



*Universidade Federal da Paraíba*

*Centro de Tecnologia*

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA URBANA  
E AMBIENTAL**

**CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO  
ENDOCARPO DE COCO DA BAÍÁ (Coccus Nucifera)  
APLICADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL**

*por*

**Silvanio Soares da Costa Junior**

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da  
Paraíba para obtenção do grau de Mestre*

**João Pessoa – Paraíba**

**Março – 2014**



***Universidade Federal da Paraíba***

***Centro de Tecnologia***

***PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA URBANA  
E AMBIENTAL***

**CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO  
ENDOCARPO DE COCO DA BAÍÁ (*Coccus Nucifera*)  
APLICADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre.

**Silvanio Soares da Costa Junior**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Rennio Felix de Sena**

***João Pessoa - Paraíba***

***Março – 2014***

C837c Costa Junior, Silvanio Soares da.

Carvão ativado produzido a partir do endocarpo de coco da  
baía (Coccus Nucifera) aplicado no tratamento de efluente  
têxtil / Silvanio Soares da Costa Junior.- João Pessoa, 2014.  
108f. : il.  
Orientador: Rennio Felix de Sena  
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CT  
1. Engenharia urbana e ambiental. 2. Carvão ativado.  
3. Efluente têxtil. 4. Corante. 5. Adsorção.

UFPB/BC

CDU: 62:711(043)

# **CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO ENDOCARPO DE COCO DA BAÍA (Coccus Nucifera) APLICADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL**

*por*

**Silvanio Soares da Costa Junior**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em 28 de Março de 2014.

## **BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Raul Rosehaim- UFPB

Examinador externo

---

Prof. Dr. Humberto Jorge José- UFSC

Examinador externo

---

Prof. Dr. Gilson Barbosa Athayde Júnior - UFPB

Examinador interno

---

Prof. Dr. Rennio Felix de Sena - UFPB

Orientador

*João Pessoa – PB*

*Março - 2014*

“No momento em que nos comprometemos, a providência divina também se põe em movimento. Todo um fluir de acontecimentos surge ao nosso favor. Como resultado da atitude, seguem todas as formas imprevistas de coincidências, encontros e ajuda, que nenhum ser humano jamais poderia ter sonhado encontrar. Qualquer coisa que você possa fazer ou sonhar, você pode começar. A coragem contém em si mesma, o poder, o gênio e a magia”.

Johann Wolfgang Von Goeth

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pela sabedoria e paciência para enfrentar os obstáculos ocorridos durante todo o curso.

Aos meus pais Maria José de Andrade e Silvanio Soares da Costa, avós Ramão Bandeira e Lenir Soares, meus padrinhos Tia Francisca e Chaguinha, tios e demais familiares pelo apoio a minha educação desde criança.

A minha namorada Lais Galvão pelo apoio, compreensão, incentivo e carinho.

Ao professor Rennio Felix de Sena, meu orientador, pela colaboração, paciência, pelos ensinamentos nas horas de dúvidas e oportunidade de realizar esse trabalho.

As empresas VALTEX confecções/malharia e COCO & CIA pela parceria estabelecida para realização do projeto.

Ao professor Raul e ao amigo Adervando (Kiko) pelas análises realizadas no LACOM.

Ao professor Emerson Jaguaribe pelo acolhimento no laboratório de carvão ativado.

Aos amigos do laboratório de carvão ativado (LCA), Zé Luiz, Tassio, Diogo, Alexandre, Gabriela, Islany, Eva, Anderson, Luana e Simone pela ajuda prestada e paciência.

Aos amigos do mestrado, pela amizade e incentivo nas horas de estudos, em especial a amiga Erivone Veriato, companheira do LCA, pela colaboração, incentivo, cobranças e amizade nas horas mais difíceis.

Aos amigos de profissão, do CTDR, pelas colaborações e dicas no trabalho acadêmico como um todo.

Aos professores do CTDR, José Marcelino, Vanusía, Pablo, Fábio e Márcia pela oportunidade dada a minha especialização.

Aos professores e funcionários do curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental.

Em suma, a todos que contribuíram para a realização deste sonho, ser mestre em engenharia.

**Título:** Carvão Ativado Produzido a Partir do Endocarpo de Coco da Baía (*Coccus Nucifera*)

Aplicado no Tratamento de Efluente Têxtil

**Autor:** Silvanio Soares da Costa Junior

**Orientador:** Prof. Dr. Rennio Felix de Sena

### **RESUMO**

O trabalho investigou o tratamento de um efluente têxtil industrial por processos físico-químicos combinados, coagulação/floculação – carvão ativado. Ensaios em “jar-test”, utilizando o mesmo tempos de mistura e sedimentação, aperfeiçoaram e verificaram a eficiência de remoção de poluentes do efluente em relação aos coagulantes ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $\text{FeCl}_3$ ) empregados, a caracterização do tratamento para a concentração ótima encontrada foi por meio das análises de SST, DBO, DQO, COT, nitrato, surfactantes e turbidez. Para os parâmetros investigados, o percentual de remoção de acordo com o melhor ensaio de otimização foram de 85,6%, 88,9% e 96,2% para DQO, DBO e turbidez, respectivamente, utilizando o coagulante  $\text{FeCl}_3$ . Para o tratamento adsorptivo do efluente têxtil pré-tratado foi produzindo carvões a partir do endocarpo de coco da baía (*Coccus Nucifera*) ativados quimicamente com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e fisicamente com vapor d’água. Analisou-se o efeito da proporção ativante/precursor, temperatura de carbonização, tempo de retenção e tipo de ativação sobre as propriedades texturais dos carvões produzidos. Os carvões foram caracterizados por adsorção de  $\text{N}_2$  para determinar:  $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\text{M}}$ ,  $V_{\text{P}}$ ,  $V_{\text{M}}$ ,  $V_{\text{MS}}$  e  $D$ . O carvão CAQ232FQ apresentou maior microporosidade e  $S_{\text{BET}}$  ( $1009 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), sendo utilizado nos experimentos de adsorção. O carvão CAQ232FQ foi caracterizado também por: MEV, Boehm, FTIR, TG, DTA, pH,  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , e dens. aparente. Ensaios de adsorção com o carvão CAQ232FQ foram feitos para o efluente têxtil pré-tratado e para o efluente sintético. O pH não foi ajustado durante a adsorção e a temperatura foi mantida em  $26^\circ\text{C}$ . As isotermas obtidas para ambos os efluentes se ajustam melhor ao modelo de Freundlich, no entanto o processo de adsorção para o efluente industrial pré-tratado segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, diferentemente do efluente industrial sintético que segue modelo de pseudo-primeira ordem. Em suma os ensaios de adsorção com o carvão CAQ232FQ se mostraram eficientes visto que a taxa de adsorção do corante foi superior a 97% para ambos os efluentes e a taxa de amenização dos parâmetros analisados foi superior a 99% para o efluente têxtil industrial.

**Palavras-chaves:** Efluente têxtil, Corante, Carvão ativado, Adsorção.

**Title:** Activated Carbon Produced from the endocarp of Coco Baía (*Coccus Nucifera*) applied in the treatment of textile effluent

**Author:** Silvanio Soares da Costa Junior

**Supervisor:** Rennio Felix de Sena

### **ABSTRACT**

This study investigated the treatment of an industrial textile effluent by combined physicochemical processes, coagulation/flocculation - activated carbon. Trials in Jar-Test using the same time for mixing and sedimentation, have improved organic matter and pollutants removal efficiency from the effluent for the coagulants ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $\text{FeCl}_3$ ) employed. The treatment characterization for optimum concentration found was measured through the determination of SST, DBO, DQO, COT, nitrate, turbidity and surfactants content. For the parameters investigated, the percent removal in accordance with the best optimization trial were 85.6%, 88.9% and 96.2% for DQO, DBO and turbidity, respectively, using the coagulant  $\text{FeCl}_3$ . For the adsorptive treatment of the pre-treated textile effluent, activated carbons were produced from the endocarp of coconut (*Coccus Nucifera*), with chemical activation using  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and physical one using water vapor (steam). The ratio of activator:precursor effect on the activation were analyzed, as well as the carbonization temperature, retention time and type of activation on the textural properties of the activated carbons produced. The activated carbons were characterized by  $\text{N}_2$  adsorption to determine:  $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\text{M}}$ ,  $V_{\text{P}}$ ,  $V_{\text{M}}$ ,  $V_{\text{MS}}$  and  $D$ . The CAQ232FQ carbon showed higher microporosity and  $S_{\text{BET}}$  ( $1009 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), and it was used in adsorption experiments. The CAQ232FQ carbon was also characterized by: MEV, Boehm, FTIR, TG, DTA, pH,  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  and apparent density. Adsorption experiments with CAQ232FQ carbon were made for pre-treated textile effluent and synthetic sewage. The pH was not adjusted during the adsorption and the temperature was maintained at  $26^\circ\text{C}$ . The isotherms obtained for both effluents are better adapted to Freundlich model, however, adsorption processes for the pre-treated industrial effluent follows the kinetic model of pseudo-second order, differently to the synthetic industrial effluent which follows model of pseudo-first order. As a concluding remark, adsorption tests with CAQ232FQ carbon have proved to be effective for color removal, considering that the adsorption rate of the dye was higher than 97% in both effluents and the reduction rate of the analyzed parameters was higher than 99% for the industrial textile effluent.

**Keywords:** textile effluent, dye, activated carbon, adsorption.

## SUMÁRIO

|                                                                   |                                          |
|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| <b>RESUMO.....</b>                                                | <b>vii</b>                               |
| <b>ABSTRACT.....</b>                                              | <b>viii</b>                              |
| <b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....</b>                                  | <b>xii</b>                               |
| <b>LISTA DE TABELAS.....</b>                                      | <b>xiv</b>                               |
| <br><b>1 INTRODUÇÃO .....</b>                                     | <br><b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b> |
| <br><b>2 OBJETIVOS.....</b>                                       | <br><b>18</b>                            |
| 2.1 OBJETIVO GERAL .....                                          | 18                                       |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....                                    | 18                                       |
| <br><b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>                           | <br><b>19</b>                            |
| 3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL .....                                        | 19                                       |
| 3.1.1 Panorama da Indústria Têxtil no Brasil.....                 | 19                                       |
| 3.1.2 Corantes Têxteis .....                                      | 20                                       |
| 3.1.3 Efluente Têxtil .....                                       | 23                                       |
| 3.2 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES...26 |                                          |
| 3.2.1 Coagulação/Floculação.....                                  | 26                                       |
| 3.2.1.1 Coagulação .....                                          | 27                                       |
| 3.2.1.2 Floculação.....                                           | 27                                       |
| 3.2.1.3 Agentes químicos da coagulação/floculação .....           | 28                                       |
| 3.3 ADSORÇÃO .....                                                | 29                                       |
| 3.3.1 Teoria da Adsorção .....                                    | 29                                       |
| 3.3.1.1 Adsorção química.....                                     | 30                                       |
| 3.3.1.2 Adsorção física.....                                      | 30                                       |
| 3.3.2 Cinética de Adsorção .....                                  | 31                                       |
| 3.3.2.1 Cinética de pseudo 1ª ordem .....                         | 32                                       |
| 3.3.2.2 Cinética de pseudo 2ª ordem .....                         | 32                                       |
| 3.3.2.3 Modelo de difusão intrapartícula .....                    | 33                                       |
| 3.3.3 Equilíbrio de Adsorção .....                                | 33                                       |
| 3.3.3.1 Modelo de Langmuir.....                                   | 35                                       |
| 3.3.3.2 Modelo de Freundlich.....                                 | 36                                       |
| 3.4 - CARVÃO ATIVADO: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO .....             | 36                                       |
| 3.4.1 Produção do Carvão Ativado .....                            | 37                                       |
| 3.4.2 Métodos De Caracterização De Carvão Ativado .....           | 39                                       |
| 3.4.2.1 Área superficial específica .....                         | 39                                       |
| 3.4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura .....                 | 40                                       |

|                                                                                     |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.4.2.3 - pH e pH do ponto de carga zero .....                                      | 41        |
| 3.4.2.4 Grupos ácidos e básicos da superfície.....                                  | 41        |
| 3.4.2.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, FTIR .....     | 43        |
| 3.4.2.6 Análise térmica.....                                                        | 44        |
| <b>4 METODOLOGIA .....</b>                                                          | <b>45</b> |
| 4.1 PRECURSOR PARA OS ADSORVENTES .....                                             | 45        |
| 4.2 CARACTERIZAÇÕES DO PRECURSOR .....                                              | 45        |
| 4.2.1 Análise Granulométrica .....                                                  | 45        |
| 4.2.2 Análise Térmica.....                                                          | 46        |
| 4.3 PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO .....                                                | 47        |
| 4.3.1 Ativação Química/ Físico-Química e Carbonização .....                         | 47        |
| 4.3.2 Etapas Finais de Preparação do Carvão.....                                    | 51        |
| 4.4 CARACTERIZAÇÕES DO CARVÃO .....                                                 | 51        |
| 4.4.1 Análises da Superfície dos Carvões.....                                       | 51        |
| 4.4.2 Densidade Aparente.....                                                       | 52        |
| 4.4.3 pH e Potencial de Carga Zero ( $pH_{cz}$ ).....                               | 53        |
| 4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....                               | 53        |
| 4.4.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....                    | 54        |
| 4.4.6 Grupos Ácidos e Básicos da Superfície .....                                   | 54        |
| 4.4.7 Análise Térmica.....                                                          | 55        |
| 4.5 CARACTERIZAÇÕES DO EFLUENTE TÊXTIL E DO CORANTE .....                           | 56        |
| 4.5.1 Preparo do Efluente .....                                                     | 56        |
| 4.5.2 Ensaio de Coagulação .....                                                    | 57        |
| 4.5.2 Preparo das Soluções a Partir do Corante.....                                 | 57        |
| 4.5.3 Estabilidade do Corante com o Tempo .....                                     | 57        |
| 4.5.5 Corante Utilizado.....                                                        | 58        |
| 4.5.6 Determinação da Cor .....                                                     | 58        |
| 4.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....                                                       | 60        |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>                                              | <b>62</b> |
| 5.1 CARACTERIZAÇÕES DO PRECURSOR .....                                              | 62        |
| 5.1.1 Análise Termogravimétrica.....                                                | 62        |
| 5.2 CARACTERIZAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO .....                                         | 63        |
| 5.2.1 Carvões Ativados Utilizando Sulfato de Alumínio PA Como Agente Ativante ..... | 63        |
| 5.2.2 Densidade Aparente.....                                                       | 69        |
| 5.2.3 pH e Potencial de Carga Zero ( $pH_{cz}$ ).....                               | 70        |
| 5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....                               | 72        |
| 5.2.5 Grupos Ácidos e Básicos da Superfície .....                                   | 73        |
| 5.2.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) .....            | 74        |
| 5.2.7 Análise Térmica.....                                                          | 75        |
| 5.3 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO .....                                          | 76        |
| 5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO .....                                     | 81        |
| 5.4.1 Estudo com o Corante.....                                                     | 81        |
| 5.4.1.1 Estabilidade do corante com o tempo .....                                   | 81        |
| 5.4.2 Isotermas de Adsorção .....                                                   | 82        |

|                                  |            |
|----------------------------------|------------|
| 5.4.3 Cinética de Adsorção ..... | 92         |
| <b>5 CONCLUSÕES .....</b>        | <b>105</b> |
| <b>6 BIBLIOGRAFIA .....</b>      | <b>108</b> |

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1- Corante direto Vermelho Congo.....                                                                                                                                                                                                                      | 22 |
| Figura 2: Isotermas de adsorção .....                                                                                                                                                                                                                             | 34 |
| Figura 3: Corte longitudinal das partes constituintes do fruto do coqueiro .....                                                                                                                                                                                  | 39 |
| Figura 4: Grupos de superfície de caráter ácido: (I) carboxílico; (II) fenólico; (III) quinona; (IV) lactona normal; (V) lactona tipo fluorescência; (VI) anidrido originado de grupos carboxílicos vizinhos. Grupos de superfície de caráter básico: (VII) ..... | 42 |
| Figura 5: Termobalança TGA Q50 da TA Instruments.....                                                                                                                                                                                                             | 47 |
| Figura 6: Forno-reator tubular de leito fixo com rampa de aquecimento digital em atmosfera de N <sub>2</sub> para pirólise, acoplado à caldeira elétrica da marca CHINO .....                                                                                     | 48 |
| Figura 7: Porosímetro ASAP, Modelo 2020, da Micrometrics .....                                                                                                                                                                                                    | 52 |
| Figura 8: Proveta para Densidade Aparente .....                                                                                                                                                                                                                   | 53 |
| Figura 9: Analisador Térmico Simultâneo DTG-60H da SHIMADZU .....                                                                                                                                                                                                 | 56 |
| Figura 10: Espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV mini 1240.....                                                                                                                                                                                                   | 59 |
| Figura 11: Curva de calibração do Corante Preto Dispersatyl .....                                                                                                                                                                                                 | 59 |
| Figura 12: Curva de calibração do Corante Preto Dispersatyl .....                                                                                                                                                                                                 | 61 |
| Figura 13: Análise Termogravimétrica do endocarpo de coco da baía in natura .....                                                                                                                                                                                 | 62 |
| Figura 14: pH do ponto de carga zero do carvão CAQ232FQ .....                                                                                                                                                                                                     | 71 |
| Figura 15: Fotomicrografia do carvão CAQ232 (Condições: ampliação 500 X, 15 kV).....                                                                                                                                                                              | 72 |
| Figura 16: Fotomicrografia do carvão CAQ232FQ (Condições: ampliação 500 X, 15 kV) .....                                                                                                                                                                           | 72 |
| Figura 17: Espectro FTIR do carvão CAQ232FQ.....                                                                                                                                                                                                                  | 74 |
| Figura 18: Análise Termogravimétrica do carvão CAQ232FQ .....                                                                                                                                                                                                     | 75 |
| Figura 19: Teste de Jarros (Jar-test) .....                                                                                                                                                                                                                       | 76 |
| Figura 20: Eficiência na remoção DQO, DBO e Turbidez para a coagulação com Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....                                                                                                                                  | 78 |

|                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 21: Eficiência na remoção DQO, DBO e Turbidez para a coagulação com $\text{FeCl}_3$ .....                                            | 78  |
| Figura 22: Efluente industrial bruto (a) e o efluente pré-tratado por coagulação com cloreto férrico (b) e com sulfato de alumínio (c)..... | 80  |
| Figura 23: Variação da Absorbância e pH do corante com tempo .....                                                                          | 81  |
| Figura 24: Isoterma de adsorção para o efluente industrial pré-tratado sobre o carvão ativado CAQ232FQ .....                                | 84  |
| Figura 25: Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção obtida segundo o modelo de Langmuir...                                                 | 85  |
| Figura 26: Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção obtida segundo o modelo Freundlich.....                                                | 85  |
| Figura 27: Isoterma de adsorção para o efluente sintético tratado sobre o carvão ativado CAQ232FQ.....                                      | 89  |
| Figura 28: Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção obtida segundo o modelo Langmuir .....                                                 | 90  |
| Figura 29: Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção obtida segundo o modelo Freundlich.....                                                | 90  |
| Figura 30: Cinética de remoção do corante para o efluente industrial pré-tratado.....                                                       | 93  |
| Figura 31: Cinética de remoção do corante para o efluente industrial sintético.....                                                         | 93  |
| Figura 32: Ajuste cinético de adsorção de pseudo-primeira ordem obtido para o efluente industrial pré-tratado.....                          | 95  |
| Figura 33: Ajuste cinético de adsorção de pseudo-segunda ordem obtido para o efluente industrial pré-tratado.....                           | 96  |
| Figura 34: Ajuste cinético de adsorção de pseudo-primeira ordem para o efluente industrial sintético.....                                   | 98  |
| Figura 35: Ajuste cinético de adsorção de pseudo-segunda ordem obtido para o efluente industrial sintético.....                             | 99  |
| Figura 36: Porcentagem de adsorção do corante com o tempo para o efluente industrial pré-tratado .....                                      | 100 |
| Figura 37: Porcentagem de adsorção do corante com o tempo para o efluente industrial sintético .....                                        | 101 |
| Figura 38: Efluente industrial bruto (à esquerda) e o efluente industrial tratado (à direita) .....                                         | 104 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Consumo de água por setor de atividade .....                                                                                 | 23 |
| Tabela 2: Produtos químicos auxiliares usados no processo têxtil.....                                                                  | 25 |
| Tabela 3: Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química .....                                                         | 31 |
| Tabela 4: Classificação dos poros segundo seu diâmetro.....                                                                            | 40 |
| Tabela 5: Dados obtidos após o peneiramento do endocarpo de coco .....                                                                 | 46 |
| Tabela 6: Carvões ativados em diferentes proporções endocarpo/sulfato de alumínio.....                                                 | 49 |
| Tabela 7: Carvões ativados em diferentes Temperaturas de carbonização .....                                                            | 49 |
| Tabela 8: Carvões ativados em diferentes tempos de ativação .....                                                                      | 50 |
| Tabela 9: Carvões ativados em diferentes tipos de ativação .....                                                                       | 50 |
| Tabela 10: Caracterização dos carvões com relação ao precursor/ativante.....                                                           | 63 |
| Tabela 11: Caracterização dos carvões com relação à temperatura de carbonização .....                                                  | 65 |
| Tabela 12: Caracterização dos carvões com relação ao tempo de retenção no forno .....                                                  | 66 |
| Tabela 13: Caracterização dos carvões com relação ao tipo de ativação .....                                                            | 68 |
| Tabela 14: Relação Densidade Aparente/Precursor/Ativante .....                                                                         | 70 |
| Tabela 15: Grupos funcionais na superfície do carvão ativado CAQ232FQ .....                                                            | 73 |
| Tabela 16: Características físico-químicas do efluente industrial .....                                                                | 77 |
| Tabela 17: Características do efluente tratado por coagulação em teste de jarros .....                                                 | 79 |
| Tabela 18: Concentrações do corante nos efluentes .....                                                                                | 82 |
| Tabela 19: Concentração do soluto em equilíbrio ( $C_e$ ) por massa de carvão ativado utilizada na adsorção e tempo contato .....      | 83 |
| Tabela 20: Quantidade adsorvida por gramas de carvão ( $Q_e$ ) por massa de carvão ativado utilizada na adsorção e tempo contato ..... | 83 |

|                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 21: Dados da isoterma de adsorção sobre o carvão CAQ232FQ e resultados dos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich.....           | 84  |
| Tabela 22: Parâmetros da isoterma de Langmuir e Freundlich .....                                                                              | 86  |
| Tabela 23: Concentração do soluto em equilíbrio ( $C_e$ ) por massa de carvão ativado utilizada na adsorção e tempo contato .....             | 88  |
| Tabela 24: Quantidade adsorvida por gramas de carvão ( $Q_e$ ) por massa de carvão ativado utilizada na adsorção e tempo contato .....        | 88  |
| Tabela 25: Dados da isoterma de adsorção sobre o carvão CAQ232FQ e resultados dos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich.....           | 88  |
| Tabela 26: Parâmetros da isoterma de Langmuir e Freundlich .....                                                                              | 91  |
| Tabela 27: Constantes cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem obtidas para o efluente industrial pré-tratado.....                      | 95  |
| Tabela 28: Constantes cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem obtidas para o efluente industrial pré-tratado.....                       | 97  |
| Tabela 29: Constantes cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem obtidas para o efluente industrial sintético .....                       | 98  |
| Tabela 30: Constantes cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem obtidas para o efluente industrial sintético .....                        | 100 |
| Tabela 31: Características do efluente tratado por coagulação/floculação e por adsorção no carvão CAQ232FQ.....                               | 102 |
| Tabela 32: Comparativo entre características do efluente industrial tratado, efluente industrial bruto e os padrões COPAM/CERH e CONAMA ..... | 103 |

## 1 INTRODUÇÃO

Hoje há um grande interesse das indústrias em reduzir a poluição causada pelo processo industrial, não apenas na estação de tratamento, mas em cada etapa da cadeia produtiva. Isto pode ser feito através da reciclagem das correntes de efluentes líquidos e da recuperação de insumos e subprodutos, diminuindo além dos volumes de água requeridos e eliminados, os custos de tratamento da água, tratamento de efluentes e o consumo de produtos químicos.

Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um especial destaque, pois a indústria têxtil requer uma grande quantidade de água e dela resulta um grande volume de efluentes, com uma alta contaminação a partir das diferentes etapas do beneficiamento têxtil. Estes, se não forem corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental.

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, pois apresenta corantes que não se fixam à fibra durante o processo de tingimento. A forte coloração dos efluentes têxteis é devida aos compostos orgânicos e inorgânicos que os constituem, os quais tornam o efluente resistente ao ataque microbiano e aos processos físico-químicos (IDRIS *et al.*, 2007). Esta coloração deve ser removida antes da disposição final do efluente no corpo coletor, Pois a presença de pequenas quantidades de corante (menos de 1 mg/L para alguns compostos), embora não contribua consideravelmente para o aumento da carga orgânica do efluente, pode alterar significativamente a cor, transparência e solubilidade dos gases na água residual (KARP *et al.* 2007). Além de ocasionar a poluição visual, este efluente impede a penetração da luz nos corpos d'água, prejudicando assim alguns ciclos biológicos, principalmente os fotossintéticos. Além da elevada coloração, os efluentes têxteis também possuem alta carga orgânica, conferindo altos valores à Demanda Química de Oxigênio (DQO) aos corpos receptores (ROZZI *et al.*, 1999).

As técnicas de tratamento fundamentadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostra-se deficientes nesse contexto, os processos de adsorção em carvão ativado apresentam uma eficiência significativa, contudo em função da superfície química do carvão e a área interfacial (KUNZ *et al.*, 2002), principalmente quando combinado com o processo de coagulação/floculação. A utilização de carvões ativados, produzidos a parti de subprodutos da agricultura ou rejeitos da agroindústria, no tratamento de efluentes industriais, representa uma alternativa economicamente viável, devido oferecer custos relativamente moderados em relação

às novas técnicas pesquisadas, pois utiliza matéria-prima abundante e de baixo valor comercial, além de melhorar o meio ambiente por livrá-lo de um resíduo com alto perigo de degradação.

Em geral, um adsorvente pode ser denominado de “baixo custo” quando é abundante na natureza, quando se requer pouco processamento, ou ainda pode ser um subproduto ou resíduo agroindustrial. Um aumento na capacidade de adsorção também pode compensar um custo de processamento adicional. Estes adsorventes podem ser preparados a partir de materiais naturais, como: madeira, turfa, algas, musgo, folhas, dentre outros. Através da utilização de resíduos industriais, agrícolas ou domésticos, tais como: serragem, bagaço de cana, endocarpo de coco, lodos, dentre outros. Ou ainda podem ser obtidos por meio de produtos sintetizados (GUPTA; SUHAS, 2009).

Uma opção que apresenta uma promessa especial é o endocarpo de coco, composto por um material lignocelulósico (hemicelulose, celulose e lignina), o que permite sua importância como matéria-prima na produção de carvão ativado, pois a estrutura destes materiais quando ativados química e/ou fisicamente torna-se fortemente porosa, propriedade fundamental em um bom adsorvente. O endocarpo de coco por possuir cerca de 50% de lignina, superior à madeira que possui cerca de 30%, apresenta elevada resistência e dureza, justificando mais uma vez, sua importância na produção de carvão ativado (REINOSO, 2004).

