                                      | Capacidade máxima de adsorção (mg.g <sup>-1</sup> ) | Referência                 |
|---|---|----------------------------|
| Talo de Açai                                    | 52,3  | CARDOSO (2011)             |
| Talo de Açai Acidificado                        | 72,3  | CARDOSO (2011)             |
| Casca de Amendoim                               | 55,5  | TANYILZIDI (2011)          |
| Alfarroba                                       | 36,9  | GUZEL <i>et al.</i> (2015) |
| Biomassa fungi modificada                       | 227,2   | HUANG <i>et al.</i> (2016) |
| Carvão ativado a partir de lodo têxtil          | 12,0  | WONG <i>et al.</i> (2017)  |
| Dolomita  | 80,9  | ZIANE <i>et al.</i> (2018) |
| Folhas de <i>pandan</i> com adição de quitosana | 169,49  | RAZMI <i>et al.</i> (2019) |
| Folhas de chá utilizadas                        | 71,9  | WONG <i>et al.</i> (2019)  |
| <b>Carvão Vulcan</b>                            | <b>174,98</b>                                       | <b>Este trabalho.</b>      |

O carvão Vulcan mostrou uma alta capacidade de adsorção, acima da maioria dos adsorventes citados, apesar de não ser o adsorvente de maior capacidade. Entretanto, o carvão Vulcan tem as seguintes vantagens: (i) possui um tempo relativamente baixo para atingir o equilíbrio; (ii) não ter a necessidade de se fazer um pré-tratamento no adsorvente (como uma ativação ou tratamento químico), (iii) é facilmente encontrado no mercado e (iv) é um carvão relativamente barato, quando comparado com os carvões ativados. Todas as vantagens citadas tornam o carvão Vulcan uma boa opção no mercado para adsorção de corante Preto Reativo 5.

## 5.7 Caracterização do Carvão Vulcan

### 5.7.1 TGA

Na análise termogravimétrica do carvão Vulcan é possível investigar tanto sua estabilidade térmica quanto a presença de outros compostos voláteis em sua estrutura. Ao observar a Figura 15, primeiramente nota-se apenas um evento de perda de massa da amostra. Este evento corresponde à oxidação do carvão, que ocorre por volta dos 600 °C, mostrando uma boa resistência térmica a oxidação no ar. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura (Sharma *et al.* 2019; Sanders e Peeten, 2011). A presença de apenas uma etapa relativamente rápida de perda de massa também demonstra certa pureza do carvão analisado, uma vez que, a presença de múltiplos degraus de perda de massa pode significar a decomposição/oxidação de outros grupos funcionais presentes na amostra.

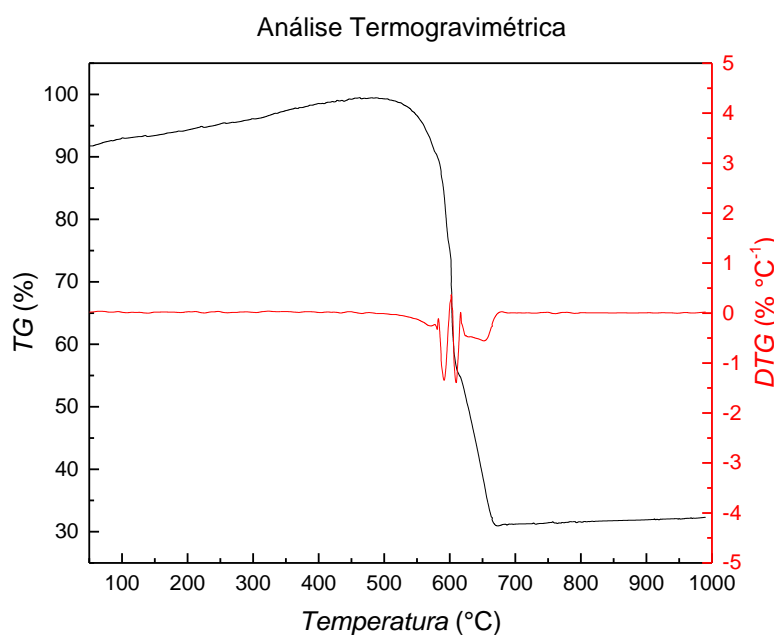


Figura 15. Análise Termogravimétrica do carvão Vulcan.

Para exemplificar, Sanders e Peeten (2011) realizaram modificações prévias no carvão Vulcan, como o tratamento térmico a 25 °C (Ta) e 115 °C (Tb), adição de ácido nítrico diluído (Nd) e concentrado (Nc), adição de ácido sulfúrico (NS) e tempo de tratamento de 0,5 a 2 horas. Os resultados de TGA obtidos por esses autores estão presentes na Figura 16. A diminuição da temperatura de oxidação e a perda de massa contínua são facilmente

perceptíveis nas amostras tratadas pelos mesmos, enquanto a amostra do carvão sem tratamento é semelhante à encontrada nesta pesquisa.

