

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL - CAMPUS FELIZ
ENGENHARIA QUÍMICA

FERNANDA TEIXEIRA DE VARGAS

**TRATAMENTO DE EFLUENTE GERADO NAS PRÁTICAS DE LABORATÓRIO DE
ENGENHARIA QUÍMICA POR MEIO DE ADSORÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de
bacharelado em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Alessandra Smaniotto

FELIZ-RS

2022

FERNANDA TEIXEIRA DE VARGAS

**TRATAMENTO DE EFLUENTE GERADO NAS PRÁTICAS DE LABORATÓRIO DE
ENGENHARIA QUÍMICA POR MEIO DE ADSORÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de bacharelado em Engenharia Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharela em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Cunha da Rosa

Prof. Dr. Matheus Felipe Pedrotti

ORIENTADOR

Profa. Dra. Alessandra Smaniotto

RESUMO

Nos últimos anos a imposição de leis ambientais mais severas e a maior conscientização sobre os riscos iminentes à saúde humana e a necessidade de conservação dos recursos naturais têm motivado esforços para minimizar o problema da contaminação das águas. Isso tem incentivado o estudo de novas tecnologias de tratamento de efluentes que visem à redução da quantidade e toxicidade, além da necessidade urgente da reciclagem e reuso da água. Considerando o contexto ambiental, a problemática gerada pelo despejo de efluentes contendo corantes diretamente em corpos hídricos sem tratamento prévio adequado é devida principalmente à cor, cuja presença na água é altamente visível e indesejável, pois além da poluição visual, causa sérios danos à biota aquática. Neste contexto, os processos de adsorção são uma alternativa de grande interesse para o tratamento de efluentes que possuem uma elevada carga orgânica e cor. Apesar de o processo de adsorção se caracterizar por uma transferência de fase, em que os poluentes são adsorvidos na superfície de um sólido, este processo tem sido considerado como uma técnica promissora devido ao seu baixo custo de implantação, à facilidade de operação, eficácia e possibilidade de reutilização da água e do adsorvente utilizado no processo, além da não geração de novos poluentes após o tratamento. Nas aulas práticas de laboratório do Bacharelado em Engenharia Química do IFRS- Campus Feliz, são gerados semestralmente aproximadamente 60 L de efluente aquoso contendo o corante verde de malaquita (VM) em meio alcalino. Na busca por alternativas para tratar o efluente gerado nas aulas, este trabalho visa estudar a remoção do corante VM em solução básica por meio de adsorção utilizando carvão ativado comercial.

Palavras-chave: corantes; efluentes de aulas práticas; adsorção, carvão ativado, verde de malaquita.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do corante VM.....	14
Figura 2: Reação da descoloração do verde de malaquita	15
Figura 3: Modelos de isotermas mais comuns.	18
Figura 4: Determinação do ponto de carga zero	33
Figura 5: Espectro de varredura do VMH na faixa de 200 a 800 nm.....	35
Figura 6: Medidas de pH para os ensaios de lixiviação.	37
Figura 7: Curva de calibração para o VMH.	38
Figura 8: Percentual de remoção do VMH versus tempo.....	40
Figura 9: Solução de VMH (A) sem ajuste de pH (pH inicial: 13,00) e (B) com ajuste de pH (pH inicial: 6,00).....	41
Figura 10: Percentual de remoção para o VMH com e sem ajuste de pH.....	42
Figura 11: Espectro de absorção do VM na faixa de 200 a 800 nm.....	43
Figura 12: Curva de calibração para o VM.....	44
Figura 13: %Remoção versus tempo para o corante.	46
Figura 14: Isoterma de adsorção do VM a 20 °C.	47
Figura 15: Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich.	48
Figura 16: C_e / q_e versus C_e	49
Figura 17: Comparação entre modelos de Freundlich e Langmuir com pontos experimentais.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores medidos de pH inicial e após 24h.....	33
Tabela 2: Avaliação da massa de adsorvente para o VMH.....	35
Tabela 3: Dados para a cinética de adsorção do VMH.	39
Tabela 4: Avaliação da massa de adsorvente para o VM.	45
Tabela 5: Resultados obtidos para o estudo cinético da adsorção do VM.	46
Tabela 6: Parâmetros Modelo de Freundlich.	48
Tabela 7: Parâmetros do modelo de Langmuir.	49

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	8
1.1.OBJETIVOS	11
1.1.1.Objetivo geral	11
1.1.2.Objetivos específicos.....	11
2.REVISÃO DE LITERATURA	12
2.1.CORANTES E AS INDÚSTRIAS TÊXTEIS	12
2.1.1.1.Forma hidrolisada do corante VM (VMH)	15
2.2.ADSORÇÃO.....	16
2.2.1. Isotermas de adsorção	17
2.2.1.1. Modelo de adsorção de Langmuir	20
2.2.1.2. Modelo de adsorção de Freundlich	21
2.2.2. Cinética de adsorção	23
2.3.CARVÃO ATIVADO	23
2.4.ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR UV-VIS.....	25
3.MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1. REAGENTES	26
3.2. EQUIPAMENTOS.....	26
3.3.PREPARO DAS SOLUÇÕES DE VM E VMH.....	27
3.4. ADSORVENTE.....	27
3.4.1.1.Lavagem do carvão com água quente e fria	28
3.4.1.2.Aquecimento em estufa a seco	28
3.5. CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO VM E VMH.....	30
3.6. ENSAIOS DE ADSORÇÃO	30
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1.PONTO DE CARGA ZERO DO ADSORVENTE	32

4.2. ENSAIOS PRELIMINARES PARA O VMH	34
4.3. AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTOS DO ADSORVENTE.....	36
4.4. ESTUDO DA ADSORÇÃO DO VMH.....	37
4.5. ESTUDO DA ADSORÇÃO DO VM	42
4.6. ENSAIOS PRELIMINARES PARA O VM.....	44
4.7. TRATAMENTO DO EFLUENTE GERADO EM AULA	51
5. CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS.....	53

1. INTRODUÇÃO

A água e o seu tratamento têm se tornado um problema social, tecnológico e econômico devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Dentre todos os compostos químicos utilizados nos processos industriais os corantes apresentam o maior potencial de poluição de corpos hídricos (ARSLAN-ALATON et al., 2008). Devido à sua alta toxicidade e degradação lenta, são resistentes a tratamentos convencionais como o de biodegradação aeróbica (ONG et al., 2006).

Embora os efluentes líquidos contendo corantes sejam gerados em diferentes setores industriais, como por exemplo, indústrias de alimentos, couros, pintura e papel, entre outras, as indústrias têxteis apresentam um consumo total de corantes superior a 10.000 toneladas por ano e aproximadamente 100 toneladas por ano de corantes são descarregados em cursos d'água (YAGUB, et al., 2014). O problema é que a presença de baixas concentrações de corantes em efluentes (menor do que $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para alguns corantes) é altamente visível e indesejável nos corpos hídricos (Nigam et al., 2000).

A cor inibe a penetração da luz nas águas superficiais prejudicando o processo de fotossíntese e conseqüentemente provocando alterações na biota aquática e nos ciclos biológicos nos ecossistemas, isto se dá pelo aumento da toxicidade e da demanda química de oxigênio (Arami et al., 2005). Além desses fatores, sabe-se que muitos corantes possuem caráter carcinogênico e/ ou mutagênico; onde podemos citar o corante têxtil verde malaquita, substância também muito usada na piscicultura como agente antifúngico, cujos metabólitos apresentam propriedades genotóxicas e carcinogênicas, além de efeitos negativos sobre os sistemas imunológicos e reprodutivos (ROCHA et al., 2012)

A Resolução Consema 038/2003, estabelece procedimentos, critérios técnicos e prazos para Licenciamento Ambiental realizado pela FEPAM, no Estado do Rio Grande do Sul. Esta Resolução apresenta diretrizes que os projetos de sistemas de controle de poluição ambiental devem atender para minimizar ou eliminar as fontes

poluidoras. Se o efluente contendo corante não passar por tratamentos adequados antes de ser lançado nos corpos receptores, os corantes podem provocar danos graves ao ecossistema e à saúde da população, uma vez que muitos destes são carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, além de tóxicos para os seres humanos, espécies de peixes e micro-organismos (OLIVEIRA, et al., 2018; ALJEBOREE, et al., 2014).

O estudo de novas alternativas para o tratamento de efluentes industriais tem se tornado o foco de muitas pesquisas, pois o custo da água utilizada tem aumentado consideravelmente (Perathoner e Centi, 2005), além disso, a disponibilidade de água com padrões de qualidade superiores está apresentando tendência de diminuir, devido às altas cargas de contaminantes que são despejados em corpos hídricos.

Nas simulações de processos industriais por meio das atividades experimentais realizadas durante cursos técnicos e superiores são gerados resíduos contendo uma grande variedade de produtos químicos que apresentam um grande risco de contaminação para o meio ambiente (JARDIM, 1998). Considerando esses fatores é fundamental que os resíduos químicos gerados em laboratórios de ensino sejam descartados de maneira adequada, de modo a evitar e minimizar a poluição e contaminação ambiental.

Nas aulas práticas de laboratório de engenharia do curso Bacharelado em Engenharia Química são gerados efluentes contendo corantes, os quais necessitam de tratamento para serem descartados de modo adequado. O efluente gerado consiste em uma solução contendo corante verde malaquita (VM) e sua forma hidrolisada (VMH), com pH elevado.

Atualmente as principais técnicas utilizadas para o tratamento de efluentes contendo corantes envolvem processos como o de adsorção, precipitação, degradação química, fotoquímica e biodegradação (HITZ, 1978). Dentre os processos mencionados, a adsorção tem sido empregada frequentemente por gerar bons resultados, pois pode ser aplicada para remover diferentes tipos de poluentes (MCKAY, 2003). Comparada com outros métodos de tratamento, apresenta um baixo

custo de implantação, facilidade de operação, é eficaz e possibilita a reutilização da água e do adsorvente utilizado no processo, além de não gerar outras substâncias tóxicas durante o tratamento (FERREIRA *et al.*, 2019).

Deste modo, o presente trabalho visa avaliar o processo de adsorção para o tratamento do efluente da aula prática contendo corante verde de malaquita e sua forma hidrolisada. O adsorvente a ser utilizado será o carvão ativado comercial, cuja escolha se deu pelo fato de ser o adsorvente mais utilizado para remoção de moléculas orgânicas presentes em pequenas concentrações e que causam cor e odor a água.

Para tal, foram realizados estudos preliminares da adsorção do corante VM e da sua forma hidrolisada (VMH) pelo carvão ativado comercial e testados pré-tratamentos do adsorvente. Foram obtidas as curvas de calibração do VM e do VMH para possibilitar o acompanhamento dos ensaios por Espectroscopia de Absorção Molecular no UV-Vis. Também foram realizados ensaios cinéticos para a adsorção de ambas as espécies e obtida isoterma a isoterma de adsorção para o VM ajustada aos modelos de Langmuir e de Freundlich. Por fim, foi proposta uma estratégia para o tratamento do efluente gerado nas aulas práticas.

1.1. OBJETIVOS

O presente projeto de pesquisa tem como objetivos:

1.1.1. Objetivo geral

Propor uma forma de tratamento de efluente contendo o corante verde de malaquita e sua forma hidrolisada por adsorção em carvão ativado comercial, a fim de proporcionar o seu descarte adequado.

1.1.2. Objetivos específicos

- Estudar a adsorção do corante verde de malaquita e sua forma hidrolisada em carvão ativado comercial, utilizando o sistema em batelada.
- Realizar estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção.
- Aplicar modelos de equilíbrios de adsorção de Langmuir e de Freundlich aos dados das isotermas de adsorção.
- Dimensionar o tratamento do resíduo gerado em aula a partir dos parâmetros experimentais aplicados no presente trabalho.
- Calcular a quantidade de carvão ativado necessária para tratar de maneira adequada o resíduo das aulas práticas.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo são apresentados fundamentos teóricos pertinentes ao desenvolvimento deste trabalho, proporcionando uma melhor compreensão sobre a área de desenvolvimento do projeto.

2.1. CORANTES E AS INDÚSTRIAS TÊXTEIS

Define-se como corantes substâncias ou a mistura de substâncias que quando aplicadas a um material possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração. Essas substâncias são conhecidas desde a antiguidade, sendo utilizadas pelo homem há mais de 4.000 anos.

Inicialmente os corantes eram obtidos de fontes naturais e utilizados inicialmente para pinturas de cavernas e pelos egípcios para decorar palácios, pintar tecidos e fazer maquiagens. Atualmente muitos corantes naturais ainda são utilizados, como por exemplo o índigo, que é um pigmento azul extraído de planta homônima (*indigofera tinctoria*), a alizarina extraída da raiz de uma planta européia (madder) e a henna, utilizada até mesmo na indústria de cosméticos (XAVIER, 2020).

