

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO - DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS  
BIOTECNOLÓGICOS**

**ADSORÇÃO DE CORANTES EM TURFA DE ORIGEM  
MAGALHÂNICA**

Autora: Luisa Antonia Sepúlveda Cuevas

Orientador: Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas-São Paulo

Fevereiro 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Se63a Sepúlveda Cuevas, Luisa Antonia  
Adsorção de corantes em turfa de origem  
Magalhânica / Luisa Antonia Sepúlveda Cuevas. --  
Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Cesar Costapinto Santana.  
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Corantes. 3. Turfa. I. Santana, Cesar  
Costapinto. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Adsorption dyes on Magallanic peat

Palavras-chave em Inglês: Adsorption, Dyes, Peat

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: João Sampaio D`Ávila, Antônio Augusto Ulson de Souza,  
Antônio Carlos Luz Lisbôa, Meuris Gurgel Carlos da Silva

Data da defesa: 03/02/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

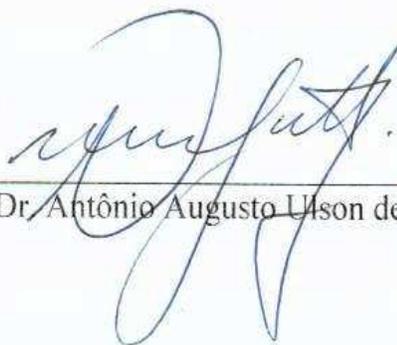
Tese de Doutorado defendida por Luisa Antonia Sepúlveda Cuevas e aprovada em 03 de Fevereiro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



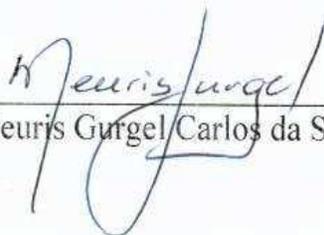
Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana -Orientador



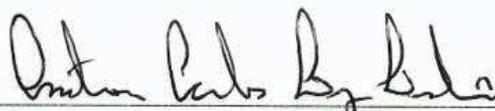
Dr. João Sampaio D'Ávila



Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza - UFSC



Profa. Dra. Meuris Gurgel/Carlos da Silva - UNICAMP



Prof. Dr. Antônio Carlos Luz Lisboa - UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Luisa Antonia Sepúlveda Cuevas e aprovada pela comissão julgadora em 03 de fevereiro de 2011.



---

Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana

## AGRADECIMENTOS

A minha mãe Antonia, minhas irmãs Elizabeth, Ingrid e Maria e meu irmão Robertino pelo apoio, carinho e por sempre estar de meu lado.

Ao professor Cesar Costapinto Santana pela oportunidade e apoio durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos professores do Departamento de Processos Biotecnológicos/Unicamp, Dra. Maria Helena Santana por seu apoio e disponibilização e utilização dos equipos e dependências de seus laboratorios. A Dr. Everson Alves Miranda, Dra. Sônia Maria Alves Bueno e Dra. Ângela Maria Moraes pela disponibilização e utilização dos equipos e dependências de seus laboratorios.

Às minhas amigas professoras do Departamento de Engenharia Química/Usach-Chile, Elsa Contreras Villacura e Carolyn Palma Toloza por estar sempre de meu lado em esta aventura. Aos professores Pedro Iván Alvarez, Ramón Blascos Sanchez e Rolando Veja Baigorri pelo pela confiança e apoio.

As minhas amigas brasileiras Rossana, Alessandra, Nara que estiveram no momento preciso de minha vida e gracias por seu apoio na escrita do trabalho.

A amigos Rafael, Absolon, Anayla pelas dicas e boms dias pasados no laborartio.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a remoção dos corantes Naftol Azul Preto (NAP), Azul Maxilon 5G (AM) e Azul Brilhante de Remazol R (ABRR) em fase aquosa por adsorção em turfa de origem magalhânica. De acordo com a caracterização físico-química do adsorvente, os principais grupos funcionais detectados foram os carboxílicos, fenólicos, hidroxilas, amins e metil, que lhe conferiram uma carga preferencialmente negativa e um Ponto de Carga Zero (PCZ) igual a 3,68. Os resultados dos experimentos em batelada mostraram que a adsorção do corante NAP foi fortemente dependente da carga superficial da turfa. Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips foram bem correlacionados aos dados experimentais de equilíbrio de ambos os corantes. As capacidades máximas de adsorção ( $q_m$ ) e o parâmetro de energia de Langmuir ( $b$ ) dos corantes NAP e AM alcançados foram de 33,7 e 33,1 mg/g e 0,031 e 0,139 L/mg, respectivamente. De acordo com os resultados dos experimentos cinéticos em tanque agitado, as porcentagens de remoção e as capacidades de adsorção atingidas foram de 81 e 97 %, 12 e 30 mg/g para os corantes NAP e AM, respectivamente. Os modelos cinéticos de segunda ordem e de Langmuir foram bem correlacionados aos dados experimentais para baixas concentrações iniciais de corante. A modelagem do sistema mostrou que a difusão intrapartícula acontece de forma paralela no volume e na superfície do poro e é a etapa que controla a velocidade de transporte das moléculas de corante até os sítios ativos da turfa. Os coeficientes de difusão no poro foram determinados entre  $1,08-3,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  e os coeficientes de difusão na superfície entre  $0,2-1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . Dos ensaios em colunas de leito fixo, as capacidades de adsorção na saturação variaram entre 17,1 e 30,1 mg/g para o corante AM nas condições selecionadas. A altura de transferência de massa foi dependente da concentração e vazão da alimentação com valores entre 14 e 23 cm. De forma oposta, as capacidades de adsorção do corante NAP foram entre 2-3 mg/g, equivalente a 20-30 % da capacidade de equilíbrio em ensaios em batelada. Esses resultados foram atribuídos às baixas energias de adsorção do corante em turfa. O modelo de THOMAS apresentou uma boa predição da concentração de corante na fase inicial das curvas de ruptura ( $C/C_f < 0,5$ ), quando o corante AM foi adsorvido em um leito de turfa. No entanto, o modelo não foi capaz de prever o comportamento do corante NAP.