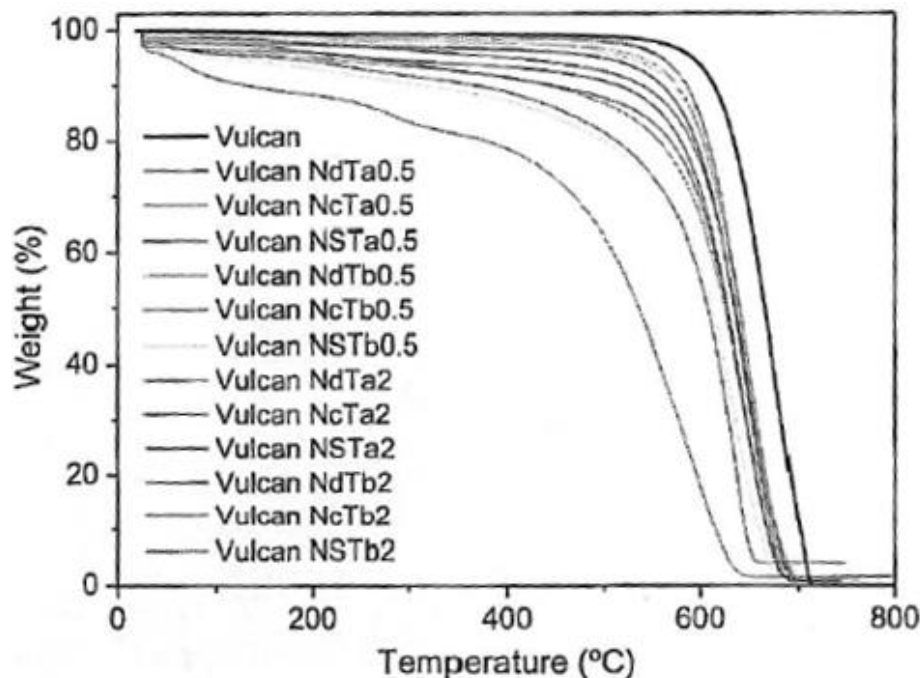


Figura 16. TGA do carvão Vulcan com tratamentos prévios. Fonte: Sanders e Peeten (2011).

### 5.7.2 MEV e EDS

A morfologia dos carvões ativados é amplamente estudada atualmente devido sua importância nas propriedades físico-químicas do material. Para esse tipo de material espera-se uma superfície bastante porosa ou formada de partículas bem pequenas. A figura 17 apresenta diferentes ampliações em MEV da superfície do carvão Vulcan utilizado.

Analisando as Figuras 17.a e 17.b, ampliações de 1000x e 7500x, é possível observar que se trata de uma estrutura homogênea, formada por possíveis pequenas estruturas em toda superfície. Contudo, a baixa ampliação não revela muitos detalhes sobre tais estruturas. Em maiores ampliações, 16000x e 25000x, Figuras 17.c e 17.d, respectivamente, torna-se mais clara a presença de aglomerados de pequenas esferas presentes na superfície do carvão. Segundo Sanders e Peeten (2011), essas esferas podem ser formadas por camadas de grafenos que possuem apenas algumas dezenas de nanômetros. O fato de estas esferas possuírem um

tamanho pequeno, gera uma grande área superficial, fazendo com que o carvão Vulcan seja um material promissor como adsorvente.