O primeiro corante sintético foi obtido no ano 1856, sendo sintetizado pelo químico inglês William Henry Perkin, que sintetizou a mauveína a partir da toluidina contendo anilina mediante a oxidação. Logo após junto com seu pai e seu irmão organizou uma companhia a fim de fabricar corantes sintéticos. Atualmente, mais de 90% dos corantes empregados são sintéticos (SHREVE et al., 1997). Os corantes sintéticos são compostos orgânicos utilizados em diversas áreas, dentre as quais podemos destacar as indústrias têxteis, farmacêuticas, de cosméticos, de couros, entre outras. Eles são utilizados em substituição aos corantes naturais pela facilidade de uso, custo-benefício na síntese, além da estabilidade e variedade de cor (SARATALE, 2009).

Nos últimos anos, com o aumento populacional e as diversas estratégias de *marketing*, o uso de corantes vem aumentando. Desse modo, as indústrias de corantes apresentam um papel importante na economia mundial pois os corantes apresentam uma ampla utilização nos processos industriais (PEIXOTO *et al.*, 2013).

As indústrias têxteis destacam-se pela grande quantidade de corantes utilizados em seus processos, atualmente utilizam aproximadamente 10.000 diferentes tipos de corantes e cerca de 50% de todos corantes usados são do tipo azo, sendo que alguns desses são altamente danosos para o meio ambiente (FLECK, 2011).

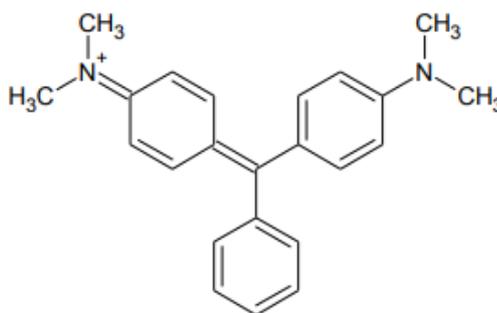
Considerando as perdas ocorridas durante o processo de fixação dos corantes às fibras, estima-se que aproximadamente 20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes. Deste modo, as indústrias têxteis possuem um grande potencial poluidor pelo fato de gerarem efluentes contendo um alto índice de matéria orgânica e muitas vezes colorações intensas, resultantes do uso de corantes. Geralmente as concentrações de corantes nos processos industriais são baixas, porém a presença do corante nos efluentes é um fator indesejável, pois em sua maioria são resistentes à exposição à luz, à água e a muitos produtos químicos devido a estes possuírem estrutura complexa e de origem sintética (CERQUEIRA, 2006).

Sabe-se que os corantes não pertencem todos a uma mesma classe de compostos químicos, apresentando diferentes grupos funcionais com grande variedade na reatividade, solubilidade, volatilidade e estabilidade. O uso rotineiro de vários aditivos químicos, antiespumantes, dispersantes, ajustadores de pH, adicionados durante o banho de tintura, dificulta o processo de remoção. Sendo assim, a remoção adequada dos corantes não é possível adotando apenas um procedimento para os diferentes corantes existentes (DEL MONEGO, 2007).

2.1.1. Corante verde de malaquita

O corante verde de malaquita (VM) é um pigmento trifenilmetano, ou seja, apresenta três grupos fenilo e um átomo de hidrogênio unidos a um átomo de carbono. Na Figura 1 está sendo representada a fórmula estrutural do corante, que possui fórmula molecular $C_{28}H_{25}ClN_2$, massa molar de $364,911 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e sua nomenclatura conforme IUPAC é 4-[(4-dimetilaminofenil)-fenil-metil]-N,Ndimetilanilina.

Figura 1: Fórmula estrutural do corante VM



Fonte: Adaptado de Apolônio, 2015

Quanto a sua forma comercial geralmente são utilizados os que contêm sais, como o oxalato verde malaquita. Apresenta massa molecular de $927 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e fórmula molecular é $C_{46}H_{50}N_4 \cdot 2 C_2HO_4 \cdot C_2H_2O_4$.

O corante VM pertence à categoria dos básicos, também conhecidos como corantes catiônicos, que foram os primeiros corantes a serem produzidos sinteticamente e são utilizados no tingimento de fibras naturais como algodão, seda, lã, couro, e também para banhos fracamente ácidos em acrílicos e poliésteres (DE MARCO, 2015). Outra aplicação comum do verde malaquita desde o início da década de 1930 é no setor de aquicultura para o tratamento de infecções fúngicas em ovos e larvas de peixes, além de seu uso como fungicida, ectoparasiticida e antisséptico para aplicações externas sobre feridas e úlceras em humanos (SUDOVA et al., 2007).

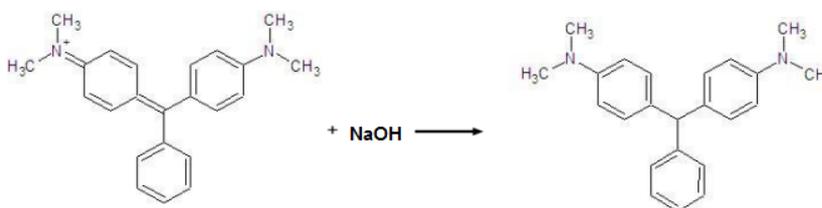
Este corante apresenta uma alta solubilidade em água e em álcoois metílico, etílico e amílico. Também possui uma alta toxicidade (TEIXEIRA et al., 2020), sendo que o aumento da toxicidade deste corante sintético varia com o tempo de exposição, temperatura e concentração. Vários efeitos são atribuídos ao corante, como ser carcinogênico, mutagênico, teratogênico e tóxico (APOLÔNIO, 2015).

2.1.1.1. Forma hidrolisada do corante VM (VMH)

O corante verde malaquita exhibe um comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx.}}$) de absorção na região do visível de 618 nm. Com o aumento do pH, a molécula sofre hidrólise e muda sua forma cromática para incolor, surgindo uma banda de maior intensidade na região do UV, em 256 nm (SANTOS, 2020). O corante VM apresenta uma coloração que varia de acordo com o pH do meio no qual está inserido. Em soluções aquosas apresenta uma coloração verde azulada, em pH inferiores a 2,00 sua coloração é amarela, já em pH 2,00 a 12,00 sua coloração é verde e incolor em pH acima de 12,00 (GUENFOUD *et al.*, 2014).

O corante VM sofre hidrólise pela reação com hidróxido de sódio em excesso, provocando a sua descoloração, conforme a reação da Figura 2. O produto é incolor devido à perda da conjugação entre os anéis benzênicos e exhibe absorção na região do UV, no comprimento de onda de 254 nm no espectro de absorção, e não apresenta bandas na região do visível (SILVERSTEIN, 2007).

Figura 2: Reação da descoloração do verde de malaquita



Fonte: Autora.

A cinética da reação de hidrólise que geralmente é estudada mantendo-se a concentração de OH^- em grande excesso durante a reação, que assim se comporta como uma reação pseudo-primeira ordem.

2.2. ADSORÇÃO

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII. Em 1773, C. W. Scheele observou que substâncias porosas possuíam a propriedade de adsorverem vapores e partir desse momento estudos começaram a ser realizados em sistemas constituídos de sólidos e gases, e posteriormente Lowitz observou o mesmo fenômeno em soluções. A adsorção é uma operação unitária que consiste em separar os materiais de uma mistura através da afinidade por componentes. Os componentes migram da mistura fluida para a superfície do material adsorvente (sólido), ficando apenas na superfície da substância adsorvente (MATOS, 2015).

O material que adsorve é conhecido como material adsorvente. O adsorvente mais popular empregado na remoção de corantes é o carvão ativado e a substância adsorvida pode ser chamada de adsorbato (MATOS, 2015).

Para o processo de adsorção existem diversos fatores que influenciam como a área superficial do adsorvente, as propriedades do adsorvente e do adsorbato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio e quanto às condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999).

Os tipos de adsorção dependem do mecanismo utilizado, podendo ser química, física ou por troca iônica. Na adsorção física, também chamada de fisissorção, as partículas separadas ficam retidas na superfície do material devido às interações moleculares. Na adsorção química ou quimissorção, ocorrem as ligações entre os átomos ou moléculas das partículas separadas e as partículas do material adsorvente. Na adsorção por troca iônica o material adsorvente cede íons ao material do fluido (MATOS, 2015).

A aplicação de processos adsorptivos tem despertado interesse em aplicações de tratamentos de efluentes devido ao seu baixo custo de implantação, facilidade de aplicação e pela sua característica de reversibilidade, o que facilita a remoção do soluto adsorvido no sólido a partir da alteração de parâmetros como temperatura e pH (SILVA, 2015).

Dentre os estudos já realizados, o carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados pelo fato de apresentar elevada área, estrutura de microporos, elevada capacidade de adsorção e alto grau de reatividade superficial (SILVA, 2005).

Em substituição ao carvão ativado podemos mencionar diferentes estudos realizados utilizando materiais alternativos que possuem a mesma capacidade de adsorver íons metálicos, como por exemplo, casca de banana e sabugo de milho (TEIXEIRA, 2020), serragem de *Pinus elliottii* (SILVA, 2005), casca de soja (COLOMBO, 2013), palha de milho modificada (LIMA, 2017), pinha de pinus taeda (SANTOS, 2015), argilas (ALVES, 2013), cascas de cevada (ROBINSON, 2002), bagaço de laranja (SILVARAJ, 2001).

2.2.1. Isotermas de adsorção

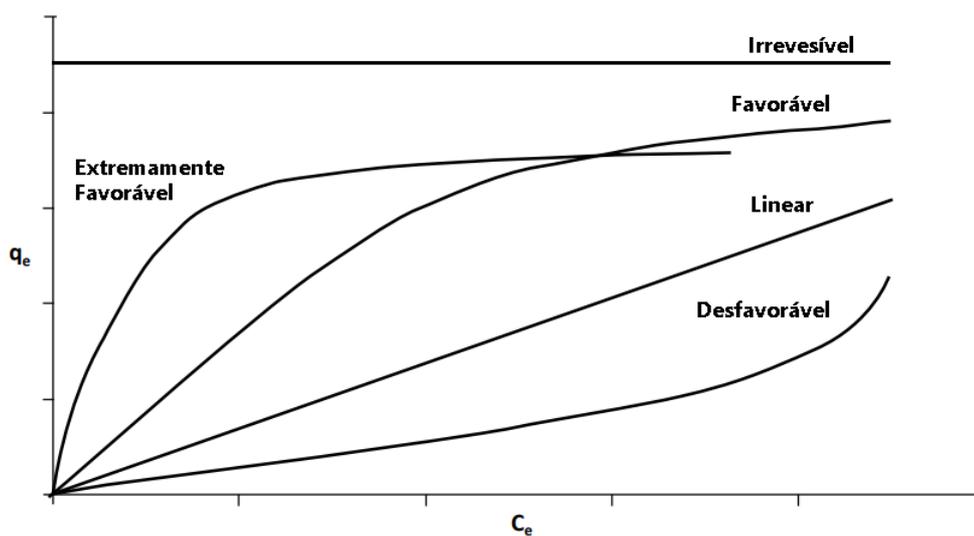
Define-se como isotermas de adsorção as curvas obtidas a partir da quantidade de soluto adsorvida em função da concentração deste soluto na solução de equilíbrio. Uma isoterma é representada pela relação de equilíbrio entre a concentração do composto a ser removido na fase fluida e a concentração nas partículas de adsorvente em uma determinada temperatura, sendo que a concentração de adsorvato no sólido é dada pela massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente (ANDIA, 2009).

As isotermas são de suma importância para avaliar quantitativamente a adsorção, pois a partir delas pode-se avaliar a quantidade de material adsorvente necessária para retirada total ou parcial do adsorvato de um meio (CUSSLER, 1997). Sendo assim, para realização experimental é colocada em contato com o adsorvente a solução contendo o componente em diferentes concentrações até atingir o equilíbrio.

Depois da filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução e a quantidade de material que foi adsorvida (CLARK, 2010).

Os tipos mais comuns de isotermas (irreversível, favorável, extremamente favorável, linear e desfavorável) são apresentados na Figura 3, na qual C_e significa a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}) e q_e é quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}) (CLARK, 2010).

Figura 3: Modelos de isotermas mais comuns.



Fonte: Adaptado de NASCIMENTO et al., 2014.

Ao analisar a isoterma pode-se obter informações relevantes sobre o processo. Quando o comportamento da isoterma é linear, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já no caso do comportamento favorável ou extremamente favorável, a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A isoterma desfavorável ocorre quando é necessária uma grande zona de transferência de massa no leito de adsorção e a massa de adsorvato retida por unidade de massa do

adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A isoterma irreversível é um caso muito favorável, na qual a quantidade adsorvida é independente da concentração do componente na fase fluida (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Muitas equações não lineares de isotermas são utilizadas para se ajustarem aos dados experimentais em relação aos valores de q_e versus C_e , como os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin-Radushkevich.