## ABSTRACT

The aim of this work was to study the removal of dyes Naphthol Blue Black (NBB) and Maxilon Blue 5G (MB) in the aqueous phase by adsorption on Magellan peat. According to the peat physicochemical characterization, the carboxylic, phenolic, hydroxyl and methyl amines were identified as the main functional groups, that giving it a preferably negative charge and a Point of Zero Charge (PZC) equal to 3.68. The results of batch experiments showed that the adsorption of the NBB dye is strongly dependent on surface charge of the peat, but it did not happen with the MB dye. The Langmuir, Freundlich and Sips isotherm models were well correlated to equilibrium experimental data of both dyes. The maximum adsorption capacities ( $q_m$ ) and the Langmuir energy parameter ( $b$ ) of the NBB and MB dyes obtained were 33.7 and 33.1 mg/g and 0.031 and 0.139 L/mg, respectively. On the kinetic experiments in stirred tank, the removal rate and the adsorption capacities were 81 and 97%, 12 and 30 mg/g for NBB and MB dyes, respectively. The kinetic models of second order and Langmuir were well fitted to experimental data for low initial concentrations of dye. The system modeling showed that happens pore and surface diffusion and was the rate-determining step of the adsorption process. The diffusion coefficients were estimated in  $1.08$  to  $3.5 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s in the pore and  $0.2$  to  $1.5 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s on the surface. From tests in fixed bed columns, the adsorption capacities at saturation ranged between 17.1 and 30.1 mg/g for MB dye in the selected conditions. The mass transfer height was dependent on the concentration and flow rate of feeding from 14 to 23 cm. In the other side, the adsorption capacities of the NBB dye ranged between 2 and 3 mg/g, equivalent to 20 – 30% of equilibrium capacity in batch tests. These results were attributed to the low energies of the dye adsorption on peat. The THOMAS model showed a good quality in prediction of the dye concentration in initial portion of the breakthrough curves ( $C/C_0 < 0.5$ ), when the MB dye were adsorbed on a peat bed. However, the model failed to predict the behavior of the NBB dye.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	vi
<b>ABSTRACT</b> .....	vii
<b>SUMÁRIO</b> .....	ix
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xiv
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xviii
<b>NOMENCLATURA</b> .....	xix
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	1
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS</b> .....	1
<b>1.2 JUSTIFICATIVA DA PESQUISA</b> .....	2
<b>1.3 OBJETIVOS</b> .....	5
<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	6
<b>2.1 CORANTES TÊXTEIS</b> .....	6
<b>2.1.1 Classificação</b> .....	7
<b>2.1.1.1 Corantes ácidos</b> .....	8
<b>2.1.1.2 Corantes básicos</b> .....	8
<b>2.1.1.3 Corantes reativos</b> .....	10
<b>2.1.2 Interação entre os corantes e as fibras</b> .....	10
<b>2.1.3 Agregação</b> .....	12
<b>2.1.4 Aspectos toxicológicos</b> .....	14
<b>2.1.5 Aspectos ecológicos</b> .....	16
<b>2.2 ADSORVENTE: TURFA</b> .....	17
<b>2.2.1 Reservas</b> .....	18
<b>2.2.2 Classificação</b> .....	19
<b>2.2.3 Aplicações comerciais e industriais</b> .....	21
<b>2.2.4 Características físico-químicas</b> .....	22
<b>2.3 ADSORÇÃO DE CORANTES</b> .....	27
<b>2.3.1 Adsorção de corantes em carvão ativado</b> .....	27
<b>2.3.2 Adsorção de corantes em adsorventes de baixo custo (ABC)</b> .....	29

<b>2.3.3 Adsorção de corantes em turfa</b> .....	33
<b>2.3.3.1 Mecanismo de adsorção dos corantes em turfa</b> .....	35
<b>2.3.3.2 Adsorção de corantes de efluentes têxteis</b> .....	35
<b>2.3.4 Regeneração e descarte do adsorvente</b> .....	36
<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	38
<b>3.1 ADSORÇÃO</b> .....	38
<b>3.1.1 Adsorção na interfase sólido-líquido</b> .....	38
<b>3.1.2 Quantificação da adsorção do soluto</b> .....	39
<b>3.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM UM SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO</b> .....	40
<b>3.2.1 Modelos de isotermas de adsorção</b> .....	41
<b>3.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM UM TANQUE AGITADO</b> .....	43
<b>3.3.1 Modelo cinético de segunda ordem</b> .....	44
<b>3.3.2 Modelo cinético de Langmuir</b> .....	46
<b>3.3.3 Modelagem da cinética de adsorção em tanque agitado</b> .....	48
<b>3.3.3.1 Revisão da literatura</b> .....	48
<b>3.3.3.2 Formulação do modelo de adsorção de corantes em turfa em um tanque agitado</b> .....	50
<b>3.3.3.3 Coeficientes de transferência de massa</b> .....	54
<b>3.3.3.4 Modelo de transferência de massa que considera só a resistência na camada externa das partículas de turfa</b> .....	55
<b>3.3.3.5 Modelo que considera a transferência de massa no interior dos poros das partículas de turfa</b> .....	57
<b>3.3.3.6 Modelo que considera dupla resistência na camada externa e no interior dos poros do adsorvente.</b> .....	57
<b>3.3.3.7 Metodologia da modelagem da cinética de adsorção em tanque agitado</b> .....	59
<b>3.4 DINÂMICA DE ADSORÇÃO EM UMA COLUNA DE LEITO FIXO</b> .....	60
<b>3.4.1 Padrões de concentração e curva de ruptura</b> .....	61
<b>3.4.2 Capacidade de adsorção e comprimento do leito não útil</b> .....	62
<b>3.4.3 Modelagem matemática do processo de adsorção em uma coluna de leito fixo</b> .....	63
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	66
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	66
<b>4.1 MATERIAIS</b> .....	67