Sendo assim, este trabalho teve como objetivo principal, avaliar os parâmetros adsorptivos, como temperatura, área superficial do carvão, isotermas, modelos cinéticos, entre outros, utilizando-se um adsorvente alternativo desenvolvido a partir do endocarpo do coco, e sua aplicabilidade em sistemas de tratamento combinado para efluentes têxteis.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o tratamento de um efluente da indústria têxtil por processos físico-químicos combinados, utilizando carvão ativado como adsorvente.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar as variáveis experimentais da produção que afetam as características estruturais do carvão ativado (tipos de ativadores, tempo de impregnação, temperatura de carbonização), visando produzir um produto com área superficial elevada e microporosidade significativa;
- Avaliar a cinética de adsorção do corante Preto Dispersatyl em carvão ativado preparado a partir do endocarpo do coco, para utilização deste como novo material precursor;
- Caracterizar físico-quimicamente o efluente têxtil industrial e analisar sua taxa de remoção de cor no processo adsorativo;
- Avaliar a eficiência global do processo (coagulação/floculação + adsorção) de remoção de poluentes, analisando as características físico-químicas (Cor, pH, DBO, DQO, turbidez, SST, entre outras) do efluente industrial.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

##### 3.1.1 Panorama da Indústria Têxtil no Brasil

A indústria têxtil brasileira iniciou sua implantação por volta de 1844 muito incipientemente e se estendeu até 1914 após a 1ª Guerra Mundial, quando então, houve uma pequena fase de consolidação. Após a 2ª Guerra Mundial em meados dos anos 50, ocorreu o início da fase industrial brasileira num processo acelerado, com ênfase aos setores mais dinâmicos e não tradicionais de nossa economia. Mas somente a partir de 1970, o setor têxtil nacional e principalmente a região Nordeste se consolidou como um dos mais importantes da indústria brasileira, tanto pela grande oferta de empregos quanto ao volume de receitas e impostos gerados por ele, graças à SUDENE – Superintendência de Desenvolvimento do Nordeste criada em 1959 que deu prioridade à indústria têxtil na aprovação de seus projetos de ampliação, modernização e de implantação.

No final da década de 80 o CNIT – Conselho Nacional da Indústria Têxtil (predecessor da atual ABIT) deu início a um amplo estudo sobre a indústria têxtil brasileira, até então desconhecida em suas reais dimensões, segmentação e perfil tecnológico. Naquela época, o Brasil estava num processo de abertura política, caminhando para uma redemocratização, mas ainda privilegiando o mercado têxtil fechado e protegido da concorrência dos grandes exportadores têxteis mundiais.

Na década de 90 a cadeia têxtil foi exposta à concorrência internacional e o setor sofreu um forte impacto, quando muitas empresas menos preparadas para competir com fornecedores externos foram obrigadas a abandonar suas atividades. Aqueles que ficaram, investiram fortemente em sua modernização, compensando a capacidade produtiva perdida e ampliando bastante a produção brasileira, para preservar a sua participação no suprimento do mercado interno brasileiro que é muito forte (Textile Industry, 2013).

O setor têxtil é um dos segmentos de maior tradição dentre os industriais, contando com uma posição de destaque na economia dos países mais desenvolvidos e, também, como a principal atividade de desenvolvimento de muitos dos chamados países emergentes. No Brasil a

indústria têxtil e de confecções, ou seja, a Cadeia Têxtil produziu em 2012 US\$ 58,4 bilhões o que equivale a 5,5% do valor total da indústria brasileira de transformação. Em termos de pessoal ocupado, sua participação foi altamente significativa, atingindo e contribuindo com 15,2% do emprego total da indústria de transformação nacional, 1,640 milhão de empregados diretos, dos quais 75% são mão-de-obra feminina, sendo o 5º maior produtor têxtil do mundo, contando com um parque industrial de 33.114 empresas (com mais de cinco funcionários) (TEXBRASIL, 2013).

Em decorrência das tendências da moda e demanda do consumidor, o setor industrial tem cada vez mais desenvolvido novos reagentes, novos processos, maquinaria e técnicas para a confecção de seus produtos, colocando o ambiente em contato com novos e diversos tipos de poluentes, interrompendo assim o equilíbrio natural, devido à recalcitrância de grande parte destes compostos. Embora as diferenças tecnológicas entre as pequenas e grandes indústrias sejam elevadas, todas elas têm em comum a particularidade de utilizar grandes quantidades de água, tornando o setor têxtil responsável por 15% do consumo industrial de água. Este fato, associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes, dentre outros), torna a indústria têxtil responsável pela geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração (BARRETO, 2006).

### 3.1.2 Corantes Têxteis

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000) o processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. Além da padronagem e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, tais como: elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viável economicamente.

Os corantes são divididos em dois grandes grupos: os naturais e os sintéticos. De acordo com Bastian et al. (2009), existem várias maneiras para se classificar os corantes, por exemplo, de acordo com a sua constituição química, sua aplicação, solidez em geral, tipo de excitação eletrônica quando exposto à luz, dentre outros.

Conforme Bastian et al. (2009) a classificação dada a seguir segue o padrão adotado pelo *Colour Index*, banco de dados padrão dos fabricantes de produtos coloridos usado por fabricantes e consumidores, como artistas e decoradores, além do setor químico como um todo, publicado pela *The Society of Dyers and Colourists*, em conjunto com a *Association of Textile Chemists and Colorists*.

- **Corantes à tina (VAT DYES):** Os corantes à tina, com poucas exceções, são subdivididos em dois grupos: os indigóides e os antraquinônicos. Todos eles possuem, como característica química, a presença de um grupo cetônico ( $C=O$ ) e são essencialmente insolúveis em água. A solubilização desses corantes se dá por redução em solução alcalina/redutora e o produto obtido recebe o nome de LEUCO. O grupo cetônico toma a forma reduzida ( $C-OH$ ), solúvel em água, e o corante passa a ter afinidade química com a fibra celulósica. O corante original, insolúvel, é recuperado por uma oxidação posterior. Um exemplo é o corante Índigo.
- **Corantes reativos:** os corantes reativos se caracterizam por terem pelo menos um grupo cromóforo e um grupo reativo, sendo solúveis em água. O grupo cromóforo é aquele que é responsável pela cor do produto e o grupo reativo é a parte química do corante que reage com os grupamentos hidroxílicos ( $OH$ ) da celulose. Daí estes corantes se chamarem corantes reativos.
- **Corantes dispersos ou plastossolúveis:** os corantes dispersos são definidos como substâncias insolúveis em água, de caráter não iônico, que possuem afinidade com fibras hidrofóbicas, a exemplo do acetato de celulose, geralmente aplicados a partir de uma fina dispersão aquosa. São também empregados para tingir poliéster, acetato, triacetato e em alguns casos poliamida e acrílicas.
- **Corantes diretos:** são corantes que foram originalmente concebidos para tingir algodão. Formalmente, são definidos como corantes aniônicos, com grande afinidade para a celulose. Os corantes diretos apresentam a maneira mais simples de colorir materiais celulósicos, uma vez que são aplicados a partir de um banho neutro ou levemente alcalino, próximo ou no ponto de ebulição, os quais são aplicados cloretos ou sulfatos de sódio em quantidade e intervalos de tempo apropriados. Um exemplo é o corante Vermelho Congo (Figura 1).

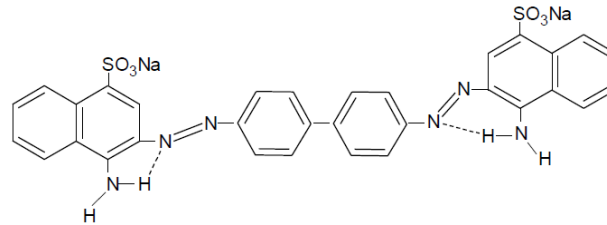


Figura 1- Corante direto Vermelho Congo

Fonte: Bastian et al. (2009)

- **Corantes ácidos:** são corantes aniônicos, bastante solúveis em água, cuja aplicação se dá em fibras nitrogenadas como a lã, seda, couro e algumas fibras acrílicas modificadas. Não são recomendados para algodão, uma vez que não possuem afinidade com fibras celulósicas, sendo, entretanto, largamente empregados para a poliamida. Possui uma ampla gama de coloração e, também, as mais diversas propriedades com relação ao tipo de tingimento e solidez.

Alguns corantes ácidos são metalizados e absolutamente indispensáveis para certas aplicações na indústria têxtil (alta solidez). A estabilidade desses complexos é tal que esses corantes permanecem estáveis durante o processo de tingimento, mesmo sob severas condições de uso, não liberando o metal de sua estrutura mesmo que haja flutuações de pH e temperatura.

- **Corantes catiônicos (básicos modificados):** são corantes solúveis em água que produzem soluções coloridas catiônicas devido à presença de grupamento amino ( $\text{NH}_2$ ). Suas aplicações são direcionadas principalmente para as fibras acrílicas, e em casos especiais para a lã, seda e acetato de celulose. Fornecem cores bastante vivas e algumas até mesmo fluorescentes de boa solidez. Já os antigos corantes básicos (catiônicos não modificados), devido à sua pouca solidez (principalmente à luz), hoje em dia, possuem utilização têxtil bastante reduzida, tendo sofrido forte pressão do mercado quanto à segurança de seu manuseio, visto que grande parte dos mesmos utiliza a benzidina como matéria-prima, produto reconhecidamente carcinogênico.
- **Corantes ao enxofre (sulfurosos):** é uma classe de corantes que se caracteriza por ter compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas ( $-\text{S}-\text{S}-$ ). Os mesmos são insolúveis em água e sua aplicação assemelha-se à dos corantes à tina, devendo ser inicialmente reduzidos a uma forma solúvel, quando passam a ter afinidade com fibras celulósicas.

Após o tingimento, são trazidos à sua forma original, insolúvel por oxidação. Possuem uma boa solidez à luz e à lavagem, mas resistem muito pouco ao cloro.

- **Corantes naturais:** São corantes obtidos a partir de substâncias vegetais ou animais, com pouco ou nenhum processamento químico, são principalmente, do tipo mordente, embora existam alguns do tipo à tina, solventes, pigmentos, diretos e ácidos. Não existem corantes naturais dispersos, azóicos ou ao enxofre.

### 3.1.3 Efluente Têxtil

Pode-se dizer que as principais questões ambientais associadas com a manufatura têxtil são o tratamento da água e a disposição dos efluentes (ROBINSON et al., 2001; YUSUFF; SONIBARE, 2004).

Na Tabela 1 apresentam-se alguns dos materiais têxteis com o seu valor de consumo de água para cada tonelada de tecido produzido (em média). A água utilizada nas etapas têxteis enquadra-se como um importante veículo de transporte para os reagentes químicos que participam do processo de tingimento, gerando, inevitavelmente, efluentes líquidos.

Tabela 1: Consumo de água por setor de atividade

| Tingimento de | Consumo de<br>água m <sup>3</sup> .ton<br>produzido |
|---------------|-----------------------------------------------------|
| Algodão       | 120-750                                             |
| Lã            | 500-600                                             |
| Rayon         | 25-60                                               |
| Nylon         | 100-150                                             |
| Polyester     | 60-130                                              |
| Tinturaria    | 20-60                                               |

Fonte: Von Sperling (2005)

As indústrias têxteis são conhecidas como uma das principais fontes poluidoras da água, pois seus efluentes são um dos principais contaminantes em águas residuais (ROBISON et al.,

2001), Por esta razão, este setor está entre aqueles que contribuem para a busca de um tratamento eficiente para seus efluentes e procuram fazer com que haja uma redução da quantidade de água utilizada no processamento têxtil.

Os efluentes têxteis têm baixa biodegradabilidade e isto se deve ao fato de haver grandes quantidades de corantes, surfactantes e aditivos que, geralmente, são compostos orgânicos de estruturas complexas (LEÃO et al., 2002).

Verifica-se que, uma vez lançados nos cursos d'água, os efluentes têxteis podem interferir nos processos biológicos próprios do corpo hídrico, além de trazerem consequências maléficas à saúde, uma vez que algumas substâncias presentes têm caráter carcinogênico e mutagênico (GRIEP, 2007). Devido a isso, vários tratamentos de efluentes viáveis e eficientes têm sido estudados.

O processamento têxtil é composto de várias etapas, até a obtenção dos produtos finais, ou seja, há uma transformação, desde o tecido cru até seu acabamento (BROADBENT, 2001; LEÃO et al., 2002).

O tingimento é a etapa que confere cor aos tecidos e nela é utilizada enorme variedade de composto corantes e produtos químicos auxiliares. Outra etapa muito importante é a de acabamento na qual são realizadas as lavagens dos tecidos, em que também são adicionados á água vários produtos químicos auxiliares (na tabela 2 estão relacionados alguns desses produtos). Pode-se dizer que é nessas etapas que se obtém a maior quantidade de efluentes líquidos da indústria têxtil (BROADBENT, 2001; LEÃO et al., 2002).

Tabela 2: Produtos químicos auxiliares usados no processo têxtil

| Tipos                       | Composição                               | Função                    |
|-----------------------------|------------------------------------------|---------------------------|
| Sais                        | Cloreto de Sódio<br>Sulfato de sódio     | Retardante                |
| Ácidos                      | Acético e Sulfúrico                      | Controle de pH            |
| Bases                       | Hidróxido de Sódio<br>Carbonato de Sódio |                           |
| Sequestrantes               | EDTA                                     | Sequestrante              |
| Dispersantes e Surfactantes | Aniônicos, Catiônicos e Não<br>iônicos   | Amaciante,<br>Dispersante |
| Agentes oxidantes           | Peroxido de Hidrogênio                   | Insolubilizante de        |
|                             | Nitrito de Sódio                         | Corante                   |
| Carregadores                | Organoclorados                           | Aumenta a<br>adsorção     |

Fonte: Souza e Rosado (2009)

Até concluir cada etapa do processo têxtil e obter o produto final, há necessidade da utilização de vários produtos químicos e estes, por sua vez, geram uma grande quantidade de efluentes com diferentes substâncias. No final do processo há também uma considerável perda de corantes (cerca de 20% são descartados) e, caso não haja um tratamento adequando para esses efluentes, os riscos de contaminação podem surgir (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005).

Esses efluentes caracterizam-se por serem altamente coloridos, pois apresenta corantes que não se fixam à fibra durante o processo de tingimento. A forte coloração dos efluentes têxteis é devida aos compostos orgânicos e inorgânicos que os constituem, os quais tornam o efluente resistente ao ataque microbiano e aos processos físico-químicos (IDRIS *et al.*, 2007). Esta coloração deve ser removida antes da disposição final do efluente no corpo coletor. A presença de pequenas quantidades de corante (menos de 1 mg/L para alguns compostos), embora não contribua consideravelmente para o aumento da carga orgânica do efluente, pode alterar significativamente a cor, transparência e solubilidade dos gases na água residual (KARP *et al.*

2007). Além de ocasionar a poluição visual, este efluente impede a penetração da luz nos corpos d'água, prejudicando assim alguns ciclos biológicos, principalmente os fotossintéticos.

Além da elevada coloração, os efluentes têxteis também possuem alta carga orgânica, conferindo altos valores à Demanda Química de Oxigênio (DQO) aos corpos receptores (ROZZI et al., 1999). A recirculação destes efluentes e a recuperação dos produtos de interesse constituem um grande desafio para a indústria têxtil, pois dentre alguns benefícios, resultaria numa redução do consumo de água e da geração de efluentes (MACHADO, 2007).

### 3.2 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES

#### 3.2.1 Coagulação/Floculação

Os processos de coagulação/floculação (CF) são amplamente utilizados para o tratamento de efluentes, pela sua eficiência e simplicidade de operação. A etapa de coagulação e floculação tem a finalidade de aglomerar as impurezas que se encontram em suspensão em estado coloidal para que possam ser removida por decantação, flotação e/ou filtração. Nesse processo ocorre a ligação de pequenas partículas dispersas em grandes aglomerados que poderão ser mais facilmente removidos por métodos físicos, como a sedimentação e filtração. Em ambos os processos são necessárias adição de agentes químicos (polieletrólitos e sais de ferro e/ou alumínio) e ajuste adequado do sistema de agitação.

Os processos físico-químicos de CF para o tratamento de efluentes envolvem a adição de produtos químicos para alterar o estado de agregação dos sólidos suspensos e dissolvidos e facilitar sua remoção por sedimentação. Em alguns casos, um excesso de adição química aumenta a dissolução dos constituintes do coagulante no efluente (VERMA et al., 2012).

### 3.2.1.1 Coagulação

A coagulação é utilizada para remoção de materiais suspensos ou em formas coloidais que não decantam ou podem levar muito tempo para decantação. A coagulação é considerada como o pré-tratamento mais bem sucedido (HUANG et al., 2009; LEIKNES, 2009).

Coloides são aglomerados de átomos ou moléculas nos quais a gravidade não exerce nenhum efeito em sua sedimentação, devido ao seu pequeno tamanho, fazendo com que permaneçam em suspensão, caracterizando assim a estabilidade. A razão desta estabilidade é a repulsão mútua existente entre as partículas coloidais, devido à presença de cargas elétricas negativas inerentes a cada partícula. Neste contexto, a coagulação é o processo de neutralização das forças de repulsão e, consequente, desestabilização dos coloides.

A simples adição dos agentes desestabilizadores de coloides ao efluente, entretanto, não garante a eficiência do processo, pois as condições hidrodinâmicas do sistema também devem ser controladas. Para uma boa eficiência do sistema de coagulação, a mistura dos agentes químicos adicionados ao meio líquido deve ser efetiva, ou seja, os agentes químicos devem ser dispersos rapidamente ao longo de todo o volume do tanque de coagulação. Esta etapa promove a imediata difusão dos reagentes, sendo pela quebra da barreira energética repulsiva entre reagentes e partículas e entre as partículas entre si. Assim, nesta etapa, são produzidos os coágulos que afetam diretamente a cinética do processo posterior de floculação (SCHNEIDER, 1991).

Os processos de separação por membranas (Microfiltração e Ultrafiltração) combinados com coagulação são eficazes na redução do fouling da membrana causado por finas partículas. O pré-tratamento de coagulação é mais utilizado quando o efluente possui uma grande quantidade dessas partículas. O tipo e a dosagem de coagulantes interferem na eficácia de remoção das partículas (LEE et al., 2009).

### 3.2.1.2 Floculação

A floculação é o mecanismo de transporte das partículas permitindo o contato e o crescimento dos sólidos agregados por meio da adição de agentes floculantes que promovem a formação de aglomerados maiores, aumentando a eficiência do processo de separação. Flocos maiores vão sendo formados a partir da agregação dos pequenos flocos até atingirem o tamanho

crítico (quando não ocorre mais o crescimento do floco).

A agitação do meio nesta etapa deve ser suave, suficiente apenas para forçar a aproximação e a aglomeração das partículas e dos flocos, não sendo capaz de promover o choque entre elas, de forma a não romper os flocos já formados (CASSINI, 2008).

### 3.2.1.3 Agentes químicos da coagulação/floculação

Os sais metálicos (de ferro e alumínio) têm sido amplamente utilizados nos sistemas de tratamento de efluentes como agentes coagulantes na remoção de impurezas, incluindo partículas coloidais e substâncias orgânicas dissolvidas (KHOUNI et al., 2010).

Um fator bastante relevante na escolha do tipo de agentes químicos a serem utilizados é o custo que eles representam no processo. Geralmente, os compostos inorgânicos apresentam preços mais acessíveis do que os polieletrólitos, por unidade de peso. No entanto, a vantagem dos polieletrólitos é que podem ser utilizados em quantidades menores. Por isso, uma análise econômica mais detalhada faz-se necessário na hora de escolher o agente químico.

Os sais sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , na forma aquosa) e cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) são coagulantes bastante difundidos para o tratamento de efluentes. Eles formam compostos com a água ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  e  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ) que perdem prótons através da hidrólise. Quando as quantidades adicionadas desses excedem a solubilidade limite do metal, este precipita através da formação de grandes complexos que se separam da solução.

Os polieletrólitos são grandes moléculas orgânicas solúveis em água, formadas por diversos monômeros repetidos sob a forma de cadeias poliméricas. São carregados ionicamente e quando esses grupos se dissociam, o polímero se torna um macro íon que pode ser classificado em catiônico, aniônico ou não iônico, dependendo de sua carga residual (positiva negativa ou nula).

A configuração da molécula polimérica depende do número de sítios de carga existentes ao longo da cadeia, do grau de ionização dos sítios e da força iônica da solução. Uma vez que os coloides se aderem a sítios específicos da cadeia polimérica, há uma relação direta entre a dosagem ótima de polímero e a concentração de coloide; uma overdose de qualquer polieletrólito pode vir a tornar o coloide novamente estável.

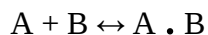
Segundo SCHNEIDER (1991), a utilização de polímeros é uma excelente opção para a otimização da etapa de sedimentação, pois estes são responsáveis pela formação de flocos mais resistentes e taxas mais elevadas de sedimentação.

### 3.3 ADSORÇÃO

#### 3.3.1 Teoria da Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorbatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorbato é chamada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

Segundo Letterman (1999) a adsorção de moléculas pode ser representada como uma reação química (1).



No processo de adsorção sólido-líquido, a transferência do soluto é caracterizada por transferência de massa ou difusão intrapartícula ou, ainda, ambos. Sendo descrita por três etapas consecutivas: transporte de massa através de uma camada ou filme líquido estagnado ao redor da partícula adsorvente; transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção; ocorrência da adsorção nos sítios. A transferência de massa ocorre nos instantes iniciais, e a difusão pode ocorrer muitas horas depois, dependendo da estrutura interna do adsorvente (CRINI, 2005).

A adsorção pode ter lugar em uma única camada de moléculas (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular).

Alguns fatores afetam a adsorção. Entre eles estão: os tipos de estruturas dos poros; as propriedades do adsorvente e os grupos funcionais que desempenham papel importante no mecanismo, e na capacidade de adsorção; a solubilidade do soluto, o pH do meio; a temperatura; o tempo de contato, e a agitação (TSHANG et al., 2007).

Os fenômenos adsorptivos são, em geral, classificados quanto às forças condutoras do processo, em dois tipos: adsorção química e adsorção física.

#### 3.3.1.1 Adsorção química

A adsorção química (quimissorção) envolve a interação química entre o adsorbato e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície, ou complexo de adsorção. Durante este processo as moléculas removidas são ligadas à superfície do sólido, de modo que, somente, a camada superficial reage, e as camadas internas do adsorvente permanecem inutilizadas. Em muitos casos a adsorção é irreversível, e é difícil de separar o adsorbato do adsorvente (ROCHA, 2006).

#### 3.3.1.2 Adsorção física

Por outro lado, a adsorção física ocorre quando as moléculas são retidas na superfície de um sólido, devido à existência de forças físicas, em especial a de Van der Waals. Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorbato é inalterada, portanto, é uma adsorção não específica. Esse tipo de adsorção é de caráter reversível (ORTIZ, 2000).

Na tabela 3, estão descritas as principais diferenças entre adsorção física e química.

Tabela 3: Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química

| Adsorção Física                                                                        | Adsorção Química                                                                                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Causada por forças de Van de Waals.                                                    | Causadas por forças eletrostáticas e ligações covalentes.                                                 |
| Não há transferência de elétrons.                                                      | Há transferência de elétrons.                                                                             |
| Fenômeno geral para qualquer espécie.                                                  | Fenômeno específico e seletivo.                                                                           |
| A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo a temperatura de adsorção. | A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção. |
| Formação de multicamadas                                                               | Somente há formação de monocamadas.                                                                       |
| Acontece somente abaixo da temperatura crítica.                                        | Acontece também há altas temperaturas.                                                                    |
| Lenta ou rápida.                                                                       | Instantânea.                                                                                              |
| Adsorvente quase não é afetado.                                                        | Adsorvente modificado na superfície.                                                                      |

Fonte: Coutinho (2001)

### 3.3.2 Cinética de Adsorção

A cinética permite determinar a quantidade de soluto que é retirado de uma solução com relação ao tempo, o que é de grande importância quando se deseja projetar um sistema de tratamento de efluentes por adsorção (SENGIL e OZACAR, 2005).

Como já citado no item 3.3.1, vários mecanismos controlam o processo de adsorção. Portanto, se faz necessário avaliar tais mecanismos através de modelos cinéticos. Na literatura encontram-se mais de vinte cinco modelos cinéticos. Destes, os mais usuais são os modelos de pseudo primeira-ordem, de pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula.

### 3.3.2.1 Cinética de pseudo 1ª ordem

Os dados cinéticos no processo de adsorção podem seguir o modelo pseudo primeira-ordem de Lagergren ou pseudo segunda-ordem, (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

A velocidade da reação de pseudo primeira-ordem é expressa segundo a Equação (01) (GÖK et al., 2008).

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1.t \quad (01)$$

Em que:

$Q_t$  = Quantidade do adsorbato adsorvido em determinado tempo, mg.g<sup>-1</sup>;

$k_1$  = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, min<sup>-1</sup>;

$t$  = tempo, min.

Um gráfico de  $\ln (Q_e - Q_t)$  versus  $t$  quando forma uma reta com elevado coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ), revela que os dados cinéticos de adsorção do adsorbato seguem o modelo de pseudo primeira-ordem. Da reta gerada, a interseção com a ordenada fornece o valor  $\ln Q_e$  e a inclinação é igual a  $-k_1$ .

### 3.3.2.2 Cinética de pseudo 2ª ordem

Caso, a cinética de adsorção de pseudo primeira-ordem não seja obedecida, propõe seguir o modelo cinético de pseudo segunda-ordem, que é expresso pela Equação (02), linearizada (GÖK et al., 2008; CHAKRAVARTY et al., 2008).

$$t/Q_t = 1/k_2 \cdot Q_e^{-2} + t/Q_e \quad (02)$$

Em que:

$k_2$  = constante de velocidade de pseudo segunda-ordem, g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>.

A constante de velocidade ( $k_2$ ) e  $Q_e$  são obtidos a partir da interseção e inclinação de um gráfico  $t/Q_t$  em função de  $t$ , respectivamente. O gráfico linear mostra concordância com este modelo de cinética de adsorção, a elevado coeficiente de correlação linear (GÖK et al., 2008; CHAKRAVARTY et al., 2008).

Para que as cinéticas de pseudo primeira-ordem ou pseudo segunda-ordem sejam aplicáveis, é necessário que além de elevado coeficiente de correlação, o valor de  $Q_e$  calculado seja próximo ao  $Q_e$  experimental (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

### 3.3.2.3 Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula descreve o transporte do íon da solução através da interface solução/partícula para o interior dos poros das partículas (AYDIN, 2008). Este modelo segue a Equação (03).

$$Q_t = k_{dif} \cdot t^{1/2} \quad (03)$$

Em que,

$K_{dif}$  = constante da velocidade de difusão intrapartícula,  $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ .

A partir do gráfico  $Q_t$  versus  $t^{1/2}$ , é possível determinar  $k_{dif}$  e compreender os estágios da adsorção. Normalmente, a primeira etapa do gráfico indica a adsorção na superfície externa do adsorvente, a segunda etapa linear, é característica da velocidade da adsorção na região em que a difusão intrapartícula é determinante da velocidade, e a etapa final indica o equilíbrio de adsorção, devido à baixa concentração do íon em solução, como também pouco número de sítios de adsorção.

A extrapolação da parte linear do gráfico para o eixo fornece a interseção que é proporcional à extensão da espessura da interface, ou seja, quanto maior a interseção, maior será o efeito da interface. O desvio da curva da origem também indica que o transporte intrapartícula não é a única etapa determinante do mecanismo de adsorção. (AYDIN, 2008; GÖK et al., 2008; NGAH e HANAFIAH, 2007).

### 3.3.3 Equilíbrio de Adsorção

No decorrer do processo de adsorção, a concentração do adsorbato diminui até chegar a um valor constante. A partir desse ponto não se observa variação da concentração com o tempo, ou seja, a quantidade adsorvida está em equilíbrio com a quantidade dessorvida. Esse estado é denominado equilíbrio de adsorção e, de acordo com Seader, Henley e Roper (2011), é

estabelecido por causa da distribuição do soluto entre o líquido e a superfície do sólido, sendo expressa em termos de concentração, para líquidos.

Quando os dados de adsorção são tomados ao longo de um intervalo de concentrações, a uma temperatura constante, um gráfico de capacidade de adsorção em função da concentração de soluto no fluido pode ser feito. Este gráfico é conhecido como isoterma de adsorção (SEADER, HENLEY E ROPER, 2011).

As isotermas de adsorção são curvas de equilíbrio de fase onde é possível identificar a quantidade de soluto adsorvido ou desorvido por um sólido no equilíbrio a uma temperatura constante. Além disso, fornece informações para determinar a viabilidade econômica da aplicação do adsorvente para aquele processo de adsorção específico.

As isotermas podem ser apresentadas de diversos formatos e os mais comuns são apresentados na Figura 2.