O modelo de Langmuir é frequentemente utilizado para descrever as isotermas de equilíbrio de adsorção em superfícies homogêneas, definida inicialmente para avaliar a adsorção de gases sobre sólidos.

Já o modelo de Freundlich diz que o processo de adsorção em que uma superfície adsorvente heterogênea está envolvida na distribuição do adsorvato, propondo uma equação empírica que assume que a superfície do adsorvente é heterogênea e com sítios de adsorção em diferentes níveis de energia (YANG, 1997).

O modelo de isoterma de Sips relaciona as isotermas de Langmuir e de Freundlich, sendo conhecida como isoterma de Langmuir-Freundlich. Nesse modelo, em concentrações baixas de adsorvato a isoterma tem um comportamento semelhante ao de uma isoterma de Freundlich e em altas concentrações de adsorvato, prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas, característica da isoterma de Langmuir. E o modelo de Dubinin-Radushkevich é amplamente utilizado para a descrição da adsorção em materiais microporosos (ALMEIDA, 2014).

Dentre os modelos matemáticos propostos para as isotermas de adsorção os mais utilizados são os de Langmuir e Freundlich por envolverem apenas dois parâmetros e fornecerem a previsão da capacidade máxima de adsorção do material.

2.2.1.1. Modelo de adsorção de Langmuir

O modelo de adsorção de Langmuir é considerado o mais simples e é baseado em três hipóteses. A primeira é de que a adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada, já a segunda hipótese é de que todos os sítios de adsorção são equivalentes e terceira hipótese é que a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um certo sitio é independente da ocupação dos sítios vizinhos, ou seja, não há interações entre as moléculas adsorvidas (ATKINS *et al.* 2014).

Neste modelo deve-se considerar que existe um número definido de sítios no adsorvente, que os sítios possuem energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras. Também é considerado que a adsorção ocorre em monocamada e que cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. Sendo assim a equação (1) representa o modelo de isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

De modo que,

q_e = quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹);

$q_{m\acute{a}x}$ = capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹);

K_L = constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg⁻¹);

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L⁻¹).

A quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (q_e), em mg.g⁻¹, é expressa por:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Na qual:

C_0 = concentração inicial do soluto (mg.L^{-1});

V = volume de soluto (L);

m = massa de adsorvente (g).

Os parâmetros $q_{m\acute{a}x}$ e K_L podem ser determinados linearizando a equação de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}K_L} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}}C_e \quad (3)$$

A equação (4) descreve o parâmetro de equilíbrio R_L , que possibilita prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se ela é desfavorável, linear, favorável ou irreversível.

A relação entre o valor de R_L e a possibilidade de adsorção pode ser descrita de forma que, se $R_L > 1$ a Isoterma é desfavorável, se $R_L = 1$ é linear favorável e se $0 < R_L < 1$ e irreversível se $R_L = 0$ (FERNANDES, 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + q_{m\acute{a}x}K_L} \quad (4)$$

2.2.1.2. Modelo de adsorção de Freundlich

O modelo de adsorção de Freundlich foi um dos primeiros modelos propostos a fim de equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do matérias na solução. Este modelo pode ser aplicado a sistemas não ideais e considera o sólido heterogêneo e a adsorção em multicamada. Também

aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítio de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A equação (5) descreve o modelo de isoterma de adsorção de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Já a equação (6) expressa o modelo de forma linearizada, sendo aplicada a diversos sistemas. A avaliação do melhor ajuste dos dados é feita aplicando as equações e verificando o valor do coeficiente de correlação, R^2 , na qual quanto mais próximo de 1, melhor a aplicação da equação (SILVA, 2005).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

De modo em que,

q_e = quantidade de soluto adsorvido (mg.g^{-1});

C_e = concentração de equilíbrio em solução (mg.L^{-1});

$1/n$ = constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F = constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{(1-1/n)}(\text{g}^{-1})\text{L}^{(1/n)}$)

Quando a adsorção é favorável ela tende a ter um valor de n entre 1 e 10 e, quanto maior o valor de n , mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Entretanto, quando o valor de $1/n$ for igual a 1, a adsorção é linear e quando o valor de $1/n$ for maior do que 1, o adsorvente tem maior afinidade pelo soluto, e não pelo adsorvente.

2.2.2. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a taxa de remoção do soluto, ou seja, a velocidade em que as moléculas de adsorvato são adsorvidas na superfície do adsorvente, sendo obtida uma relação entre quantidade do adsorvato removida da fase fluida em função do tempo (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção de corantes pode envolver quatro estágios, em que o primeiro estágio refere-se à difusão de moléculas da solução para a camada periférica do adsorvente; o segundo estágio relaciona difusão das moléculas na interface e adsorção pelos sítios da superfície externa; o terceiro estágio é a difusão de moléculas para dentro dos poros do adsorvente (difusão intrapartícula); e o quarto estágio é referente à interação das moléculas com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando aos espaços porosos e capilares do adsorvente (SHAW, 1994; HUNTER, 1993).

2.3. CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material de origem vegetal, obtido a partir queima controlada da madeira com vapor de água e oxigênio. Este processo ocorre em temperaturas entre 800 °C e 1000 °C (PEREIRA, 2008). É de suma importância manter o controle de temperatura, fluxo de gás de arraste, natureza da matéria-prima e taxa de aquecimento ao longo da queima do material, pois o controle destes parâmetros define a qualidade e o rendimento do produto carbonizado (Mohan *et al.*, 2006).

Os resíduos provenientes da agricultura apresentam ótimas fontes de carvão ativado, devido à sua abundância e baixo valor econômico. De acordo com a literatura, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor, pode ser transformado em carvão ativado, tais como cascas de coco, carvões minerais

(antracita, betuminosos, linhito), turfas, madeiras, resíduos de petróleo, resíduos de frutas e vegetais. Atualmente são utilizados como agentes precursores, os caroços e cascas de oliva, cereja, damasco, pêsego, azeitonas e ossos de animais (CLAUDINO, 2003).

Quanto à comercialização do carvão ativado, ele pode ser tanto granulado, como pulverizado, e ainda na forma de briquetes (DEIANA et al., 2004). Usualmente o tamanho dos grãos do carvão ativado granulado varia entre 0,5 mm a 2,0 mm, enquanto o carvão ativado pulverizado possui partículas com tamanho máximo de 100 μm , no qual o tamanho correspondente a 90% que passa (em peso), na curva de distribuição granulométrica, igual à cerca de 50 μm (ABNT, 1999).

Para caracterização do carvão existem diferentes análises que devem ser realizadas como: teor de umidade, teor de cinzas, número de iodo e granulometria. Além desses testes é de suma importância conhecer o ponto de carga zero do material para processos de adsorção, pois ele nos indica o valor do pH que a superfície do material é neutra, ou seja, apresenta pH constante. Através do ponto de carga zero encontrado no experimento é possível avaliar se a adsorção de cátions ou ânions que será favorecida. Já quando o pH da solução é maior que o ponto de carga zero favorece-se a adsorção de cátions, já quando o pH é menor que o ponto de carga zero a adsorção de ânions é favorecida (FREITAS et al., 2015).

O carvão ativado é um produto indicado para o tratamento de águas e efluentes, purificação de soluções, clarificação de líquidos e entre outras aplicações. É um material de carbono que apresenta uma grande área e porosidade bastante desenvolvida, com capacidade de coletar seletivamente gases, líquidos ou impurezas no interior dos seus poros, apresentando um excelente poder adsorver substâncias causadoras de odores, gosto e cor em soluções, com grande eficiência (PEREIRA, 2008).

2.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR UV-VIS

A espectroscopia de absorção molecular no UV-VIS é um método utilizado em laboratórios analíticos em diversos segmentos e é aplicada para determinações, qualitativa e/ou quantitativa, de compostos orgânicos e inorgânicos. Este método é baseado em medidas de absorção da radiação eletromagnética, nas regiões visível e ultravioleta do espectro medindo a quantidade de luz absorvida pela amostra.

Esta técnica é capaz de determinar a presença e/ou concentração de um analito de interesse, baseando-se em medidas de transmissão da radiação eletromagnética incidente, nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético (SIQUEIRA, 2018).

Para a aplicação desta técnica é necessário um Espectrofotômetro UV-VIS, sendo um instrumento capazes de informar a absorbância em função do comprimento de onda emitidos pelo elemento de interesse.

A partir dos dados obtidos entre a absorbância e o comprimento de onda é gerado um espectro de absorção. No qual define-se um espectro de absorção como um gráfico que relaciona a absorção de radiação e o comprimento de onda das radiações incidentes. A partir do espectro, é possível verificar o comprimento de onda mais adequado para a solução em estudo e por fim a medida da absorbância deve ser feita em um comprimento de onda correspondente a um máximo de absorção pela amostra a fim de se obter o mais alto grau de sensibilidade (SKOOG *et al*, 2002).

O melhor método para avaliar a correta região espectral consiste na varredura de comprimentos de onda em uma solução de concentração constante e de valor intermediário ao da curva padrão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais que foram utilizados no trabalho experimental e a metodologia empregada.

3.1. REAGENTES

Para realização do presente trabalho os reagentes utilizados foram:

- Corante Verde de Malaquita Oxalato.
- Água deionizada.
- Solução de NaOH 0,01 M, 99% de pureza.
- Solução de HCl 0,1 M, 37% de pureza.
- Carvão ativado comercial.

3.2. EQUIPAMENTOS

Na parte prática deste projeto de pesquisa os equipamentos principais utilizados foram:

- Estufa com circulação de ar, marca Marconi e modelo MA 035.
- Espectrofotômetro UV-Vis, marca Nova Instrumentos, Modelo Nova 6100UV.
- Incubadora Shaker, marca Lucadema, modelo Luca-222.
- Phmetro de bancada, Marca Lucadema, modelo MPA-210.

3.3. PREPARO DAS SOLUÇÕES DE VM E VMH

Para os experimentos com o VM foi utilizada uma solução sintética contendo o VM com uma concentração de $2130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e para os testes foram realizadas diluições a partir desta solução mãe.

Para o preparo da solução de VMH utilizou-se corante VM e NaOH em excesso para simular o experimento realizado nas aulas práticas de Laboratório de Engenharia Química.

Para a solução de corante primeiramente foram adicionados 15 mL de corante concentrado em um balão volumétrico de 500 mL e o volume completado com água destilada. Em seguida preparou-se a solução de NaOH, na qual pesou-se 5,48 g de NaOH e dissolveu-se com água destilada em outro balão volumétrico de 500 mL. Posteriormente foi realizada a mistura do corante e do hidróxido em um balão volumétrico de 1 L, mantendo a proporção 1:1 em volume.

3.4. ADSORVENTE

O adsorvente utilizado foi o carvão ativado comercial Alpha W610, da marca AlphaCarbo, tipo pulverizado e sua matéria-prima principal é o pinus.

Quanto ao seu aspecto é um pó preto, inodoro e seco que possui caráter alcalino.

De acordo com as especificações do fabricante o seu teor de umidade é de aproximadamente 8%, o número de iodo é de $697 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e quanto a sua granulometria a passagem mínima #325 mesh (abertura de 0,045 mm) é de 90%.

A escolha por este carvão foi de acordo com a recomendação do fabricante, que o recomenda para tratamento de águas e efluentes.

3.4.1. Preparo do Adsorvente

Foram realizados três tipos de tratamento prévio do carvão para avaliar se ocorria a lixiviação de alguma espécie interferente para as análises por espectrofotometria. Deste modo, o carvão ativado in natura foi lavado com água fria, água quente e aquecido em estufa.

3.4.1.1. Lavagem do carvão com água quente e fria

Foram pesados em béquer de 300 mL, aproximadamente 5 g de carvão in natura para cada amostra. Posteriormente adicionou-se 200 mL de água deionizada em temperatura ambiente na primeira amostra, já na segunda amostra foi adicionado água previamente aquecida a 60 °C

Em seguida foi colocado em agitação por 10 min. em um agitador magnético sem aquecimento. Após as amostras foram filtrados utilizando papel filtro e submetidos a secagem em estufa a 100 °C por um período de 24 h.

3.4.1.2. Aquecimento em estufa a seco

De acordo com metodologia utilizada por Silva (2015) o carvão foi submetido ao aquecimento em estufa com circulação de ar. A temperatura utilizada foi de 100 °C por um tempo de 1 h. Após retirar da estufa transferiu-se o carvão para um recipiente limpo e seco, em seguida deixou-se em dessecador por um período de 8 h.

3.4.2. Teste de lixiviação em água

Este teste foi realizado com o objetivo de monitorar a possível lixiviação a partir do carvão para a água de espécies interferentes para o acompanhamento do processo de adsorção por espectrofotometria, especialmente na região do UV.