<b>4.1.1 Adsorvatos</b> .....	67
<b>4.1.2 Adsorvente</b> .....	69
<b>4.1.3 Reagentes</b> .....	69
<b>4.2 MÉTODOS</b> .....	69
<b>4.2.1 Pré-tratamento do adsorvente</b> .....	69
<b>4.2.2 Caracterização do adsorvente</b> .....	69
4.2.2.1 <i>Umidade</i> .....	70
4.2.2.2 <i>Distribuição do tamanho de partícula</i> .....	70
4.2.2.3 <i>Análise elementar</i> .....	70
4.2.2.4 <i>Densidade real</i> .....	70
4.2.2.5 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	70
4.2.2.6 <i>Análise de difração de raios X</i> .....	71
4.2.2.7 <i>Área superficial e distribuição do tamanho de poro</i> .....	71
4.2.2.8 <i>Análise espectroscópica vibracional no infravermelho</i> .....	71
4.2.2.9 <i>pH da turfa</i> .....	71
4.2.2.10 <i>Ponto de Carga Zero (PCZ)</i> .....	72
4.2.2.11 <i>Densidade de grupos funcionais ácidos e básicos</i> .....	72
<b>4.2.3 Isotermas de adsorção</b> .....	73
4.2.3.1 <i>Determinação da concentração dos corantes por espectrofotometria</i> .....	73
4.2.3.2 <i>Efeito do pH e força iônica no espectro UV dos corantes</i> .....	73
4.2.3.3 <i>Experimentos preliminares de adsorção</i> .....	74
4.2.3.4 <i>Experimento de adsorção em batelada</i> .....	75
<b>4.2.4 Experimentos de cinética de adsorção em tanque agitado</b> .....	77
<b>4.2.5 Experimento de curvas de ruptura em uma coluna de leito fixo</b> .....	80
4.2.5.1 <i>Caracterização fluidodinâmica do leito fixo de turfa</i> .....	80
4.2.5.2 <i>Experimentos de curvas de ruptura na coluna de leito fixo</i> .....	81
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	85
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	85
<b>5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA TURFA</b> .....	85
<b>5.1.1 Caracterização física</b> .....	85
5.1.1.1 <i>Distribuição granulométrica</i> .....	85

5.1.1.2	<i>Caracterização física e análise elementar</i> .....	88
5.1.1.3	<i>Caracterização das partículas por microscopia de varredura e difração de raios X</i> 90	
5.1.1.4	<i>Determinação da área superficial por análise BET das partículas</i> .....	93
5.1.2	<b>Identificação e quantificação dos grupos funcionais</b> .....	95
5.1.2.1	<i>Espectro na região infravermelho</i> .....	95
5.1.2.2	<i>Ponto de Carga Zero e densidade de grupos ácidos e básicos</i> .....	97
5.2	<b>ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA</b> .....	102
5.2.1	<b>Efeito do pH e da força iônica na capacidade de adsorção dos corantes</b> .....	102
5.2.1.1	<i>Efeito do pH na capacidade de adsorção</i> .....	102
5.2.1.2	<i>Efeito da força iônica na capacidade de adsorção</i> .....	105
5.2.2	<b>Isoterma de adsorção dos corantes</b> .....	108
5.2.2.1	<i>Isotermas do corante Azul Maxilon 5G</i> .....	108
5.2.2.2	<i>Isotermas de adsorção do corante Naftol Azul Preto</i> .....	112
5.2.3	<b>Ajuste dos modelos das isotermas de adsorção</b> .....	116
5.2.3.1	<i>Modelo de Langmuir</i> .....	117
5.2.3.2	<i>Modelo de Freundlich</i> .....	120
5.2.3.3	<i>Modelo de Langmuir- Freundlich (Sips)</i> .....	121
5.2.3.4	<i>Comparação dos ajustes</i> .....	122
5.3	<b>CINÉTICA DE ADSORÇÃO DOS CORANTES EM TURFA EM TANQUE AGITADO</b> .....	126
5.3.1	<b>Análise dos experimentos</b> .....	126
5.3.1.1	<i>Corante Azul Maxilon 5G</i> .....	126
5.3.1.2	<i>Corante Naftol Azul Preto</i> .....	132
5.3.2	<b>Ajuste de modelos cinéticos</b> .....	135
5.3.2.1	<i>Modelo cinético de segunda ordem</i> .....	136
5.3.2.2	<i>Modelo cinético de Langmuir</i> .....	140
5.3.3	<b>Modelagem da cinética de adsorção de corantes em turfa</b> .....	144
5.3.3.1	<i>Transferência de massa externa do corante AM</i> .....	144
5.3.3.2	<i>Modelo de transferência de massa que considera a difusão no volume do poro</i> .....	147

<b>5.3.3.3</b> <i>Modelo de transferência de massa que considera a difusão paralela no volume e superfície do poro</i> .....	151
<b>5.4</b> <b>ADSORÇÃO DE CORANTES EM COLUNAS DE LEITO FIXO</b> .....	152
<b>5.4.1</b> <b>Caracterização fluidodinâmica do leito</b> .....	152
<b>5.4.2</b> <b>Análise dos experimentos de curva de ruptura</b> .....	155
<b>5.4.2.1</b> <i>Corante Azul Maxilon 5G</i> .....	155
<b>5.4.2.2</b> <i>Naftol Azul Preto</i> .....	162
<b>5.4.3</b> <b>Modelagem da adsorção dos corantes em colunas de leito fixo de turfa</b> .....	168
<b>5.4.3.1</b> <i>Corante Azul Maxilon 5G</i> .....	168
<b>5.4.3.2</b> <i>Corante Naftol Azul Preto</i> .....	174
<b>CAPÍTULO 6</b> .....	180
<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	180
<b>6.1</b> <b>CONCLUSÕES</b> .....	180
<b>6.2</b> <b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	183
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	184