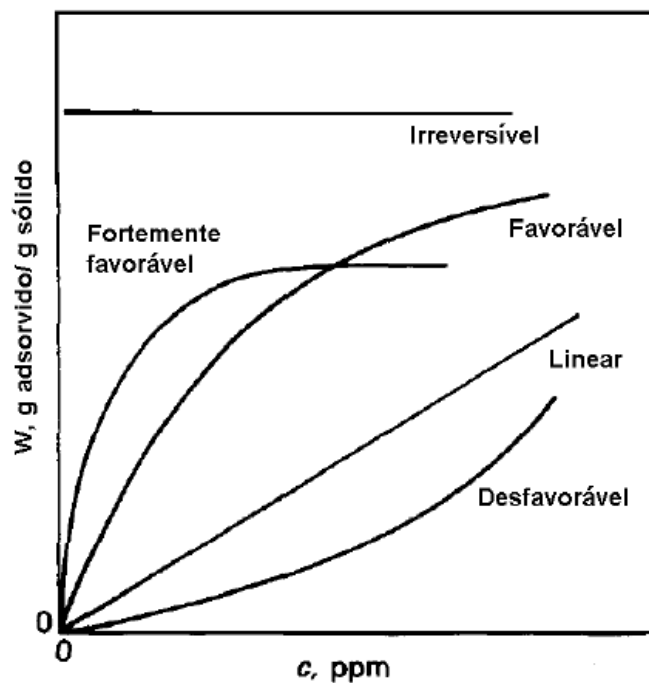


Figura 2: Isotermas de adsorção

Fonte: (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1998).

Portanto, as isotermas constituem a primeira informação experimental, que se utiliza para escolher entre diferentes carvões, o mais apropriado para uma aplicação específica. Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com estudos de cinética de adsorção para

determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, assim como estudos de adsorção em coluna (ROOSTAEI et al., 2004).

Muitas equações foram desenvolvidas para descrever as isotermas de adsorção, dentre elas destacam-se os modelos de Langmuir, Freundlich, BET, Redlich-Peterson, entre outros. Para representar o equilíbrio nos processos de sorção em tratamento de efluentes, os modelos mais usados são as isotermas de Langmuir e Freundlich, apresentados a seguir.

### 3.3.3.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é adequado para representar a adsorção física e propõe que a adsorção do adsorbato ocorre sobre uma superfície homogênea do adsorvente como monocamada, na qual a energia de adsorção é distribuída homogeneamente e a distribuição de moléculas adsorvidas ocorre de maneira uniforme (CHAKRAVARTY et al., 2008).

As moléculas do adsorbato recobrem toda a superfície adsorvente, que contém um número finito de sítios, e cada sítio mantém apenas uma molécula, não havendo, pois, interação entre moléculas vizinhas (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

A equação de Langmuir linearizada é expressa segundo a Equação (04).

$$(1/Q_e) = (1/Q_m) \cdot K_L \cdot C_e + (1/K_L) \quad (04)$$

Em que:

$Q_e$  = quantidade de metal adsorvido por grama de adsorvente,  $\text{mg.g}^{-1}$ ;

$Q_m$  = capacidade de adsorção máxima correspondendo a cobertura completa da monocamada,  $\text{mg.g}^{-1}$ ;

$K_L$  = constante de equilíbrio relacionada com a energia de adsorção,  $\text{L.mg}^{-1}$ ;

$C_e$  = concentração do soluto em equilíbrio que permanece em solução,  $\text{mg.L}^{-1}$ .

Um gráfico de  $1/Q_e$  versus  $1/C_e$  origina uma reta com interseção  $1/K_L$  e inclinação  $1/Q_m K_L$ .

### 3.3.3.2 Modelo de Freundlich

A Equação de Freundlich é aplicada na adsorção de soluções. Sua forma linearizada (Equação 05) reproduz bem a isoterma experimental e está mostrada a seguir (JUSOH et al., 2005).

$$\ln (Q_e) = \ln (K_F) + (1/n) \cdot \ln (C_e) \quad (05)$$

Em que:

$K_F$  (mg.g<sup>-1</sup>) e  $n$  são constantes de Freundlich.

As constantes são determinadas através do gráfico  $\ln Q_e$  versus  $\ln C_e$ , em que a inclinação da reta é o valor  $1/n$  e a interseção é  $\ln K_F$ , determinados para cada temperatura específica. A constante  $K_F$  depende da temperatura e área superficial específica do adsorvente, e seu valor relaciona a capacidade de adsorção. A constante  $n$  também depende da temperatura e tem sempre valores  $n > 1$ . Quando este valor numérico  $1/n < 1$  indica que a capacidade de adsorção é apenas um pouco reduzida em concentrações de equilíbrio mais altas. (GÖK et al., 2008).

## 3.4 - CARVÃO ATIVADO: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processo para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores (CLAUDINO, et al., 2003).

Na maioria dos casos, os carvões ativados são, geralmente, preparados a partir de biomassas através do tratamento com gases oxidantes de precursores carbonizados, ou por carbonização de materiais, misturados com produtos químicos desidratantes, em condições adequadas para desenvolver porosidade (RODRIGUES, 2004). Esta porosidade é classificada segundo o tamanho dos espaços vazios, em macro, meso e microporosidade. Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor, e o processo de fabricação utilizado (CLAUDINO, 2003). A maior parte da superfície do carvão ativado reside na região de

microporos, sendo estes os principais responsáveis por sua capacidade de adsorção (RODRIGUES, 2004).

Por apresentarem propriedades adsorptivas, os carvões ativados podem ser utilizados no tratamento de água, no controle de emissões de poluentes, na purificação e armazenamento de gases, nos catalisadores e nos suportes catalíticos (SHETINO et al., 2007). Tais aplicações são de grande interesse prático, para vários setores econômicos, que cobrem diversas áreas industriais, comerciais, estando ainda afetas a atividades públicas e privadas, como: alimentícia, farmacêutica, petrolífera, mineração, e principalmente, no tratamento de água e do ar atmosférico (ROCHA, 2006).

Carvões ativados são obtidos através de duas etapas básicas: a ativação e a carbonização pela pirólise do precursor (CLAUDINO, 2003).

#### 3.4.1 Produção do Carvão Ativado

A carbonização consiste na decomposição térmica (pirólise), que implica na ruptura de ligações carbono-carbono, e na formação de ligações carbono-oxigênio. Durante a carbonização, parte do material carbonáceo é reduzida a carbono a temperaturas acima de 350 °C, onde são eliminados os componentes voláteis (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e espécies não carbônicas, produzindo um resíduo sólido (carvão), formando muitos poros, extremamente finos e fechados que são os espaços entre os cristais elementares de grafite. Estes poros são praticamente inativos, com área de superfície específica, comumente inferior a 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são: taxa de aquecimento, temperatura final, fluxo de gás e natureza da matéria-prima (SOARES, 2001).

A ativação consiste em submeter o material carbonizado a alguma forma de ataque físico ou químico, provocando uma modificação na superfície das partículas (ZHONGHUA et al., 2001). É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Deseja-se no processo de ativação o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, etc.) de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica. Há dois tipos de processo de ativação utilizados: ativação química e física (SOARES, 2001).

Ativação química consiste na impregnação do precursor com um agente químico ativante, tais como ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ), etc. A ação é processada, geralmente, sobre o material, ainda, não carbonizado, ocorrendo, posteriormente, à carbonização, na faixa de temperatura de 350 a 900 °C, dependendo do agente ativante e da relação entre a massa deste e a do precursor. Os processos onde são encontradas as menores temperaturas são aqueles que usam ou ácido fosfórico ou cloreto de zinco (HAIMOUR, 2006).

A ativação física se dá quando durante a reação de gaseificação do carvão com gases contendo oxigênio (geralmente vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  ou misturas de ambos os gases). Tais gases comportam-se como agentes oxidantes moderados, na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C, e os carvões resultantes são, geralmente, mesoporosos (HAIMOUR, 2006). A reação de ativação com vapor d'água pode ser descrita pelas Equações 08 e 09.



O hidrogênio inibe a reação  $\text{C-H}_2\text{O}$  pela remoção de complexos de oxigênio da superfície do carbono, e por quimissorção de  $\text{H}_2$  na superfície do carbono, ver Equação 10.



Onde  $\text{C}_f$  é o sítio ativo de carbono,  $\text{C}(\text{O})$  é o complexo de oxigênio superficial, e  $\text{C}(\text{H})$  é o hidrogênio quimisorvido. Os carvões ativados podem ser fabricados na forma de pó ou na forma granular, a partir de uma grande variedade de matérias-primas. Vários materiais de natureza lignocelulósica podem ser utilizados para fabricação de carvões: madeiras, caroços de frutas, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos da indústria têxtil, folhas de plantas, grãos de café, entre outros, com referido destaque ao endocarpo de coco.

O endocarpo de coco da baía (*Coccus Nucifera*) já está consolidado como matéria-prima na produção de carvão ativado e o Brasil é particularmente beneficiado com a cultura do coco da baía que é abundante principalmente nos estados do Nordeste.

O fruto do coqueiro, o coco, é constituído por quatro partes, ver figura 3 o epicarpo, parte externa e lisa do fruto. O mesocarpo, parte fibrosa e espessa, e o endocarpo, casca duríssima e lenhosa e a copra, parte comestível. Os principais produtos derivados do coco são: água de coco verde, cosméticos, óleo extraído da copra seca, complementação na ração de gado, tapetes, colchões, pincéis, vassouras, bolsas, substratos para mudas, cultivo de hortaliças sem solo. Por

outro lado, a casca de coco é usada em diferentes utensílios como canecas, colheres, vasos (ANNUNCIADO, 2005). Outras utilizações deste resíduo advêm do uso do pó das cascas de coco verde, no tratamento de efluentes industriais, para remoção de metais tóxicos (PINO, 2006). O endocarpo de coco da baía fornece um carvão com excelentes propriedades adsorventes, e é produzido atualmente em escala comercial (ZHONGHUA, 2001).

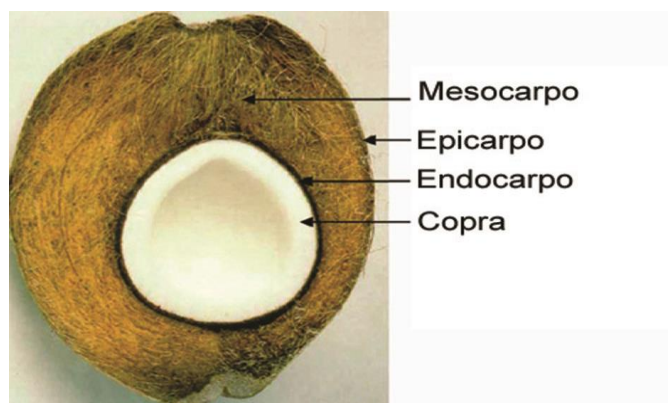


Figura 3: Corte longitudinal das partes constituintes do fruto do coqueiro

Fonte: Adaptada de Ferraz (2011)

A composição química do coco é constituída por alto teor de lignina (50%), celulose (23-43%) e hemicelulose, dando a este material um forte potencial de uso como bioadsorvente (REINOSO, 2004).

#### 3.4.2 Métodos De Caracterização De Carvão Ativado

A aplicação industrial dos materiais carbonosos porosos se baseia principalmente em suas propriedades texturais e em sua natureza química, portanto, a caracterização destes materiais é de grande importância.

##### 3.4.2.1 Área superficial específica

A determinação da área superficial específica ( $S$ ) é feita através da adsorção de um gás em equilíbrio, em condições isotérmicas, normalmente  $N_2$  a 77 K. O método BET é o mais aplicado em carvão ativado, sendo possível determinar, também o volume de microporos ( $V_M$ ) e

mesoporos ( $V_{MS}$ ), volume total de poro ( $V_P$ ), a área de microporos ( $S_M$ ), distribuição do tamanho do poro e diâmetro médio do poro ( $D$ ).

A área superficial específica do carvão ativado é um dos parâmetros mais importantes na determinação de sua capacidade adsortiva. Normalmente, quanto maior seu valor, maior será a adsorção. Carvões ativados comerciais apresentam área na faixa de  $600 - 2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Outro fator fundamental na adsorção é a distribuição do tamanho do poro. De acordo com o seu tamanho, os poros de um carvão ativado podem ser classificados em microporos, mesoporos ou macroporos. O carvão ativado pode apresentar poros dos três tipos e a sua distribuição no produto final dependem do tipo de matéria-prima, tipo de ativação e outros parâmetros operacionais utilizados em sua fabricação. A Tabela 4 apresenta os tamanhos de cada tipo de poro (SAI e KRISHNAIAH, 2005).

Tabela 4: Classificação dos poros segundo seu diâmetro

| Classificação | Diâmetro (Å)           |
|---------------|------------------------|
| Microporo     | $\emptyset < 20$       |
| Mesoporo      | $20 < \emptyset < 500$ |
| Macroporo     | $\emptyset > 500$      |

Fonte: (SAI e KRISHNAIAH, 2005).

#### 3.4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que possibilita obter informações a respeito da forma das partículas e tamanho dos grãos. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons colimado e monocromático na superfície da amostra, sob condições de vácuo e o maior detalhe das micrografias poderá ser obtido com o aumento da resolução, podendo atingir o valor de  $1.000.000 \times$  (DUARTE et al., 2003).

A Microscopia Eletrônica fornece imagens da estrutura e morfologia de adsorventes sólidos em resoluções espaciais que vão desde o nível micrométrico até escalas atômicas. Isso pode ser alcançado pela exposição das espécies dos adsorventes sob um feixe de elétrons. As informações fornecidas através desta caracterização contribuem significativamente para o estudo

dos adsorventes e o impacto das técnicas de microscopia eletrônica continuará provavelmente a aumentar devido aos avanços instrumentais que têm aparecido nos últimos anos (WEITKAMP et al., 2008).

Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução; já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

A técnica é utilizada em várias áreas de conhecimento, inclusive no estudo de carvões ativados, possibilitando a detecção da existência e do tamanho de poros no carvão.

#### 3.4.2.3 - pH e pH do ponto de carga zero

O pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do carvão ativado e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato. Sua determinação é feita pelo método potenciométrico.

O pH do ponto de carga zero,  $pH_{CZ}$ , é o pH abaixo do qual a superfície do carvão ativado é positiva, enquanto que acima deste valor é negativa (AYRANCI e HODA, 2005). A importância desta variável na adsorção de um carvão ativado é que as cargas do adsorbato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação entre ambos. Se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (TOLEDO et al., 2005).

#### 3.4.2.4 Grupos ácidos e básicos da superfície

A adsorção do carvão ativado depende, também, da química de sua superfície e esta, por sua vez, é dependente da existência de grupos funcionais orgânicos com oxigênio sobre sua superfície. Tais grupos são de natureza ácida ou básica e determinam o caráter ácido-base do carvão ativado. Os principais grupos ácidos são: carboxílicos (-COOH), lactônicos (-C=O) e fenólicos (-OH), enquanto que os grupos básicos podem ser cromeno e pirona.

A Figura 4 mostra os principais grupos ácidos e básicos de um carvão ativado.

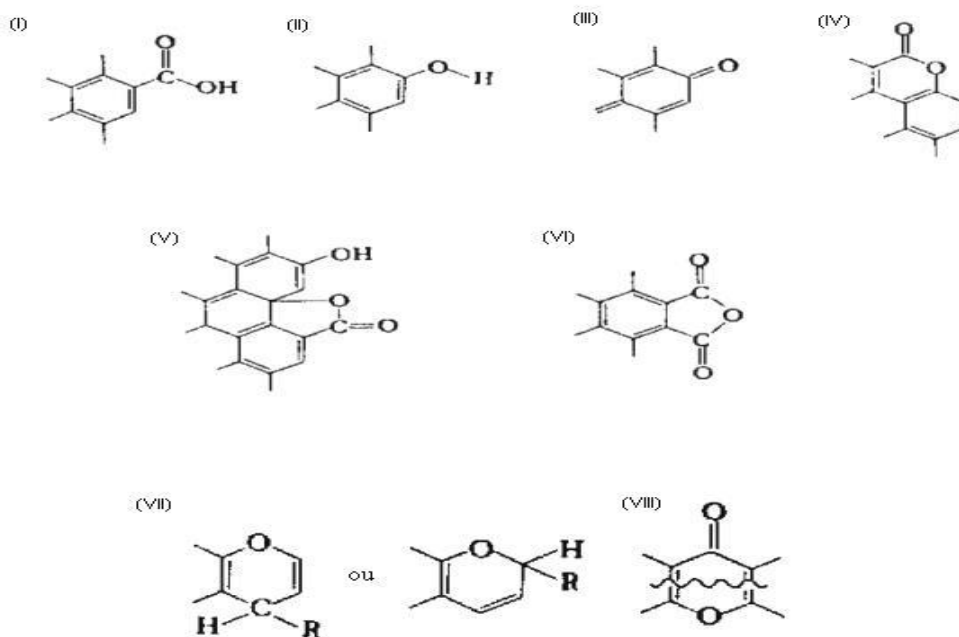


Figura 4: Grupos de superfície de caráter ácido: (I) carboxílico; (II) fenólico; (III) quinona; (IV) lactona normal; (V) lactona tipo fluorescência; (VI) anidrido originado de grupos carboxílicos vizinhos. Grupos de superfície de caráter básico: (VII)

Fonte: (BOEHM, 2002)

A presença de grupos ácidos proporciona um caráter mais hidrofílico ao carvão ativado, facilitando a interação destes com adsorbatos dissolvidos em meio aquoso. Geralmente, carvões com elevado teor de grupos ácidos têm pH e  $pH_{PCZ}$  bastante baixos (AYGUN et al., 2003).

Alguns autores acreditam que a basicidade dos carvões ativados não pode ser atribuída à existência de óxidos sobre a superfície, e sim, associam os sítios básicos a elétrons deslocalizados na estrutura do próprio carvão (AYGUN, 2003).

Os tipos e quantidades de grupos ácidos e básicos de um carvão ativado são determinados pelo método de Boehm. Trata-se de um método volumétrico de neutralização ácido-base, no qual os grupos ácidos do carvão ativado são neutralizados por bases de força variada. Os grupos carboxílicos são neutralizados por bicarbonato de sódio ( $NaHCO_3$ ), o carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ) neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos, NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, enquanto que os grupos básicos são neutralizados por HCl (BOEHM, 2002; GUILARDUCI et al., 2006).

### 3.4.2.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, FTIR

A radiação infravermelha na faixa aproximada de  $10.000\text{ cm}^{-1}$  a  $100\text{ cm}^{-1}$  converte-se, absorvida por uma molécula orgânica, em energia de vibração molecular. Comumente, são utilizadas as bandas de vibração que ocorrem entre  $4.000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  para a interpretação dos espectros do infravermelho com transformações de Fourier (FTIR). As vibrações moleculares podem ser classificadas em estiramentos e deformações.

Este método espectroanalítico pode ser aplicado em carvões ativados para identificar os grupos funcionais presentes e ajudar na melhor compreensão do efeito de agentes químicos na superfície de carvão (YANG e LUA, 2003).

Normalmente, a interpretação do espectro não é simples pelo fato de que cada grupo origina várias bandas a diferentes comprimentos de onda, então cada banda inclui vários grupos funcionais. Portanto, a análise do espectro torna-se mais eficiente em carvões fortemente oxidados, caso contrário, resulta em uma banda de absorção fraca dificultando a análise. (PUZIY et al., 2007).

Uma interpretação objetiva dos espectros FTIR de carvões ativados, apresentada por AHMEDNA et al. (2000), mostra o surgimento de dois tipos de bandas. A banda 1 que vai de  $1800 - 1540\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada com os modos de estiramento C=O em carbonilas, ácidos carboxílicos e lactonas, e a banda 2 que se estende de  $1400 - 1000\text{ cm}^{-1}$ , atribuída aos modos de estiramento C-O e deformação O-H em grupos fenólicos (GUO e ROCKSTRAW, 2007; PUZIY et al., 2007).

O surgimento de picos nas duas bandas indica a presença de grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, enquanto que a ausência de picos em uma das bandas indica ausência do grupo correspondente.

De uma maneira geral, o pico a  $\approx 1700\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C=O é indicativo da presença de grupos carboxílicos.

A existência de grupo fenólico é confirmada pela deformação O-H a  $1400\text{ cm}^{-1}$  e ao estiramento C-O, característica de grupo fenólico.

As bandas referentes às vibrações dos grupos com fósforo situam-se na mesma região do espectro dos grupos fenólicos como, por exemplo, pico a  $1180\text{ cm}^{-1}$ , referente à vibração de estiramento de grupo P=O de fosfatos e polifosfatos (PUZIY, 2007).

#### 3.4.2.6 Análise térmica

No estudo de carvão ativado a técnica de análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) auxiliam na melhor compreensão do processo de carbonização, pois a composição química dos carvões, relativa à quantidade dos constituintes de celulose, hemicelulose e lignina, influencia diretamente no curso da pirólise (GIRGIS e EL-HENDAWY, 2002).

O processo de impregnação química dos carvões muda não apenas as propriedades da superfície, como também, modifica sua estrutura, tornando a decomposição mais fácil a temperaturas mais baixas. Desta forma, a análise termogravimétrica analisa a estabilidade térmica dos carvões que se relacionam com a temperatura de decomposição dos grupos funcionais presentes (MAROTO-VALER et al., 2004).

A evolução de voláteis surge com o aquecimento da amostra de carvão, normalmente partindo da temperatura ambiente à temperatura de 900°C, em uma determinada razão de aquecimento (MAROTO-VALER et al., 2004).

## 4 METODOLOGIA

Nesse capítulo serão abordados tópicos referentes ao material utilizado na produção e caracterização dos carvões ativados, bem como os métodos de análise de adsorção e os equipamentos utilizados.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Carvão Ativado (LCA), Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) e no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

### 4.1 PRECURSOR PARA OS ADSORVENTES

O Carvão pode ser produzido a partir de qualquer precursor carbonáceo, seja de origem natural ou mesmo sintético geralmente o que indica o precursor são as características desejadas e a aplicabilidade do carvão. Como matéria-prima para a produção dos carvões ativados utilizou-se, neste trabalho, o endocarpo de coco da baía, fornecido por uma indústria de processamento de coco.

### 4.2 CARACTERIZAÇÕES DO PRECURSOR

#### 4.2.1 Análise Granulométrica

O endocarpo coletado passou por uma etapa previa de secagem, exposição ao sol, para eliminação de umidade. Em seguida o mesmo foi esmerilhado para remoção das fibras externas do mesocarpo e depois, então, submetido à trituração num moinho de martelos, devido sua elevada resistência mecânica, posteriormente foi separado de acordo com a granulometria (4,75mm, 2,36mm, 1,18mm), utilizando-se um agitador vibratório provido de um conjunto de três peneiras da serie ABNT (NBR NM 248), de aberturas citadas acima. Os fragmentos do endocarpo obtidos através da etapa de moagem foram classificados granulometricamente via peneiramento a seco. Assim, o material foi separado a conforme a tabela 5.

Tabela 5: Dados obtidos após o peneiramento do endocarpo de coco

| <b>Peneira ABNT (mm)</b> | <b>% de massa retida</b> |
|--------------------------|--------------------------|
| 4,75                     | 16,4                     |
| 2,36                     | 48,7                     |
| 1,18                     | 33,8                     |
| Resíduo                  | 1,1                      |

Fonte: própria

Conforme os dados da tabela 09 observou-se que o tamanho médio do endocarpo era inferior a 4,75 mm e superior a 2,36 mm, uma vez que aproximadamente 48,7 % em peso do material ficaram retidos nessa malha. Para que assim mantivesse um parâmetro de comparação, a faixa granulométrica 4,75 mm – 2,36 mm (material retido na peneira 2,36 mm) foi selecionada, sendo este tamanho de material carbonáceo utilizado para posteriores ensaios de obtenção dos carvões.

#### 4.2.2 Análise Térmica

O comportamento térmico da matéria-prima foi caracterizado através da técnica termoanalítica de análise termogravimétrica (TGA). O endocarpo do coco in natura foi caracterizado por uma balança Termobalança TGA Q50 da TA Instruments, com fluxo de 20 mL.min<sup>-1</sup> de Ar e 20 mL.mim<sup>-1</sup> de Nitrogênio, ver figura 5. Na análise foi utilizado cadinho de platina, razão de aquecimento de 10°C.mim<sup>-1</sup>, massa da amostra de 11,00 ± 0,50 mg, da temperatura ambiente até 600°C.

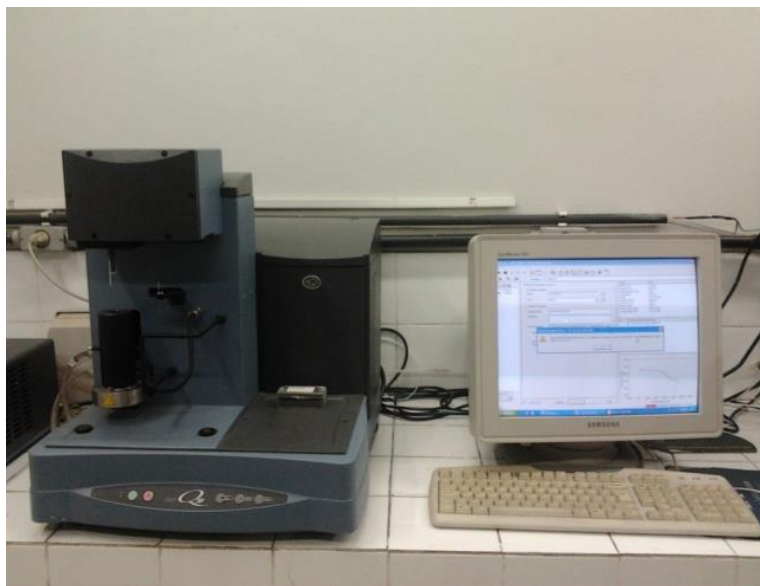


Figura 5: Termobalança TGA Q50 da TA Instruments

Fonte: Própria

### 4.3 PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

#### 4.3.1 Ativação Química/ Físico-Química e Carbonização

Para a produção do carvão ativado quimicamente, foi necessário se promover um pré-tratamento do precursor, antes da carbonização com uma solução do agente ativante Sulfato de Alumínio PA, a uma concentração de  $0,4 \text{ g.mL}^{-1}$ , as quantidades de precursor e ativante dependiam do tipo de carvão a ser produzido. A ação desse reagente se deu a uma temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$ , durante 40 minutos, em um becker encoberto, para evitar evaporação. Nessa etapa o material permaneceu sobre agitação magnética constante para se garantir certa uniformidade na mistura e a plena ação do agente químico sobre o precursor. Na sequência retirou-se a cobertura, para que ocorresse a evaporação total do líquido residual. O resíduo sólido, material seco, foi colocado em cadinhos de porcelana e carbonizado em forno elétrico tubular da CHINO (ver figura 06), a temperatura variou de  $853 \text{ K}$  ( $580^{\circ}\text{C}$ ) e  $1173 \text{ K}$  ( $900^{\circ}\text{C}$ ), empregando-se uma rampa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C.mim}^{-1}$  e atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de  $15 \text{ L.h}^{-1}$ , o tempo de residência variou de 40 minutos a 2 horas nas temperaturas acima citadas.

Após a ativação química, alguns carvões foram ativados fisicamente em um reator tubular de leito fixo, do Forno Elétrico Rotativo da CHINO, utilizando vapor d'água, com fluxo controlado a  $0,8 \text{ L.h}^{-1}$  (Figura 06).

Esta ativação foi feita na temperatura de  $1173 \text{ K}$  ( $900^{\circ}\text{C}$ ), com tempo de permanência de 2 horas, sendo a carbonização do carvão a  $1173 \text{ K}$  ( $900^{\circ}\text{C}$ ) com ativação direta sem o tempo de permanência.

Finalmente, após a efetivação dessas etapas, obteve-se o carvão ativado, com diferentes características texturais, que dependeram das condições experimentais utilizadas na produção do carvão, que foram: granulometria da matéria-prima; tempo de impregnação do agente ativante com o endocarpo de coco, na ativação química; a programação de temperatura, na carbonização, e por fim, o efeito da ativação física direta, sem o tempo de permanência da carbonização.

Ao final do processo, o forno foi desligado e o reator foi resfriado por convecção forçada, até atingir a temperatura ambiente. Nesse momento o fluxo de nitrogênio foi interrompido.