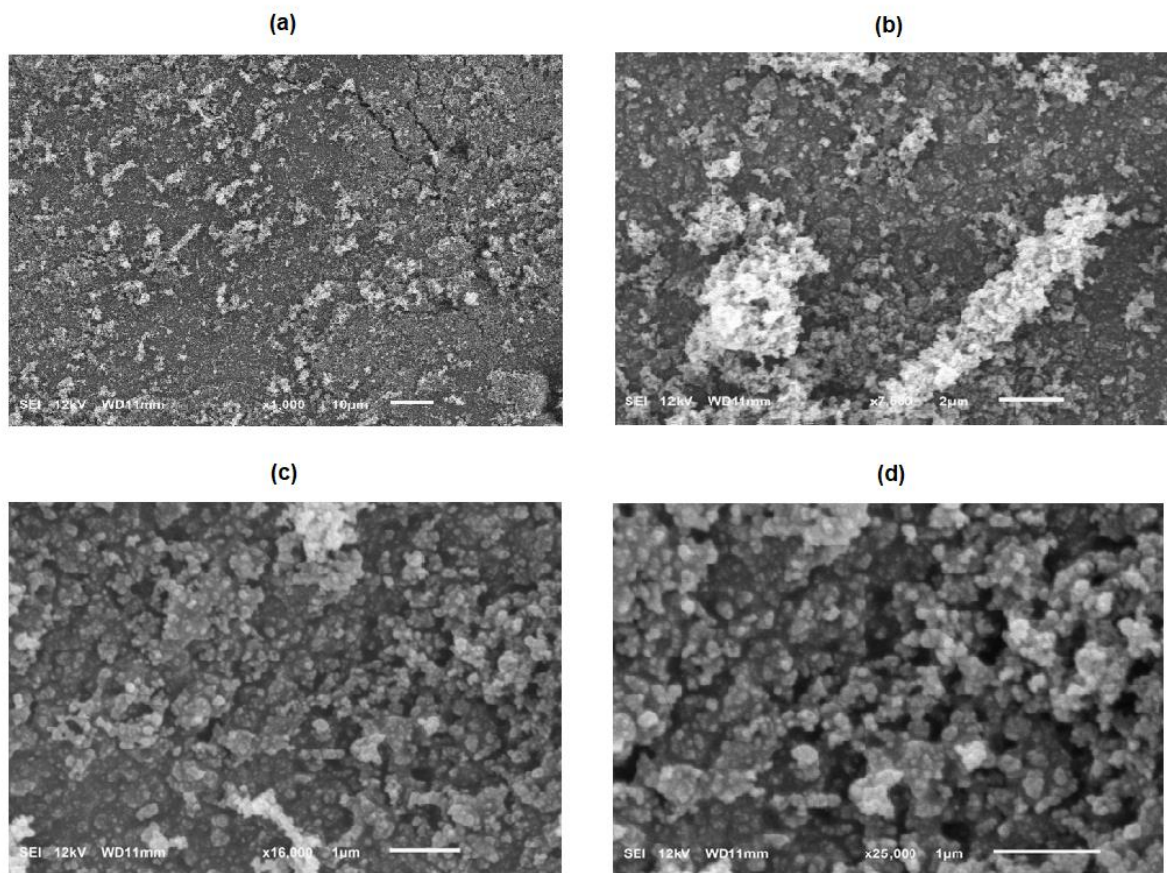


Figura 17. Microscopia eletrônica de Varredura. (a) 1000x, (b) 7500x, (c) 16000x e (d) 25000x.

A espectroscopia de energia dispersiva está presente na Figura 18, onde é visto a presença apenas de carbono e oxigênio na estrutura do carvão\*. O carbono representa 85,57% e o oxigênio 14,43% em massa do adsorvente, sendo este um carvão com alto nível de pureza, por não apresentar outros compostos, como o enxofre, comumente encontrado em outros tipos de carvões.

\*O pico presente em 2,2 keV está relacionado ao ensaio da espectroscopia, sendo desconsiderado na análise de composição.