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1 :</b> Grupos funcionais auxocromos constituintes dos corantes.	7
<b>Figura 2.2 :</b> Grupos cromóforos constituintes dos corantes sintéticos.	7
<b>Figura 2.3 :</b> Corante catiônico com carga não-localizada.	9
<b>Figura 2.4 :</b> Corante Catiônico com a carga localizada (C. I. <i>Basic Red 18</i> ).	9
<b>Figura 2.5 :</b> Síntese do corante Maxilon Blue 5G.	10
<b>Figura 2.6 :</b> Processo de tintura da fibra de algodão com um corante reativo que contem o grupo sulfatoetilsulfona.	10
<b>Figura 2.7 :</b> Interação por enlace hidrogênio entre a fibra de lã e o corante.	12
<b>Figura 2.8 :</b> Estruturas propostas para os ácidos húmicos e fúlvicos.	25
<b>Figura 3.1 :</b> Classificação das formas das isotermas	41
<b>Figura 3.2 :</b> Curva de ruptura de um leito fixo.	62
<b>Figura 4.1:</b> Plano de trabalho	66
<b>Figura 4.2:</b> Estrutura química dos corante	68
<b>Figura 4.3:</b> Sistema usado nos experimentos de cinética de adsorção.	77
<b>Figura 4.4:</b> Diagrama do sistema de adsorção em leito fixo	80
<b>Figura 5.1:</b> Histograma da distribuição granulométrica da turfa.	86
<b>Figura 5.2:</b> Distribuição granulométrica acumulada da turfa.	88
<b>Figura 5.3:</b> Fotografia da turfa Magalhânica usada nos experimentos.	89
<b>Figura 5.4:</b> Micrografia da turfa ampliada 1x 50.	91
<b>Figura 5.5:</b> Micrografia da turfa ampliada 1x 500.	91
<b>Figura 5.6:</b> Micrografia de turfa ampliada 1 x 5000.	92
<b>Figura 5.7:</b> Difratoograma de raios X da turfa.	93
<b>Figura 5.8:</b> Distribuição de tamanho e volume acumulado do poro.	94
<b>Figura 5.9:</b> Espectros na região do infravermelho.	96
<b>Figura 5.10:</b> Determinação do PCZ para 0,50 g/100mL de turfa e 0,10 mol/L de NaNO <sub>3</sub> .	98
<b>Figura 5.11:</b> Efeito da concentração de eletrólito (NaNO <sub>3</sub> ) no PCZ. Condições operacionais: Concentração de turfa de 1,0 g/100 mL e temperatura 25 °C.	99

<b>Figura 5.12:</b> Efeito da concentração de turfa no PCZ. Condições operacionais: Concentração do eletrólito de 0,10 mol/L e temperatura de 25 °C.	100
<b>Figura 5.13:</b> Densidade de carga da turfa estimada pelo método de titulação.	100
<b>Figura 5.14:</b> Capacidade de adsorção dos corantes NAP, ABRR e AM em função do pH inicial da solução.	103
<b>Figura 5.15:</b> Capacidade de adsorção dos corantes NAP, ABR e AM em função da concentração de NaCl.	106
<b>Figura 5.16:</b> Isotermas de adsorção do corante AM a diferentes temperaturas da solução.	109
<b>Figura 5.17:</b> Isotermas de adsorção do corante AM a diferentes forças iônicas.	110
<b>Figura 5.18:</b> Microscopia da turfa com cristais do corante AM, ampliada 1 x 5000.	111
<b>Figura 5.19:</b> Isotermas de Adsorção do corante NAP em função do pH da solução.	113
<b>Figura 5.20:</b> Isotermas de Adsorção do corante NAP a diferentes forças iônicas	114
<b>Figura 5.21:</b> Isotermas do corante NAP em turfa a diferentes temperaturas.	115
<b>Figura 5.22:</b> Comparação da isoterma de adsorção do corante AM em turfa a 60 °C e as predições dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.	123
<b>Figura 5.23:</b> Resíduos dos ajustes dos modelos de para a isoterma de equilíbrio do corante AM em turfa a 60 C.	124
<b>Figura 5.24:</b> Isotermas de adsorção do corante NAP comparação dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips a 30 °C.	125
<b>Figura 5.25:</b> Resíduos da isoterma do corante NAP para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips a pH 2,6 e temperatura de 30 °C.	125
<b>Figura 5.26:</b> Curva de razão da concentração do corante AM no tempo, a diferentes diâmetros de partícula.	127
<b>Figura 5.27:</b> Curva da razão de concentração de corante Azul Maxilon 5G no tempo, a diferente velocidade de agitação.	128
<b>Figura 5.28:</b> Curva da razão de concentração do corante AM, a diferentes concentrações iniciais de corante.	129
<b>Figura 5.29:</b> Comparação entre as curvas de operação dos experimentos cinéticos e da isoterma de adsorção.	130
<b>Figura 5.30:</b> Curvas de concentração do corante NAP a diferentes condições	133

experimentais.

<b>Figura 5.31:</b> Comparação entre as curvas de operação dos experimentos cinéticos e experimentos de equilíbrio.	134
<b>Figura 5.32:</b> Capacidades de adsorção do corante AM em turfa no tempo, a diferentes concentrações iniciais e predição do modelo de segunda ordem.	138
<b>Figura 5.33:</b> Capacidades de adsorção do corante AM em turfa no tempo, a diferentes concentrações iniciais e predição do modelo de segunda ordem.	140
<b>Figura 5.34:</b> Capacidades de adsorção do corante AM em turfa no tempo para diferentes concentrações iniciais e predição do modelo de Langmuir.	143
<b>Figura 5.35:</b> Comparação da curva de decaimento de concentração com a predição do modelo de transferência externa para o corante AM.	146
<b>Figura 5.36:</b> Comparação da curva de decaimento da concentração do corante AM com a predição do modelo de transferência externa	147
<b>Figura 5.37:</b> Curva de decaimento da concentração do corante AM com as curvas preditas pelo Modelo de dupla resistência	149
<b>Figura 5.38:</b> Curva de decaimento da concentração do corante AM com as curvas ajustadas pelo Modelo de dupla resistência	150
<b>Figura 5.39:</b> Curva de decaimento da concentração do corante AM experimental e predita pelo Modelo de dupla resistência, considerando difusão simultânea no poros e superfície	152
<b>Figura 5.40:</b> Queda de pressão no leito de turfa em função da vazão. Condições	153
<b>Figura 5.41:</b> Curvas de ruptura do corante AM a diferentes comprimentos da coluna.	156
<b>Figura 5.42:</b> Triplicata de curvas de ruptura no ponto central do planejamento experimental	157
<b>Figura 5.43:</b> Curvas de ruptura do corante AM a diferentes vazões.	158
<b>Figura 5.44:</b> Curvas de rupturas do corante AM a diferentes concentrações iniciais.	158
<b>Figura 5.45:</b> Comparação das capacidades de adsorção determina nos ensaios de batelada e na coluna de leito fixo.	162