Figura 6: Forno-reator tubular de leito fixo com rampa de aquecimento digital em atmosfera de  $\text{N}_2$  para pirólise, acoplado à caldeira elétrica da marca CHINO  
Fonte: Própria

No experimento foram preparados inicialmente quatro tipos de carvões ativados, pelo método químico e físico-químico anteriormente citado. Com o objetivo de avaliar as condições de preparação variou-se a proporção endocarpo de coco/sulfato de alumínio PA em (1:1 / 2:1/ 3:1

/4:1) e fixou o tipo de ativação, o tempo de ativação e a temperatura de ativação, como apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Carvões ativados em diferentes proporções endocarpo/sulfato de alumínio

| Carvões                                   |         |              |
|-------------------------------------------|---------|--------------|
|                                           |         | Nomenclatura |
| Relação precursor/Sulfato de alumínio (g) | 1:1     | CAQ1         |
|                                           | 2:1     | CAQ2         |
|                                           | 3:1     | CAQ3         |
|                                           | 4:1     | CAQ4         |
| Tipo de Ativação                          | Química |              |
| Tempo de ativação                         | 2 horas |              |
| Temperatura de ativação                   | 780°C   |              |

Fonte: Própria

Na próxima etapa do experimento foram preparados três tipos de carvões ativados. Com o objetivo de avaliar as condições de preparação fixou a proporção endocarpo de coco/sulfato de alumínio PA em (2:1), fixou o tipo de ativação, o tempo de ativação e variou-se temperatura de ativação, como apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Carvões ativados em diferentes Temperaturas de carbonização

| Carvões                                   |         |              |
|-------------------------------------------|---------|--------------|
|                                           |         | Nomenclatura |
| Relação precursor/Sulfato de alumínio (g) | 2:1     |              |
| Tipo de Ativação                          | Química |              |
| Tempo de ativação                         | 2 horas |              |
| Temperatura de ativação                   | 580°C   | CAQ21        |
|                                           | 780°C   | CAQ2         |
|                                           | 900°C   | CAQ23        |

Fonte: Própria

Na etapa posterior do experimento foram preparados três tipos de carvões ativados. Com o objetivo de avaliar as condições de preparação fixou a proporção endocarpo de coco/sulfato de alumínio PA em (2:1), fixou a temperatura de ativação (900°C), fixou o tipo de ativação e variou-se o tempo de ativação, como apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Carvões ativados em diferentes tempos de ativação

| Carvões                                   |         |              |
|-------------------------------------------|---------|--------------|
|                                           |         | Nomenclatura |
| Relação precursor/Sulfato de alumínio (g) | 2:1     |              |
| Tipo de Ativação                          | Química |              |
| Tempo de ativação                         | 2 horas | CAQ231       |
|                                           | 1 hora  | CAQ232       |
|                                           | 40 min  | CAQ23        |
| Temperatura de ativação                   | 900°C   |              |

Fonte: Própria

Na próxima etapa do experimento foram preparados dois tipos de carvões ativados. Com o objetivo de avaliar as condições de preparação fixou a proporção endocarpo de coco/sulfato de alumínio PA em (2:1), fixou o tempo de ativação (1 hora), fixou a temperatura de ativação e variou-se o tipo de ativação, adicionando a ativação física em vapor d'água, como apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Carvões ativados em diferentes tipos de ativação

| Carvões                                   |               |              |
|-------------------------------------------|---------------|--------------|
|                                           |               | Nomenclatura |
| Relação precursor/Sulfato de alumínio (g) | 2:1           |              |
| Tipo de Ativação                          | Química       | CAQ232       |
|                                           | FísicoQuímica | CAQ232FQ     |
| Tempo de ativação                         | 1 hora        |              |
| Temperatura de ativação                   | 900°C         |              |

Fonte: Própria

#### 4.3.2 Etapas Finais de Preparação do Carvão

Terminada esta programação, os carvões foram lavados com aproximadamente 125 ml de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , sob aquecimento, por 2 horas e em seguida lavados a frio com água e posteriormente com água destilada, a quente, até a condutividade do sólido se aproximar de  $10 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$ . A finalidade da lavagem foi à retirada do excesso de reagente utilizado no tratamento (ativação com sulfato de alumínio PA), bem como a retirada de impurezas provenientes da carbonização, antes de submetê-lo a análises físico-químicas e demais experimentos.

Após a carbonização, o carvão fora colocado em uma estufa (QUIMIS), a  $110^\circ\text{C}$  por 24 horas para perder umidade. Após a retirada da estufa, a amostra foi pesada para se determinar o rendimento do carvão produzido, fazendo uso da equação (11) abaixo.

$$R (\%) = (M_f/M_i) .100 \quad (11)$$

Onde:

$R (\%)$  = Rendimento do carvão

$M_f$  = Massa final do carvão

$M_i$  = Massa inicial do carvão

### 4.4 CARACTERIZAÇÕES DO CARVÃO

#### 4.4.1 Análises da Superfície dos Carvões

As análises de áreas superficiais, volume de microporos, dimensão dos poros e isotermas de adsorção dos carvões ativados serão determinadas no Laboratório de Carvão Ativado por meio de um Porosímetro ASAP, Modelo 2020 da Micrometrics, ver figura 7.

Na realização da análise, pesou-se em balança analítica 0,25 g da amostra de carvão ativado, que foi desgaseificada a vácuo, a  $250^\circ\text{C}$ . As áreas superficiais das amostras foram determinadas pela aplicação do método BET aos dados da adsorção de  $\text{N}_2$  (g), na faixa de pressão relativa baixa (0,06 – 0,32) (PUZIY et al., 2007).



Figura 7: Porosímetro ASAP, Modelo 2020, da Micrometrics

Fonte: Própria

O método BET utilizado para a determinação da área superficial baseia-se no fenômeno de adsorção de um gás a uma dada pressão relativa  $P/P_0$  formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. O método permitiu estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato. Assim, quando maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial do adsorvente sob análise.

#### 4.4.2 Densidade Aparente

A densidade aparente dos carvões ativados foi determinada pela relação peso/volume “empacotado” do carvão ativado, em uma proveta. A amostra foi introduzida em uma proveta previamente pesada, de 5,0 ml, ver Figura 8, e esta submetida a leves impactos laterais, até que não fossem observadas variações no volume compactado. Em seguida, o conjunto foi pesado em uma balança analítica. Dividiu-se a massa pesada do carvão pelo volume medido, para calcular a densidade aparente de cada amostra em  $\text{g.cm}^{-3}$  (MEDEIROS, 2008).



Figura 8: Proveta para Densidade Aparente

Fonte: Própria

#### 4.4.3 pH e Potencial de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{CZ}}$ )

Na determinação do pH (CAMBUIM, 2009), adicionou-se 1,00 g de carvão ativado, pesado analiticamente, em um erlenmeyer de 200 mL contendo 100 mL de água deionizada e a mistura foi levada à ebulição por 5 minutos. Após resfriar a temperatura ambiente, adicionaram-se mais 100 mL de água deionizada fria, para posteriormente medir o pH da suspensão, utilizando um pHmetro com precisão de  $\pm 0,01$  pH.

O pH do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{CZ}}$ ) foi determinado pelo método do deslocamento do pH, no qual amostras iguais do adsorvente, no caso 1,0 g, são postas em contato com 100 mL de solução de NaCl a  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , sob diferentes valores de pH (2 – 11) (PUZIY et al., 2007). Desta forma, mede-se o pH após um período de 24 horas de contato, sob agitação constante. Constrói-se um gráfico em que  $\text{pH}_{\text{final}}$  é traçado em função de  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ . O  $\text{pH}_{\text{CZ}}$  é o valor de pH no qual  $\text{pH}_{\text{Final}}$  é igual ao  $\text{pH}_{\text{Inicial}}$ .

#### 4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia superficial dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um aparelho Jeol, CEO-1430 no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Centro de Tecnologia da UFPB. As amostras dos carvões ativados, CAQ232Q e CAQ232FQ,

foram montadas sobre uma plataforma de alumínio, utilizando-se fita de carbono dupla faces e em seguida, cobertas com uma fina camada de ouro. As condições analíticas utilizadas na análise foram: resolução nominal 500x e voltagem de aceleração do feixe 15.0 kV.

#### 4.4.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho da amostra foi obtidos em um espectrômetro da SHIMADZU modelo IR Prestige-21 com transformação de Fourier, usando pastilha de KBr, na faixa de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.4.6 Grupos Ácidos e Básicos da Superfície

Utilizou-se o método de Boehm na determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície do carvão (CAMBUIM, 2009). Para determinar a presença de grupos ácidos foram pesadas porções de 0,500 g de carvão ativado em uma balança analítica, sendo cada uma delas transferida a erlenmeyer de 250 mL, que já continha 50,00 mL de solução padrão de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NaOH}$  0,1  $\text{Eq.L}^{-1}$ , bases responsáveis pela neutralização dos grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, respectivamente. Os erlenmeyers foram vedados e submetidos à agitação em um banho agitador, por período de 24 horas, à temperatura ambiente. Posteriormente, as misturas foram filtradas e alíquotas de 10,00 mL de cada solução, foram tituladas por retorno, aplicando a volumetria de neutralização, para obter as concentrações residuais das bases.

Procedimento semelhante foi utilizado na determinação de grupos básicos da superfície do carvão ativado: 0,5000 g de carvão com 50,00 mL de solução padrão de  $\text{HCl}$  0,1  $\text{mol.L}^{-1}$  permaneceram sob agitação por 24 horas, à temperatura ambiente. Depois, alíquotas de 10,00 mL do filtrado foram tituladas com solução padrão de  $\text{NaOH}$  0,1  $\text{Eq.L}^{-1}$ .

Foram feitos testes em branco (sem carvão) de cada base e do ácido, para calcular a quantidade do grupo ácido ou básico presente no carvão ativado, a partir da diferença dos volumes da solução titulante gastos nas experiências sem e com o carvão, e das concentrações das soluções padrão utilizadas. Os resultados são apresentados em termos de miliequivalentes do grupo por grama do carvão ( $\text{mEq.g}^{-1}$ ) com a Equação (12) para os grupos ácidos.

$$\text{mEq} = V_T \cdot N_b \cdot (V_{\text{am}} - V_b) / V_{\text{al}} \quad (12)$$

Em que:

$V_b$  e  $V_{\text{am}}$  = volume da solução padrão de NaOH 0,10 mol.L<sup>-1</sup> gasto nas titulações do branco e da amostra, respectivamente (mL);

$V_T$  = volume da solução de HCl, NaOH, NaHCO<sub>3</sub> ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, usado na experiência de adsorção (mL);

$V_{\text{al}}$  = volume da alíquota do filtrado (mL);

$N_b$  = concentração da solução de NaOH (Eqg.L<sup>-1</sup>).

Para obter o valor em miliequivalentes-grama do grupo por grama de carvão (mEq.g<sup>-1</sup>) basta dividir o mEq, calculado na Equação 12, pela massa do carvão utilizada na experiência, Mc(g).

Para calcular a quantidade de grupos básicos, utiliza-se a mesma equação (12), mas os termos dentro do parêntese são invertidos.

#### 4.4.7 Análise Térmica

O comportamento térmico do carvão CAQ323FQ foi caracterizado através das técnicas termoanalíticas de análise diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA). O carvão preparado a partir do endocarpo do coco, foi caracterizado por um analisador térmico simultâneo DTG-60H da SHIMADZU, com fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup> de Ar e 100 mL.mim<sup>-1</sup> de Nitrogênio, ver figura 09. Na análise aqui referenciada foi utilizado cadinho de platina, razão de aquecimento de 10°C.mim<sup>-1</sup>, massa da amostra de 10 mg ± 0,05 mg, da temperatura ambiente até 1000°C.



Figura 9: Analisador Térmico Simultâneo DTG-60H da SHIMADZU

Fonte: Própria

#### 4.5 CARACTERIZAÇÕES DO EFLUENTE TÊXTIL E DO CORANTE

As principais características físico-químicas medidas do efluente têxtil e do corante utilizado neste experimento foram o pH (via pHmetro Tecnozon mPA-210), Turbidez (via Turbidímetro Hach 2100N), sólidos suspensos totais, DQO, DBO, carbono orgânico total, nitrato, surfactantes (via Pastel UV Secomam) e Cor (via espectrofotômetro mini-UV 1240 da SHIMADZU). Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente.

##### 4.5.1 Preparo do Efluente

O efluente industrial foi coletado na empresa VALTEX (indústria de confecções e malharia), localizada do município de Santa Rita-PB. O mesmo foi coletado após a etapa têxtil de tingimento. O efluente tem como composição básica o corante a 3% m/v, barrilha (carbonato de sódio), soda caustica, sulfato de sódio, cloreto de sódio, EDTA, Nitrito de sódio, dispersantes e surfactante. O armazenamento da amostra coletada foi feito em bombonas de 20 L em geladeira, com um pH de 5,92.

O efluente sintético foi preparado pela dissolução do corante em água destilada numa concentração em torno de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  em pH 7,0 a temperatura ambiente, armazenado em geladeira em frasco âmbar.

#### 4.5.2 Ensaio de Coagulação

Testes de jarros foram realizados com a finalidade de determinar a melhor dosagem de coagulante, tempo de floculação e decantação, pH ótimo e melhor gradiente de mistura rápida, obtendo assim a otimização dos parâmetros de tratabilidade para o efluente têxtil em estudo. Os coagulantes utilizados nos ensaios foram o sulfato de alumínio PA  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{ a } 18 \text{ H}_2\text{O}]$  e o cloreto férrico PA  $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  em concentrações de  $0,8\text{g.mL}^{-1}$  e  $0,1\text{g.mL}^{-1}$ , respectivamente. As principais características físico-químicas medidas do efluente têxtil após tratamento por coagulação foram o pH (via pHmetro Tecnozon mPA-210), Turbidez (via Turbidímetro Hach 2100N), sólidos suspensos totais, DQO, DBO, carbono orgânico total, nitrato, surfactantes (via Pastel UV Secomam) e Cor (via espectrofotômetro mini-UV 1240 da SHIMADZU). Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente.

#### 4.5.2 Preparo das Soluções a Partir do Corante

A solução estoque foi preparada pela dissolução do corante em água destilada numa concentração de  $3,0\text{ g.L}^{-1}$ . As soluções de trabalho foram obtidas pela diluição da solução estoque para a concentração necessária. Para ajustar o pH, soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico,  $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ , foram preparadas. O pH das soluções foi medido com um pHmetro Tecnozon mPA-210. O corante foi utilizado sem processo de purificação adicional.

#### 4.5.3 Estabilidade do Corante com o Tempo

O estudo da estabilidade do corante com o tempo foi realizado utilizando 50 mL da solução do corante a uma concentração de  $10\text{ mg.L}^{-1}$ . A solução foi agitada a 150 rpm por intervalo de tempos entre 30 e 240 minutos em uma incubadora shaker a  $26\text{ }^\circ\text{C}$ . A cada 30 minutos foi retirada uma alíquota da solução e realizou-se a leitura da absorbância (via espectrofotômetro mini-UV 1240 da SHIMADZU) e do pH (via pHmetro Tecnozon mPA-210).

#### 4.5.5 Corante Utilizado

O Corante utilizado pela indústria no processo de tingimento têxtil e no preparo do efluente sintético (para os ensaios de adsorção) foi o Preto Dispersatyl MD concentrado.

O corante Preto Dispersatyl MD concentrado faz parte da linha de corantes Dispersatyl da União Química Paulista (Uqp). São corantes dispersos em água para tingimento de poliéster em temperatura a 130°C, por se tratar de um corante disperso ele não reage com a fibra de poliéster, é difundido para dentro da fibra devido fatores como temperatura e pressão. Este corante é uma mistura de corantes dispersos, portanto não tem Colour Index International (C.I) nem CAS number (registro único no banco de dados do Chemical Abstracts Service, uma divisão da Chemical American Society), a empresa utiliza para controle a faixa de absorbância de 400 – 700 nm.

#### 4.5.6 Determinação da Cor

Para a medida de cor utilizou-se um espectrofotômetro, modelo UV mini 1240, da Shimadzu, conforme ilustrado na Figura 10, fazendo-se a leitura de absorbância,  $-\log(I/I_0)$ , no comprimento de onda de máxima absorbância do efluente sintético (582 nm), na faixa do visível. Inicialmente, fez-se necessária a construção de uma curva de calibração seguindo a lei de Lambert-Beer, ou seja, um gráfico da concentração conhecida da solução corante versus a sua absorbância medida no espectrofotômetro (concentração x absorbância). Dessa forma, pela curva de calibração, pode-se conhecer a quantidade restante de corante na solução.



Figura 10: Espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV mini 1240

Fonte: Própria

A parti da solução do corante Preto Dispersatyl a 3%, foi preparado os padrões em diferentes concentrações ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , com variação de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ), construindo a curva de calibração para o corante a  $26^\circ\text{C}$  (Figura 11). Por meio dessa curva pode-se encontrar a concentração de equilíbrio do corante remanescente na fase fluida após o processo de adsorção.

A construção da curva foi baseada na lei de Lambert-beer, que segue na equação 13.

$$A = \epsilon bc \quad (13)$$

Na equação,  $A$  é a absorvância,  $\epsilon$  ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) é a absorvidade molar,  $c$  ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) é a concentração e  $b$  (cm) é o caminho ótico (1cm – parte lateral da cubeta).

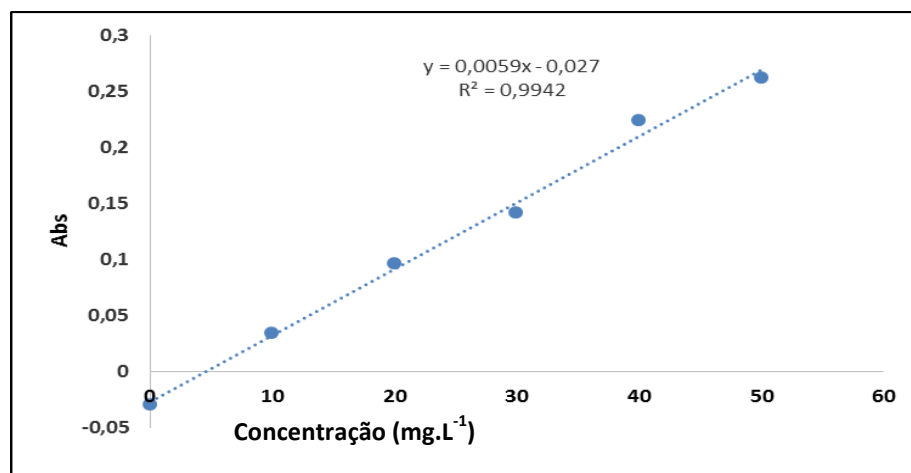


Figura 11: Curva de calibração do Corante Preto Dispersatyl

Fonte: Própria

O gráfico foi obtido com seis pontos apresentando desvio padrão de 18,7 e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,9942. A equação da reta gerada pela curva de calibração é mostrada na equação 14.

$$C_e = (Abs + 0,027)/0,0059 \quad (14)$$

Em que: Abs é a absorbância do corante medida no  $\lambda_{\text{máx}}$  e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do corante na fase fluida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

#### 4.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção em carvão ativado foram divididos em duas etapas, de acordo com a natureza do efluente utilizado.

As cinéticas de adsorção foram realizadas em batelada em balões de Erlenmeyer de 250 mL, onde 100 mL do efluente industrial tratado com cloreto férrico (etapa I) e 100 mL do efluente sintético (etapa II) foram colocados em contato com o carvão ativado CAQ232FQ. Em cada ensaio variava a massa do carvão em valores compreendidos entre 0,5 g e 3,0 g, medidos em balança analítica, sob temperatura controlada de 26°C e agitação constante de 200 rpm em uma incubadora shaker (ver Figura 12).

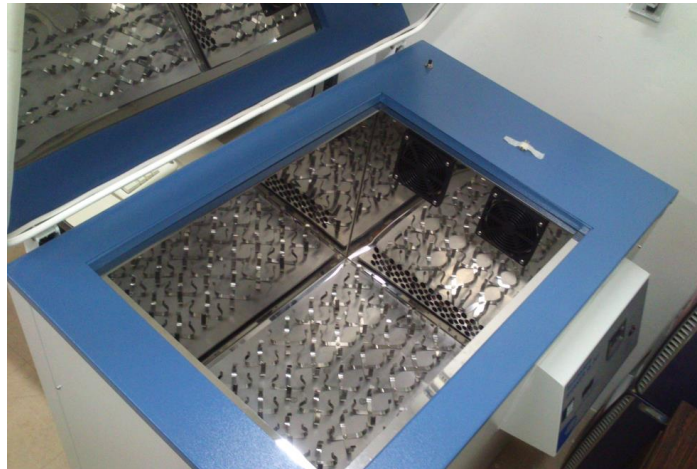


Figura 12: Curva de calibração do Corante Preto Dispersatyl

Fonte: Própria

O pH não foi ajustado durante o tempo de adsorção, mantendo-se o pH (3,73) do efluente industrial pré-tratado e o pH (7,0) do efluente sintético. A primeira amostra foi retirada após 30 min de contato e as demais foram retiradas a cada hora, até atingir a concentração de equilíbrio de contato adsorvente-solução. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Após o término dos ensaios, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm durante 5 minutos. Alíquotas de 0,10 mL do sobrenadante foram analisadas por espectrofotometria (via espectrofotômetro mini-UV 1240 da SHIMADZU), para determinação do parâmetro Cor.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÕES DO PRECURSOR

#### 5.1.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi utilizada para monitorar a estabilidade térmica (degradação) do endocarpo de coco da baía (in natura) antes do processo de ativação. Na figura 12, observam-se as curvas termogravimétricas TGA e DTA.

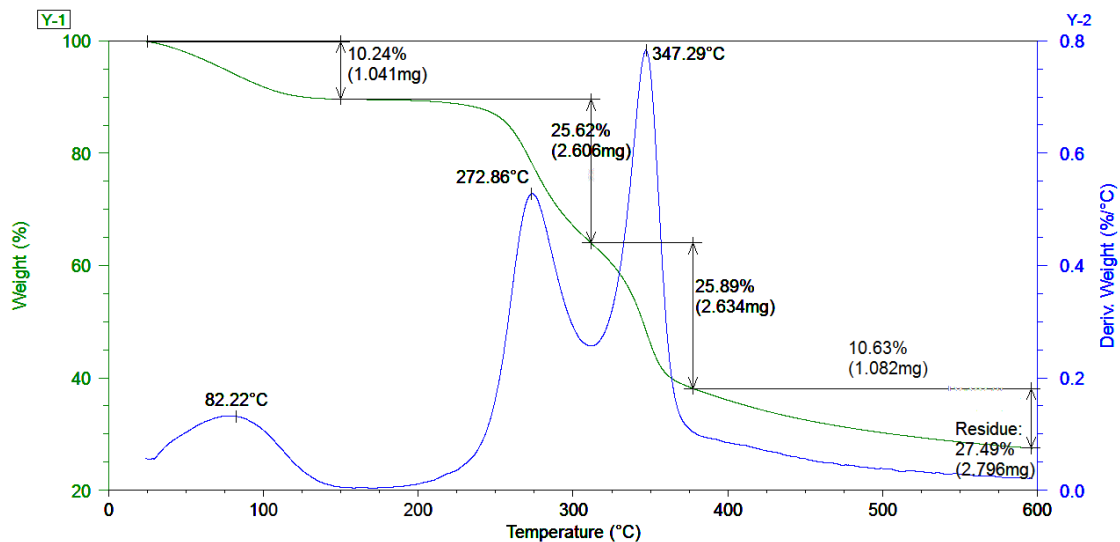


Figura 13: Análise Termogravimétrica do endocarpo de coco da baía in natura

Fonte: Própria

Na figura 13, observam-se quatro etapas de decomposição, através da curva de TGA. A primeira que varia em torno de 25°C a 150°C correspondente a perda de água (desidratação) presente na amostra. Outros dois picos (segunda e terceira etapa de decomposição), entre 200°C e 400°C, estão relacionadas à degradação e à volatilização dos componentes dos materiais carbonáceos (hemicelulose, celulose e lignina). De acordo com Riegel *et al.*, (2008), entre 200°C - 400°C ocorre uma intensa cisão das cadeias poliméricas (despolimerização) da celulose, acompanhada da decomposição da lignina, sendo o processo dominante nessa etapa a decomposição da celulose.

As perdas de massa na segunda e terceira etapa, cerca de 50%, são caracterizadas pela presença de dois picos correspondentes a degradação da hemicelulose e ligações glicosídicas, em torno de 273°C, e a decomposição da celulose, em torno de 347°C, que surgem como um ombro na curva termogravimétrica. A ultima etapa esta relacionada à perda de resíduo e se estende até 600°C.

## 5.2 CARACTERIZAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO

### 5.2.1 Carvões Ativados Utilizando Sulfato de Alumínio PA Como Agente Ativante

Visando à busca por novos produtos para ativação química de carvões, foram produzidos carvões utilizando sulfato de alumínio PA como agente ativante, estudando alguns parâmetros como relação precursor/ativante, tempo de retenção no forno tubular, temperatura de carbonização e tipo de ativação (química ou físico-química).

Foram preparados inicialmente quatro carvões ativados quimicamente, onde avaliam-se a relação precursor/ativante durante o processo de carbonização a 780°C com tempo de retenção no forno de duas horas. Suas características de superfície, rendimento e programação de carbonização estão listadas na tabela 10.

Tabela 10: Caracterização dos carvões com relação ao precursor/ativante

| <b>Amostra</b> | <b>Razão de aquecimento<br/>(°C/min./min.)</b> | <b>BET<br/>(m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Área de Microporos<br/>(m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Volume de Microporos<br/>(cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b> | <b>R<br/>(%)</b> | <b>Diâmetro médio dos Poros (Å)</b> |
|----------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------|
| CAQ1           | 780 /10/120                                    | 0,05                                          | ND                                                            | ND                                                              | 25,7             | ND                                  |
| CAQ2           | 780 /10/120                                    | 513                                           | 432                                                           | 0.201654                                                        | 26,7             | 19.7208                             |
| CAQ3           | 780 /10/120                                    | 400                                           | 358                                                           | 0.166768                                                        | 29,1             | 19.4300                             |
| CAQ4           | 780 /10/120                                    | 433                                           | 394                                                           | 0.182871                                                        | 27,2             | 18.7923                             |

Fonte: Porosímetro ASAP, Modelo 2020, da Micrometrics.

Razão de aquecimento (°C/min./min.) = (Temperatura final/ rampa de aquecimento em °C por minuto/ tempo de retenção); BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) = Área superficial; R (%) = rendimento; ND= Não detectado ou abaixo do limite de detecção.

De acordo com a tabela 10, se conclui que o carvão CAQ2 apresentou maior área de superfície específica BET ( $513 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e maior volume e área de microporos,  $0,201654 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  e  $432 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , respectivamente, carvão este, ativado quimicamente com sulfato de alumínio a temperatura de  $780^\circ\text{C}$  com a proporção endocarpo/sulfato de alumínio de 2:1. O carvão CAQ3, produzido a temperatura de  $780^\circ\text{C}$  por ativação química com sulfato de alumínio a proporção endocarpo/sulfato de alumínio de 3:1, apresentou a menor área de superfície específica ( $400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  BET) e os menores resultados para o volume e área de microporos,  $0,166768 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  e  $358 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , respectivamente. Desconsiderando o carvão CAQ1, produzido a temperatura de  $780^\circ\text{C}$  por ativação química com sulfato de alumínio a proporção endocarpo/sulfato de alumínio de 1:1, que devido à grande quantidade de sulfato de alumínio utilizado na proporção, praticamente não apresentou área de superfície específica BET ( $0,05 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e não foi detectado a área de microporos, volume de microporos e diâmetro médio dos poros.

A análise do diâmetro médio de poros mostra que os carvões CAQ2, CAQ3 e CAQ4 apresentam grande quantidade de microporos (diâmetro menor que  $20 \text{ \AA}$ ), enquanto o carvão CAQ1 não apresentou porosidade significativa, devido ao excesso de ativante utilizado, na proporção 1:1 precursor/ativante.

Os carvões CAQ1, CAQ2, CAQ3 e CAQ4 obtidos a partir do endocarpo de coco da Baía, ativado quimicamente com sulfato de alumínio PA apresentaram rendimento superior a 25%.