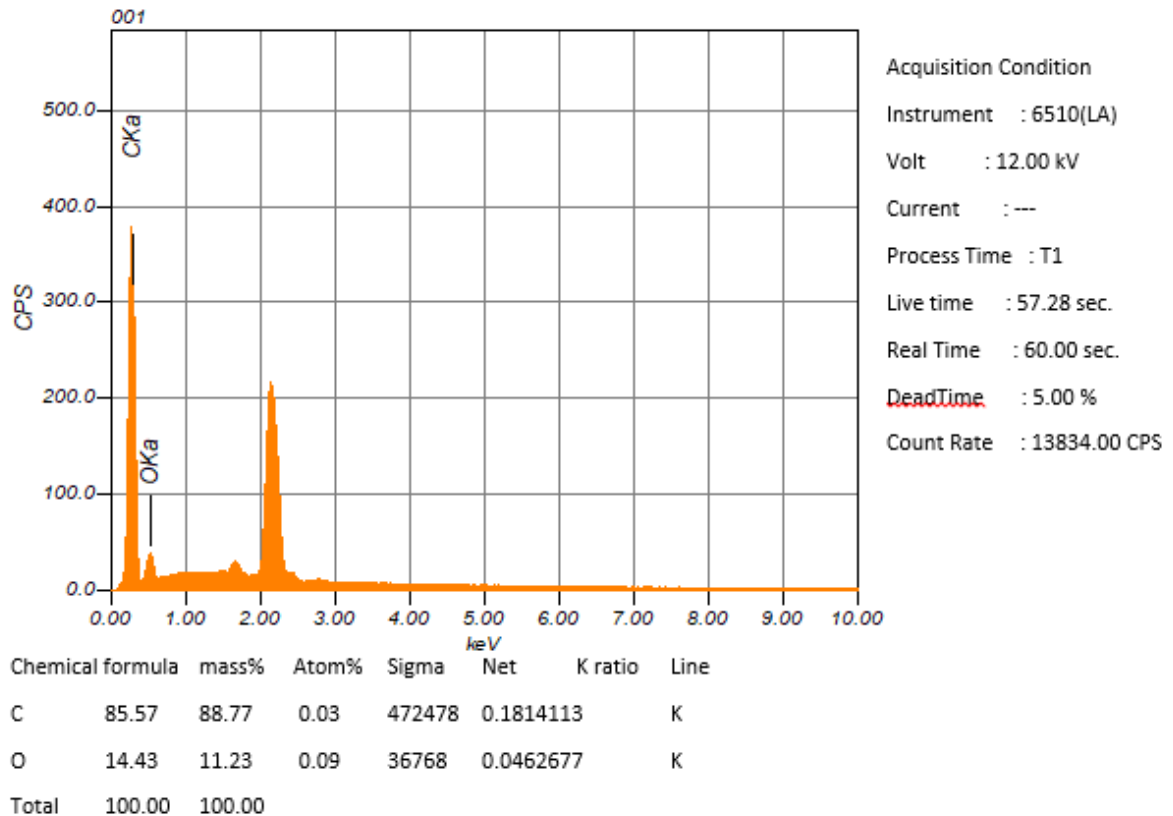


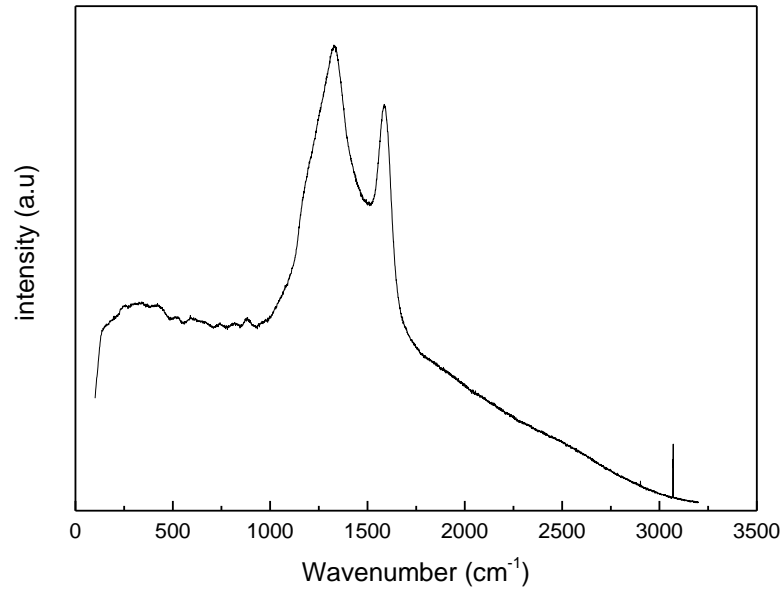
Figura 18. Espectroscopia de energia dispersiva para o carvão Vulcan.

### 5.7.3 Espectroscopia Raman

O espectro Raman do carvão Vulcan apresentou dois picos em 1357 e 1620  $\text{cm}^{-1}$  como pode ser observado na Figura 19.

Se tratando de carvões, o carbono apresenta duas formas cristalinas: o diamante e o grafite. A forma cristalina do diamante é cúbica de corpo centrado e apresenta um pico estreito no número de onda de 1332  $\text{cm}^{-1}$ . Por outro lado, o grafite possui formato hexagonal regular, comum pico característico no número de onda de 1582  $\text{cm}^{-1}$ . A forma grafite, quando pouco ordenada, pode apresentar dois picos distintos, com número de onda de 1357 e 1620  $\text{cm}^{-1}$ , além do alargamento das bandas ao longo do espectro. (Jawhari et al., 1995)

Diante das informações apresentadas, juntamente com o perfil do espectro mostrado na Figura 19, é possível concluir que o carvão Vulcan analisado se enquadra como carbono grafite com pouca ordenação.



*Figura 19. Espectroscopia Raman do carvão Vulcan.*

## 6 CONCLUSÕES

A realização dos experimentos certifica que o carvão Vulcan XC-72 foi capaz de adsorver o corante Preto Reativo 5. A adsorção é potencializada em pHs ácidos, onde a superfície mantém uma carga líquida positiva o que facilita a adsorção de espécies aniônicas, como o corante em análise.

O modelo de Avrami foi o que mais se aproximou dos dados experimentais quanto à cinética de adsorção, e que, juntamente com o modelo de difusão intrapartícula, ficou evidente que mais de uma etapa comandavam a cinética de adsorção. O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de aproximadamente 75 minutos.

A capacidade máxima de adsorção, investigada pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips e Temkin, foi de 174,98 mg.g<sup>-1</sup>, atingida a 45°C. Os modelos que mais se adequaram às isotermas em todas as temperaturas foram o de Sips, seguido por Redlich-Peterson e Langmuir, salvo pequena variação para a isoterma de 45°C.

O acréscimo de temperatura influenciou de maneira positiva na capacidade de adsorção, onde através de um  $\Delta H^\circ$  positivo e próximo de 20 KJ.mol<sup>-1</sup>, comprovou que o processo de adsorção é de caráter endotérmico e ocorre por fisissorção. Em relação aos demais parâmetros termodinâmicos,  $\Delta G^\circ$  negativo e  $\Delta S^\circ$  positivo, mostram que a adsorção tem um caráter espontâneo com aumento no grau de liberdade da superfície sólido-líquido.

A caracterização do carvão mostrou relativa pureza do mesmo, sendo constituído basicamente de carbono e oxigênio. A superfície é composta por pequenas estruturas, ou aglomerados, que aumentam a área superficial do material, favorecendo significativamente o processo de adsorção.

De modo geral, o carvão Vulcan XC-72 apresentou uma boa capacidade de adsorção para o corante analisado que, combinados com um tempo de equilíbrio relativamente baixo, baixo custo e a facilidade de ser encontrado no mercado, tornam este adsorvente uma boa alternativa para o tratamento de efluentes contendo Preto Reativo 5.