<b>Figura 5.46:</b> Curva de ruptura do corante NAP a diferentes alturas de leito.	164
<b>Figura 5.47:</b> Curvas de ruptura do corante NAP para diferentes vazões alimentadas.	165
<b>Figura 5.48:</b> Curvas de ruptura do corante NAP para diferentes concentrações de alimentação.	165
<b>Figura 5.49:</b> Curvas de rupturas predita e experimental para a adsorção de AM em leito fixo de turfa.	170
<b>Figura 5.50:</b> Curvas de rupturas predita e experimental para a adsorção de AM em leito fixo de turfa	170
<b>Figura 5.51:</b> Curvas de rupturas predita e experimental para a adsorção de AM em leito fixo de turfa	171
<b>Figura 5.52:</b> Curvas de rupturas predita e experimental para a adsorção de AM em leito fixo de turfa.	172
<b>Figura 5.53:</b> Curvas de rupturas predita e experimental para a adsorção de AM em leito fixo de turfa a diferentes capacidades máxima de adsorção.	173
<b>Figura 5.54:</b> Curvas de rupturas predita e experimental para a adsorção de AM em leito fixo de turfa para diferentes capacidades máxima de adsorção e constantes cinéticas.	174
<b>Figura 5.55:</b> Curvas de rupturas predita e experimental para a adsorção de AM em leito fixo de turfa para diferentes capacidades máxima de adsorção e constantes cinéticas.	176
<b>Figura 5.56:</b> Curvas de rupturas preditas e experimentais para a adsorção de NAP em leito fixo de turfa ( $k_1=0,0033$ L/mg min)).	176
<b>Figura 5.57:</b> Curvas de rupturas preditas e experimentais para a adsorção de NAP em leito fixo de turfa ( $k_1=0,0033$ L/mg min)).	177
<b>Figura 5.58:</b> Curvas de rupturas preditas e experimentais para a adsorção de NAP em leito fixo de turfa ( $k_1=0,0097$ L/mg min)).	178
<b>Figura 5.59:</b> Curvas de rupturas preditas e experimentais para a adsorção de NAP em leito fixo de turfa ( $k_1=0,0097$ L/mg min)).	178

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 2.1:</b> Classificação das turfas segundo VON POST (1924).	20
<b>Tabela 2.2:</b> Análise elementar de diferentes turfas.	23
<b>Tabela 2.3:</b> Acidez carboxílica, fenólica e total de diferentes materiais orgânicos.	26
<b>Tabela 4.1:</b> Características dos corantes.	67
<b>Tabela 4.2:</b> Planejamento dos experimentos para determinação das isotermas de adsorção dos corantes.	76
<b>Tabela 4.3:</b> Planejamento dos experimentos para estudar a cinética de adsorção dos corantes AM e NAP.	78
<b>Tabela 4.4:</b> Planejamento dos experimentos para os ensaios de curvas de ruptura.	82
<b>Tabela 5.1:</b> Parâmetros dos modelos de distribuição de tamanho da partícula.	87
<b>Tabela 5.2:</b> Tamanho médio das partículas de turfa.	87
<b>Tabela 5.3:</b> Análise elementar e características físicas da turfa.	90
<b>Tabela 5.4:</b> Resultados da determinação da área superficial pelo método BET.	94
<b>Tabela 5.5:</b> Ponto de Carga Zero (PCZ) e concentração de grupos ácidos e básicos na turfa.	101
<b>Tabela 5.6:</b> Parâmetros do modelo de Langmuir para os corantes AM e NAP.	118
<b>Tabela 5.7:</b> Capacidade de adsorção do corante AM em turfa e outros adsorventes.	120
<b>Tabela 5.8:</b> Parâmetros do modelo de Freundlich para os corantes AM e NAP.	121
<b>Tabela 5.9:</b> Parâmetros do modelo de Sips.	122
<b>Tabela 5.10:</b> Capacidade de adsorção e porcentagem de remoção do corante AM aos 120 minutos de tempo de contato.	131
<b>Tabela 5.11:</b> Capacidade de adsorção e porcentagem de remoção do corante NAP aos 120 minutos de tempo de contato.	135
<b>Tabela 5.12:</b> Constante cinética ( $k_2$ ) e capacidade de adsorção de equilíbrio ajustada pelo modelo cinético de segunda ordem para o corante AM.	137
<b>Tabela 5.13:</b> A capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_{e2}$ ) e constante cinética ( $k_2$ ) do modelo de segunda ordem para o NAP.	139
<b>Tabela 5.14:</b> Constante cinética ( $k_1$ ) do modelo de Langmuir ajustado para o corante AM.	141