O teste de lixiviação foi realizado utilizando-se o carvão in natura, o carvão lavado com água deionizada a temperatura ambiente, o carvão lavado com água quente e o carvão pré-tratado em estufa.

Para realização do experimento foram pesados aproximadamente 5 g de carvão e adicionados 200 mL de água deionizada, posteriormente cada amostra foi colocada na em agitador mecânico rotativo (tipo shaker), a 20 °C e agitação de 150 rpm.

As amostras foram deixadas em agitação por um período de 2 h e coletadas amostras nos tempos de 15, 30, 60 e 120 min. As mesmas foram filtradas e em seguida foram realizadas as medidas de pH e varredura no espectrofotômetro na faixa de 200 a 800 nm.

3.4.3. Ponto de carga zero do carvão

Para a determinação do ponto de carga zero do material adsorvente, o método realizado foi conforme Freitas *et al.* (2015). A metodologia utilizada foi a dos 11 pontos, no qual se utiliza o pH variando de 1,00 a 12,00.

A solução de NaOH foi preparada pesando-se 0,4g de NaOH e dissolvendo-se com água destilada, em seguida transferiu-se para um balão volumétrico de 1 L e completado o volume com água destilada, obtendo assim uma solução com pH 12,00 e a partir dela obter as soluções com pH de 8,00 a 11,00.

Para preparar a solução de HCl utilizou-se 8,1mL de HCl P.A e adicionou-se em um balão volumétrico de 1 L completando o volume com água deionizada. Obtendo assim a solução com pH 1,00 e a partir de sua diluição pode-se preparar soluções de pH de 2,00 a 6,00.

Para a determinação do ponto de carga zero do carvão, inicialmente pesou-se aproximadamente 50 mg de carvão ativado e adicionou-se 50 mL de solução com pH ajustado, foram preparadas 11 amostras com pH variando entre 1,00 e 12,00.

Em seguida as amostras foram colocadas no shaker com agitação de 50 rpm e por um período de 24 h. Após as 24 h as amostras foram retiradas do shaker, filtradas com papel filtro e realizou-se a medida de pH de cada uma das amostras. O pH foi medido com phmetro de bancada, previamente calibrado com soluções padrão de pH 7,00 e 4,00.

Após obter os resultados de pH inicial e final, construiu-se um gráfico do pH final *versus* pH inicial e realizou-se uma média aritmética dos valores de pH que tendem aos mesmos valores para a determinação do ponto de carga zero.

3.5. CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO VM E VMH

Para obter as soluções de VM partiu-se de uma solução mãe de 2130 mg·L⁻¹. Para a construção da curva foram utilizadas soluções de 0,32 a 6,46 mg·L⁻¹. Já para construção da curva de calibração do VMH preparou-se uma solução de hidróxido de sódio e misturou-se com a solução de corante VM, na proporção 1:1, a fim de obter a diluição final desejada. As concentrações utilizadas para a construção da curva foram de 0,64 a 32 mg·L⁻¹.

3.6. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Todos os ensaios de adsorção foram realizados em frascos de plástico com capacidade de 250 mL, em agitador mecânico rotativo (tipo shaker), com agitação de 150 rpm e temperatura de 20 °C.

Para avaliar a cinética de adsorção do VM e do VMH, foram adicionados em um recipiente plástico 0,1 g de carvão ativado e 200 mL de solução de VM ou VMH em diferentes concentrações. Em seguida foram coletadas amostras nos tempos 15, 30, 60, 120 e 180 min. As amostras coletadas eram filtradas em papel filtro e a leitura de absorvância no espectrofotômetro no comprimento de onda de interesse era

realizada em duplicata. Após a avaliação dos resultados definiu-se uma concentração para realizar a cinética por maior período de tempo (24 h).

Foram realizados experimentos variando a concentração das soluções para construir a isoterma de adsorção, na temperatura de 20 °C, apenas para o VM.

Foram adicionados em um recipiente de plástico 0,1 g de carvão ativado e 200 mL da solução de corante VM nas concentrações de 53, 80, 138, 182, 116 e 201 mg·L⁻¹. As amostras foram colocadas no shaker com uma agitação de 150 rpm, temperatura de 20 °C e período de 60 min. Foram coletadas amostras nos tempos de 15, 30 e 60 min. As mesmas foram filtradas e lidas as absorbâncias em duplicata no espectro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta etapa do trabalho serão apresentados e discutidos resultados referentes ao estudo da adsorção do VM e VMH pelo carvão ativado. Primeiramente, será apresentada a caracterização do adsorvente em termos do ponto de carga zero. Em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados referentes aos ensaios preliminares de adsorção e pré-tratamentos do adsorvente. Na sequência serão apresentadas as curvas de calibração, os estudos cinéticos e de equilíbrio para a adsorção do VM e VMH, sendo por fim apresentada uma proposta de tratamento do efluente gerado nas aulas práticas a partir dos resultados apresentados.

4.1. PONTO DE CARGA ZERO DO ADSORVENTE

O ponto de carga zero é um parâmetro de suma importância de ser avaliado, pois permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma, avaliar porque dependendo do pH da solução a adsorção ocorre de maneira mais eficiente do que em outro de materiais adsorventes. O ponto de carga zero corresponde ao ponto no qual o pH se mantém constante depois do sistema ter atingido o equilíbrio (SILVA, 2010).

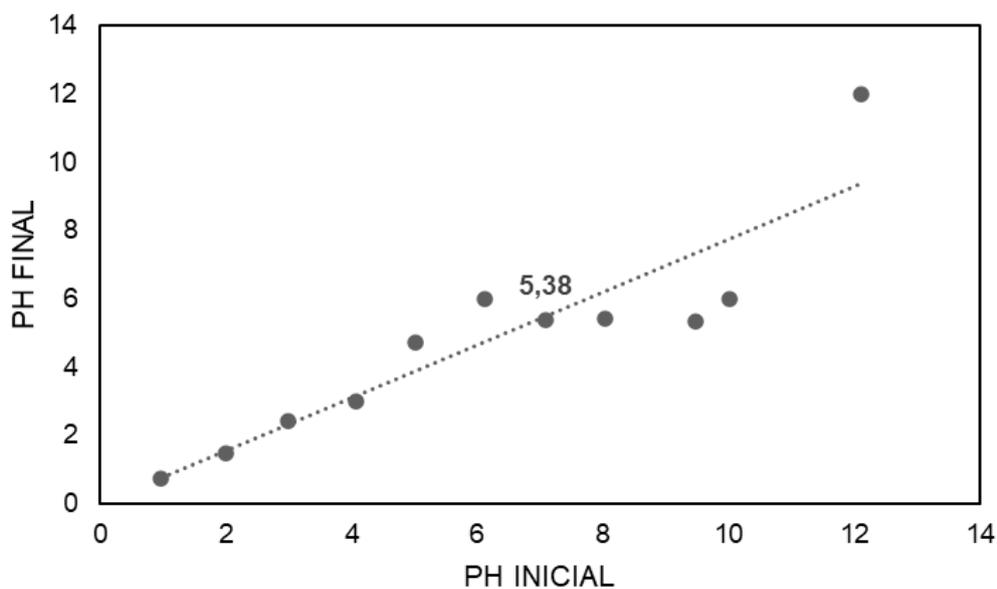
A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos de pH inicial e final encontrados para o carvão ativado. A partir dos resultados obtidos construiu-se um gráfico pH inicial *versus* pH final, conforme demonstrado na Figura 4.

Tabela 1: Valores medidos de pH inicial e após 24h.

PH INICIAL	PH FINAL
0,97	0,73
1,99	1,48
2,99	2,43
4,06	2,99
5,02	4,71
6,12	6,01
7,09	5,38
8,03	5,41
9,47	5,36
10,02	6,01
12,12	11,98

Fonte: Autora

Figura 4: Determinação do ponto de carga zero



Fonte: Autora

A partir dos resultados encontrados foi possível avaliar o ponto de carga zero do carvão ativado utilizado, calculando-se a média aritmética dos pontos que o pH

final se mantêm aproximadamente constante. De acordo com o gráfico da Figura 6, o ponto de carga zero para o carvão ativado é de **5,38**.

De acordo com Freitas *et al.* (2015), quando o adsorvente entrar em contato com uma solução com o pH abaixo do ponto de carga zero (nesse caso, 5,38), a superfície ficará carregada positivamente e um grande número de ânions será adsorvido para balancear as cargas positivas. Neste caso, os adsorventes são mais eficazes para a remoção de corantes aniônicos. Quando forem utilizadas soluções com um pH mais alto do que 5,38, a superfície ficará carregada negativamente e, adsorverá, preferencialmente corantes catiônicos. Este processo pode ser explicado pela atração eletrostática entre a carga gerada na superfície do material adsorvente e o grupo aniônico ou catiônico do adsorvato.

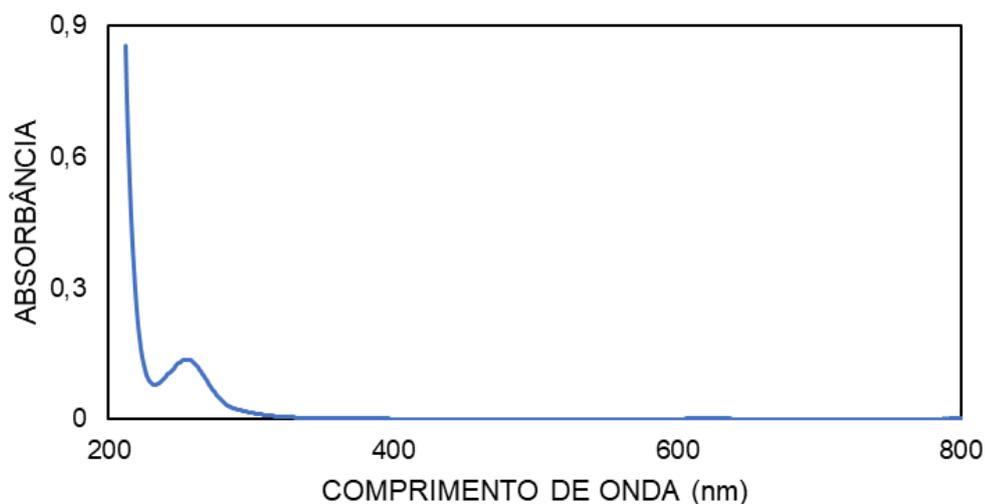
O corante VM é classificado como um corante catiônico e seu pH em solução fica entre 4,50 e 5,00. Deste modo, a adsorção do VM seria mais eficiente utilizando a solução com pH ajustado acima do ponto de carga zero obtido para o carvão ativado utilizado neste trabalho, portanto, para valores de pH acima de 5,38.

Para a solução do VMH, o pH da solução é acima de 12,00 devido à elevada concentração de íons OH^- , contudo, de acordo com a Figura 2 (reação de descoloração do VM), a forma incolor é eletricamente neutra. Nesse caso, as forças de interação do VMH com o carvão ativado não seriam de natureza eletrostática, sendo a possível adsorção governada por outro mecanismo.

4.2. ENSAIOS PRELIMINARES PARA O VMH

Nesta seção serão apresentados os resultados dos ensaios preliminares para o VMH, nos quais foram avaliados a massa de carvão a ser utilizada e a concentração das soluções para o VMH. Como o resíduo gerado na aula prática é o produto da hidrólise descolorido, os primeiros ensaios foram realizados com o VMH obtendo a absorvância utilizando o $\lambda_{\text{máx}}$ observado para o VMH, em 255 nm, conforme demonstra a Figura 5.

Figura 5: Espectro de varredura do VMH na faixa de 200 a 800 nm.
(Condições: C_{VMH} : $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, T: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, agitação: 150 rpm, pH: 13,00)



Fonte: Autora.

Inicialmente foram realizados ensaios com o VMH com concentração inicial de $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, variando-se a massa de carvão ativado, e medindo-se a diferença de absorvância da solução em 255 nm após 90 minutos de contato com o carvão. Conforme os resultados apresentados na Tabela 2, observa-se pouca variação na absorvância quando do uso da massa de carvão de 0,1 g. Por outro lado, utilizando-se uma massa de carvão de 0,5 g a absorvância aumentou.

Tabela 2: Avaliação da massa de adsorvente para o VMH.

Amostra	Tempo de agitação (min.)	Massa de Carvão (g)	Abs. Inicial	Abs. Final
A1	90	0,1	0,128	0,122
A2	90	0,5	0,128	0,177

Fonte: Autora.

Esse resultado preliminar indicou que as condições não se mostraram adequadas para o estudo da adsorção do VMH. Como a absorvância para o VMH em 255 nm nessa concentração é relativamente baixa e o pH inicial da solução é muito alto (devido à presença de excesso de íons OH^-), os resultados sugerem que o VMH

não foi adsorvido nessas condições. Ainda, os resultados para a maior massa de carvão (0,5 g) sugeriram uma possível interferência de algum composto lixiviado do carvão para a solução. Dessa forma, optou-se por avaliar alguns pré-tratamentos do carvão (resultados descritos na seção 4.3).