## REFERÊNCIAS

- ABIT. Perfil do Setor. **ABIT, Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções**. São Paulo, 2019. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 20 de mar. de 2020.
- AHMAD, A. *et al.* Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. **RSC Advances**, v. 5, p. 30801-30818, 2015.
- AHMED, M. J.; DHEDAN, S. K. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. **FluidPhaseEquilibria**, v. 317, p. 9–14, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2011.12.026>>.
- AKRAM, Misbahet *al.* Biocomposite efficiency for Cr(VI) adsorption: Kinetic, equilibrium and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 400–411, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.002>>.
- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 280, p.322-333, 2004.
- ALMEIDA, E. J. R.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. **Departamento de Bioquímica e Microbiologia**, Universidade Estadual Paulista (UNESP). Rio Claro, São Paulo, 2017.
- AMGHOUZ, Z.; ANCÍN-AZPILICUETA, C.; BURUSCO, K. K.; GARCÍA JR, KHAINAKOV, S. A.; LUQUIN, A.; NIETO, R.; GARRIDO, J.J. Biogenic amines in wine: individual and competitive adsorption on a modified zirconium phosphate. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 197, p. 130–139, 2014.
- ANNADURAI, G., LING, L. Y., LEE, J. F. Adsorption of reactive dye from solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 337 – 346, 2008.
- ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **DyesandPigments**, v. 78, p. 117-130, 2008.
- ATKINS, P. W.; PAULA, Júlio de. **Físico-química**. 8ª ed. Ed. LTC. Rio de Janeiro, RJ. v. 2. 2008.
- AUBERTIN, Kelly *et al.* Combining high wavenumber and fingerprint Raman spectroscopy for the detection of prostate cancer during radical prostatectomy. **Biomedical Optics Express**, v. 9, n. 9, p. 4294, 2018.
- BENKHAYA, Said; HARFI, Sara El; HARFI, Ahmed El. Classifications , properties and applications of textile dyes : A review. v. 3, n. January 2017, p. 311–320, 2018.

BOPARAI, Hardiljeet K.; JOSEPH, Meera; O'CARROLL, Denis M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nanozerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 458–465, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.029>>.

BORRELY, S.I.; SILVA, L. G. A.; DEL SOLE, S. V.; GARCIA, V.S.G. Electron beam irradiation of textile effluents and non-ionic ethoxylated surfactant for toxicity and color removal. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v. 7, 2019.

BRAGANÇA, A. M. *et al.* How Does Chemisorption Impact Physisorption? Molecular View of Defect Incorporation and Perturbation of Two-Dimensional Self-Assembly. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 42, p. 24046–24054, 2018.

BURKINSHAW, S.; SALIHU, G. The wash-off of dyeing using interstitial water Part 4: disperse and reactive dye on polyester/cotton fabric. **Dyes and Pigments**, v. 99, p. 548-560, 2013.

CANEVALORO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber editora, p. 209, 2004.

CAO, C. *et al.* Selective adsorption of palladium complex for carbon-supported Pd/Mo electrocatalyst by the charge enhanced dry impregnation method. **Journal of Power Sources**, v. 272, p. 1030-1036, 2014.

CARDOSO, Natali Farias. Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos. **Tese (Doutorado em Química)**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 120, 2012.

CHAGAS, M. A. Tratamento de Efluente Têxtil por Processos Físico-Químico e Biológico. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)**. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, Pernambuco. 2009.

CHOWDHURY, Z. Z.; ZAIN, S. M.; RASHID, A. K. Equilibrium isotherm modeling, kinetics and thermodynamics study for removal of lead from waste water. **E-Journal of Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 333–339, 2011.

CHRISTIE R. M. **Colour Chemistry**. Galashiels, UK: Royal Society of Chemistry Paperbacks. p. 2-3, 2001.

CRINI, G.; BADOT, P. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress In Polymer Science**, v. 33, n. 4, p.399-447, 2008.

CUNICO, P.; FUNGARO, D. A.; MAGDALENA, C. P. Adsorção do Reativo Preto 5 de solução aquosa por zeólita de cinzas de carvão: estudos cinéticos e de equilíbrio. **Periodico Tchê Química**, v. 8, n. 16, p. 17–24, 2011.

DA'NA, Enshirah. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 247, p. 145–157, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.050>>.

DEGHANI, Mohammad Hadi *et al.* Adsorptive removal of noxious cadmium from aqueous solutions using poly urea-formaldehyde: A novel polymer adsorbent. **MethodsX**, v. 5, p. 1148–1155, 2018. p. 145–157, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.050>>.

DU, W. N.; CHEN, S. T. Photo- and chemocatalytic oxidation of dyes in water. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 507–515, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.042>>.

FEBRIANTO, Jonathan *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009.

FERREIRA, P. C. Estudo sobre a adsorção do corante Reativo Preto 5 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão. **Dissertação (Mestrado em Ciências na área de tecnologia nuclear – materiais)**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2011.

GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CHONG, M. N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 48–67, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>>.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N.W.M.; SCOTT, J. H.; JOY, D. C. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Massachusetts: **Springer**, 2018.