<b>Tabela 5.15:</b> Constante cinética ( $k_1$ ) do modelo cinético de Langmuir para o NAP.	144
<b>Tabela 5.16:</b> Coeficiente de Transferência externa estimado pelo método de FURUSAWA; SMITH (1974) para o corante Azul Maxilon.	146
<b>Tabela 5.17:</b> Parâmetros de transferência de massa ajustados pelo modelo de difusão de dupla resistência com $D_s=0,0 \text{ m}^2/\text{s}$ , para o corante AM.	150
<b>Tabela 5.18:</b> Parâmetros de transferência de massa ajustados pelo modelo de difusão de dupla resistência com difusão simultânea no volume e superfície do poro, para o corante AM.	151
<b>Tabela 5.19:</b> Características do leito de turfa.	154
<b>Tabela 5.20:</b> Condições experimentais dos ensaios de curva de ruptura do corante AM.	155
<b>Tabela 5.21:</b> Tempos de ruptura ( $t_r$ ) e saturação ( $t_s$ ) determinados das curvas de ruptura a diferentes comprimentos do leito e condições operacionais.	159
<b>Tabela 5.22:</b> Capacidades de adsorção no ponto de ruptura ( $q_u$ ) e saturação ( $q_s$ ) e o comprimento de leito não usado ( $H_{LNU}$ ) para diferentes altura de leito e condições operacionais.	161
<b>Tabela 5.23:</b> Condições experimentais dos ensaios de curva de ruptura do corante NAP.	163
<b>Tabela 5.24:</b> Tempos de ruptura ( $t_r$ ) e saturação ( $t_s$ ) determinados das curvas de ruptura a diferentes comprimentos do leito e condições operacionais.	166
<b>Tabela 5.25:</b> Capacidades de adsorção no ponto de ruptura ( $q_u$ ) e de saturação ( $q_s$ ) e comprimento de leito não útil para diferentes comprimentos de leito e condições operacionais do corante NAP.	167
<b>Tabela 5.26:</b> Parâmetros usados na simulação das curvas de ruptura do corante AM.	169
<b>Tabela 5.27:</b> Parâmetros usados na simulação das curvas de ruptura do corante AM.	175

## NOMENCLATURA

$a_L$	Constante das equações (3.18) e (3.19) [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
$A_s$	Área de transferência de massa externa [ $\text{m}^2$ ]
B	Constante de Langmuir da equação (3.3) [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$b_L$	Constante das equações (3.18) e (3.19) [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]

$b_s$	Constante da equação (3.6) [ $L \cdot mg^{-1}$ ]
$B_\infty$	Constantes da equação (3.4) [ $L \cdot mg^{-1}$ ]
$C$	Concentração de soluto na fase líquida [ $mg \cdot L^{-1}$ ]
$C_b$	Concentração de soluto na fase líquida em um tanque agitado [ $mg \cdot L^{-1}$ ]
$C_{bo}$	Concentração inicial de soluto na fase líquida em um tanque agitado [ $mg \cdot L^{-1}$ ]
$C_e$	Concentração de equilíbrio na fase líquida [ $mg \cdot L^{-1}$ ]
$C_f$	Concentração na alimentação [ $mg \cdot L^{-1}$ ]
$C_i$	Concentração inicial de soluto na fase líquida da equação (3.2) [ $mg \cdot L^{-1}$ ]
$C_{NaCl}$	Concentração de Cloreto de Sódio [ $mol \cdot L^{-1}$ ]
$D$	Concentração de turfa [ $g/L$ ]
$D_a$	Diâmetro do agitador [m]
$D_p$	Coefficiente de difusão no poro [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]
$D_T$	Diâmetro do tanque [m]
$D_s$	Difusividade do corante na superfície do poro [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]
$D_{AM}$	Difusividade molecular do corante em água [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]
$d_p$	Diâmetro médio de Sauter [m]
$H$	Altura do leito [m]
$k$	Constante de velocidade de adsorção do modelo de segunda ordem [ $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ]
$K_H$	Constante da isoterma linear ( $K_H = b \cdot q_m$ ) [ $L \cdot g^{-1}$ ]
$k_{FE}$	Constante da equação (3.5) [ $mg \cdot g^{-1} (L/mg)^{-1/n_F}$ ]
$k_f$	Coefficiente de transferência de massa externo [ $m \cdot s^{-1}$ ]
$k_1$	Constante de velocidade de adsorção do modelo cinético de Langmuir [ $L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ]
$k_2$	Constante de velocidade de dessorção do modelo cinético de Langmuir [ $min^{-1}$ ]
$K_d$	Constante da equação (3.16) [ $mg \cdot L^{-1}$ ]
$m$	Massa de adsorvente [g]
$N$	Velocidade de agitação [rpm]
$n_o$	Número de moles da solução na equação 3.1 [mol]
$n_1^s$	Número de moles do componente 1 adsorvidos por grama de adsorvente da equação 3.1 [mol]
$n_2^s$	Número de moles do componente 2 adsorvidos por grama de adsorvente da

	equação 3.1 [mol]
$n_F$	Constante da equação (3.5)
$n_s$	Constante da equação (3.6)
$q$	Capacidade de adsorção do adsorvente [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
$q_e$	Capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
$q_m$	Capacidade de saturação do adsorvente da equação 3.3 [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
$q_{ms}$	Capacidade de saturação da equação (3.6)
$q_s$	Capacidade de saturação do leito [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
$q_u$	Capacidade de adsorção no ponto de ruptura do leito [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
$Q_r$	Calor de adsorção da equação 3.4 [ $\text{cal mol}^{-1}$ ]
$Q$	Vazão da alimentação [ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ]
$r$	Radio da partícula esférica (m)
$r_p$	Radio da partícula esférica (m)
$R_g$	Constante universal dos gases [ $1,98707 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
$T$	Temperatura (K)
$t$	Tempo [min]
$t_r$	Tempo de ruptura do leito [min]
$t_s$	Tempo de saturação do leito [min]
$V$	Volume de solução [L]
$V_c$	Volume da coluna vazia [L]
$x$	Abertura da peneira
$x_0$	Parâmetro da equação 5.1
$x_1$	Fração molar do componente 1 da equação 3.1
$x_2$	Fração molar do componente 2 da equação 3.1
$\Delta x$	Diminuição da fração molar do componente 1 da equação 3.1

### LETRAS GREGAS

$\alpha$	Constante da equação (3.37) e (3.38)
$\epsilon_L$	Porosidade do leito
$\epsilon_p$	Porosidade da partícula

$\varepsilon_T$	Porosidade total do leito
$\Phi_s$	Esfericidade da partícula
$\rho_l$	Densidade do fluido [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]
$\rho_p$	Densidade da partícula de turfa [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]
$\tau_p$	Fator de tortuosidade
$\mu$	Viscosidade do fluido [ $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ]
$\Delta P$	Queda de pressão do leito [kPa]

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Estima-se a existência de mais de 10.000 corantes comerciais com uma produção em torno de  $0,9 \times 10^6$  toneladas por ano, sendo que 50 % correspondem a corantes têxteis (ZOLLIGER, 2003; AKSU, 2005). Valores exatos da quantidade de corantes emitidos no meio ambiente também não estão disponíveis. Supõe-se uma perda para o meio ambiente entre 1-2 % na etapa de produção e de até 30 % nos processos de tingimento. Os grandes consumidores de corantes são as indústrias têxteis, polpa e papel, couro e pintura, os quais liberam importantes volumes de águas residuais (DOS SANTOS; CERVANTES; LIER, 2007; MUNZ et al., 2008).