4.3. AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTOS DO ADSORVENTE

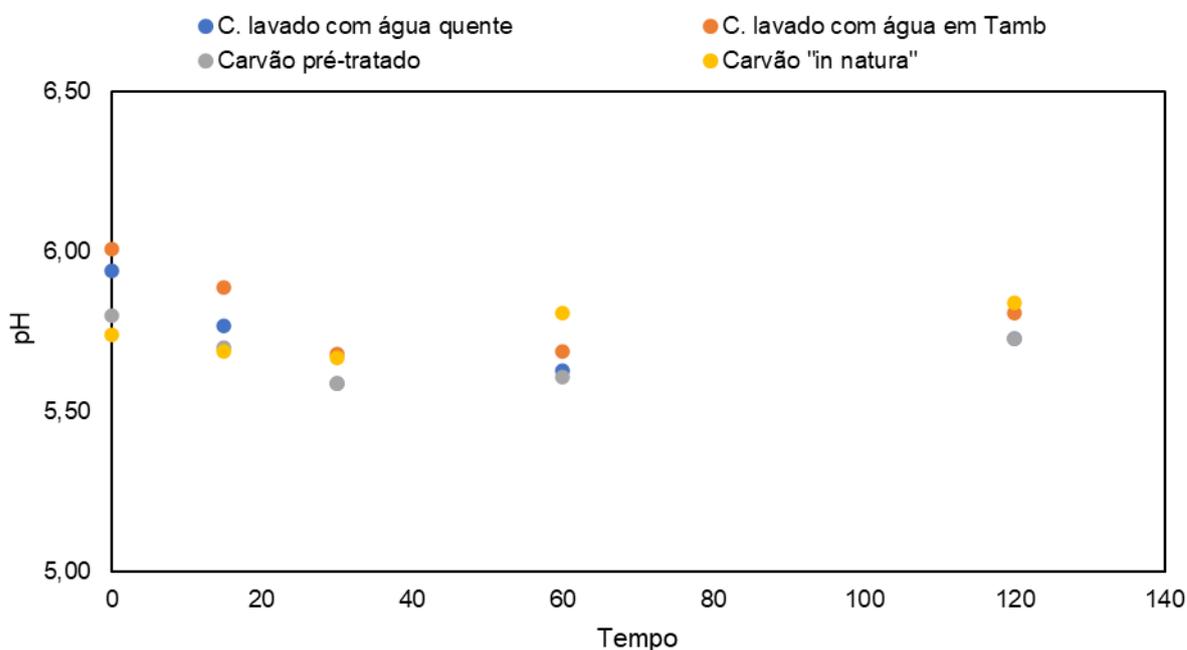
Foram realizados três tipos de tratamento prévio do carvão para avaliar se ocorria a lixiviação de alguma espécie interferente para as soluções. Para tal, o carvão ativado foi lavado com água fria, com água quente e aquecido em estufa.

Cabe pontuar que ao realizar a lavagem do carvão com água houve uma perda considerável de material na filtração (cerca de 42% do adsorvente ficaram retidos no papel filtro para a lavagem com água quente e 39% para a lavagem com água fria). Dessa forma, considerou-se este processo inviável do ponto de vista prático por demandar muito tempo para a filtração, além de acarretar uma perda muito grande de material por retenção no papel filtro. O pH da água de lavagem do carvão lavado com água quente foi de 8,44, enquanto o pH da água de lavagem do carvão fria é 7,89, indicando a possibilidade de lixiviação de alguma espécie para a água durante a lavagem. Contudo, de acordo com as medidas de absorbância (varredura na região de 200 a 800 nm), não foram observados picos de absorção para água de lavagem, nem na região do visível e nem do UV.

Foram realizados ensaios de lixiviação em água para as amostras de carvão tratado (lavado com água fria e com água quente e aquecido em estufa a seco) em comparação com o carvão *in natura* (sem tratamento) com o objetivo de avaliar o comportamento do carvão quando colocado em contato com o líquido. De acordo com as medidas de espectrofotometria (varredura na região de 200 a 800 nm), não foram observados picos de absorção para os lixiviados em nenhum caso, nem na região do visível e nem no UV.

Quanto às medidas de pH, de acordo com a Figura 6, não foram observadas grandes variações de pH com o decorrer do tempo de contato com água para as diferentes amostras de carvão no ensaio de lixiviação. Deste modo, avaliando os espectros e os resultados de pH foi possível concluir que não ocorreu lixiviação de compostos interferentes, e assim optou-se por dar continuidade aos estudos utilizando-se o carvão *in natura*.

Figura 6: Medidas de pH para os ensaios de lixiviação.



Fonte: Autora.

4.4. ESTUDO DA ADSORÇÃO DO VMH

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para o estudo da adsorção do VMH pelo carvão ativado. Inicialmente, foi obtida uma curva de calibração para obter a relação entre a concentração do adsorvato e a absorbância no $\lambda_{\text{máx.}}$ (255 nm) observado para o VMH conforme o espectro de absorção representado na Figura 6.

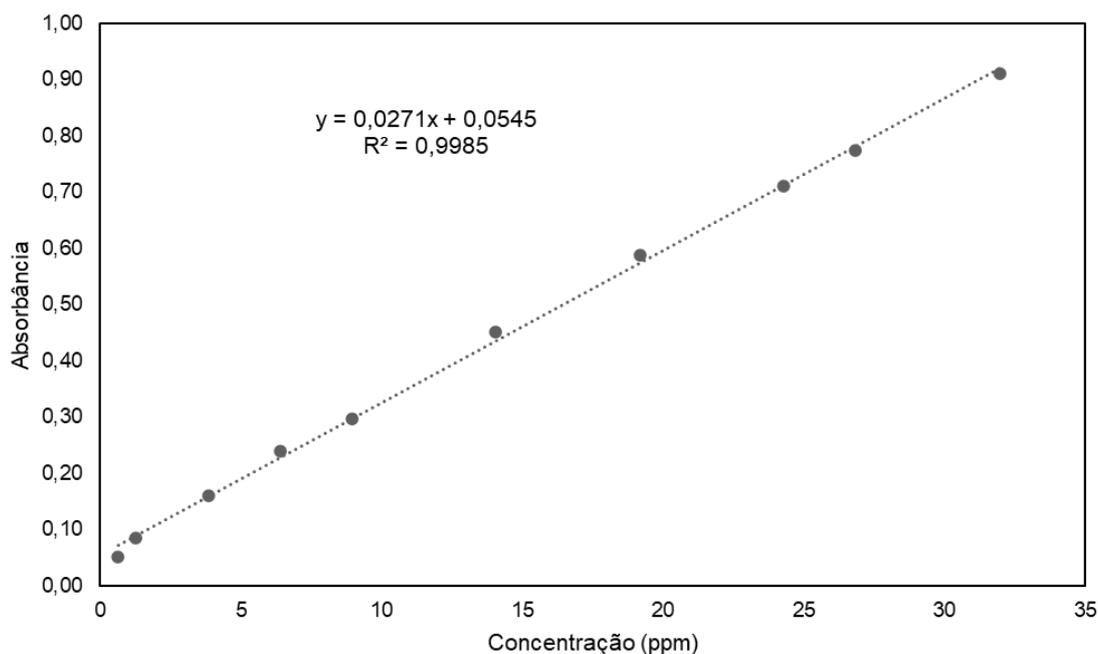
Foi realizado também um estudo cinético da adsorção no pH inicial da solução e avaliou-se o efeito do ajuste do pH inicial.

4.4.1. Curva de calibração para o VMH

A partir dos valores de absorvância em 255 nm obtidos para diferentes concentrações da solução de VMH foi plotada uma curva da absorvância *versus* concentração, conforme a Figura 7. Foi realizada uma regressão linear, obtendo um R^2 igual a 0,9985 e a equação (7) representa a equação da reta obtida.

$$Abs(255) = 0,0271 [VMH] + 0,0545 \quad (7)$$

Figura 7: Curva de calibração para o VMH.



Fonte: Autora.

Observando o valor de R^2 obtidos para esta curva podemos concluir que ela apresenta uma boa aproximação, pois quanto mais próximo de 1 menor será o erro

em y e, portanto, melhor será o ajuste da função matemática escolhida à curva de calibração (RIBEIRO *et al.*, 2007).

4.4.2. Cinética de adsorção

Foi realizado um estudo cinético da adsorção do VMH para uma concentração inicial de $32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, utilizando-se 0,1 g de carvão. A Figura 8 apresenta o percentual de remoção do corante ao longo do tempo. Para obter as concentrações nos diferentes intervalos utilizou-se a equação (7), obtida a partir da curva de calibração. Na tabela 3 são apresentados os tempos de coleta de amostra, concentração do VMH calculada de acordo com a curva de calibração e percentual de remoção.

Esta amostra foi mantida em agitação por um período total de 24 h, sendo que se obteve o valor zero para absorvância nesse tempo. Também não foi observada nenhuma banda de absorção para a amostra de 24 hs na varredura realizada no espectrofotômetro. Esse resultado indica que entre o tempo de 180 min e 24 horas ocorre a adsorção total do VMH na superfície do carvão.

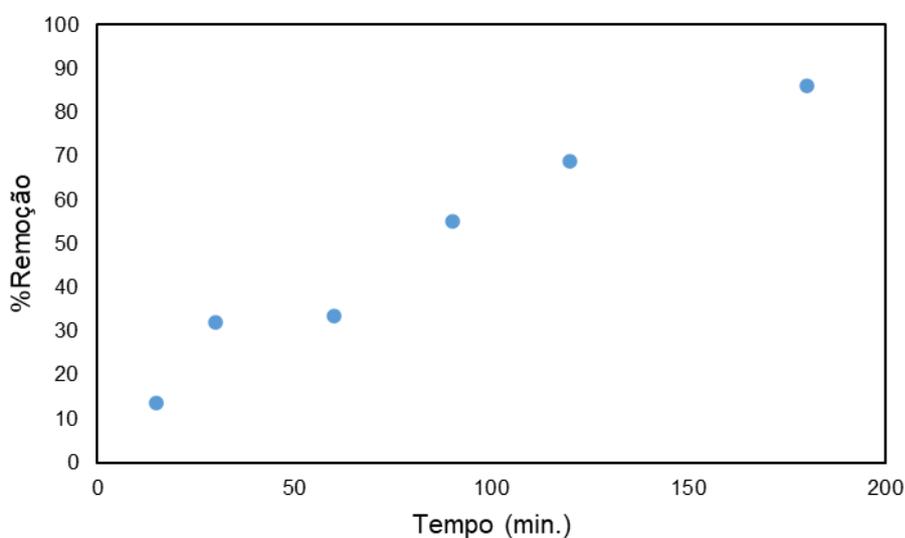
Tabela 3: Dados para a cinética de adsorção do VMH

(Condições: $m_{\text{carvão}}$: 0,1 g, T: 20 °C, agitação: 150 rpm, pH: 13,00)

TEMPO (min)	Concentração (mg/L)	%Remoção
0	31,21	0
15	26,99	13,5
30	21,22	32,01
60	20,74	33,54
90	13,95	55,28
120	9,75	68,75
180	4,33	86,12

Fonte: Autora.

Figura 8: Percentual de remoção do VMH versus tempo.



Fonte: Autora.

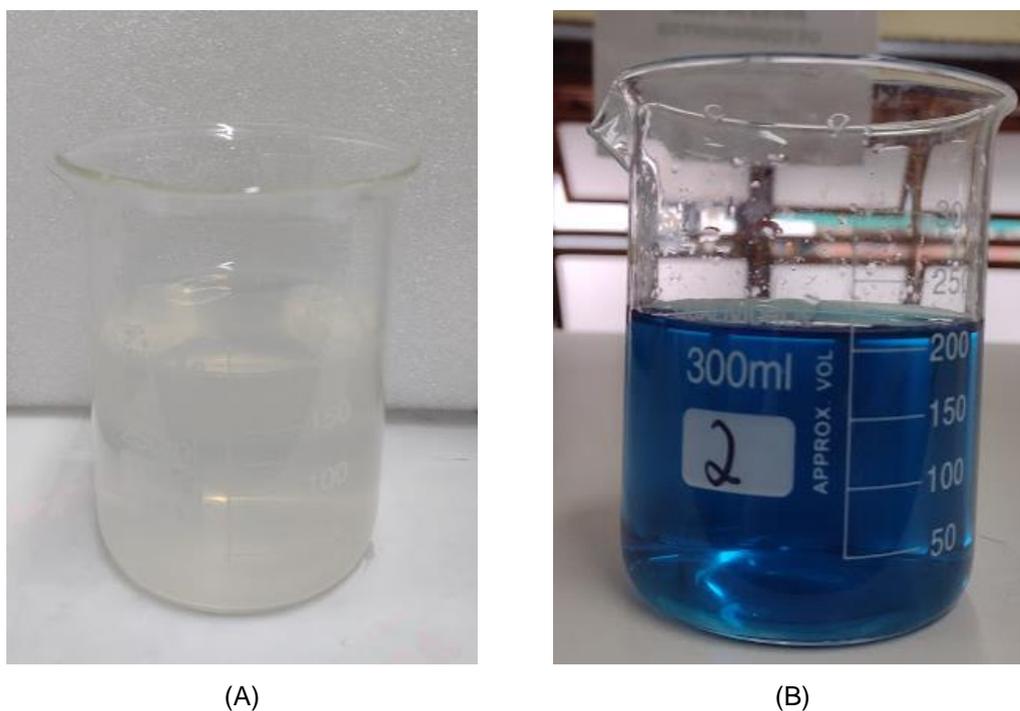
4.4.3. Avaliação da alteração do pH inicial do VMH

Com o intuito de tratar o resíduo gerado nas aulas práticas de laboratório para realizar o descarte correto do mesmo, é necessário ajustar o pH do efluente para a faixa de 5 a 9. De acordo com o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), órgão máximo que rege a legislação ambiental brasileira, a Resolução 357 de 2005 estabelece os padrões de lançamento para efluentes líquidos e nesta resolução está descrito que o pH aceitável para descarte correto do efluente é estar entre 5 a 9. (BRASIL, 2005). Nesse sentido, foi avaliado o efeito do ajuste de pH da solução inicial de VMH na adsorção do corante.