GONDIM, R. Características das Águas e Efluentes de Lavanderia de Jeans do Agreste Pernambucano. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)** - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

GOTEX. Panorama Mundial da produção têxtil. **Gotex Show**. São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://gotexshow.com.br/mercado/>>. Acesso em: 18 de mar. de 2020.

GRELUK, Magdalena; HUBICKI, Zbigniew. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 3, p. 919–926, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.043>>.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B. Revisão: corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GÜZEL, Fuat *et al.* New low-cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye:

Characterization, equilibrium and kinetic modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 206, p. 244–255, 2015.

HORVAT, A. J. M. *et al.* Analysis, occurrence and fate anthelmintics and their transformation products in the environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 31, p. 61-24, 2012.

HUANG, Y; SHIH, M. Effect of linearized expressions of Langmuir equations on the prediction of the adsorption of methylene blue on rice husk. **International Journal of Scientific and Research Publications**, v. 6, p. 549-554, 2016.

HUANG, J.; LIU, D., LU, J.; WANG, H.; WEI, X.; LIU, J. Biosorption of reactive black 5 by modified *Aspergillus versicolor* biomass: kinetics, capacity and mechanism studies. **Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects**, 492, 242–248, 2016.

INYANG, H. I.; ONWAWOMA, A.; BAE, S. The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. **Soil and Tillage Research**, v. 155, p. 124–132, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.still.2015.07.013>>.

JAWHARI, T.; ROID, A.; CASADO, J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. **Carbon**, v. 33, n. 11, p. 1561–1565, 1995.

JÓZWIAK, Tomasz *et al.* Effect of ionic and covalent crosslinking agents on properties of chitosan beads and sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye. **Reactive and Functional Polymers**, v. 114, p. 58–74, 2017.

KAUSAR, Abida *et al.* Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395–407, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>>.

KONICKI, W. *et al.* Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 496, p. 188-200, 2017.

KUMAR, K. Vasanth; SIVANESAN, S. Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. 1–3, p. 288–292, 2005.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 39-46, 2016.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495-504, 2016.

LIMA, Eder C. *et al.* A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for

calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 425–434, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>>.

LUNA, M. D. G. *et al.* Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls—Optimization, isotherm and kinetic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 646–653, 2013.

MA, Y.; WANG, H.; JI, S.; GOH, J.; FENG, H.; WANG, R. Highly active Vulcan carbon composite for oxygen reduction reaction in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 133, p. 391–398, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.080>>.

MARRAKCHI, F. *et al.* Cross-linked chitosan/sepiolite composite for the adsorption of methylene blue and reactive orange 16. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 1231–1239, 2016.

MATOTT, L. S.; SINGH, A.; RABIDEAU, A. J. **Parameterizing sorption isotherms using a hybrid global-local fitting procedure**. [S.l.]: Elsevier B.V, 2017. v. 200. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2017.03.006>>.

MEKSI, Nizar; MOUSSA, Ali. A review of progress in the ecological application of ionic liquids in textile processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 105–126, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.066>>

MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Characterization of copper adsorption on oxidized activated carbon. **Journal of Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 17, n. 6, p. 1133–1143, 2006.

MORDOR INTELLIGENCE. Global textile industry - growth, trends, and forecast (2020 – 2025). **Mordorintelligence**. Califórnia, 2019. Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/global-textile-industry---growth-trends-and-forecast-2019---2024>>. Acesso em: 21 de mar. de 2020.

MOUSSOUT, Hamouet *et al.* Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**, v. 4, n. 2, p. 244–254, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>>.

NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEWBURY D. E.; RITCHIE, N. W. M. Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS). **Journal of Materials Science**, v. 50, p. 493–518, 2015.

PICCIN, Jeferson S. *et al.* Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1061–1067, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.010>>.

QIU, H., PAN, B. C., ZHANG, Q. J., ZHANG, W. M., ZHANG, Q. X. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A**, v. 10, p. 716 – 724, 2009.

RAZMI, Fatin Amirah *et al.* Kinetics, thermodynamics, isotherm and regeneration analysis of chitosan modified pandan adsorbent. **Journal of Cleaner Production**, v. 231, p. 98–109, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.228>>.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopia de IV, UV e Raman. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 4309, 2012.

ROSA, J. M.; BAPTISTA, E. A.; SANTANA, J. C. C. Reuso de efluentes têxteis gerados por tingimento de algodão gerado por corante preto. **Química Textil**, v. 101, p. 31-43, 2010.

RUDZINSKI, W.; EVERETT, D. H. **Adsorption of gases on heterogeneous surface**. San Diego: Academic Press, p 2-3, 2013.

SANDERS, I. J.; PEETEN, T. L. **Carbon Black: Production, properties and uses**. Nova Iorque: Nova Science Publishers. 2011.

SANTOS, E. M. A. *et al.* Reator anaeróbico tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria têxtil. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 22, n. 2, p. 285-292, mar./abr. 2017.