A indústria têxtil representa um importante setor da economia tanto no Brasil como no resto do mundo. No Brasil, está baseada principalmente no processamento do algodão e cerca de 75 % das indústrias estão situadas nas regiões sul, sudeste e nordeste. O considerável crescimento verificado nos últimos anos trouxe como consequência uma maior emissão destas águas residuais ao meio ambiente (GUARATINI; ZANONI, 2000). Estes efluentes são altamente problemáticos, já que apresentam uma variedade de poluentes tóxicos. Devido a isto, o tratamento de seus efluentes constitui um sério problema o qual tem sido tema de pesquisa durante os últimos anos. Além disso, a cor proporcionada pelos corantes presentes nestas águas afeta não só a atividade fotossintética dos reservatórios naturais onde são liberados, mas também são tóxicos para os organismos aquáticos e os seres humanos (ROBINSON *et al.*, 2001; RUTHERFOR *et al.*, 2003; ZOLLINGER, 2003; AKSU, 2005; FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004; ALVES DE LIMA *et al.*, 2007).

Tem-se evidências claras das propriedades cancerígenas dos corantes azo baseados na benzidina, os quais foram sintetizados em grandes quantidades no passado (GREGORY, 1984; GOLKA; KOPPS; MYSLAK, 2004; PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004). Demonstrou-se mediante estudos epidemiológicos que a exposição a este tipo de composto causa câncer de

bexiga nos seres humanos (MYSLAK; BOLT; BROCKMANN, 1991; GOLKA; KOPPS; MYSLAK, 2004). Isto ocorre porque a conversão metabólica via enzimas azo-redutoras reduzem-se nos compostos precursores da benzidina, os quais já em 1973 foram identificados como causadores do câncer de bexiga em humanos (HALEY, 1975; IARC, 1982, 1987; CHOUDHARY, 1996). Recentemente, ALVES DE LIMA *et al.* (2007) demonstraram o potencial cancerígeno e mutagênico da água potável contaminada com corantes azos provenientes dos efluentes de uma planta de processamento têxtil.

Devido a estas evidências, países desenvolvidos como Alemanha e Estados Unidos proibiram a produção e comercialização destes tipos de compostos, os que foram classificados como substâncias cancerígenas para o ser humano (GOLKA; KOPPS, MYSLAK, 2004). No entanto, em países menos desenvolvidos, a produção destes corantes não cessou completamente. Por exemplo, o corante *C.I.Congo Red 14* ainda continua sendo produzido (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

Devido a isso, pesquisadores têm voltado seus estudos à citotoxicidade e genotoxicidade dos corantes e efluentes têxteis em diferentes seres vivos, para assim obter informação concreta de seu efeito no meio ambiente e no homem (RAJAGURU *et al.*, 1999; CLEUVERS; RATTE, 2002; BAKSHI; SHARMA, 2003; BISMAS; KHUDA-BUSHSH, 2005; NOVORTY *et al.* 2006).

## **1.2 JUSTIFICATIVA DA PESQUISA**

Os processos convencionais desenvolvidos para o tratamento de esgotos, embora sejam processos simples e economicamente factíveis, apresentam desvantagens como a alta produção de lodos associados aos problemas de disposição e manejo. Além disso, apresentam dificuldade para eliminar a cor, uma vez que os corantes têxteis se caracterizam por serem moléculas orgânicas recalcitrantes, resistentes à digestão anaeróbia e estáveis a agentes oxidantes e luz (ROBINSON *et al.*, 2001; CRINI, 2006).

Nos últimos anos, as atenções estiveram voltadas para tecnologias emergentes tais como os Processos de Oxidação Avançada (POA), processos biológicos e processos de adsorção, que apresentam muitas vantagens sobre as tecnologias convencionais (RAI *et al.*, 2005; CRINI, 2006;

GUPTA; SUHAS, 2009; CHONG *et al.*, 2010). No caso dos POA, os corantes são degradados em dióxido de carbono e água, em condições ambientais. No entanto, suas principais desvantagens estão relacionadas à produção de subprodutos indesejáveis e à impossibilidade de alcançar a completa mineralização dos poluentes e serem dependentes do pH do meio. Já os processos biológicos oferecem vantagens como custo relativamente baixo, curtos tempos de partida e os produtos da degradação não são tóxicos. As principais desvantagens são que, além de apresentar baixas capacidades de degradação, fatores como a concentração de corante, pH inicial e temperatura do efluente influenciam a flexibilidade no dimensionamento do processo (RAI *et al.*, 2005; GUPTA; SUHAS, 2009).