Foram realizados ensaios com a mesma concentração inicial do corante, sem ajuste de pH (pH inicial 13,00) e com ajuste de pH para 6,00 utilizando uma solução diluída de HCl. Em ambos os casos as soluções foram mantidas em contato, com agitação de 150 rpm, com 0,1 g de adsorvente por 60 minutos.

Conforme se pode observar na Figura 9, com o ajuste de pH a solução do VMH retornou à coloração observada para o corante VM. Dessa forma, foi obtida um espectro de absorção para a solução com pH ajustado, constatando-se que o pico de maior absorbância ocorreu no comprimento de onda de 617nm e o pico observado em 255 nm desapareceu. Sendo assim, as leituras para as amostras do ensaio com ajuste de pH foram realizadas no comprimento de onda de 617nm.

Figura 9: Solução de VMH (A) sem ajuste de pH (pH inicial: 13,00) e (B) com ajuste de pH (pH inicial: 6,00)



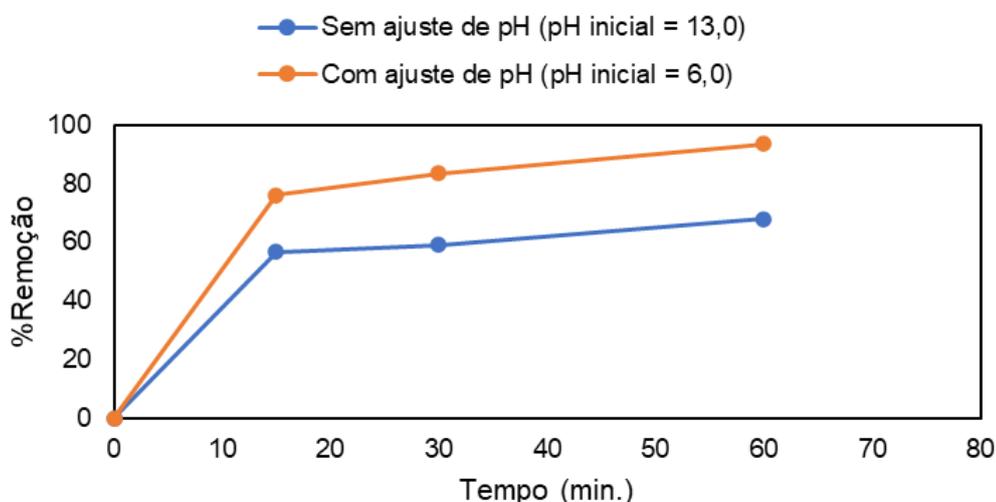
Fonte: Autor

A Figura 10 apresenta o percentual de remoção do VMH com o tempo para as soluções sem e com ajuste de pH, calculado a partir das variações de absorbância (em 255 nm e 617 nm para os ensaios sem e com ajuste de pH, respectivamente). Para o ensaio sem ajuste de pH, em 60 minutos de contato obteve-se um percentual de remoção de aproximadamente 68%. Ao final do processo, a amostra foi filtrada e o pH ajustado para aproximadamente 7,00. Para o ensaio com ajuste de pH, o

percentual de remoção atingido em 60 minutos de contato foi de aproximadamente 93%.

A partir dos resultados obtidos para a remoção da cor para o VMH com o ajuste de pH, observou-se uma maior eficiência para a adsorção da espécie que absorve no λ_{max} de 617 nm. Supõe-se que o ajuste de pH provoca o retorno do VMH para a forma catiônica (VM), cuja adsorção na superfície do carvão é mais favorável.

Figura 10: Percentual de remoção para o VMH com e sem ajuste de pH.



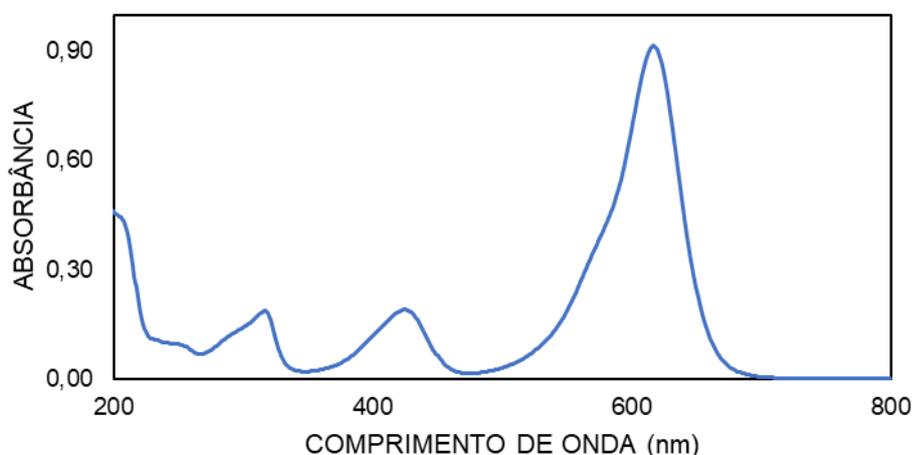
Fonte: Autores.

4.5. ESTUDO DA ADSORÇÃO DO VM

Como com o ajuste de pH da solução de VMH para 6,00 o $\lambda_{\text{máx.}}$ observado passa a ser o mesmo do VM (617 nm), verificou-se que seria possível realizar o tratamento do efluente da aula prática realizando-se o ajuste de pH previamente à adsorção com carvão ativado. Como discutido anteriormente, o ajuste de pH previamente ao descarte do efluente seria necessário de qualquer forma devido ao pH elevado da solução inicial do VMH.

Nesta parte do trabalho serão apresentados os resultados obtidos para o estudo da adsorção do VM, cujo espectro de absorção está apresentado na Figura 11. De acordo com o espectro, o pico de maior absorbância ($\lambda_{\text{máx.}}$) ocorre em 617 nm. Serão apresentados os resultados dos ensaios preliminares para a adsorção do VM, a curva de calibração correlacionando a absorbância no $\lambda_{\text{máx.}}$ (617 nm) com a concentração da solução de VM, o estudo da cinética de adsorção e a obtenção da isoterma de adsorção do VM no carvão ativado.

Figura 11: Espectro de absorção do VM na faixa de 200 a 800 nm.
(Condições: C_{VM} : 201 mg·L⁻¹, T: 20 °C, agitação: 150 rpm)



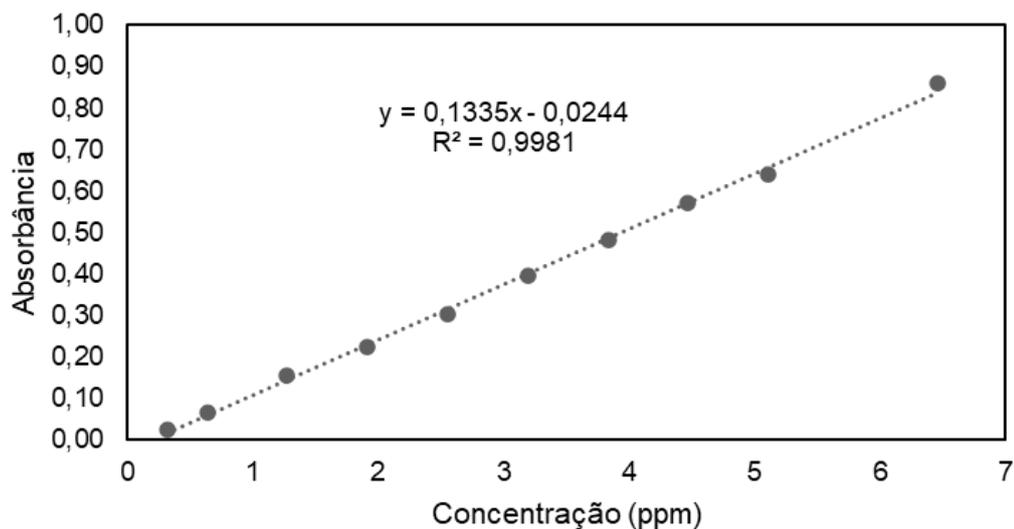
Fonte: Autora.

4.5.1. Curva de calibração para o VM

A Figura 12 apresenta a curva de calibração obtida para o VM a partir das medidas de absorbância em 617 nm para diferentes concentrações do corante. A partir dos resultados obtidos entre a concentração versus a absorbância, realizou-se uma regressão linear, obtendo um R^2 igual a 0,9981 e na equação (8) representa a equação da reta obtida.

$$Abs(617\text{ nm}) = 0,1335[VM] - 0,0244 \quad (8)$$

Figura 12: Curva de calibração para o VM.



Fonte: Autora.

4.6. ENSAIOS PRELIMINARES PARA O VM

Foram realizados alguns testes para avaliar a adsorção do VM, monitorando-se a absorbância em 617 nm, utilizando-se diferentes concentrações de corante e massas de carvão. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4, observou-se uma grande redução na absorbância das soluções do corante em pouco tempo, mesmo utilizando quantidades bem pequenas de carvão.

Tabela 4: Avaliação da massa de adsorvente para o VM.

Amostra	Tempo de agitação (min.)	Massa de Carvão (g)	Concentração Inicial (mg/L)	Concentração Final (mg/L)
A1	15	0,10	6,00	0,36
A2	15	0,50	6,00	0,56
A3	30	0,01	8,00	2,09
A4	30	0,01	4,00	0,92
A5	30	0,05	8,00	0,42
A6	30	0,05	4,00	0,30

Fonte: Autores.

De acordo com esses resultados, optou-se por dar continuidade aos estudos utilizando uma massa de carvão de 0,1 g, visando reduzir erros associados à pesagem. Além disso, como nos ensaios cinéticos seriam coletadas amostras periodicamente ao longo dos ensaios de adsorção, considerou-se mais adequado utilizar uma maior massa de adsorvente para minimizar erros associados à coleta das amostras. Contudo, como visivelmente a capacidade adsortiva desse adsorvente para o VM, nessas condições, é grande, optou-se por trabalhar com soluções mais concentradas do VM nos estudos seguintes.

4.6.1. Estudo da cinética de adsorção do VM

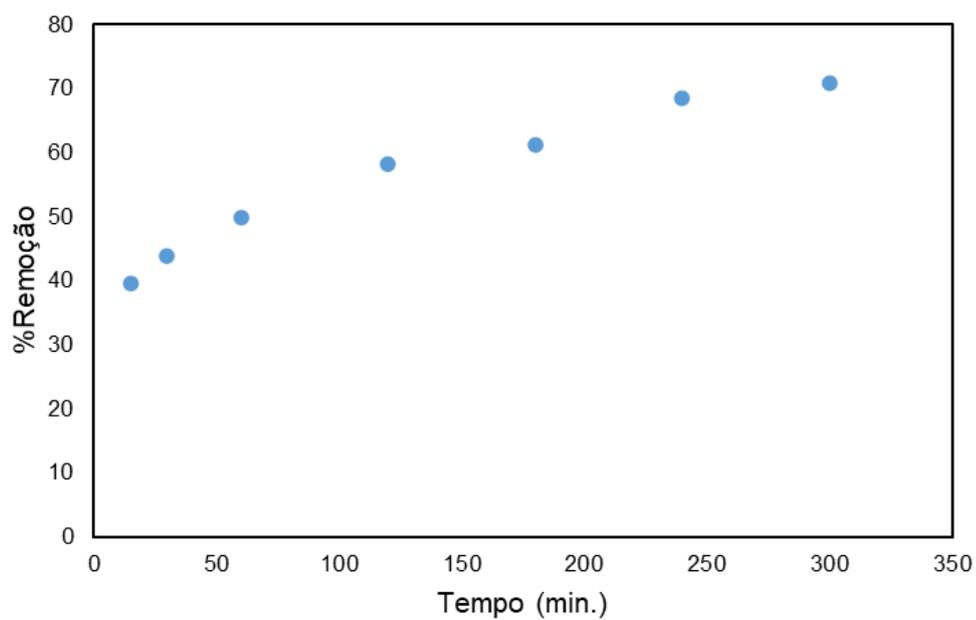
Foi realizado um estudo cinético da adsorção do VM na concentração de 45 mg·L⁻¹ até o tempo máximo de 24 hs. A Figura 13 e a tabela 5 apresentam os resultados para o percentual de remoção ao longo do tempo. No tempo de 24 h, a leitura da absorbância foi igual a zero em 617 nm e não foi observado nenhum pico adicional no espectro. Esse resultado indica que entre o tempo de 300 min e 24 horas ocorre a adsorção total do VM na superfície do carvão.