SHARMA, Raghunandan; GRAHL-MADSEN, Laila; ANDERSEN, Shuang Ma. Influence of dispersion media on Nafion<sup>®</sup> ionomer distribution in proton exchange membrane fuel cell catalyst carbon support. **Materials Chemistry and Physics**, v. 226, n. December 2018, p. 66–72, 2019.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 2004.

SHABAN, M. *et al.* Upgraded modified forms of bituminous coal for the removal of safranin-T dye from aqueous solution. **Environmental science and pollution research international**, v. 24, n. 22, p. 18135-18151, 2017.

SHARIPOVA, Altnay A. *et al.* Triclosan adsorption from model system by mineral sorbent diatomite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 532, n. October 2016, p. 97–101, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.012>>.

SHEHZADI, Maryam *et al.* Enhanced degradation of textile effluent in constructed wetland system using *Typhadomingensis* and textile effluent-degrading endophytic bacteria. **Water**

**Research**, v. 58, p. 152–159, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.064>>.

SIMONIN, Jean Pierre. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254–263, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>>.

SONGOLZADEH, Mohammad; SOLEIMANI, Mansooreh; TAKHT, Maryam. Journal of Natural Gas Science and Engineering Using modified Avrami kinetic and two component isotherm equation for modeling of CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> adsorption over a 13X zeolite bed. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 27, p. 831–841, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2015.09.029>>.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford. 330p. 2008.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. Removal of Mn<sup>2+</sup> from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. **Minerals Engineering**. Issue 14, v.23, p.1131-1138, 2010.

TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Equilibrium and Kinetics studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 127, p.111-119, 2007.

TAVANAIE, M. A. Ionic liquids as new solvents for textile fiber formation and modification. **Chemical Engineering and Technology**, v. 36, n. 11, p. 1823–1837, 2013.

TANYILDIZI, M. Şaban. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 3, p. 1234–1240, 2011.

TEIXEIRA, M. A. Síntese e caracterização de carregadores inorgânicos sustentáveis para remoção de íons de efluentes industriais. **Dissertação (Mestrado em Química)** - Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

TWARDOKUS, Rolf Guenter. Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004. Disponível em: <<http://www2.enq.ufsc.br/teses/m126.pdf>>.

VARGAS, Alexandro M.M. *et al.* Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 722–730, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.067>>.

VASQUES, E. C. Adsorção de glicerol, mono e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja. **Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos)**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

VIDAL, C.B.; DOS SANTOS, A.B.; DO NASCIMENTO, R.F.; BANDOSZ, T.J. Reactive adsorption of pharmaceuticals on tin oxide pillared montmorillonite: Effect of visible light exposure, **Chemical Engineering Journal**, v.259, p. 865-875, 2015.

WEI, H.; GAO B.; REN J.; LI, A.; YANG, H. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. **Water Research**, v. 143, n. 2015, p. 608–631, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.029>>.

WONG, Syieluing *et al.* Adsorption of anionic dyes on spent tea leaves modified with polyethyleneimine (PEI-STL). **Journal of Cleaner Production**, v. 206, p. 394–406, 2019.

WONG, Syieluing *et al.* From pollutant to solution of wastewater pollution: Synthesis of activated carbon from textile sludge for dye adsorption. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 4, p. 870–878, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2017.07.015>>.

WOODARD, F. **Industrial waste treatment handbook**. Boston: Butter Worth Heinemann, 2001. p. 376-391.

XIAO, Xiang *et al.* A simple method for assaying anaerobic biodegradation of dyes. **Bioresource Technology**, v. 251, p. 204–209, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.052>>.

YAGUB. M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YANG, Huawei *et al.* Ionic self-assembly of poly(ionic liquid)-polyoxometalate hybrids for selective adsorption of anionic dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, n. October 2018, p. 850–859, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.100>>.

ZIANE, Samira *et al.* Single and binary adsorption of reactive black 5 and Congo red on modified dolomite: Performance and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 1245–1253, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.130>>.