Avaliado o parâmetro relação precursor/ativante, foram preparados mais três carvões ativados quimicamente, onde foi analisado o parâmetro temperatura de carbonização, com a relação precursor/ativante fixada em 2:1 e tempo de retenção no forno de 2 horas. Suas características de superfície, rendimento e programação de carbonização estão listadas na tabela 11.

Tabela 11: Caracterização dos carvões com relação à temperatura de carbonização

| <b>Amostra</b> | <b>Razão de aquecimento<br/>(°C/min./min.)</b> | <b>BET<br/>(m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Área de Microporos<br/>(m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Volume de Microporos<br/>(cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b> | <b>R<br/>(%)</b> | <b>Diâmetro médio dos Poros (Å)</b> |
|----------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------|
| CAQ21          | 580 /10/120                                    | 465                                           | 403                                                           | 0,187031                                                        | 34,1             | 19,5145                             |
| CAQ2           | 780 /10/120                                    | 513                                           | 432                                                           | 0.201654                                                        | 26,7             | 19.7208                             |
| CAQ23          | 900 /10/120                                    | 684                                           | 657                                                           | 0.307328                                                        | 26,6             | 19,5627                             |

Fonte: Porosímetro ASAP, Modelo 2020, da Micrometrics.

Razão de aquecimento (°C/min./min.) = (Temperatura final/ rampa de aquecimento em °C por minuto/ tempo de retenção); BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) = Área superficial; R (%) = rendimento.

De acordo com a tabela 11, se conclui que o carvão CAQ23 apresentou maior área de superfície específica BET (684 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e maior volume e área de microporos, 0,307328 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e 657 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente, carvão este, ativado quimicamente com sulfato de alumínio com a proporção endocarpo/sulfato de alumínio de 2:1 e temperatura de ativação de 900°C. O carvão CAQ21, produzido a temperatura de 580°C por ativação química com sulfato de alumínio a proporção endocarpo/sulfato de alumínio de 2:1, apresentou a menor área de superfície específica (403 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> BET) e os menores resultados para o volume e área de microporos, 0,187031 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e 403 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Para a variável temperatura de ativação, aumentando-se de 580°C para 900°C, há uma elevação de 219 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (47%) na área superficial e 254 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (63%) na área de microporos.

A análise do diâmetro médio de poros mostra que os carvões CAQ21, CAQ2 e CAQ23 apresentam grande quantidade de microporos (diâmetro menor que 20 Å), porém com diferença pequena (1%) entre os carvões citados.

Os carvões CAQ21, CAQ2 e CAQ23 obtidos a partir do endocarpo de coco da baía, ativado quimicamente com sulfato de alumínio PA apresentaram rendimentos distintos, os carvões CAQ2 e CAQ23 apresentam rendimentos próximos de 27%, o CAQ21 apresenta um rendimento de 34,1%, sendo 26% maior que os carvões anteriores.

Esses resultados mostram que a temperatura de ativação influenciou a formação dos poros e, conseqüentemente, aumento na área superficial dos materiais, porém age inversamente em relação ao rendimento.

Avaliado os parâmetros temperatura de carbonização e a relação precursor/ativante, foram preparados mais três carvões ativados quimicamente, onde foi analisado o parâmetro tempo de retenção no forno, com a relação precursor/ativante fixada em 2:1 e temperatura de carbonização de 900°C. Suas características de superfície, rendimento e programação de carbonização estão listadas na tabela 12.

Tabela 12: Caracterização dos carvões com relação ao tempo de retenção no forno

| <b>Amostra</b> | <b>Razão de aquecimento<br/>(°C/min./min.)</b> | <b>BET<br/>(m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Área de Microporos<br/>(m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Volume de Microporos<br/>(cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b> | <b>R<br/>(%)</b> | <b>Diâmetro médio dos Poros (A)</b> |
|----------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------|
| CAQ231         | 900 /10/40                                     | 438                                           | 372                                                           | 0,173488                                                        | 19,8             | 21,4021                             |
| CAQ232         | 900 /10/60                                     | 515                                           | 482                                                           | 0,223877                                                        | 15,7             | 20,4827                             |
| CAQ23          | 900 /10/120                                    | 684                                           | 657                                                           | 0.307328                                                        | 26,6             | 19,5627                             |

Fonte: Porosímetro ASAP, Modelo 2020, da Micrometrics.

Razão de aquecimento (°C/min./min.) = (Temperatura final/ rampa de aquecimento em °C por minuto/ tempo de retenção); BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) = Área superficial; R (%) = rendimento.

De acordo com a tabela 12, se conclui que o carvão CAQ23 apresentou maior área de superfície específica BET (684 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e maior volume e área de microporos, 0,307328 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e 657 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente, carvão este, ativado quimicamente com sulfato de alumínio com a proporção endocarpo/sulfato de alumínio de 2:1 e temperatura de ativação de 900°C e tempo de retenção de 2 horas. O carvão CAQ231, produzido a temperatura de 900 °C por ativação química com sulfato de alumínio a proporção endocarpo/sulfato de alumínio de 2:1 e tempo de retenção de 40 minutos, apresentou a menor área de superfície específica (438 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> BET) e os menores resultados para o volume e área de microporos, 0,173488 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e 373 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Para a variável tempo de retenção, aumentando-se de 40 minutos para 2 horas, há uma elevação de 246 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (56%) na área superficial e m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (77%) na área de microporos.

O comportamento da  $S_{\text{BET}}$  dos carvões CAQ231, CAQ232 e CAQ23 ocorreu como esperado, pois tempos de impregnação mais longos, promovem a difusão do ativante no material, resultando no enfraquecimento da estrutura devido à quebra das ligações do biopolímero e colapso dos poros, conduzindo a uma elevação nas propriedades físico-químicas do carvão ativado (EL-HENDAWY, 2006).

A análise do diâmetro médio de poros mostra que os carvões CAQ231 e CAQ232 apresentam grande quantidade de mesoporos (diâmetro maior que 20 Å e menor que 50 Å), e o carvão CAQ23 apresenta grande quantidade de microporos (diâmetro médio menor que 20 Å). O aumento da temperatura associada ao aumento do tempo de retenção no forno favorece a mudança de porosidade do carvão, ou seja, a região de mesoporos ( $2 \text{ Å} < d < 50 \text{ Å}$ ) deixa de aumentar dando espaço ao aumento da região microporosa ( $d < 2 \text{ Å}$ ).

Os carvões CAQ231, CAQ232 e CAQ23 obtidos a partir do endocarpo de coco da Baía, ativado quimicamente com sulfato de alumínio PA apresentaram rendimentos distintos, o carvão CAQ231 apresentou menor resultado, 19,8 %, o CAQ23 obteve melhor resultado, 26,6 %, Sendo 34 % maior que o carvão anterior.

Esses resultados mostram que o tempo de retenção no forno influenciou a formação dos poros e, conseqüentemente, aumento na área superficial dos materiais, porém age inversamente em relação ou diâmetro médio dos poros.

Avaliado os parâmetros temperatura de carbonização, relação precursor/ativante e o tempo de retenção no forno, foram preparados mais dois carvões ativados quimicamente e físico-quimicamente, respectivamente, onde foi analisado o parâmetro tipo de ativação, com a relação precursor/ativante fixada em 2:1, temperatura de carbonização de 900 °C e tempo de retenção no forno de 2 horas. Suas características de superfície, rendimento e programação de carbonização estão listadas na tabela 13.

Tabela 13: Caracterização dos carvões com relação ao tipo de ativação

| <b>Amostra</b> | <b>Razão de aquecimento<br/>(°C/min./min.)</b> | <b>BET<br/>(m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Área de Microporos<br/>(m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Volume de Microporos<br/>(cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b> | <b>R<br/>(%)</b> | <b>Diâmetro médio dos Poros (Å)</b> |
|----------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------|
| CAQ232         | 900 /10/60                                     | 515                                           | 482                                                           | 0,223877                                                        | 15,7             | 20,4827                             |
| CAQ232FQ       | 900 /10/60                                     | 1009                                          | 817                                                           | 0,373513                                                        | 16,9             | 20,6842                             |

Fonte: Porosímetro ASAP, Modelo 2020, da Micrometrics.

Razão de aquecimento (°C/min./min.) = (Temperatura final/ rampa de aquecimento em °C por minuto/ tempo de retenção); BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) = Área superficial; R (%) = rendimento.

De acordo com a tabela 13, se conclui que o carvão CAQ232FQ apresentou maior área de superfície específica BET (1009 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e maior volume e área de microporos, 0,373513 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e 817 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente, carvão este, ativado físico-quimicamente com sulfato de alumínio com a proporção endocarpo/sulfato de alumínio de 2:1 e temperatura de ativação de 900°C e tempo de retenção de 1 horas, em relação ao carvão CAQ232, produzido a temperatura de 900°C por ativação química com sulfato de alumínio a proporção endocarpo/sulfato de alumínio de 2:1 e tempo de retenção de 1 hora, que apresentou área de superfície específica (515 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> BET) e volume e área de microporos, 0,223877 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e 482 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Para a variável tipo de processo de ativação, adicionando-se a ativação física com vapor d'água, durante o tempo de retenção no forno, há uma elevação de 494 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (96%) na área superficial e 335 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (70%) na área de microporos.

Assim, o tempo de contato do vapor d'água na superfície do carvão aumenta a área superficial bem como a porosidade do mesmo. Este fato pode ser explicado pela razão do vapor d'água a temperaturas acima de 750°C propiciar uma melhor oxidação das substâncias que obstruem os interstícios deixados pelo rearranjo térmico da estrutura do carvão na pirólise. Esta desobstrução leva à formação primeiramente de microporos. O consequente aumento do tempo de contato do vapor d'água sobre a superfície do carvão faz com que os poros existentes se alarguem, formando mesoporos, além de propiciar a desobstrução de novos poros, formando novos microporos (BAÇAOUI et al., 2008).

A análise do diâmetro médio de poros mostra que os carvões CAQ232 e CAQ232FQ apresentam grande quantidade de mesoporos (diâmetro maior que 20 Å e menor que 500 Å), porém com diferença pequena (1%) entre os carvões citados.

Os carvões CAQ232 e CAQ232FQ, obtidos a partir do endocarpo de coco da Baía e ativados quimicamente e físico-quimicamente, respectivamente, com sulfato de alumínio PA apresentaram rendimentos próximos de 16 %, estando entre os menores valores dos carvões estudados, este fato se dar pelos mesmos ficarem mais expostos a agentes químicos e físicos durante o processo como um todo, resultando numa diminuição granulométrica representativa dos carvões, que posteriormente podem ser lixiviados no processo de lavagem do carvão (retirada do excesso de ativante ou impurezas da carbonização).

Esses resultados mostram que a tipo de ativação no caso, físico-química, influenciou a formação dos poros e, conseqüentemente, aumento na área superficial do material. De maneira geral o carvão CAQ232FQ foi o que obteve melhor resultado avaliando os parâmetros supracitados, logo, será caracterizado (físico-quimicamente) e utilizado nos processos adsorptivos propostos por esse trabalho.

### 5.2.2 Densidade Aparente

A tabela 14 apresenta os resultados de densidade aparente para o carvão CAQ232FQ (ativado físico-quimicamente com sulfato de alumínio), o carvão comercial BONECHAR (ativado físico-quimicamente com ácido nítrico), o carvão vegetal (CV), ausente de ativante, e o carvão CAFQ (ativado físico-quimicamente com ácido fosfórico).

Tabela 14: Relação Densidade Aparente/Precursor/Ativante

| Carvão   | Densidade Aparente (g.cm <sup>-3</sup> ) | Área BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Precursor         | Ativante                                        | Referencia      |
|----------|------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------|-----------------|
| CAQ232FQ | 0,60                                     | 1009                                        | Endocarpo de coco | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | AUTOR           |
| BONECHAR | 0,65                                     | 593                                         | Ossos bovinos     | HNO <sub>3</sub>                                | BONECHAR, 2012  |
| CV       | 0,62                                     | —                                           | <i>Eucalyptus</i> | —                                               | BARCELLOS, 2007 |
| CAFQ     | 0,42                                     | 1435                                        | Endocarpo de coco | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                  | CAMBUIM, 2009   |

Fonte: Própria

De acordo com a tabela 14, se conclui que a densidade aparente do carvão CAQ232FQ ficou bem próxima da densidade aparente do carvão comercial (BONECHAR) e do carvão vegetal (CV), mostrando que a introdução de um novo tipo de ativante, o sulfato de alumínio, mudou a densidade do material, elevando seu valor em relação à densidade típica dos carvões que tem o endocarpo de coco como precursor ( $0,45 \pm 0,05$  g.cm<sup>-3</sup>/CAFQ).

E como esperado, para carvões produzidos a partir do endocarpo de coco, examinando os carvões CAQ232FQ e CAFQ, existe uma forte relação entre a área de BET e a densidade aparente, quanto maior a área de BET menor a densidade aparente (BEZERRA, 2012).

### 5.2.3 pH e Potencial de Carga Zero (pH<sub>cz</sub>)

O pH<sub>cz</sub> corresponde a valores de pH constantes, depois de o sistema ter atingido o equilíbrio, significando que a superfície do carvão ativado comporta-se como um tampão. A determinação do ponto zero de carga pH<sub>cz</sub> do material fornece uma significativa contribuição no estudo de adsorção, pois é uma informação útil sobre o comportamento das cargas na superfície do adsorvente em função do pH do meio, bem como o grau de ionização das espécies do adsorbato (GUILARDUCI et al., 2006).

As curvas obtidas no experimento de determinação do pH do ponto de carga zero,  $\text{pH}_{\text{CZ}}$ , é apresentada na Figura 14. Observa-se no gráfico que o valor do pH do ponto de carga zero do carvão CAQ232FQ encontrado foi de 6,20. Então, pode-se concluir que o carvão possui superfície anfótera (provavelmente pela presença do alumínio no ativante) e composta por grupos levemente ácidos, já que seu pH (6,29) é menor que 7,0, e praticamente igual o valor de  $\text{pH}_{\text{CZ}}$ . Os grupos de superfície levemente ácidos foram ratificados pelo método de Boehm e através da espectroscopia no infravermelho.

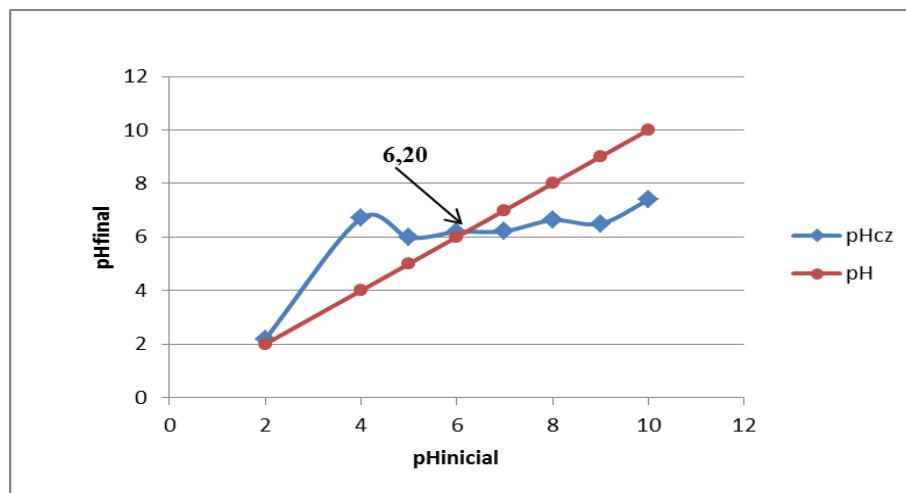


Figura 14: pH do ponto de carga zero do carvão CAQ232FQ

Fonte: Própria

Geralmente, atribui-se a acidez de um carvão ativado à presença de grupos ácidos contendo oxigênio em sua superfície, principalmente carboxílicos (BUDINOVA et al., 2006). Entretanto, para o carvão CAQ232FQ a quantidade destes grupos encontrados pelos métodos avaliados é pequena ou não detectada, justificando sua leve acidez.

Para o carvão CAQ232FQ, os valores de pH e  $\text{pH}_{\text{CZ}}$  são muito próximos, sinalizando que o pH pode ser tomado como uma boa medida do  $\text{pH}_{\text{CZ}}$ . Este fato indica a ausência de óxidos inorgânicos lixiviáveis sobre o carvão que podem afetar as medidas de pH das amostras de modo que o carvão pode ser utilizado sem restrições no tratamento de água (DAIFULLAH et al., 2007).

#### 5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados dos estudos por microscopia eletrônica dos carvões CAQ232 e CAQ232FQ estão mostrados nas figuras 14 e 15, respectivamente.

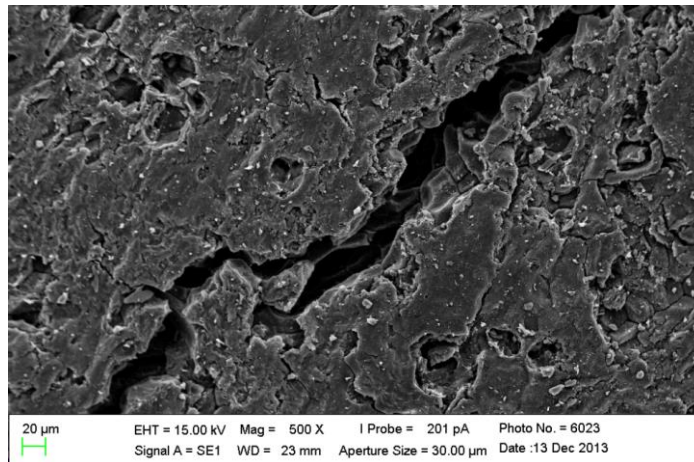


Figura 15: Fotomicrografia do carvão CAQ232 (Condições: ampliação 500 X, 15 kV)

Fonte: Própria

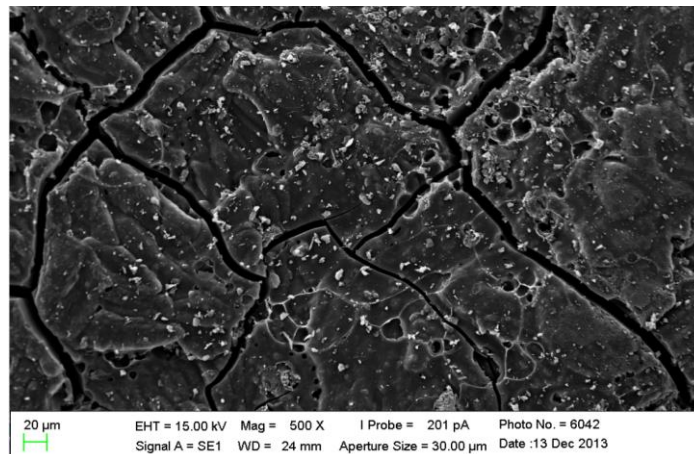


Figura 16: Fotomicrografia do carvão CAQ232FQ (Condições: ampliação 500 X, 15 kV)

Fonte: Própria

Nas duas fotomicrografias podem ser identificadas claramente superfícies porosas com poros de tamanhos variados, com relativa uniformidade da superfície do carvão CAQ232FQ. Ao analisar as figuras 15 e 16 comprova-se diferença na morfologia dos carvões, identificando que o

tratamento superficial dado ao carvão CAQ232FQ modificou a estrutura do carvão. A introdução do método físico implicou em rupturas mais intensas da estrutura do mesmo.

Comparando as fotomicrografias dos carvões, observa-se um aumento no número de poros do carvão CAQ232FQ, a presença de microporos em grande quantidade contribui com a maior área de superfície e volume de mesoporos. Este resultado está de acordo com as respectivas áreas superficiais BET obtidas, (ver a tabela 13).

Microcristais de depósitos inorgânicos podem ser vistos nos dois materiais, sendo mais abundantes no carvão CAQ232FQ.

#### 5.2.5 Grupos Ácidos e Básicos da Superfície

Através do método de Boehm foram determinados os grupos funcionais ácidos e básicos da superfície do carvão ativado CAQ232FQ e os resultados aparecem na Tabela 15.

Tabela 15: Grupos funcionais na superfície do carvão ativado CAQ232FQ

| <b>Carvão CAQ232FQ</b> |                     |
|------------------------|---------------------|
| Grupo                  | mEq.g <sup>-1</sup> |
| Carboxílico            | 0,00933             |
| Lactônico              | 0,05598             |
| Fenólico               | 0,11196             |
| Básico                 | 0,18660             |

Fonte: Própria

O carvão ativado CAQ232FQ apresenta grupos ácidos e básicos em sua superfície, tornando-o um carvão anfótero. Todos os grupos ácidos normalmente encontrados em carvões (carboxílicos, lactônicos e fenólicos) estão presentes neste carvão. Para os grupos ácidos o carboxílico aparece em menor quantidade (0,00933 mEq.g<sup>-1</sup>), seguido dos grupos lactônicos (0,05598 mEq.g<sup>-1</sup>) e os mais abundantes são os fenólicos (0,11196 mEq.g<sup>-1</sup>). Porém os grupos básicos aparecem em maior quantidade (0,18660 mEq.g<sup>-1</sup>). Assim pode-se inferir que a presença

de grupamentos básicos e os grupos ácidos predominantes (lactônicos e fenólicos) serem ácidos mais fracos que o grupo carboxílico determina o caráter anfótero do carvão analisado.

#### 5.2.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

O espectro de FTIR do carvão ativado CAQ232FQ, que determina os grupos característicos do carvão é apresentado na figura 17.

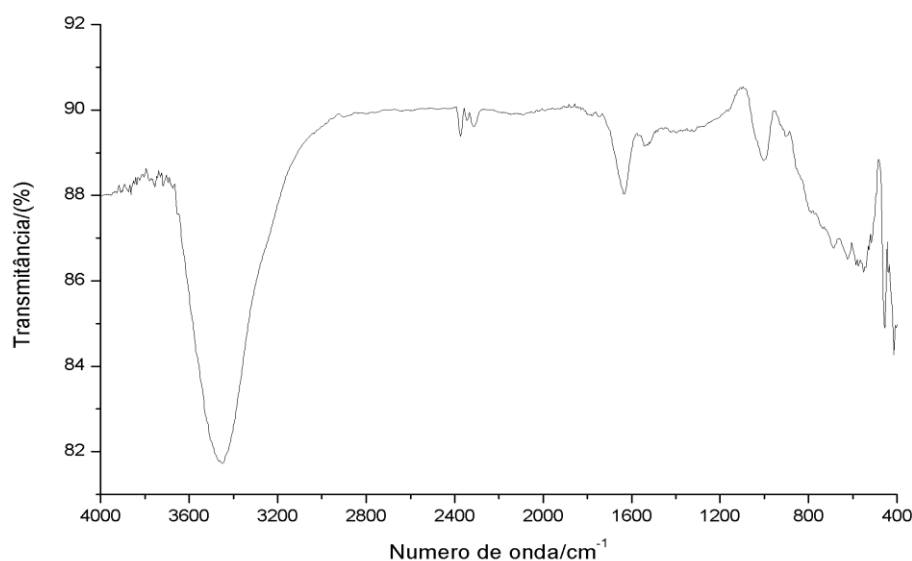


Figura 17: Espectro FTIR do carvão CAQ232FQ

Fonte: Própria

Analisando o espectro de FTIR para o carvão CAQ232FQ pode-se destacar:

- Uma banda larga centrada em aproximadamente  $3450\text{ cm}^{-1}$ , atribuída aos grupos OH, das moléculas de água adsorvidas sobre a superfície do carvão (RAO, et al., 2006), assim como dos grupos fenólicos ou lactônicos, ligados à superfície do adsorvente.
- Posteriormente aparece o pico a  $\approx 1700\text{ cm}^{-1}$  que é característico do estiramento C=O em ácidos carboxílicos (PUZIY et al., 2007), o que confirma o resultado obtido pelo método de Boehm. Certamente, a pequena quantidade de grupos carboxílicos, conforme detectado pelo método da titulação (Boehm) se deve a baixa sensibilidade da técnica FTIR para detectar poucos grupos.

- Uma deformação angular simétrica da ligação N-H por volta de  $1633\text{ cm}^{-1}$ , característico de amina primária.
- O pico a  $1004\text{ cm}^{-1}$ , referente respectivamente ao estiramento C-O, confirma a presença de grupos fenólicos (PUZIY et al., 2007).

### 5.2.7 Análise Térmica

A análise termogravimétrica foi utilizada para monitorar a estabilidade térmica (degradação) do carvão CAQ232FQ, produzido a partir do endocarpo de coco pelo método físico-químico. Na figura 18, observam-se as curvas termogravimétricas TGA e DTA.

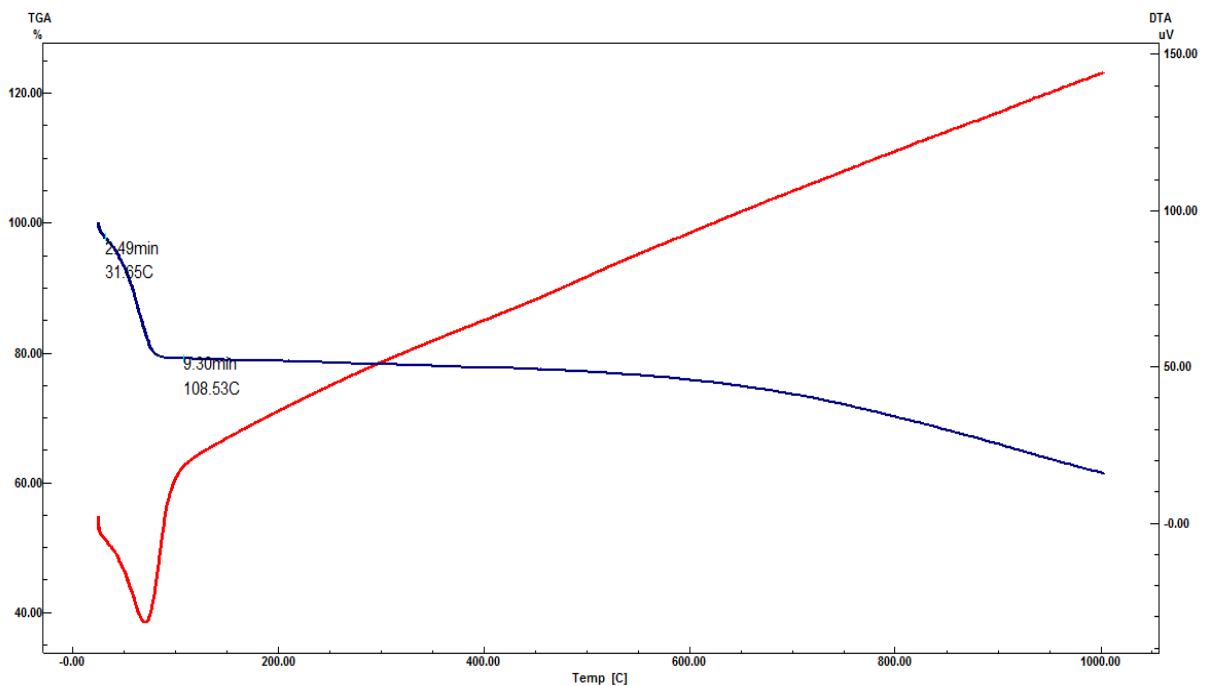


Figura 18: Análise Termogravimétrica do carvão CAQ232FQ

Fonte: Própria

Segundo a Figura 18 da análise térmica, podemos perceber apenas um evento térmico que se encontra entre aproximadamente 31 a  $108^{\circ}\text{C}$ , caracterizando a perda de umidade do material e/ou gases adsorvidos. O deslocamento da linha de base ascendente e contínua com ausência de picos evidencia que o carvão apenas está se degradando sem apresentar perda de algum componente estrutural, isso pode ser justificado pelo processo de carbonização do carvão ser

realizado em elevada temperatura (900°C), tendo em vista que as frações de hemicelulose, celulose e lignina serem degradadas em temperaturas inferiores à utilizada na carbonização e pirólise.

### 5.3 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Para os ensaios de coagulação-floculação-sedimentação, testes de jarros foram realizados com o efluente industrial bruto, objetivando a otimização dos parâmetros para a tratabilidade do efluente têxtil (ver figura 19).