Tabela 5: Resultados obtidos para o estudo cinético da adsorção do VM.

TEMPO (min)	Concentração (mg/L)	%Remoção
0	41,57	0,00
15	25,31	39,66
30	23,82	43,87
60	20,57	49,88
120	17,58	58,29
180	15,58	61,30
240	12,58	68,51
300	12,33	70,91

Fonte: Autora.

Figura 13: %Remoção versus tempo para o corante.



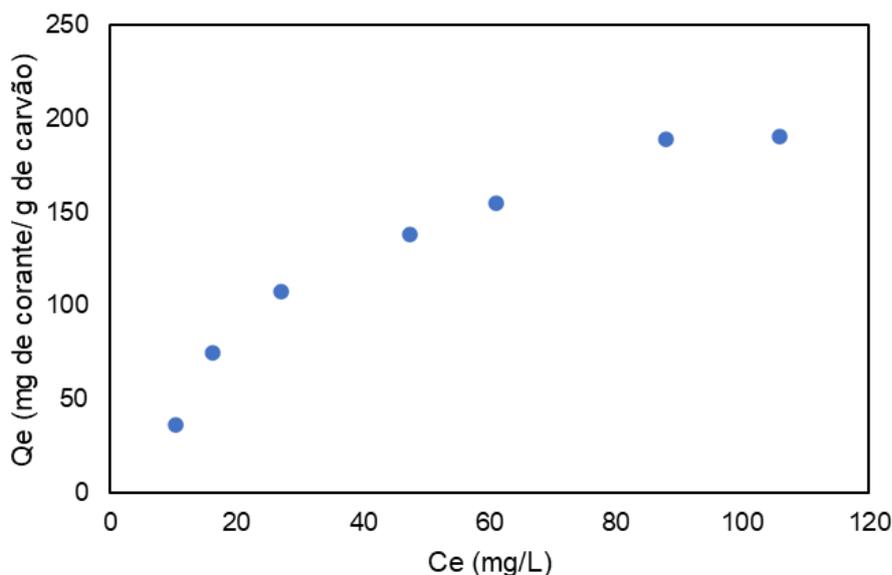
Fonte: Autora.

4.6.2. Obtenção da isoterma de adsorção do VM

Para obter a isoterma de adsorção do VM a 20 °C foram utilizadas soluções de VM com concentrações iniciais de 53, 80, 138, 182, 116 e 201 mg·L⁻¹ e um tempo definido de 60 min de contato com o carvão. Para este teste foram utilizadas soluções mais concentradas em função do %remoção ser alto em pouco intervalo de tempo.

A partir dos dados experimentais, foram calculadas a concentração no equilíbrio (C_e) e a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (q_e), em mg.g⁻¹, de acordo com a equação (2). Com os dados obtidos para C_e e q_e foi plotada a isoterma de adsorção (q_e versus C_e) para o corante VM nessa temperatura, representada na Figura 14.

Figura 14: Isotherma de adsorção do VM a 20 °C.

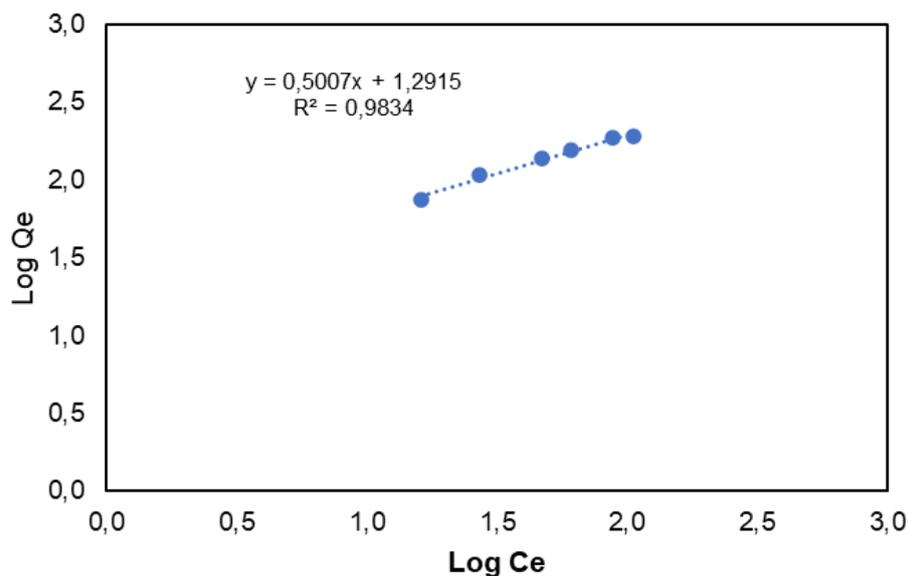


Fonte: Autora.

A fim de ajustar os dados experimentais ao modelo de Freundlich, foi plotado o gráfico do logaritmo de q_e versus o logaritmo da concentração no equilíbrio (C_e). A Figura 15 apresenta o gráfico obtido, a regressão linear com os dados resultou em um

R^2 de **0,983** na aplicação deste modelo e assim foi possível obter os valores dos parâmetros do modelo de Freundlich, n e de K_F , apresentados na Tabela 6.

Figura 15: Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich.



Fonte: Autora.

Tabela 6: Parâmetros Modelo de Freundlich.

n	1,997
K_f (L/mg)	19,566

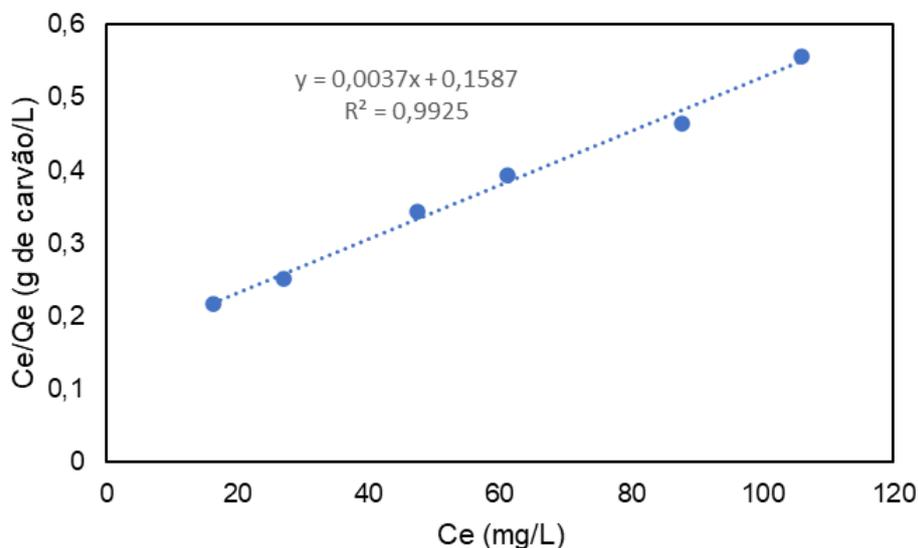
Fonte: Autora.

De acordo com a Tabela 6, podemos observar que o valores do parâmetro n , que está relacionado a intensidade da adsorção, o resultado mostra $n > 1$, indicando uma isoterma favorável.

Para a aplicação do modelo matemático de Langmuir, plotou-se o gráfico de C_e / q_e versus C_e . A Figura 16 corresponde ao gráfico plotado a partir da aplicação deste modelo, aplicando a regressão linear foi obtido R^2 de 0,992. Os valores dos

parâmetros de Langmuir, $q_{m\acute{a}x}$ e de K_L , para obter o valor de R_L , são apresentados na tabela 7.

Figura 16: C_e/q_e versus C_e



Fonte: Autora.

Tabela 7: Parâmetros do modelo de Langmuir.

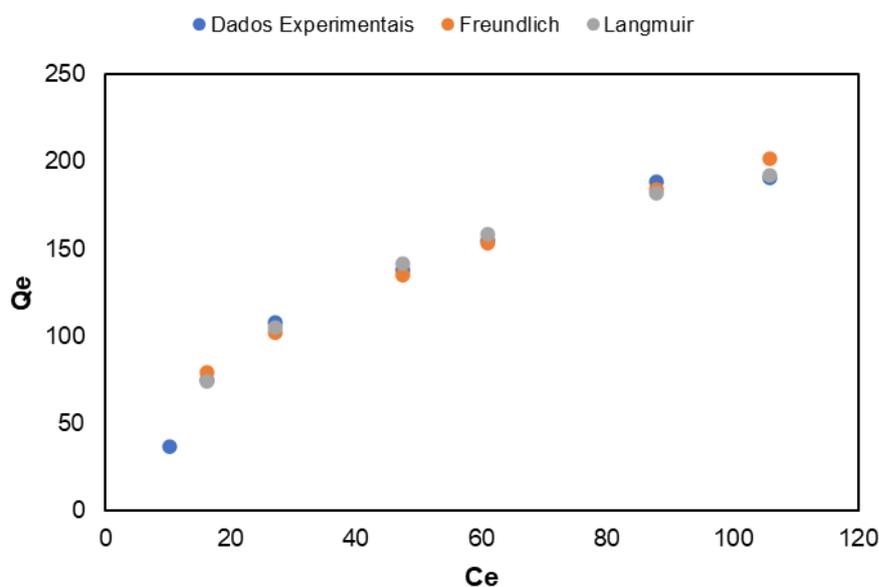
$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	270,270
K_L (L/mg)	0,023
R_L	0,137

Fonte: Autora.

Conforme podemos observar através da Tabela 7, o resultado obtido para o parâmetro de equilíbrio (R_L) é menor que 1, o que nos indica que a isoterma é favorável e apresenta uma capacidade máxima de absorção de aproximadamente 270 mg.g^{-1} .

Na Figura 17, têm-se C_e versus q_e para os pontos experimentais e para os dois modelos aplicados neste trabalho.

Figura 17: Comparação entre modelos de Freundlich e Langmuir com pontos experimentais



Fonte: Autora.

A partir dos valores de R^2 obtidos para aplicação dos modelos matemáticos de Freundlich e Langmuir, obtivemos 0,9834 para o modelo de Freundlich e igual a 0,9925 para o modelo de Langmuir. Observa-se que os pontos experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, sendo obtida isoterma favorável para este modelo. Esse resultado indica uma adsorção em monocamada das moléculas de VM na superfície do carvão, na qual a adsorção ocorre em sítios específicos do adsorvente.

De acordo com estudos da literatura sobre a adsorção do corante VM utilizando diferentes adsorventes, os dados experimentais também se ajustaram melhor ao modelo de isoterma de Langmuir. Podendo ser citados os estudos realizados por Saha et al. (2010), que testaram a adsorção com solo argiloso de origem indiana. Também por Sekhar et al. (2009) que estudaram a utilização de celulose para adsorver o corante e como resultado, obtiveram dados experimentais que foram consistentes com os modelos de Langmuir e Freundlich.

4.7. TRATAMENTO DO EFLUENTE GERADO EM AULA

Para realizar o tratamento do efluente gerado nas aulas práticas, propõe-se utilizar os resultados obtidos nesse trabalho para remover o corante por adsorção em carvão ativado, com ajuste do pH inicial do efluente para 6,00. Dessa forma, foram realizados os cálculos para prever a massa de adsorvente necessária para remover o corante em um volume de 60 L de efluente.