## ANEXO

## #1 Curva de calibração para a análise do reativo preto 5.

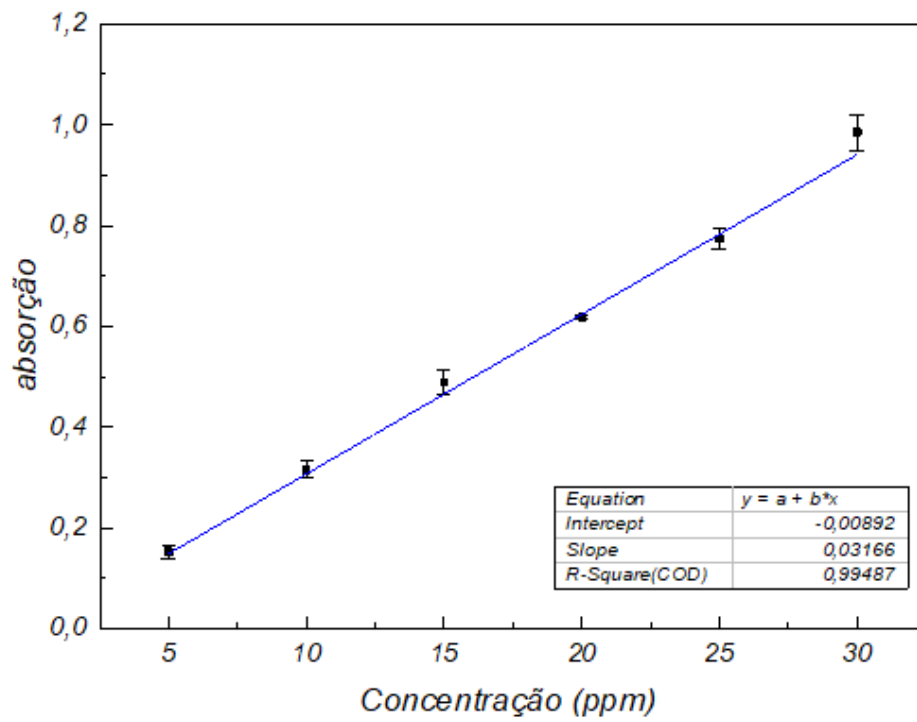


Figura 20. Curva de calibração usada nas análises do RP5 obtidas no espectrofotômetro UV-VIS.

**#2 Isoterma de 35°C.***Tabela 4. Parâmetros das isotermas de adsorção a 35°C.*

| <b>Freundlich</b>               |  | <b>35°C</b> |
|---------------------------------|--|-------------|
| $K_F$ (L.mg <sup>-1</sup> )     |  | 44,9211     |
| $n_F$                           |  | 5,5861      |
| $R^2$                           |  | 0,7833      |
| <b>Langmuir</b>                 |  |             |
| $Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) |  | 135,09      |
| $K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )     |  | 1,3507      |
| $R^2$                           |  | 0,9230      |
| <b>Redlich-Peterson</b>         |  |             |
| $K_{RP}$ (L.g <sup>-1</sup> )   |  | 189,3195    |
| $a_{RP}$                        |  | 1,5134      |
| B                               |  | 0,9862      |
| $R^2$                           |  | 0,9239      |
| <b>Sips</b>                     |  |             |
| $Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) |  | 131,95      |
| $K_s$ (L.mg <sup>-1</sup> )     |  | 1,3445      |
| $n_s$                           |  | 0,3582      |
| $R^2$                           |  | 0,9624      |
| <b>Temkin</b>                   |  |             |
| aT                              |  | 32,5246     |
| $b_t$                           |  | 168,3209    |
| $R^2$                           |  | 0,8746      |

Fonte: Próprio autor.

**#3 Isoterma de 45°C.***Tabela 5. Parâmetros das isotermas de adsorção a 45°C.*

| <b>Freundlich</b>               | <b>45°C</b> |
|---------------------------------|-------------|
| $K_F$ (L.mg <sup>-1</sup> )     | 41,1365     |
| $n_F$                           | 4,2739      |
| $R^2$                           | 0,9093      |
| <b>Langmuir</b>                 |             |
| $Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) | 159,93      |
| $K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )     | 0,5349      |
| $R^2$                           | 0,9073      |
| <b>Redlich-Peterson</b>         |             |
| $K_{RP}$ (L.g <sup>-1</sup> )   | 139,9157    |
| $a_{RP}$                        | 1,8543      |
| B                               | 0,8785      |
| $R^2$                           | 0,9256      |
| <b>Sips</b>                     |             |
| $Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) | 174,98      |
| $K_s$ (L.mg <sup>-1</sup> )     | 2,5280      |
| $n_s$                           | 1,9402      |
| $R^2$                           | 0,9401      |
| <b>Temkin</b>                   |             |
| aT                              | 11,2558     |
| $b_t$                           | 121,8547    |
| $R^2$                           | 0,9355      |

Fonte: Próprio autor.

**#4 Isoterma de 55°C.***Tabela 6. Parâmetros das isotermas de adsorção a 55°C.*

| <b>Freundlich</b>               |  | <b>55°C</b> |
|---------------------------------|--|-------------|
| $K_F$ (L.mg <sup>-1</sup> )     |  | 39,7761     |
| $n_F$                           |  | 4,5071      |
| $R^2$                           |  | 0,8837      |
| <b>Langmuir</b>                 |  |             |
| $Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) |  | 152,93      |
| $K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )     |  | 0,3487      |
| $R^2$                           |  | 0,9474      |
| <b>Redlich-Peterson</b>         |  |             |
| $K_{RP}$ (L.g <sup>-1</sup> )   |  | 72,9910     |
| $a_{RP}$                        |  | 0,7690      |
| B                               |  | 0,9171      |
| $R^2$                           |  | 0,9692      |
| <b>Sips</b>                     |  |             |
| $Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) |  | 164,39      |
| $K_s$ (L.mg <sup>-1</sup> )     |  | 30,0326     |
| $n_s$                           |  | 1,4234      |
| $R^2$                           |  | 0,9745      |
| <b>Temkin</b>                   |  |             |
| aT                              |  | 8,3140      |
| $b_t$                           |  | 127,3255    |
| $R^2$                           |  | 0,9401      |

Fonte: Próprio autor.