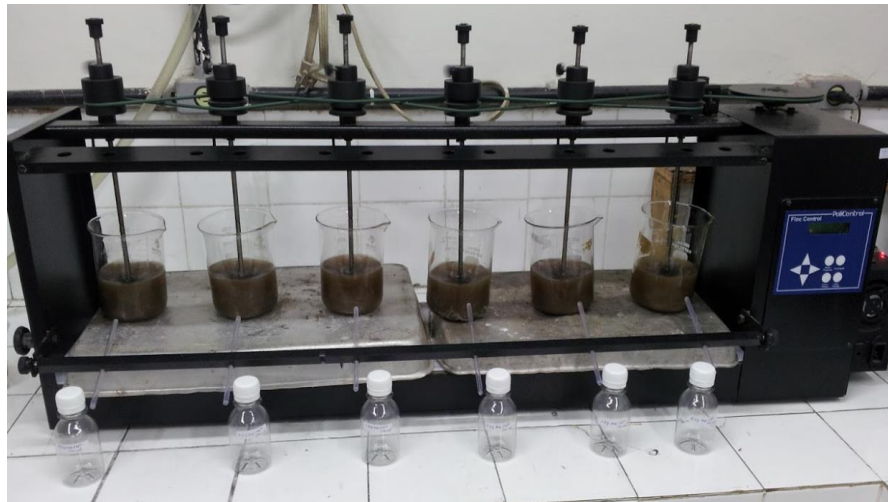


Figura 19: Teste de Jarros (Jar-test)

Fonte: Própria

Na Tabela 16 são apresentadas as características físico-químicas do efluente industrial bruto empregado nos ensaios de coagulação/floculação em Jar-Test. Os elevados valores dos parâmetros citados, fato que pode ser explicado pela grande quantidade de insumos, corantes e sujidades ao longo do processo de têxtil, confirmam a necessidade de tratamento do efluente antes do seu descarte.

Tabela 16: Características físico-químicas do efluente industrial

| Parâmetros                                     | Efluente Industrial<br>Bruto |
|------------------------------------------------|------------------------------|
| Sólidos suspensos totais (mg.L <sup>-1</sup> ) | 1632                         |
| DQO (mg.L <sup>-1</sup> )                      | 9280                         |
| DBO <sub>5</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )         | 5600                         |
| Carbono orgânico total (mg.L <sup>-1</sup> )   | 3680                         |
| Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )                  | <1,0                         |
| Surfactantes totais (mg.L <sup>-1</sup> )      | 832                          |
| Turbidez (NTU)                                 | 210                          |
| pH                                             | 5,92                         |

Fonte: própria

Ensaio foram realizados, como o coagulante sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ). Inicialmente o coagulante  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a concentração de  $10\text{g.L}^{-1}$  foi adicionado ao efluente industrial bruto para a correção do pH inicial da solução até que fosse observado visualmente a formação de flocos. A formação do precipitado ocorreu a parti do pH de 4,02 para o efluente analisado. Como um dos objetivos desse trabalho é avaliar o processo coagulação/floculação optou-se em trabalhar no pH do efluente industrial bruto, além disso, o valor de pH do efluente (5,92) se enquadra na faixa de operação requerida para os coagulantes estudados. A coagulação com sulfato de alumínio é geralmente efetiva na faixa de pH entre 5,0 e 8,0, e o cloreto férrico produz bons flocos na faixa de pH entre 5,0 e 11,0 (SPINELLI, 2001).

O pH é um parâmetro importante no processo de coagulação/floculação uma vez que cada coagulante tem uma faixa ótima de operação. Em pH superior ao do efluente a remoção da cor ocorre também devido a precipitação.

A velocidade de mistura rápida e de mistura lenta foi fixada para ambos os coagulantes/floculantes utilizados. O tempo de mistura rápida de foi de 2 minutos, tempo de mistura lenta de 30 minutos e sedimentação de 120 minutos.

As figuras 20 e 21 demonstram a eficiência na remoção da DQO, DBO e Turbidez do tratamento de coagulação/floculação do efluente industrial para as diferentes concentrações dos coagulantes sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), respectivamente.

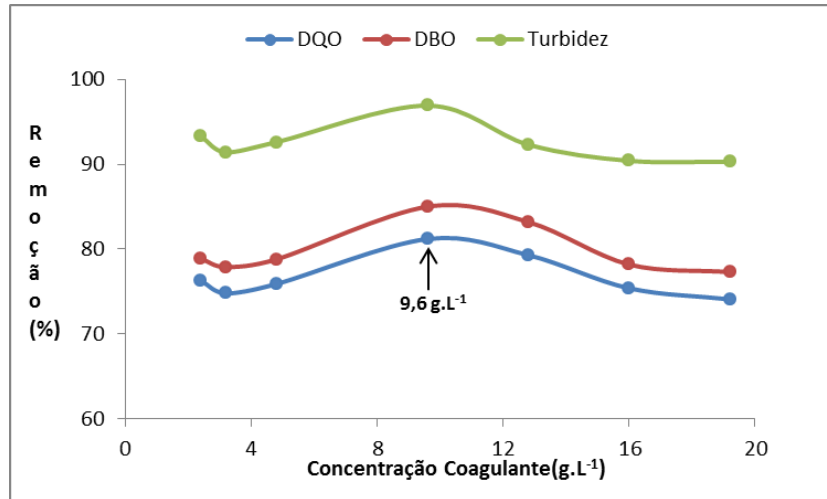


Figura 20: Eficiência na remoção DQO, DBO e Turbidez para a coagulação com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Fonte: Própria

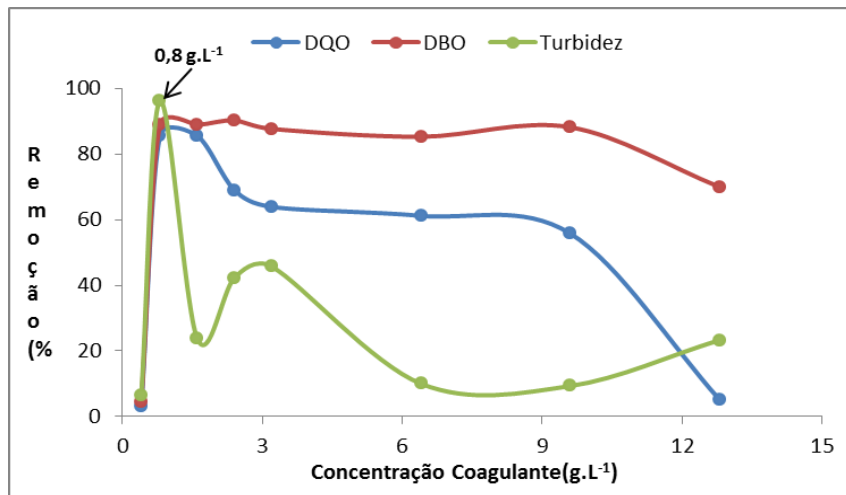


Figura 21: Eficiência na remoção DQO, DBO e Turbidez para a coagulação com  $\text{FeCl}_3$

Fonte: Própria

A eficiência de remoção para ambos os corantes aumentou com o aumento da dose de coagulante até certo limite onde começou a diminuir gradativamente. Como a dose de coagulante

altera a quantidade de flocos formados e sua tendência de decantação, a eficiência de remoção dos corantes diminui com a quantidade de coagulante, acima ou abaixo, de uma determinada dose ótima.

Portanto, para o tratamento do efluente industrial bruto, onde a DQO inicial possui um valor de  $9280 \text{ mg.L}^{-1}$ , a melhor remoção para DQO, DBO e turbidez de acordo com a Figura 19, foi utilizando a dosagem de  $9,6 \text{ g.L}^{-1}$  do coagulante Sulfato de Alumínio. E a melhor remoção para os parâmetros citados anteriormente de acordo com a Figura 20, ocorreu na dosagem de  $0,8 \text{ g.L}^{-1}$  do coagulante cloreto férrico.

Tabela 17: Características do efluente tratado por coagulação em teste de jarros

| <b>Parâmetros Analisados</b>                    | <b>Efluente industrial</b> | <b>Tratado com <math>\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3</math></b> | <b>Tratado com <math>\text{FeCl}_3</math></b> | <b>% Remoção p/ <math>\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3</math></b> | <b>% Remoção p/ <math>\text{FeCl}_3</math></b> |
|-------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Sólidos Suspensos Totais ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | 1632                       | 216                                                        | 154                                           | 86,8                                                        | 90,6                                           |
| DQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ )                      | 9280                       | 1720                                                       | 1340                                          | 81,5                                                        | 85,6                                           |
| DBO ( $\text{mg.L}^{-1}$ )                      | 5600                       | 840                                                        | 620                                           | 85,0                                                        | 88,9                                           |
| Carbono Org.Total ( $\text{mg.L}^{-1}$ )        | 3680                       | 650                                                        | 500                                           | 82,3                                                        | 86,4                                           |
| Nitrato ( $\text{mg.L}^{-1}$ )                  | <1,0                       | <1,0                                                       | <1,0                                          | ---                                                         | ---                                            |
| Surfactantes ( $\text{mg.L}^{-1}$ )             | 832                        | 480                                                        | 430                                           | 42,3                                                        | 48,3                                           |
| Turbidez (NTU)                                  | 210                        | 6,5                                                        | 8,0                                           | 96,9                                                        | 96,2                                           |

Fonte: Própria

A Tabela 17 apresenta as características físico-químicas do efluente industrial e do efluente tratado no processo de coagulação/floculação com sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ). Como se pode observar, todos os parâmetros apresentaram melhoras significativas em relação ao efluente bruto. Para a DQO a remoção foi de 81,5% a 85,6%, para a DBO a remoção foi de 85% a 88,9%, para o carbono orgânico total a remoção foi de 82,3% a 86,4%, e para a turbidez a remoção chegou a 96%.

No entanto, apesar de uma melhora significativa e da elevada remoção da Turbidez, o aspecto visual ainda acusa a presença de cor. A comparação visual entre o efluente industrial bruto e os efluentes pré-tratados com as condições ótimas determinadas é apresentada na figura 22.

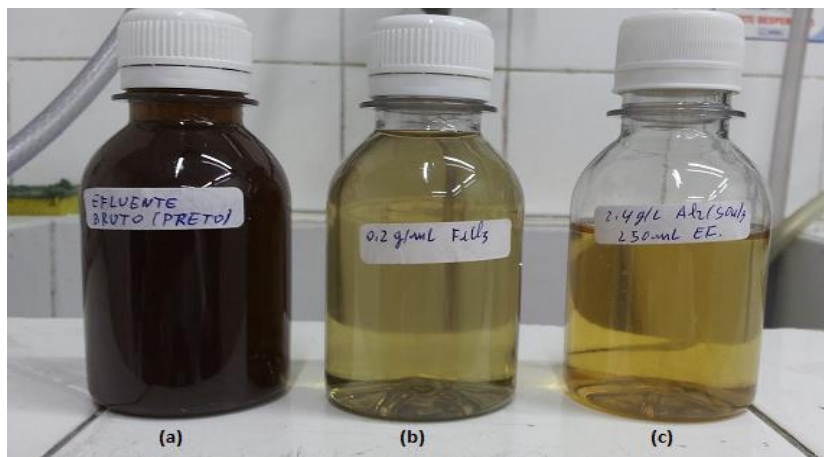


Figura 22: Efluente industrial bruto (a) e o efluente pré-tratado por coagulação com cloreto férrico (b) e com sulfato de alumínio (c)

Fonte: Própria

No geral o tratamento utilizando cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) apresentou melhor desempenho em relação parâmetros supracitados, com exceção da turbidez, além de ser utilizado em concentração comum bem inferior ao sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), 91,6% a menos, sendo mais eficiente para o modelo de remoção de poluentes proposto.

Os ensaios realizados no equipamento Jar-Test, utilizando dois coagulantes, procurou avaliar o desempenho das melhores condições de coagulação-floculação-sedimentação, quanto à clarificação do efluente, para um posterior tratamento combinado com carvão ativado.

## 5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

### 5.4.1 Estudo com o Corante

O Corante utilizado pela indústria no processo de tingimento têxtil e no preparo do efluente sintético (para os ensaios de adsorção) foi o Preto Dispersatyl MD concentrado.

#### 5.4.1.1 Estabilidade do corante com o tempo

Para avaliar as possíveis mudanças na estrutura do corante Preto Dispersatyl durante o processo de adsorção, o estudo de estabilidade do corante com o tempo foi realizado. A figura 23 apresenta o gráfico da variação da absorbância e do pH com o tempo. O tempo máximo estudado foi de 240 minutos, nas condições de pH 7,0, temperatura de 26 °C e concentração do corante de 10 mg.L<sup>-1</sup>.

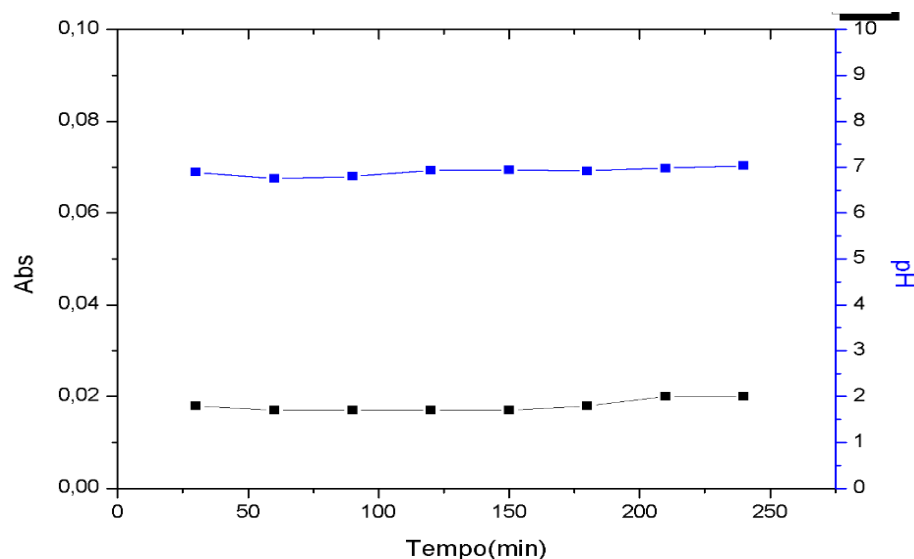


Figura 23: Variação da Absorbância e pH do corante com tempo

Fonte: Própria

Os dados mostram que não houve variações pertinentes na absorbância e no pH da solução aquosa do corante nas condições empregadas, demonstrando que o corante não se degrada durante o processo de adsorção sobre carvão ativado.

#### 5.4.2 Isotermas de Adsorção

No tratamento combinado, coagulação/floculação-carvão ativado, para o tratamento do efluente têxtil o coagulante cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) apresentou melhor desempenho na etapa coagulação/floculação, resultando em melhores valores para os parâmetros estudados. A concentração do corante em cada efluente, obtida pelo método espectrofotométrico, é apresentada na tabela 18.

Tabela 18: Concentrações do corante nos efluentes

|                                                          | <b>Concentração (<math>\text{mg.L}^{-1}</math>)</b> |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Efluente Industrial                                      | 34,268                                              |
| Efluente Industrial Tratado $\text{FeCl}_3$              | 8,262                                               |
| Efluente Industrial Tratado $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | 9,003                                               |

Fonte: Própria

O efluente gerado desse tratamento, denominado de efluente industrial pré-tratado, foi utilizado para os testes de adsorção no carvão CAQ232FQ.

Os resultados do estudo de adsorção em relação à remoção de Cor, para o efluente industrial pré-tratado, sobre o carvão ativado CAQ232FQ estão nas tabelas 19 a 20, respectivamente, assim como os cálculos referentes aos modelos de Langmuir e de Freundlich.

Analisando os dados numa mesma temperatura ( $26^\circ\text{C}$ ) e massa inicial de carvão ativado na adsorção percebe-se um aumento no valor de  $Q_e$  (quantidade adsorvida por grama de carvão) com a redução em  $C_e$  (concentração do soluto no equilíbrio em gramas por litro) para um intervalo de tempo de 0,5 a 24 horas, enquanto que a eficiência da adsorção aumenta. Para a massa de carvão ativado mais baixa analisada a porcentagem de adsorção específica foi de 88,1%. Na tabela 19 pode-se perceber que a partir de 1,5 gramas de carvão ativado/ 100 mL de efluente e tempo de contato de 6 horas a taxa de adsorção é superior a 98%.

Tabela 19: Concentração do soluto em equilíbrio (Ce) por massa de carvão ativado utilizada na adsorção e tempo contato

| <b>Ce</b>    | <b>t (h)</b> |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>m (g)</b> | 0,0          | 0,5   | 1,0   | 2,0   | 3,0   | 4,0   | 6,0   | 12    | 24    |
| 0,5          | 8,262        | 6,595 | 4,322 | 4,188 | 1,513 | 1,379 | 0,982 | 0,152 | 0,142 |
| 1,0          | 8,262        | 6,709 | 3,375 | 2,655 | 0,792 | 0,700 | 0,395 | 0,0   | 0,0   |
| 1,5          | 8,262        | 5,875 | 2,048 | 1,667 | 0,597 | 0,546 | 0,138 | 0,0   | 0,0   |
| 2,0          | 8,262        | 6,534 | 5,083 | 4,743 | 0,957 | 0,402 | 0,156 | 0,0   | 0,0   |
| 3,0          | 8,262        | 5,690 | 3,776 | 3,653 | 0,813 | 0,103 | 0,042 | 0,0   | 0,0   |

Fonte: Própria

Tabela 20: Quantidade adsorvida por gramas de carvão (Qe) por massa de carvão ativado utilizada na adsorção e tempo contato

| <b>Qe</b>    | <b>t (h)</b>                                      |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------------|---------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>m (g)</b> | 0,0                                               | 0,5    | 1,0    | 2,0    | 3,0    | 4,0    | 6,0    | 12     | 24     |
| 0,5          | 0,0                                               | 0,3334 | 0,7880 | 0,8148 | 1,3498 | 1,3766 | 1,4560 | 1,6220 | 1,6240 |
| 1            | 0,0                                               | 0,1553 | 0,4887 | 0,5607 | 0,7470 | 0,7562 | 0,7867 | 0,8262 | 0,8262 |
| 1,5          | 0,0                                               | 0,1591 | 0,4143 | 0,4397 | 0,5110 | 0,5144 | 0,5416 | 0,5508 | 0,5508 |
| 2,0          | 0,0                                               | 0,0864 | 0,1589 | 0,1760 | 0,3652 | 0,3930 | 0,4053 | 0,4131 | 0,4131 |
| 3,0          | 0,0                                               | 0,0857 | 0,1495 | 0,1536 | 0,2483 | 0,2720 | 0,2740 | 0,2754 | 0,2754 |
|              | $Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / \text{massa carvão}$ |        |        |        |        |        |        |        |        |

Fonte: Própria

Tabela 21: Dados da isoterma de adsorção sobre o carvão CAQ232FQ e resultados dos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich

| <b>m (g)</b> | <b>Ce (mg.L<sup>-1</sup>)</b> | <b>Qe (mg.g<sup>-1</sup>)</b> | <b>1/Qe</b> | <b>1/Ce</b> | <b>lnQe</b> | <b>lnCe</b> |
|--------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 0,5          | 0,982                         | 1,456                         | 0,68681     | 1,01833     | 0,37569     | -0,0182     |
| 1            | 0,395                         | 0,7967                        | 1,25518     | 2,53165     | -0,2273     | -0,9289     |
| 1,5          | 0,138                         | 0,53607                       | 1,86544     | 7,24638     | -0,6235     | -1,9805     |
| 2,0          | 0,156                         | 0,4053                        | 2,46731     | 6,41026     | -0,9031     | -1,8579     |
| 3,0          | 0,042                         | 0,274                         | 3,64964     | 23,8095     | -1,2946     | -3,1701     |

Fonte: Própria

Através dos experimentos de adsorção realizados a 26°C, conforme descrição na parte experimental (seção 4.6) deste trabalho foi possível calcular a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio e, conseqüentemente, a concentração da solução no equilíbrio. Com esses dados foi possível obter a isoterma de adsorção, para o efluente industrial pré-tratado por coagulação/floculação com cloreto férrico, apresentada na figura 24.

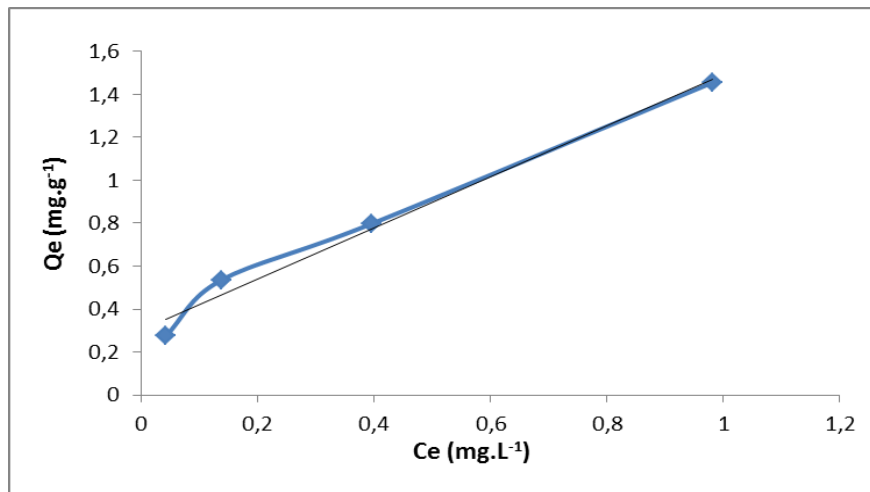


Figura 24: Isotherma de adsorção para o efluente industrial pré-tratado sobre o carvão ativado CAQ232FQ

Fonte: Própria

Para LAVARDA (2010) esse tipo de isoterma linear representa um adsorvente com superfície muito homogênea e geralmente a adsorção ocorre em soluções com baixas concentrações de adsorbato, como no caso do efluente industrial pré-tratado por coagulação/floculação que apresenta concentração de  $8,262 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Os pontos experimentais da isoterma de adsorção foram interpretados de acordo com os modelos propostos por Langmuir e Freundlich. A figura 25 mostra o gráfico de  $1/Q_e$  versus  $1/C_e$ , segundo a equação de Langmuir e a figura 26 mostra o gráfico  $\ln Q_e$  versus  $\ln C_e$ , segundo a equação de Freundlich, ambas na forma linearizada.

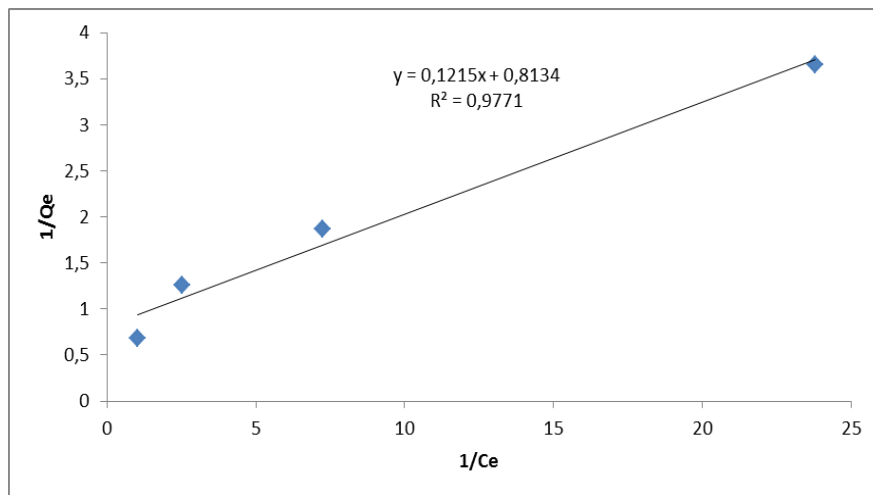


Figura 25: Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção obtida segundo o modelo de Langmuir

Fonte: Própria

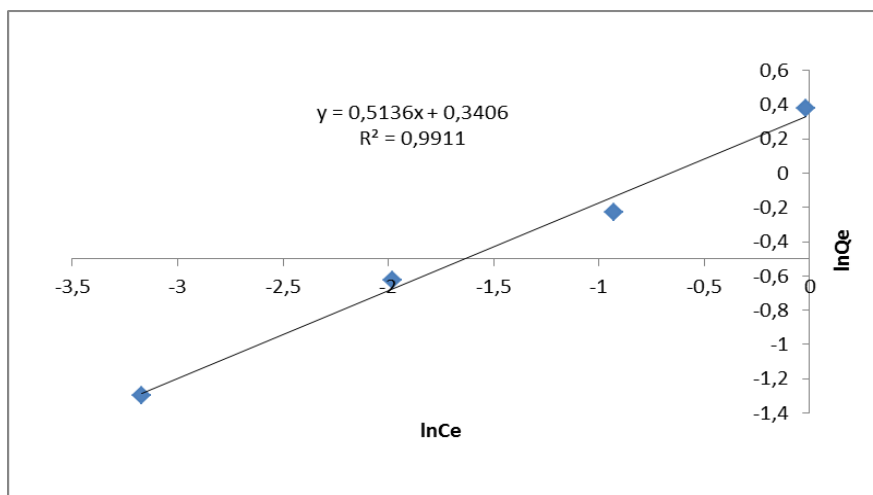


Figura 26: Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção obtida segundo o modelo Freundlich

Fonte: Própria

A partir dos dados obtidos nas figuras 25 e 26 foram calculados os parâmetros da isoterma de Langmuir e Freundlich, apresentados na tabela 22.

Tabela 22: Parâmetros da isoterma de Langmuir e Freundlich

| Langmuir                       |                                |        |        | Freundlich                     |        |        |
|--------------------------------|--------------------------------|--------|--------|--------------------------------|--------|--------|
| $K_L$<br>(L.mg <sup>-1</sup> ) | $Q_m$<br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | $R_L$  | $R^2$  | $K_F$<br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | $1/n$  | $R^2$  |
| 1,22941                        | 6,69465                        | 0,0896 | 0,9771 | 1,4058                         | 0,5136 | 0,9911 |

Fonte: Própria

O modelo de Langmuir é um dos mais simples que se conhece para a modelagem do equilíbrio de adsorção. Ele supõe que a superfície do adsorvente é formada por planos perfeitos, de modo que a probabilidade de adsorção nos diversos sítios da mesma seja igual para todos eles. Além disso, o soluto (adsorbato) é suposto ideal de forma que as interações entre suas partículas sejam desprezíveis e a ocupação de um sítio por uma partícula não afete a probabilidade de adsorção nos sítios vizinhos.

O ajuste oferecido pelo modelo de Langmuir foi satisfatório, o que é indicado pelo valor do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) próximo a 1. O parâmetro  $R_L$  chama-se fator de separação, e seu valor está relacionado à qualidade da adsorção. Valores entre 0 e 1 representam uma adsorção favorável, valores superiores a 1 representam uma adsorção desfavorável e um valor nulo representa uma adsorção irreversível (Hameed et al., 2008).

O valor de  $R_L$  encontrado, de 0,0896, indica, portanto, uma adsorção favorável, mas o  $Q_m$  teórico é um pouco menor do que o  $Q_m$  experimental. A constante  $K_L$  está relacionada com a adsorvidade do adsorbato, além de ser um parâmetro necessário para calcular a entalpia de adsorção do processo.

O modelo de Freundlich, inteiramente empírico, assume que a superfície do adsorvente é heterogênea, isso é, irregular, o que leva a uma distribuição heterogênea de probabilidade de adsorção para os diferentes sítios da superfície do material. A adsorção pode se dar em multicamadas, e as interações entre as partículas do soluto não são desconsideradas.

O ajuste oferecido pelo modelo de Freundlich foi excelente, o que é indicado pelo valor de  $R^2$  (0,9911) muito próximo de 1. O fato de esse valor ter sido mais próximo de 1,0 para o

modelo de Freundlich do que para o de Langmuir indica que o primeiro forneceu um melhor ajuste do que o segundo. Isso quer dizer que a superfície do adsorvente é heterogênea, havendo diferença de energia de adsorção entre sítios e que a adsorção se dá em multicamadas, conforme tratado anteriormente.

O parâmetro  $K_F$  é a constante de Freundlich e o parâmetro  $1/n$  fornece informações sobre a isoterma. Ele indica se a adsorção é favorável (valores entre 0 e 1) ou desfavorável (Lázaro et al., 2008). Como o valor encontrado foi 0,5136, entre 0 e 1, a adsorção é favorável, o que corrobora o resultado observado para o modelo de Langmuir anteriormente.