Considerando que a concentração inicial do corante é de $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e deseja-se reduzir para uma concentração final de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Utilizando o modelo de isoterma que se apresentou mais favorável para este trabalho, conforme os cálculos realizados abaixo serão necessários 664,469 g de carvão ativado.

$$\frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{(1 - K_L \cdot C_e)} \quad (9)$$

$$\frac{(7 - 0,100) \cdot 60}{m} = \frac{270,270 \cdot 0,023 \cdot 0,100}{(1 - 0,023 \cdot 0,100)}$$

$$m = 664,469 \text{ g}$$

Dessa forma, para o tratamento do efluente gerado nas aulas sugere-se que inicialmente o pH do efluente seja ajustado para 6,00. Recomenda-se um período de pausa de pelo menos 1 hora. Posteriormente, o efluente deve ser colocado em contato com a massa calculada de carvão. Como os ensaios de adsorção foram realizados com agitação e seria inviável realizar a adsorção desse volume de efluente com agitação, recomenda-se deixar em contato por um período de 24 horas e verificar a absorvância em 617 nm após decorrido esse tempo.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho realizou-se o estudo do carvão ativado como adsorvente para o corante VM e sua forma hidrolisada, com o objetivo de propor uma alternativa para o tratamento do efluente gerado nas aulas práticas de laboratório do curso de Bacharelado em Engenharia Química do IFRS – *Campus* Feliz, previamente ao seu descarte. O efluente contém a forma hidrolisada do VM em meio fortemente alcalino, sendo gerados cerca de 60 L de efluente por semestre.

Analisando o alto percentual de remoção atingido neste trabalho utilizando temperatura próxima da temperatura ambiente, considera-se que obteve uma boa eficiência para adsorção. Pensando no âmbito industrial, trabalhar com temperaturas próximas da temperatura ambiente apresenta muitas vantagens, principalmente na redução com gastos extras de energia para aplicar o processo de tratamento.

De acordo com o estudo realizado ao decorrer deste projeto, há duas formas para o tratamento deste resíduo. Como o ajuste de pH para a faixa neutra é necessário para atender a legislação ambiental, verificou-se a possibilidade de realizar o ajuste do pH do efluente previamente aos ensaios de adsorção. Sendo assim, a primeira proposta seria aplicar o processo de adsorção sem ajuste do pH inicial acompanhando a absorbância no comprimento de onda de 255 nm e no final do processo realizar o ajuste de pH para a faixa de 5,00 a 9,00. Já a segunda maneira seria realizar o ajuste de pH da solução para faixa de pH aceitável para descarte correto (pH = 6,00 de acordo com o estudado nesse trabalho) e acompanhar a adsorção pela medida da absorbância em 617 nm, já que o ajuste de pH muda a forma química do composto e, conseqüentemente, o $\lambda_{\text{máx}}$.

A partir do estudo da adsorção do VM e sua forma hidrolisada foi possível atender o objetivo do presente trabalho, em que se apresentou duas maneiras possíveis para o tratamento e descarte correto desse resíduo de modo que atenda os parâmetros propostos na legislação ambiental.

REFERÊNCIAS

AAHMAD, R., KUMAR, R. Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. *Journal of Environmental Management*, v. 91, n. 4, p. 1032-1038, 2010.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Carvão ativado pulverizado – Especificação – EB-2133. Rio de Janeiro, 1991c.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. MB-3414: Carvão ativado pulverizado – determinação da umidade. Rio de Janeiro, 1991b.

ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of chemistry*, v. 10, p. 3381-3393, feb., 2014.

ALMEIDA, É. J. R.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. A indústria têxtil no Brasil: uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. 2017. Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Rio Claro, 2017.

ALMEIDA, Francine Tatiane Rezende De. Adsorção De Catiões Metálicos E Oxiânions Em Solução Aquosa Usando Novos Materiais Bifuncionalizados A Partir Da Celulose E Da Quitosana. 2014. 125 p. Pós-Graduação (Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

ALVES, F. C. Estudos dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde de malaquita. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2013.

ANDIA, Javier Paúl Montalvo. Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Rio de Janeiro-RJ, 2009. DOI <https://doi.org/10.17771/PUCRio.acad.14605>. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.pucRio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=14605> @1. Acesso em: 2 abr. 2022.

ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, v. 78, p. 117-130, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. MB-3410. Determinação do número de iodo no carvão ativado pulverizado, 1991.

ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. *Físico-química*. 10. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2014.

BELTRAME, Leocádica Terezinha Cordeiro. Caracterização de efluentes têxtil e proposta de tratamento. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal-RN, 2000.

BHAVANI, K. D.; Dutta, P. K. Physico-chemical adsorption properties on chitosan for dyehouse effluent. *American Dyestuff Reporter*. April, p. 53-58, 1999.

BRASIL, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). Resolução CONAMA 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos d' água e diretrizes ambientais. Brasília: 2005.

CASTRO, A. S.; FRANCO, C. R.; CIDADE, M. J. A. Adsorção de Corantes Azul Indosol, Laranja Indosol e Vermelho Drimaren em Solução Aquosa por Argila Branca. Revista Virtual de Química, v. 10, n. 5, p. 1-14, 2018.

CERQUEIRA, A. A. Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006.

CLARK, Hélia Luiza Marques. Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Federal de Minas Gerais- UFMG. Belo Horizonte-MG, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/URMR-87QMYW/1/dissertacaofinal.pdf>. Acesso em: 2 abr. 2022.

CLAUDINO, A. Preparação de Carvão Ativado a partir de Trufa e sua utilização na remoção de poluentes. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina – 2003

CUSSLER, E. L. Diffusion: mass transfer in fluid systems. 2. ed. New York: Cambridge University, 1997. 580 p.

COLOMBO, A. Biossorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2013.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999.

DEIANA, A. C. *et al.* Use of grape must as a binder to obtain activated carbon briquettes. Brazilian Journal Chemical Engineering, [s.l.], v. 21, n. 4, p. 585-591, 2004.

DEL MONEGO, M. L. C. Degradação eletroquímica de corantes e efluentes da indústria têxtil. 2007. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

FERNANDES, F. L. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com $ZnCl_2$ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. 2008. Tese (Doutorado em química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008. Disponível em: https://www.ufpb.br/ppgq/contents/documentos/teses-e-dissertacoes/teses/2008/Tese_Fabiana_L_Fernandes.pdf. Acessado em 15 de abril de 2022.

FERREIRA, I. F.; COSTA, V. H. C. da.; SANTOS, J. B. dos.; ASSIS, G. C. de. Remoção do corante azul de metileno por adsorção em bagaço de coco (Cocos Nucífera L.). Ciências Exatas e Tecnológicas – Alagoas, v. 5, n. 2, p. 339-348, mai., 2019.

FLECK, Leandro. Aplicação do Controle Estatístico de Processos ao Tratamento de um Efluente Têxtil por Eletrofloculação. 2011. 40 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2011.

FOGLER, H. Scott. Elementos de engenharia das reações químicas. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, c2009. xxix, 853 p. ISBN 9788521617167.

FREITAS, Fernanda Beatriz Aires de; CÂMARA, Myrelle Yasmine de Freitas; MARTINS, Daniel Freitas Freire. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. Blucher Chemistry Proceedings, Mossoró-RN, v. 3, n. 1, p. 610-618, nov. 2015.

GUENFOUD, F.; MOKHTARI, M.; AKROUT, H. Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters. Diamond and Related Materials, v. 46, p. 8–14, 2014.

HITZ, H. R.; HUBER, W.; REED, R. H. The absorption of dyes on activated sludge. Journal of the Society of Dyers and Colourists, v. 94, p. 71-76, 1978.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. Journal of Hazardous Materials, Amsterdam, V. 136, n. 3, p. 681-689, Aug. 2006.

HUMERES, E.; DEBACHER, N. A.; GONZÁLEZ, G. Química dos colóides: princípios básicos e aplicações. Florianópolis: Departamento de Química – UFSC, 1998. 110p.

HUNTER, R. J. Introduction to modern colloid science. New York: Oxford University Press, 1993. 338p.

JARDIM, W.F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. Química Nova, v. 21, n. 5, p. 671-673, 1998.

LIMA, Diana Ramos. Adsorção do corante verde de malaquita utilizando palha de milho modificada por ultrassom. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química),

Universidade Federal de Santa Maria-UFSM, 2017. Disponível em: https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/13842/DIS_PPGEQ_2017_LIMA_DIANA.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 31 mar. 2022

MALIK, P. K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and Pigments*. v. 56, p. 239-249, 2003.

MATOS, Simone Pires de. *Operações Unitárias: Fundamentos, Transformações e Aplicações dos Fenômenos Físicos e Químicos*. São Paulo: Editora Érica Ltda., 2015.

MCKAY, G. *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. New York: CRC, 1996.

MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, n. 137, p. 762-811, 2006.

OLIVEIRA, F. M. de.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. de. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. *Revista Matéria*, v. 23, n. 4, fev., 2018.

ONG, S.; TOORISAKA, E.; HIRATA, M.; HANO, T. Granular activated carbon-biofilm configured sequencing batch reactor treatment of C.I. Acid Orange 7. *Dyes and Pigments*, v. 76, p. 142-146, 2006.

PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. CORANTES TÊXTEIS: UMA REVISÃO. *HOLOS*, v. 5, p. 98–106, 2013. DOI: 10.15628/holos.2013.1239.

Disponível em: <https://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1239>.
Acesso em: 16 jun. 2022.

PEREIRA E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A. ; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl_3 como agente ativante. *Química Nova*, V. 31, N.6, 2008.

PIMENTEL, J. G.; MACIEL, W. L. S.; SILVA, N. M. da.; ARAÚJO, R. V.; VELOSO, C. M.; BONOMO, R. C. F. Estudo adsorptivo do corante alaranjado de metila em carvões ativados obtidos a partir de resíduos da agroindústria. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS – ENEMP XXXVII*, 10, 2015, São Carlos. Anais [eletrônico]. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2015.

RIBEIRO, Fabiana Alves de Lima; FERREIRA, Márcia Miguel Castro; MORANO, Sandra Campilongo; SILVA, Lucimara Rodrigues da; SCHNEIDER, René Peter. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 164-171, 19 dez. 2007.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NAIDU, G. S.; NIGAM, P. Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-batch mode and in a continuous flow, packed-bed, reactor. *Bioresource Technology*. v. 85, p. 43- 49, 2002.

ROCHA, O. R. S. da.; NASCIMENTO, G. E. do.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química Nova*, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, jun., 2012.

SANTOS, Cynthia Pereira Dos. Adsorção De Leuco Verde Malaquita Em Biocarvão Sintetizado A Partir De Coroas De Abacaxi. 2020. Pós-Graduação (Agroquímica) - Ciências Exatas, Naturais e da Saúde, da Universidade Federal do Espírito Santo, 2020.

SANTOS, W. S.; ROCHA, R. D. C. Utilização de adsorventes naturais (pinha de *Pinus taeda*) no processo de remoção do corante laranja reativo. *Synergismus scyentifica*. UTFPR, Pato Branco, v. 10, n. 1, p. 123–130, 2015.

Saha, P., Chowdhury, S., Gupta, S., & Kumar, I. (2010). Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. *Chemical Engineering Journal*, 165, 874-882.

Sekhar, C. P., Kalidhasan, S., Rajesh, V., & Rajesh, N. (2009). Bio-polymer adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. *Chemosphere*, 77, 842-847.

SHAW, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4th edition. London: Butterworth-Heinemann, 1994. 306p.

SHREVE, R. Norris *et al.* *Indústrias de Processos Químicos*. 4. ed. Rio de Janeiro-RJ. Guanabara Koogan S.A, 1997. 717 p.

SILVA, Ariane Torquato da. Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2005. Disponível em:

https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/105181/Ariane_Torquato_da_Silva.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 2 abr. 2022.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B; SILVA, H. A. S.; Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaulis da Bananeira (*Musa sp*) Cad. Pesq., São Luís, v. 17 n. 3, p. 71-77, 2010.

SILVA, Naiana Pommerening. Utilização de diferentes materiais como adsorvente na remoção de nitrogênio amoniacal. Dissertação de Mestrado em Concentração em Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais, Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2015. 148p.

SILVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid Violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. Waste Management. v. 21, p. 105-110, 2001.

SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 7ª edição, LTC, 2007.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A. Princípios de Análise Instrumental. 5. ed. 2002. cap. 13, p. 275-299.

TEIXEIRA, Gustavo Fernandes *et al.* Adsorção do corante verde de malaquita utilizando casca de banana e sabugo de milho como adsorvente. Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação, Uberaba-MG, v. 5, n. 2, p. 124-139, 9 dez. 2020. DOI <https://doi.org/10.18554/rbcti.v5i2.3839>. Disponível em: <https://seer.uftm.edu.br/revistaeletronica/index.php/rbcti/article/view/3839/pdf>. Acesso em: 31 mar. 2022.

TONIOLLO, M.; ZANCAN, N. P.; WUST, C. Indústria têxtil: sustentabilidade, impactos e minimização. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL – VI, 11, 2015, Porto Alegre. Anais [eletrônico]. Porto Alegre: Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais -IBEAS, 2015.

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

XAVIER, Fernando. A história das cores. 3 mar. 2020. Disponível em: <https://www.linkedin.com/pulse/hist%C3%B3ria-das-cores-fernando-xavier/?originalSubdomain=pt>. Acesso em: 26 maio 2022.

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