Apesar da isoterma  $Q_e$  versus  $C_e$  assumir a linearidade (representando um adsorvente de superfície homogênea) as Figuras 25 e 26 e a Tabela 22 mostra que o modelo de Freundlich foi que melhor descreveu o comportamento dos dados experimentais.

Os resultados do estudo de adsorção em relação à remoção de Cor, para o efluente sintético (preparado pela diluição em água do corante Preto Dispersatyl), sobre o carvão ativado CAQ232FQ estão nas tabelas 23 a 24, respectivamente, assim como os cálculos referentes aos modelos de Langmuir e de Freundlich.

Analisando os dados numa mesma temperatura (26°C) e massa inicial de carvão ativado na adsorção percebemos um aumento no valor de  $Q_e$  (quantidade adsorvida por grama de carvão) com a redução em  $C_e$  (concentração do soluto no equilíbrio em gramas por litro) para um intervalo de tempo de 0,5 a 30 horas, enquanto que a eficiência da adsorção aumenta. Para a massa de carvão ativado mais baixa analisada a porcentagem de adsorção específica foi da ordem de 45,4%. Na tabela 23 podemos perceber que a partir de 3,0 gramas de carvão ativado/100 mL de efluente e tempo de contato de 12 horas a taxa de adsorção é superior a 97,3%, o dobro da massa utilizada no ensaio do efluente industrial pré-tratado para um percentual de adsorção próximo.

Tabela 23: Concentração do soluto em equilíbrio ( $C_e$ ) por massa de carvão ativado utilizada na adsorção e tempo contato

| <b>Ce</b>   | <b>t (h)</b> |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>m(g)</b> | 0,0          | 0,5   | 1,0   | 2,0   | 3,0   | 4,0   | 6,0   | 12    | 24    | 30    |
| 0,5         | 9,668        | 8,124 | 7,826 | 7,785 | 7,137 | 6,694 | 6,264 | 5,807 | 5,464 | 5,276 |
| 1,0         | 9,668        | 8,196 | 8,011 | 7,888 | 7,322 | 5,914 | 5,853 | 5,787 | 5,464 | 5,081 |
| 1,5         | 9,668        | 8,443 | 8,042 | 8,032 | 8,021 | 7,775 | 5,75  | 5,252 | 4,301 | 1,727 |
| 2,0         | 9,668        | 9,443 | 7,838 | 5,735 | 5,001 | 3,939 | 3,149 | 0,589 | 0,575 | 0,546 |
| 3,0         | 9,668        | 9,094 | 8,497 | 5,89  | 3,725 | 2,953 | 1,737 | 0,264 | 0,249 | 0,234 |

Fonte: Própria

Tabela 24: Quantidade adsorvida por gramas de carvão ( $Q_e$ ) por massa de carvão ativado utilizada na adsorção e tempo contato

| <b>Qe</b>   | <b>t (h)</b>                                         |            |            |            |            |            |            |           |           |           |
|-------------|------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| <b>m(g)</b> | <b>0,0</b>                                           | <b>0,5</b> | <b>1,0</b> | <b>2,0</b> | <b>3,0</b> | <b>4,0</b> | <b>6,0</b> | <b>12</b> | <b>24</b> | <b>30</b> |
| <b>0,5</b>  | 0,0                                                  | 0,3088     | 0,3684     | 0,3766     | 0,5062     | 0,5948     | 0,6808     | 0,7722    | 0,8408    | 0,8784    |
| <b>1,0</b>  | 0,0                                                  | 0,1472     | 0,1657     | 0,178      | 0,2346     | 0,3754     | 0,3815     | 0,3881    | 0,4204    | 0,4587    |
| <b>1,5</b>  | 0,0                                                  | 0,0817     | 0,1084     | 0,1091     | 0,1098     | 0,1262     | 0,2612     | 0,2944    | 0,3578    | 0,5294    |
| <b>2,0</b>  | 0,0                                                  | 0,01125    | 0,0915     | 0,1966     | 0,2334     | 0,2864     | 0,3259     | 0,4540    | 0,4546    | 0,4561    |
| <b>3,0</b>  | 0,0                                                  | 0,0191     | 0,0390     | 0,1259     | 0,1981     | 0,2238     | 0,2644     | 0,3135    | 0,3140    | 0,3145    |
|             | $Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / \text{massa do carvão}$ |            |            |            |            |            |            |           |           |           |

Fonte: Própria

Tabela 25: Dados da isoterma de adsorção sobre o carvão CAQ232FQ e resultados dos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich

| <b>m (g)</b> | <b>Qe</b> | <b>1/Qe</b> | <b>Ce</b> | <b>1/Ce</b> | <b>lnQe</b> | <b>lnCe</b> |
|--------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-------------|-------------|
| 0,5          | 0,8784    | 1,138433    | 5,276     | 0,1895376   | -0,12965321 | 1,66317     |
| 1,0          | 0,4587    | 2,180074    | 5,081     | 0,1968117   | -0,77935888 | 1,62551     |
| 1,5          | 0,5294    | 1,888931    | 1,727     | 0,5790388   | -0,63601099 | 0,54639     |
| 2,0          | 0,4561    | 2,192502    | 0,546     | 1,8315018   | -0,7850432  | -0,6051     |
| 3,0          | 0,31446   | 3,179987    | 0,234     | 4,2735043   | -1,1568772  | -1,4524     |

Fonte: Própria

Através dos experimentos de adsorção realizados a 26°C, conforme descrição na parte experimental (seção 4.6) deste trabalho foi possível calcular a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio e, conseqüentemente, a concentração da solução no equilíbrio. Com esses dados foi possível obter a isoterma de adsorção, para o efluente sintético preparado pela diluição em água do corante Preto Dispersatyl, apresentada na figura 27.

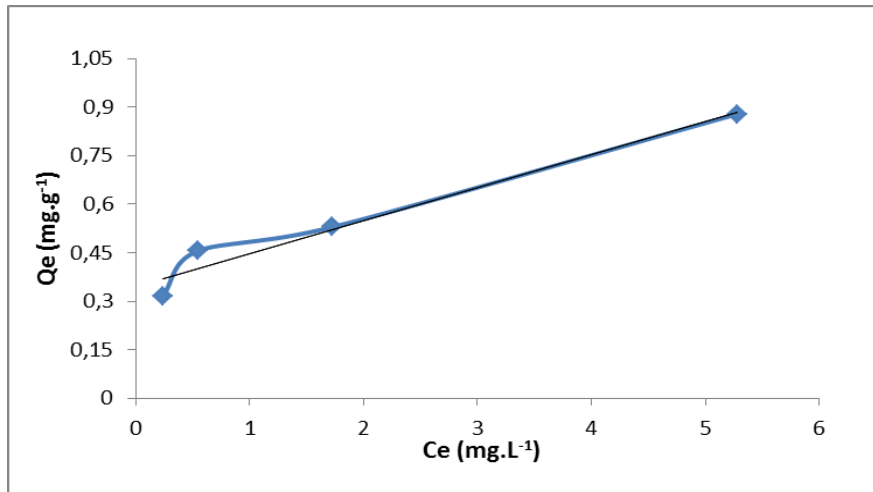


Figura 27: Isoterma de adsorção para o efluente sintético tratado sobre o carvão ativado CAQ232FQ

Fonte: Própria

Os pontos experimentais da isoterma de adsorção foram interpretados de acordo com os modelos propostos por Langmuir e Freundlich. A figura 28 mostra o gráfico de  $1/Q_e$  versus  $1/C_e$ , segundo a equação de Langmuir e a figura 29 mostra o gráfico  $\ln Q_e$  versus  $\ln C_e$ , segundo a equação de Freundlich, ambas na forma linearizada.

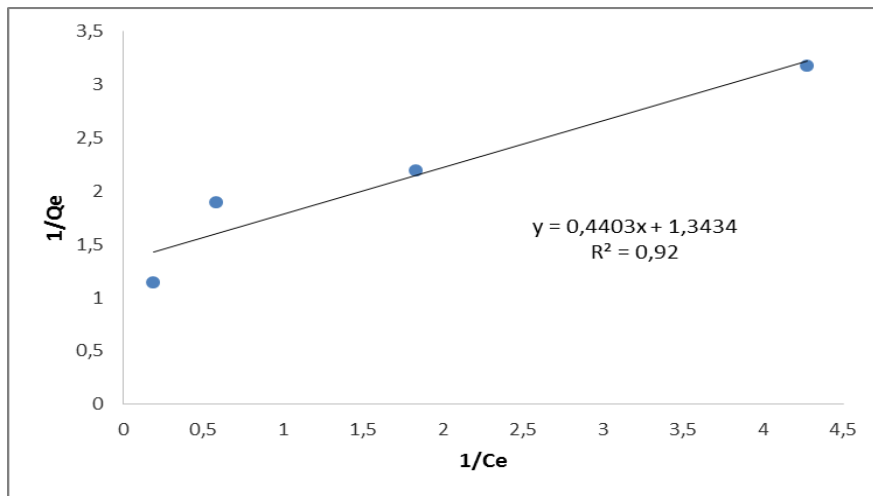


Figura 28: Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção obtida segundo o modelo de Langmuir

Fonte: Própria

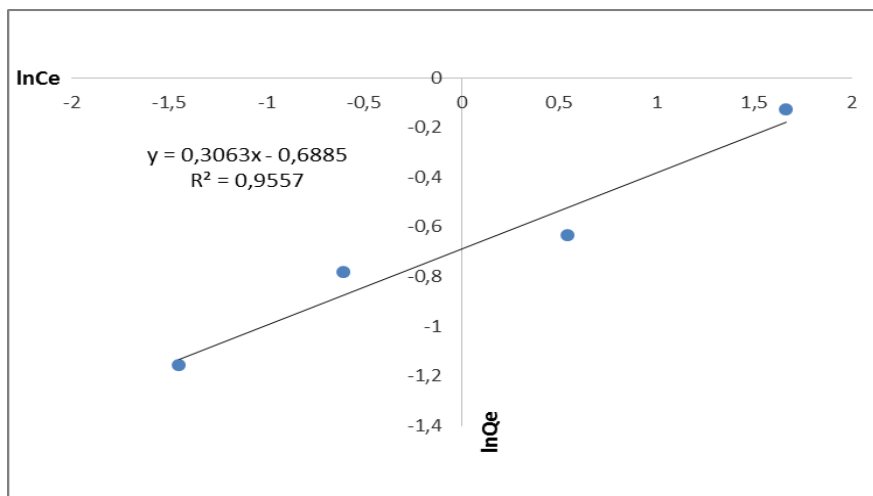


Figura 29: Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção obtida segundo o modelo de Freundlich

Fonte: Própria

A partir dos dados obtidos nas figuras 28 e 29 foram calculados os parâmetros da isoterma de Langmuir e Freundlich, apresentados na tabela 26.

Tabela 26: Parâmetros da isoterma de Langmuir e Freundlich

| Langmuir |        |        |       | Freundlich |        |        |
|----------|--------|--------|-------|------------|--------|--------|
| $K_L$    | $R_L$  | $Q_m$  | $R^2$ | $K_F$      | $1/n$  | $R^2$  |
| 0,74438  | 0,1220 | 3,0511 | 0,92  | 0,50231    | 0,3082 | 0,9557 |

Fonte: Própria

O ajuste oferecido pelo modelo de Langmuir foi satisfatório, o que é indicado pelo valor do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) próximo a 1. O parâmetro  $R_L$  chama-se fator de separação, e seu valor está relacionado à qualidade da adsorção. O valor de  $R_L$  encontrado, de 0,1220, indica, portanto, uma adsorção favorável, mas o  $Q_m$  teórico é um muito menor do que o  $Q_m$  experimental. A constante  $K_L$  está relacionada com a adsorvidade do adsorbato, além de ser um parâmetro necessário para calcular a entalpia de adsorção do processo.

O ajuste oferecido pelo modelo de Freundlich foi satisfatório, o que é indicado pelo valor de  $R^2$  (0,9557) muito próximo de 1,0. O fato de esse valor ter sido mais próximo de 1,0 para o modelo de Freundlich do que para o de Langmuir juntamente com as constantes empíricas indica que o primeiro modelo forneceu um melhor ajuste do que o segundo. Isso quer dizer que a superfície do adsorvente é heterogênea, havendo diferença de energia de adsorção entre sítios e que a adsorção se dá em multicamadas, conforme tratado anteriormente.

O parâmetro  $K_F$  é a constante de Freundlich e o parâmetro  $1/n$  fornece informações sobre a isoterma. Ele indica se a adsorção é favorável (valores entre 0 e 1) ou desfavorável (Lázaro et al., 2008). Como o valor encontrado foi 0,3082, entre 0 e 1,0, a adsorção é favorável.

Para o sistema em estudo, apesar da isoterma  $Q_e$  versus  $C_e$  assumir a linearidade (representando um adsorvente de superfície homogênea), a isoterma de Freundlich forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais de adsorção.

A retenção dos corantes pelos materiais adsorventes envolve várias forças atrativas, como interação iônica, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e ligações covalentes. Dependendo do tipo de corante, uma ou mais forças atuarão no processo de adsorção.

As diferenças observadas na capacidade de adsorção do corante presente no efluente industrial e no efluente sintético podem estar vinculadas às particularidades da composição de cada efluente.

Na indústria têxtil, o sulfato de sódio e o cloreto de sódio são empregados para aumentar a fixação do corante na fibra do tecido. Uma consulta à literatura mostra que, em geral, quando se aumenta a concentração de sal em uma solução, aumenta a capacidade de adsorção de um adsorbato de carga negativa em um adsorvente com carga superficial negativa. Há sugestões de que os sais estejam envolvidos em uma variedade de mecanismos, por exemplo, em interações do cátion  $\text{Na}^+$ , seja na alteração da carga da superfície do adsorvente, seja com o adsorbato em solução ou presente na superfície do adsorvente (Arafat et al., 1999). Assim, é provável que a capacidade de adsorção do corante presente no efluente industrial apresentou melhor desempenho devido a presença de  $\text{NaCl}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  em solução aquosa.

Existem várias maneiras para aumentar a capacidade de adsorção de um corante sobre carvão ativado, como variação de temperatura e/ou pH, tempo de contato, variação de concentração do adsorbato ou até modificação na superfície do adsorvente por adição de surfactante. No entanto, é fundamental avaliar se modificações são viáveis quando submetidas a uma análise de custo/benefício.

#### 5.4.3 Cinética de Adsorção

O primeiro experimento realizado foi o cinético com o objetivo de determinar o tempo de equilíbrio entre as fases líquida e sólida. Os resultados foram obtidos para a temperatura de  $26^\circ\text{C}$ , pH 3,73 para o efluente industrial pré-tratado e pH 7,0 para o efluente sintético.

As Figuras 30 e 31 apresentam os resultados obtidos da cinética de remoção do corante de ambos os efluentes na temperatura e pH investigados.

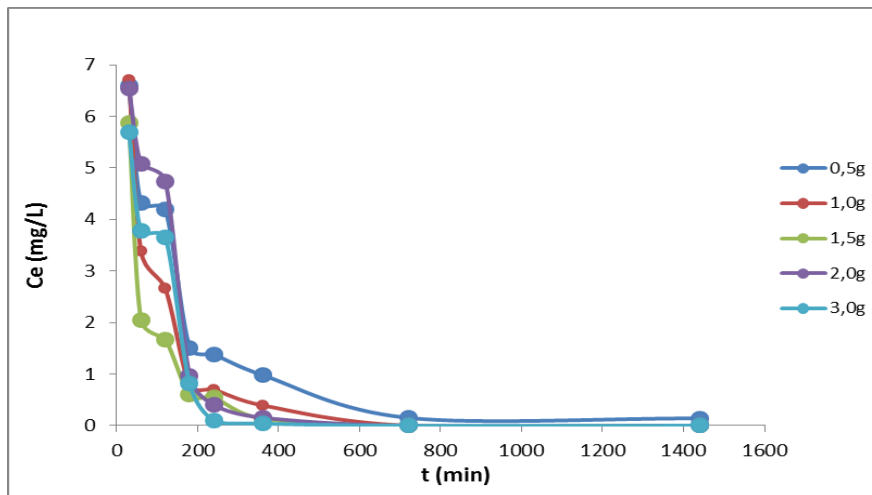


Figura 30: Cinética de remoção do corante para o efluente industrial pré-tratado

Fonte: Própria

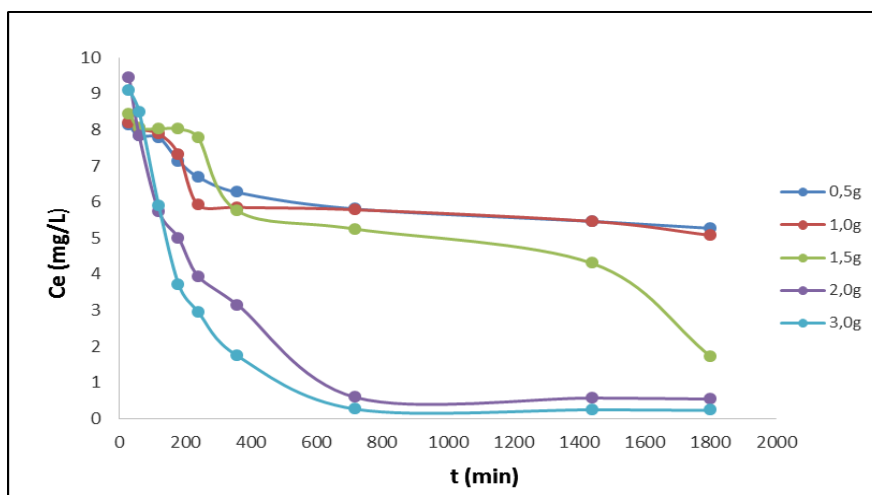


Figura 31: Cinética de remoção do corante para o efluente industrial sintético

Fonte: Própria

Observa-se na figura 30, para o efluente industrial pré-tratado, que em 6 horas de contato e massa de carvão utilizada a partir de 1,5 gramas o sistema se encontrava em equilíbrio, pois não houve uma variação relevante da concentração. A adsorção do corante foi mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. Este comportamento se deve ao fato de que, no início há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção, com o decorrer do tempo essa quantidade diminui e começa a ocorrer à presença de

forças repulsivas das moléculas de corantes já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes.

Na figura 31, para o efluente sintético, o sistema se encontra em equilíbrio a partir de 12 horas de contato e massa de carvão utilizada igual ou superior a 2,0 gramas. A adsorção de corantes em carvão é rápido tempo inicial de contato e então fica lento e estagna com o aumento do tempo de contato. Em geral, o mecanismo para adsorção de corantes envolve os passos seguintes: (1) migração das moléculas de corante da solução para a superfície do adsorvente, (2) difusão do corante pela camada limite para a superfície do adsorvente, (3) adsorção do corante em um sítio ativo na superfície do adsorvente, e (4) difusão intrapartícula do corante no interior dos poros do adsorvente. Uma possível causa para explicar esse fato está ligada ao tamanho da molécula.

Há vários modelos cinéticos para testar os dados experimentais com a finalidade de orientar a escolha de mecanismos de controle do processo de adsorção, tais como transferência de massa, controle de difusão e reação química (Dogăn et al., 2007). Neste estudo, utilizaram-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

A partir dos dados de  $Q_t$  e  $Q_e$ , obtidos com os experimentos de adsorção, para o efluente industrial pré-tratado, foi possível avaliar o ajuste dos pontos ao modelo de pseudo-primeira ordem, através da equação 01, também chamada equação de Lagergren. A figura 32 mostra o resultado obtido para este modelo cinético, sendo que os três últimos pontos foram retirados da linearização, pois apresentam desvio da linearidade.

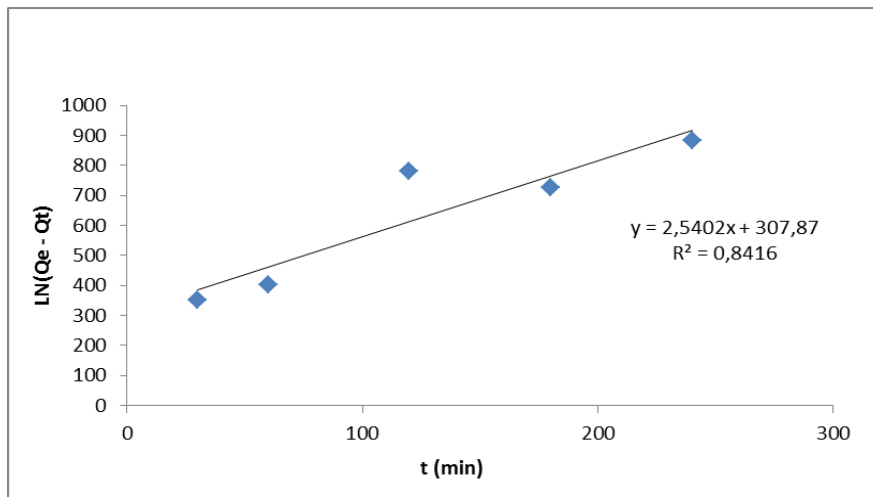


Figura 32: Ajuste cinético de adsorção de pseudo-primeira ordem obtido para o efluente industrial pré-tratado

Fonte: Própria

Como é possível observar na Figura 32, a cinética de pseudo-primeira ordem não apresenta o comportamento linear esperado e, conseqüentemente, apresenta baixo coeficiente de correlação linear ( $R^2 = 0,8416$ ).

A Tabela 27 apresenta os valores obtidos para as constantes cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem.

Tabela 27: Constantes cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem obtidas para o efluente industrial pré-tratado

| <b>Pseudo-primeira ordem</b> |                |                                     |        |
|------------------------------|----------------|-------------------------------------|--------|
| Ce<br>(mg.L <sup>-1</sup> )  | R <sup>2</sup> | K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> ) | lnQe   |
| 8,262                        | 0,8416         | -2,5402                             | 307,87 |

Fonte: Própria

Os resultados obtidos para as constantes não são significativos, visto que se afasta do valor obtidos para lnQe e do baixo coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ). Desta forma, conclui-se que a adsorção não segue a cinética de pseudo-primeira ordem, sendo este um modelo não adequado para descrever o fenômeno de adsorção do corante contido no efluente industrial pré-

tratado nas condições aplicadas. Visando melhor caracterizar o adsorvente quanto ao processo cinético, realizou-se também o estudo do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi investigado através da equação 02, conforme a figura 33.

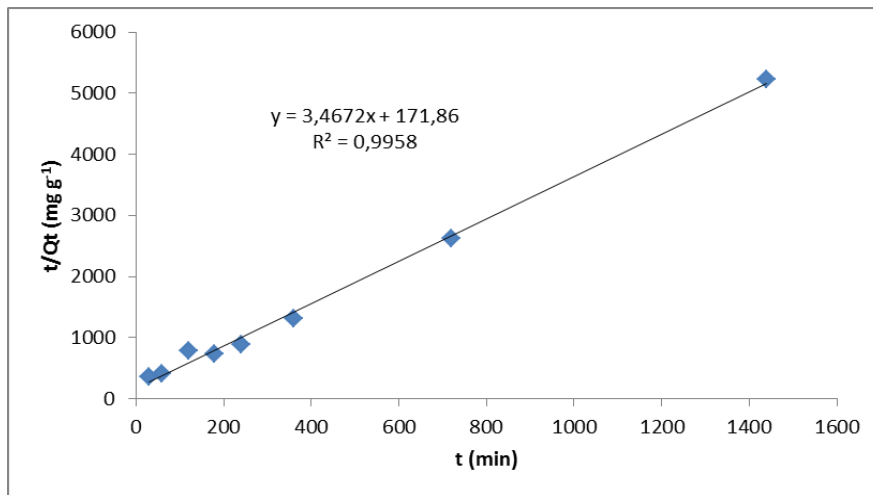


Figura 33: Ajuste cinético de adsorção de pseudo-segunda ordem obtido para o efluente industrial pré-tratado

Fonte: Própria

A partir da reta obtida foi possível obter a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ( $K_2$ ) através do coeficiente linear, e o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio ( $Q_e$ ) através do coeficiente angular, sendo que este último pode ser comparado ao valor obtido experimentalmente.

A Tabela 28 apresenta os valores obtidos para as constantes cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem.

Tabela 28: Constantes cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem obtidas para o efluente industrial pré-tratado

| <b>Pseudo-segunda<br/>ordem</b> |                |                                                         |                             |
|---------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Ce<br>(mg.L <sup>-1</sup> )     | R <sup>2</sup> | K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) | Qe<br>(mg.g <sup>-1</sup> ) |
| 8,262                           | 0,9958         | 0,00048                                                 | 0,28842                     |

Fonte: Própria

Analisando os dados da tabela 28 é possível observar que o coeficiente de correlação linear (R<sup>2</sup>) obtido para este modelo cinético é superior a 0,99, dando indicativo de um processo de pseudo-segunda ordem. O valor de Qe calculado (0,28842) apresenta um valor muito próximo ao obtido experimentalmente (0,27400), o que ratifica a validade do modelo. Desta forma, conclui-se que a adsorção segue a cinética de pseudo-segunda ordem, sendo o modelo adequado para descrever o fenômeno de adsorção do corante contido no efluente industrial pré-tratado nas condições aplicadas.

Para o efluente industrial sintético, a partir dos dados de Qt e Qe obtidos com os experimentos de adsorção, foi possível avaliar o ajuste dos pontos ao modelo de pseudo-primeira ordem, através da equação 01, também chamada equação de Lagergren. A figura 34 mostra o resultado obtido para este modelo cinético, sendo que os três últimos pontos foram retirados da linearização, pois apresentam desvio da linearidade.

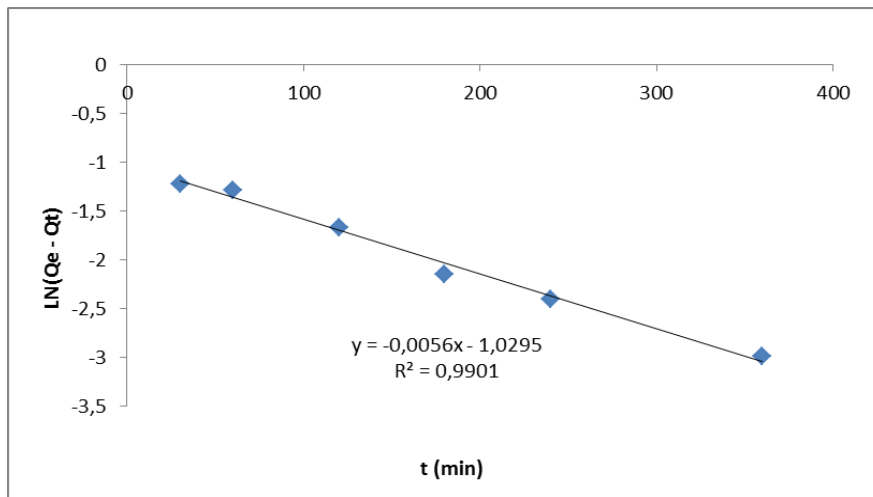


Figura 34: Ajuste cinético de adsorção de pseudo-primeira ordem obtido para o efluente industrial sintético

Fonte: Própria

Como é possível observar na Figura 34, a cinética de pseudo-primeira ordem apresenta o comportamento linear esperado e, conseqüentemente, apresenta elevado coeficiente de correlação linear ( $R^2 = 0,9901$ ).

A Tabela 29 apresenta os valores obtidos para as constantes cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem.

Tabela 29: Constantes cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem obtidas para o efluente industrial sintético

| <b>Pseudo-primeira ordem</b> |                |                                     |          |
|------------------------------|----------------|-------------------------------------|----------|
| Ce<br>(mg.L <sup>-1</sup> )  | R <sup>2</sup> | K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> ) | lnQe     |
| 9,668                        | 0,9901         | 0,0056                              | - 1,0295 |

Fonte: Própria

Os resultados obtidos para as constantes são significativos, visto que se aproxima do valor obtidos para lnQe e do elevado coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ). , dando indicativo de um processo de pseudo-primeira ordem. Desta forma, conclui-se que a adsorção segue a cinética

de pseudo-primeira ordem, sendo o modelo adequado para descrever o fenômeno de adsorção do corante contido no efluente industrial sintético nas condições aplicadas.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi investigado através da equação 02, conforme a figura 35.

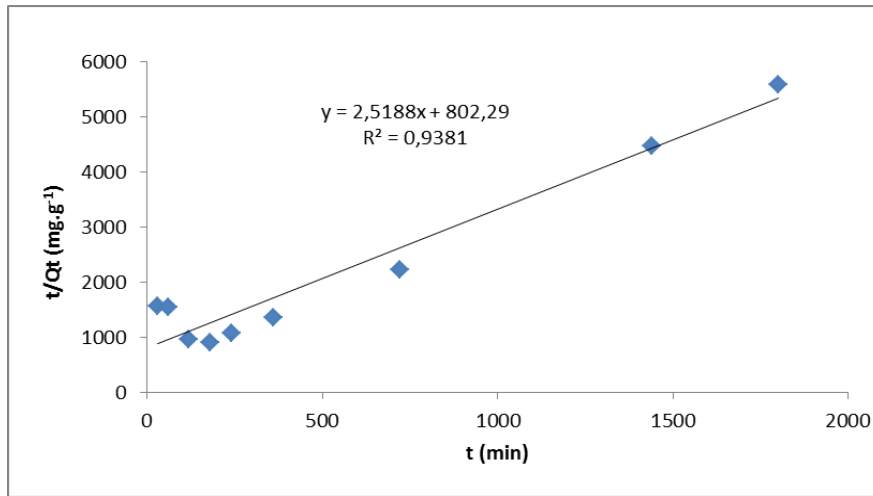


Figura 35: Ajuste cinético de adsorção de pseudo-segunda ordem obtido para o efluente industrial sintético

Fonte: Própria

A partir da reta obtida foi possível obter a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ( $K_2$ ) através do coeficiente linear, e o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio ( $Q_e$ ) através do coeficiente angular, sendo que este último pode ser comparado ao valor obtido experimentalmente.

A Tabela 30 apresenta os valores obtidos para as constantes cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem.

Tabela 30: Constantes cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem obtidas para o efluente industrial sintético

| <b>Pseudo-segunda<br/>ordem</b> |                |                                                         |                             |
|---------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Ce<br>(mg.L <sup>-1</sup> )     | R <sup>2</sup> | K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) | Qe<br>(mg.g <sup>-1</sup> ) |
| 9,668                           | 0,9381         | 0,0002                                                  | 0,39701                     |

Fonte: Própria

Analisando os dados da tabela 30 é possível observar que o coeficiente de correlação linear (R<sup>2</sup>) obtido para este modelo cinético é inferior a 0,99, apresentando o comportamento linear não esperado. O valor de Qe calculado (0,39701) apresenta um valor distinto ao obtido experimentalmente (0,31447), o que ratifica a não validade do modelo. Desta forma, conclui-se que a adsorção não segue a cinética de pseudo-segunda ordem, sendo este um modelo não adequado para descrever o fenômeno de adsorção do corante contido no efluente industrial sintético nas condições aplicadas.

Nas figuras 36 e 37 são mostrados os gráficos de porcentagem de adsorção do corante com os tempos para os dois efluentes estudados (efluente industrial e sintético).

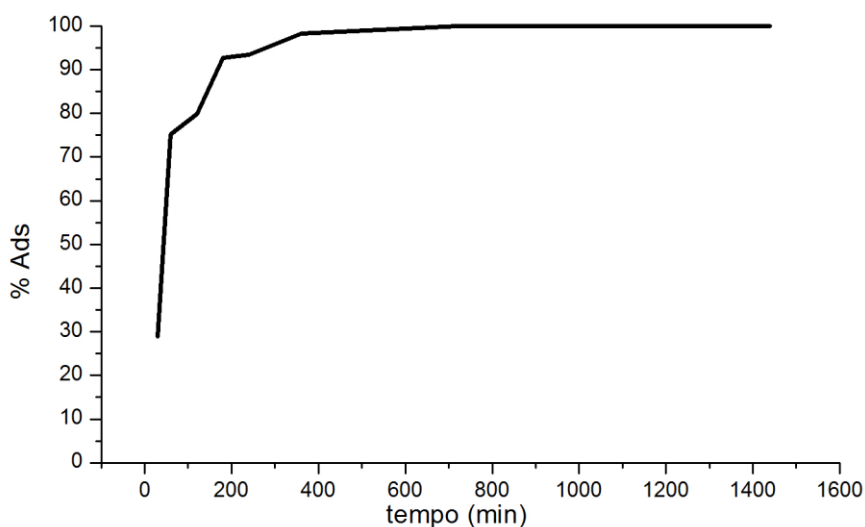


Figura 36: Porcentagem de adsorção do corante com o tempo para o efluente industrial pré-tratado

Fonte: Própria

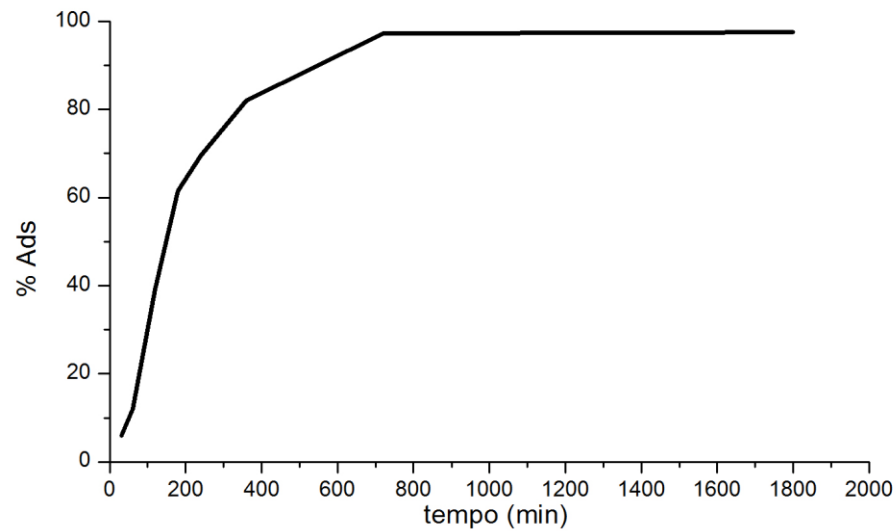


Figura 37: Porcentagem de adsorção do corante com o tempo para o efluente industrial sintético

Fonte: Própria

Assim, os ensaios de adsorção com o carvão CAQ232FQ se mostraram satisfatórios para o tratamento do efluente industrial pré-tratado e para o efluente industrial sintético, visto que a taxa de adsorção do corante foi de 100% e 97,6%, respectivamente.

A tabela 31 apresenta as características físico-químicas do efluente industrial bruto durante as duas etapas do processo combinado coagulação/floculação-carvão ativado.

Tabela 31: Características do efluente tratado por coagulação/floculação e por adsorção no carvão CAQ232FQ

| <b>Parâmetros Analisados</b>                   | <b>Efluente industrial</b> | <b>Pré-tratado com FeCl<sub>3</sub></b> | <b>Tratado por adsorção</b> | <b>% Remoção p/ FeCl<sub>3</sub></b> | <b>% Remoção na adsorção</b> | <b>% Remoção global</b> |
|------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| Sólidos Suspensos Totais (mg.L <sup>-1</sup> ) | 1632                       | 154                                     | 8,0                         | 90,6                                 | 94,8                         | 99,51                   |
| DQO (mg.L <sup>-1</sup> )                      | 9280                       | 1340                                    | 46                          | 85,6                                 | 96,6                         | 99,50                   |
| DBO <sub>5</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )         | 5600                       | 620                                     | 27                          | 88,9                                 | 95,6                         | 99,52                   |
| Carbono Org.Total (mg.L <sup>-1</sup> )        | 3680                       | 500                                     | 18                          | 86,4                                 | 96,4                         | 99,51                   |
| Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )                  | <1,0                       | <1,0                                    | <1,0                        | ---                                  | ---                          | ---                     |
| Surfactante (mg.L <sup>-1</sup> )              | 832                        | 430                                     | 4,6                         | 48,3                                 | 98,9                         | 99,47                   |
| Turbidez (NTU)                                 | 210                        | 8,0                                     | 0,7                         | 96,2                                 | 91,3                         | 99,67                   |
| Cor (mg.L <sup>-1</sup> )                      | 34,268                     | 8,262                                   | 0,0                         | 75,9                                 | 100                          | 100                     |
| pH                                             | 5,92                       | 3,73                                    | 4,66                        | ---                                  | ---                          | ---                     |

\* A taxa de remoção na adsorção é referente ao efluente pré-tratado com FeCl<sub>3</sub>.

\* A taxa de remoção global é referente ao efluente industrial bruto.

Fonte: Própria

A tabela 32 apresenta as características do efluente industrial bruto e do mesmo após tratamento combinado (coagulação/floculação-carvão ativado) comparado à deliberação normativa 01/08 (COPAM/CERH-MG, 2008) e 357/05 (CONAMA-BR, 2005), que estabelece os valores máximos permitidos ao lançamento destes efluentes.

Tabela 32: Comparativo entre características do efluente industrial tratado, efluente industrial bruto e os padrões COPAM/CERH e CONAMA

| <b>Parâmetros Analisados</b>                   | <b>Efluente industrial</b> | <b>Efluente tratado</b> | <b>Padrão</b>                          |
|------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------------------|
| Sólidos Suspensos Totais (mg.L <sup>-1</sup> ) | 1632                       | 8,0                     | 100 (COPAM/CERH 01/08)                 |
| DQO (mg.L <sup>-1</sup> )                      | 9280                       | 46                      | 250 (COPAM/CERH 01/08)                 |
| DBO (mg.L <sup>-1</sup> )                      | 5600                       | 27                      | 60 (COPAM/CERH 01/08)                  |
| Carbono Org.Total (mg.L <sup>-1</sup> )        | 3680                       | 18                      | ----                                   |
| Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )                  | <1,0                       | <1,0                    | ---                                    |
| Surfactante (mg.L <sup>-1</sup> )              | 832                        | 4,6                     | ---                                    |
| Turbidez (NTU)                                 | 210                        | ---                     | ---                                    |
| Cor (mg.L <sup>-1</sup> )                      | 34,268                     | 0,0                     | ---                                    |
| pH                                             | 5,92                       | 4,66                    | 6-9 (COPAM/CERH 01/08)<br>5-9 (CONAMA) |

Fonte: Própria

Evidenciando os resultados tabelados (tabelas 31 e 32), a comparação visual entre o efluente industrial bruto e o efluente industrial tratado é apresentada na figura 38.



Figura 38: Efluente industrial bruto (à esquerda) e o efluente industrial tratado (à direita)

Fonte: Própria

Analisando as tabelas 31 e 32 pode-se observar a elevada eficiência do tratamento combinado (coagulação/floculação-carvão ativado) proposto, visto que se enquadram dentro das normas deliberativas COPAM/CERH e CONAMA para o lançamento de efluentes. As taxas de amenização dos parâmetros estudados para o efluente industrial bruto considerando só o processo adsorptivo são superiores a 91,3% e as taxas de remoção global são superiores a 99,4%, a comparação visual entre o efluente industrial bruto e o efluente industrial tratado nas condições experimentais ótimas determinadas, apresentada na figura 38, ratifica o resultado satisfatório do tratamento combinado estudado.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou uma alternativa de tratamento de efluentes têxteis, através do processo combinado coagulação-floculação-sedimentação seguido de adsorção em carvão ativado preparado a partir do endocarpo de coco (*Coccus Nucifera*), para remoção do corante Preto Dispersatyl. Os experimentos foram realizados em escala laboratorial, e como efluentes de estudo foram utilizados o efluente sintético, elaborado a partir da diluição em água do corante (3%), e o efluente têxtil bruto, obtido do processo de tingimento.

De acordo com o trabalho realizado, conclui-se que:

- As características texturais dos carvões ativados dependeram da proporção em massa ativante/precursor, temperatura de carbonização, tempo de retenção no forno e tipo de ativação (química ou físico-química). Para temperatura de carbonização de 900°C, deve-se usar um tempo de retenção curto e adição da ativação física com vapor d'água ao processo, para obter um carvão ativado com maior área;
- A ativação química com sulfato de alumínio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  do carvão de endocarpo de coco da baía (*Coccus Nucifera*) forneceu carvões com  $S_{\text{BET}}$  moderada e baixa ( $< 1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), e variada distribuição do tamanho do poro. A introdução da ativação física com vapor d'água ao processo forneceu o carvão CAQ232FQ com elevada  $S_{\text{BET}}$  ( $> 1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ );
- A ativação química seguida da ativação física aumentou significativamente a  $S_{\text{BET}}$  (96%) e a microporosidade (70%), para tempos pequenos de retenção no forno (1 h);
- A caracterização físico-química do carvão CAQ232FQ detectou um aumento da densidade aparente em relação à densidade aparente típica de carvões que utilizam endocarpo de coco como precursor, se aproximando da densidade aparente de carvões comerciais;
- A pequena quantidade de grupos ácidos detectados justifica a baixa acidez do carvão CAQ232FQ ( $\text{pH}=6,29$  e  $\text{pH}_{\text{PCZ}}=6,20$ );
- A superfície do carvão CAQ232FQ é de natureza anfótera, contendo grupos carboxílicos ( $0,00933 \text{ mEq.g}^{-1}$ ), lactônicos ( $0,05598 \text{ mEq.g}^{-1}$ ), fenólicos ( $0,11196 \text{ mEq.g}^{-1}$ ) e grupos básicos ( $0,18660 \text{ mEq.g}^{-1}$ ), quantificados pelo método de Boehm;

- O método FTIR detectou no carvão CAQ232FQ grupos carboxílicos, grupos fenólicos e grupos lactônicos, sendo os dois últimos em maior quantidade;
- O coagulante inorgânico cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) apresentou maiores valores na remoção de  $\text{DBO}_5$  (88,9%), DQO (85,6%) e SST (90,6%) empregando-se a concentração de  $0,8 \text{ g.L}^{-1}$  no tempo de mistura rápida de 2,0 minutos, tempo de mistura lenta de 30 minutos e sedimentação de 120 minutos;
- Para o coagulante inorgânico sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), a condição otimizada ocorreu na concentração de  $9,8 \text{ g.L}^{-1}$  no tempo de mistura rápida de 2,0 minutos, tempo de mistura lenta de 30 minutos e sedimentação de 120 minutos, removendo 85% da  $\text{DBO}_5$ , 81,5% da DQO e 86,8% de SST, a turbidez apresentou melhor taxa de remoção (96,9%) em relação ao cloreto férrico;
- A melhor condição de remoção de Cor para o coagulante inorgânico cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) correspondeu a concentração de  $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ , no tempo de sedimentação de 120 minutos, tempo de mistura rápida de 2,0 minutos e tempo de mistura lenta de 30 minutos, sendo equivalente a 75,9%;
- Para a caracterização do efluente em termos de  $\text{DBO}_5$ , DQO, SST, carbono orgânico total, nitrato, surfactante e turbidez ocorreu uma diminuição destes parâmetros investigados com os dois coagulantes empregados, sendo o coagulante cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) o que melhor apresentou resultados;
- Apesar dos elevados resultados da coagulação/floculação de redução dos parâmetros físico-químicos investigados, a redução de Cor mesmo atingido 75,9% para o tratamento com cloreto férrico não foi satisfatória, por ainda apresentar coloração visível, necessitando de um tratamento combinado posterior para adequação do efluente aos padrões de lançamento;
- No processo de adsorção, para o efluente industrial pré-tratado, os parâmetros analisados sofreram reduções superiores a 98%, utilizando  $1,5 \text{ g}$  do carvão/  $100 \text{ mL}$  de efluente, para tempo de contato de 6 horas;
- O processo adsorptivo para o efluente industrial pré-tratado melhor se ajusta ao modelo de Freundlich e a cinética de pseudo-segunda ordem;

- No processo de adsorção, para o efluente industrial sintético, os parâmetros analisados sofreram reduções superiores a 97,3%, utilizando 3,0 g do carvão/ 100 mL de efluente, para tempo de contato de 12 horas;
- O processo adsorptivo para o efluente industrial sintético seguiu o modelo de Freundlich e a cinética de pseudo-primeira ordem;
- O tratamento combinado (coagulação/floculação-carvão ativado) teve elevada eficiência, visto que o efluente tratado se enquadrava dentro das normas deliberativas COPAM/CERH e CONAMA para o lançamento de efluentes.
- Enfim, conclui-se que o tratamento de efluentes têxteis via carvão ativado, produzidos a partir do endocarpo de coco da baía, ativado quimicamente com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e fisicamente com vapor d' água, é um método eficiente.

## 6 BIBLIOGRAFIA

ANNUNCIADO, T. R. **Estudo da chorisia speciosa e outras fibras vegetais como adsorventes para o setor de petróleo**. 91p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós- Graduação em Engenharia, UFPR, Curitiba, 2005.

AYDIN, H.; BULUT, Y.; YERLIKAYA, Ç., Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbent, **Journal of Environmental Management**, 87: 37, 2008.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I., Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, **Microporous and mesoporous Materials**, 66: 189, 2003.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E., Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth, **Journal of Colloid and Interface Science**, 284: 83, 2005.

BAÇAOU, A.; YAACOU, A.; DAHBI, A.; BENNOUNA, C.; PHAN TAN LUU, R.; MALDONADO-HODAR, F.J.; RIVERA-UTIRLLA, J.; MORENO-CASTILLA, C. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. **Carbon**, Vol. 46, p. 425-432, 2008.

BASTIAN, E. Y. O. et al. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. São Paulo: CETESB: SINDITÊXTIL, 2009.

BARCELLOS, D.C. **Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo**. 139p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2007.

BARRETO, N. S. E. **Descoloração e Detoxificação do Azo Corante Alaranjado II por *Geobacillus stearothermophilus*, *Pseudomonas aeruginosa* e *P. fluorescens* Isolados e em Cultura Mista**. Tese de Doutorado, UFPE, Recife, PE, Brasil, 2006.

BEZERRA, A. F. **Carvão ativado de endocarpo de coco da baía produzido em forno micro-ondas**. Dissertação de Mestrado - Departamento de engenharia Mecânica, UFPB, João Pessoa, PB, 2012.

BOEHM, H. P., Surface oxides on carbon and their analyses: a critical assessment, **Carbon**, 40: 145, 2002.

BONECHAR DO BRASIL. **Os Ossos Bovinos, a Matéria - Prima Utilizada Na Produção Do Negro Animal**. Disponível em:< [http://www.bonechar.com.br/carvao\\_ativado.html](http://www.bonechar.com.br/carvao_ativado.html)>. Acesso em: 18 de janeiro de 2014.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. 145 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química), 2006.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº357 de 17 de março de 2005. Trata das condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 17 Mar. 2005. s.p.

BROADBENT, A. D. **Basic principles of textile coloration**. Bradford: Society of Dyes and Colourists, 2001. 592 p

BUDINOVA, T.; EKINCI, E.; YARDIM, F.; GRIMM, A.; BJÖRNBOM, E.; MINKOVA, V.; GORANOVA, M., Characterization and application of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and water vapor activation, **Fuel Processing Technology**, 87: 899, 2006.

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

CASSINI, A.S.; **Estudo de Processos Alternativos no Pré-tratamento de Efluentes Provenientes da Produção de Isolados Proteicos.** Tese apresentada ao Departamento de Engenharia Química - PPGEQ - UFRGS. Rio Grande do Sul, 2008.

CHAKRAVARTY, S.; PIMPLE, S.; CHATURVEDI, H. T.; SINGH, S.; GUPTA, K.K., Removal of copper from aqueous solution using newspaper, **Journal of Hazardous Materials**, p. 396-403, 2008.

COPAM- Conselho Estadual De Política Ambiental. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01.** Minas Gerais, 2008. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151>>. Acesso em: 09 mar 2014.

COUTINHO, B. M. F.; GOMES, S. A.; TEIXEIRA, G. V. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno, **Química Nova**, v.24, p.808, 2001.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, **Progress in Polymer Science**, p. 30-38, 2005.

DAIFULLAH, A.A.M.; YAKOUT, S.M.; ELREEFY, S.A., Adsorption of fluoride in aqueous solutions using  $KMnO_4$ - modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw, **Journal of Hazardous Materials**, 147: 633, 2007.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DOGÄN, M.; ÖZDEMİR, Y.; ALKAN, M. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 701–713, 2007.

DUARTE, L.C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B., Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros, **Pesquisas em Geociências**, p.30, 2003.

EL-HENDAWY, A. N. A., Variation in the FTIR of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.75, p.159, 2006.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Manual de Conservação e Reuso de Água para a Indústria**: Manual de Orientações para o Setor Industrial. Vol.1. São Paulo: FIESP, 2004.

FERRAZ, Joana Mendes. **Produção e propriedades de painéis de fibra de coco (Cocos Nucifera L.) em mistura com cimento Portland**. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2011.

GIRGIS, B. S.; EL-HENDAWY, A. A, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.52, p.105, 2002.

GÖK, Ö.; ÖZCAN, A.; ERDEM, B.; ÖZCAN, A.S., Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite, *Colloids and Surfaces*. **Physicochemical and Engineering Aspects**, p.174-185, 2008.

GRIEP, V. N. **Degradação de Alisarina em solução aquosa, sob plasma obtido por eletrólise de alta tensão e baixa corrente.** 2007. 76 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2007.

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

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F., Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino, **Química Nova**, v.29, p.1226, 2006.

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A., Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation, **Microporous and Mesoporous Materials**, p.12, 2007.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal- a review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313-42, jun. 2009.

HAIMOUR, N. M.; EMEISH, S. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, **Waste Management**, 651p , 2006.

HAMEED, B.H.; MAHMOUD, D.K.; AHMAD, A.L.. Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system, *Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects* p.78-84, 2008.

HUANG, h.; SCHWAB, K.; JACANGELO, J.G. Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review. **Environmental Science and Technology**, 43, p. 3011-3019, 2009.

IDRIS, A., HASHIM, R., RAHMAN, R. A., AHMAD, W. A., IBRAHIM, Z., ABDUL RAZAC, P. R., MOHD ZIM, H., BAKAR, I. Application of Bioremediation Process for Textile Wastewater Treatment Using Pilot Plant, **International Journal of Engineering and Technology**, 4(2), p. 228-234, 2007.

Indústria Têxtil no Brasil e no Mundo 2012 - Luiz Barbosa. Disponível em: <  
<http://textileindustry.ning.com/forum/topics/industria-textil-no-brasil-e-no-mundo-2012-luiz-barbosa>>. Acesso em: 12 Ago. 2013.

JUSOH, A. B. CHENG, W. H.; LOW, W. M.; AINI, A. N.; NOOR, M. J. M. M., Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon, **Desalination**, 182: 347, 2005.

KARP, S. G., WOICIECHOWSKI, A. L., SAAR, J. H. Isolamento e Identificação de Microrganismos Envolvidos na Descoloração Biológica de Corantes Têxteis. **Simpósio Nacional de Bioprocessos (SINAFERM)**, Curitiba, PR, Brasil, 29-01, julho-agosto, 2007.

KHOUNI, I.; MARROT, B.; MOULIN, P.; AMAR, R.B. Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processe. **Desalination**, 2010.

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

LAVARDA, F. L. **Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn(II) pela Macrófita Eichhornia crassipes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UNIOESTE. Toledo/PR. 2010.

LÁZARO, D.A.; MANSUR, M.B.; FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, L.S.; ROCHA, S.D.F.. Performance of cold-pressed cake from *Raphanus sativus* (L.Var.) oilseeds, a solid residue from biodiesel production, as adsorbent for basic dyes, **International Journal of Chemical Engineering**, p.289-302, 2008.

LEÃO, M. D. et al. **Controle ambiental na indústria têxtil**: acabamento de malhas. Belo Horizonte: Segrac, 2002. v. 1, 356 p.

LEE, B.B.; CHOO, K.H.; CHANG, D.; CHOI, S.J. Optimizing the coagulant dose to control membrane fouling in combined coagulation/ultrafiltration systems for textile wastewater reclamation. **Chemical Engineering Journal**, 155, 101-107, 2009.

LEIKNES, T.O. The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: a review. **Journal of Environmental Sciences**. v.21, 8-12, 2009.

MAROTO-VALER, M.; DRANCA, I.; LUPASCU, T., Effect of adsorbate polarity on thermodesorption profiles from oxidized and metal-impregnated activated carbons, **Carbon**, 42: 2655, 2004.

MEDEIROS, L. L. **Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais**. 2008. 99p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M., Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, **Biochemical Engineering Journal**, 39: 521, 2007.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$  em solução**. Dissertação de Mestrado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Brasil, 2000.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó de casca de coco verde (*cocos nucifera*)**. Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, 2005. Dissertação de mestrado.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; ALONSO, A. M., Surface chemistry of phosphorous-containing carbons of lignocellulosic origin, **Carbon**, v.43, p.2857, 2007.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K., Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent—Kinetics and isotherm analysis, **Journal of Hazardous Materials**, B138, 116, 2006.

REINOSO, F. R. **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**. Espanha: CYTED, 2004.

RIEGEL, I.; MOURA, A. B. D.; MORISSO, F. D. P. M.; MELLO F.S. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*acácia Mearnsii* de wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Árvore**, v.32, n.3, p.533-543, Viçosa-MG, 2008.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, Essex, v. 77, n. 3, p. 247-255, May 2001.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduo agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Dissertação de mestrado, 126p., pós-graduação em engenharia de mineral, UFOP, Ouro preto, 2006.

ROOSTAEI, N.; TEZE, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption, **Journal of Environmental Management**, 70: 157, 2004

SAI, P. M. S.; KRISHNAIAH, K., Development of the pore-size distribution in activated carbon produced from coconut shell char in a fluidized-bed reactor, **Industrial Eng. Chemistry Resourch**, v.44, p.51, 2005.

SCHNEIDER, I.A.H. **Tratamento primário de um efluente contendo proteínas de soja por flotação por ar dissolvido e sedimentação**. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre: UFRGS, 120p., 1991.

SEADER, J. D; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation process principles**: chemical and

biochemical operations. 3rd ed. New York: J. Wiley, 2011.

SENGIL, I. A.; OZACAR, M. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust, **Process Biochemistry**, 40: 565, 2005.

SOARES, A. G. **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**. Campinas, UNICAMP, 2001. Tese de Doutorado, 126p.

SOUZA, A. F.; ROSADO, F. R. Utilização de fungos basidiomicetes em biodegradação de efluentes têxteis. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, Maringá, v. 2, n. 1, p. 121-139, jan./fev. 2009.

SPINELLI, V.A. **Quitosana**: Polieletrólito natural para o tratamento de água potável. Departamento de Engenharia Química – UFSC, Florianópolis-SC, 2001, Dissertação mestrado.

Brunelli T. F. T.; Guaraldo T. T.; Paschoal F. M. M.; Zanoni M. V. B. Photoelectrochemical degradation of disperse dyes in textile effluent on photoanodes of Ti/TiO<sub>2</sub>, **Química Nova**, vol.32, nº.1, São Paulo, 2009.

TEXBRASIL- Sobre o Setor. Disponível em: < <http://www.texbrasil.com.br/texbrasil/Index.aspx> >. Acesso em: 12 Dez. 2013.

TOLEDO, B. I.; GARCIA, M. A. F.; UTRILLA. J. R.; CASTILLA, C. M.; FERNÁNDEZ, F. J. V., Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry, **Environmental Science Technology**, v.39, p.6245, 2005.

TSHANG, D. C. W.; HU, J.; LIU, M. Y.; ZHANG, W.; LAI, K. C. K.; LO, I. M. C. Activated carbon produced from waste wood pallets: adsorption of three classes of dyes, **Water Air Soil Pollut**, 184: 141, 2007.

VERMA, A.K.; DASH, R.R.; BHUNIA, P.A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v.93, p.154-168, 2012.

VON SPERLING, M. **Princípios de tratamento biológico de águas residuais**: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. DESA – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG. v.1, 2005.

YANG, T.; LUA, A.C. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation, **Journal of Colloid and Interface Science**, 267: 408, 2003.

YUSUFF, R. O.; SONIBARE, J. A. Characterization of textile industry effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications. **The International Journal**: Global NEST, Athens, v. 6, n. 3, p. 212-221, 2004.

ZHONGHUA, HU; SRINIVASAN, M. P.; YAMING NI. “Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons”, **Carbon**, 39: 877, 2001.