O processo que tem apresentado melhores resultados na remoção de compostos corados é o processo de adsorção, o qual tem sido considerado como simples, econômico e efetivo, capaz de produzir um efluente de alta qualidade (FORGACS; CSERHATI; OROS, 2004). Atualmente, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para remover poluentes de águas residuais. Por causa disso, tem sido citado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) como a melhor tecnologia de controle disponível (CRINI, 2006). Estudos recentes têm reportado que o carvão ativado comercial é eficaz para remover corantes de diferentes naturezas iônicas em águas residuais. Assim, corantes como *C.I. Acid Yellow*, *C. I. Remazol Yellow*, *C. I. Basic Yellow 21*, *C. I. Basic Yellow 21*, *C. I. Basic Red 22*, *C.I. Reactive Red 2* apresentaram capacidades de adsorção nesse adsorvente de 1179, 1111, 860, 720 e 714 mg/g, respectivamente (AL-DEGS *et al.*, 2000; CHERN; WU, 2001; ALLEN *et al.*, 2003; CHIOU; HO; LI, 2004). Estas altas capacidades de adsorção foram associadas às suas características estruturais, suas grandes áreas superficiais e natureza química, a qual pode ser facilmente modificada com tratamentos químicos (AL-DEGS *et al.*, 2000; FARIA; ORFÃO; PEREIRA, 2004). Contudo, o uso do carvão ativado é restrito devido ao seu alto custo de fabricação e regeneração, já que precisa de altas temperaturas e longos tempos de ativação, além da perda de adsorvente e redução da capacidade de adsorção depois de alguns ciclos. Portanto, a procura por adsorventes alternativos de baixo custo tem sido foco de pesquisa durante os últimos dez anos, sendo intensificada atualmente.

Segundo BAYLEY *et al.* (1999) um adsorvente pode ser considerado de baixo custo quando precisa de pouco processamento ou quando é encontrado abundantemente na natureza ou é um subproduto ou resíduo industrial. Os materiais de baixo custo com maiores vantagens para

serem utilizados na remoção de corantes de águas residuais são as argilas, a quitosana, a biomassa e a turfa. Esses adsorventes apresentam forte afinidade tanto para corantes catiônicos como aniônicos. A produção industrial de quitina não tem sido desenvolvida ainda devido ao fato de que o processo de extração do adsorvente apresenta um problema ambiental, já que gera grandes quantidades de resíduos. A biomassa tem sido reportada como um adsorvente promissor por sua abundância e baixo custo (COUPAL; LALANCETTE, 1976; COUILLARD, 1994; CHIOU; HO; LI, 2004; CRINI, 2006; WONG; YUN, 2008; EREN; AFSIN, 2008; GUPTA; SUHAS, 2009).

A turfa é um material natural amplamente disponível e estudado como adsorvente alternativo para a remoção de poluentes como íons metálicos e corantes, principalmente. Recentemente, a adsorção de íons metálicos como Cd, Cu, Ni, Pb e Cr tem sido estudada por diversos autores como AL-FAQIH; JOHNSON; ALLEN (2008); KALMYKOVA; STRÖMVALL; STEENARI (2008); BATISTA et al. (2009) e GUPTA et al. (2009).

POOTS; McKAY; HEALY, (1976) e McKAY *et al.* (1981) publicaram as primeiras pesquisas para remover corantes de águas residuais com turfa, sendo testados os corantes C. I. *Acid Blue 25* e C. I. *Basic Blue 69*. Estudos recentes de adsorção dos mesmos corantes foram apresentados por HO e McKAY, (1998 e 2003a, b). Outros corantes como C. I. *Basic Blue 3*, C. I. *Basic Yellow 21* e *Basic red 22* foram adsorvidos em turfa *sphagnum* por ALLEN; McKAY; PORTER (2004), apresentando capacidades de adsorção na faixa de 300 e 700 mg/g.

FERNANDES *et al.* (2007) avaliaram a capacidade de adsorção do corante *Methylen Blue* em turfas provenientes do Estado de Santa Catarina (Brasil), obtendo capacidades de adsorção superiores a 200 mg/g. Turfas *sphagnum* do sul do Chile, que são comercializadas para o setor horto-agrícola, também foram avaliadas para remover diversos corantes, sendo reportadas as maiores capacidades de adsorção para os corantes básicos C. I. *Basic Blue 24*, C. I. *Basic Green 4* e C. I. *Basic Violet 4* (SEPÚLVEDA *et al.*, 2004b).

Poucos foram os estudos reportados na literatura que avaliam o efeito do pH na adsorção de íons em turfa. GOSSET; TRANCART; THÉVENOT (1986) e MA; TOBIN (2004) estudaram o efeito desta variável na adsorção dos íons metálicos Cu, Cd, Zn, Cr e Ni. Com relação aos

estudos da dinâmica de adsorção em colunas de leito fixo poucos são os trabalhos publicados. POOTS; McKAY; HEALY (1976) e LEE; PORTER; McKAY (2001) estudaram a dinâmica de adsorção de corantes e SHARMA; FORSTER (1995); PETRONI; PIRES; MUNITA (2000) e KO; PORTER; McKAY (2003) de íons metálicos.

### 1.3 OBJETIVOS

Devido à forte toxicidade das águas residuais têxteis pela presença de corantes, a dificuldade para removê-los por processos convencionais e o elevado custo do carvão ativado, este trabalho tem como objetivo principal remover corantes em fase aquosa por adsorção em turfa *sphagnum* proveniente da região de Magalhães, sul do Chile.

Os objetivos específicos propostos foram:

- Caracterização físico-química da turfa por análise mineralógica, morfológica, área superficial e elementar, como também identificação e quantificação dos grupos funcionais superficiais.
- Identificação dos possíveis mecanismos de interação entre as moléculas de corantes Azul Maxilon 5G (AM), Naftol Azul Preto (NAP) e Azul Brilhante de Remazol R (ABRR) e os grupos funcionais da turfa, por ensaios de adsorção em batelada em diferentes pH e força iônica.
- Avaliar o efeito do pH, força iônica e temperatura nas isotermas de adsorção dos corantes AM e NAP mediante ensaios em batelada.
- Avaliar o efeito das variáveis operacionais na cinética de adsorção dos corantes AM e NAP em um tanque agitado e, com isso, os mecanismos de transporte das moléculas dos corantes desde a fase aquosa até a superfície do adsorvente, o que compreendeu a determinação dos parâmetros de transferência de massa.
- Avaliar o efeito das variáveis operacionais na dinâmica de adsorção dos corantes NAP e AM em coluna de leito fixo.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1 CORANTES TÊXTEIS

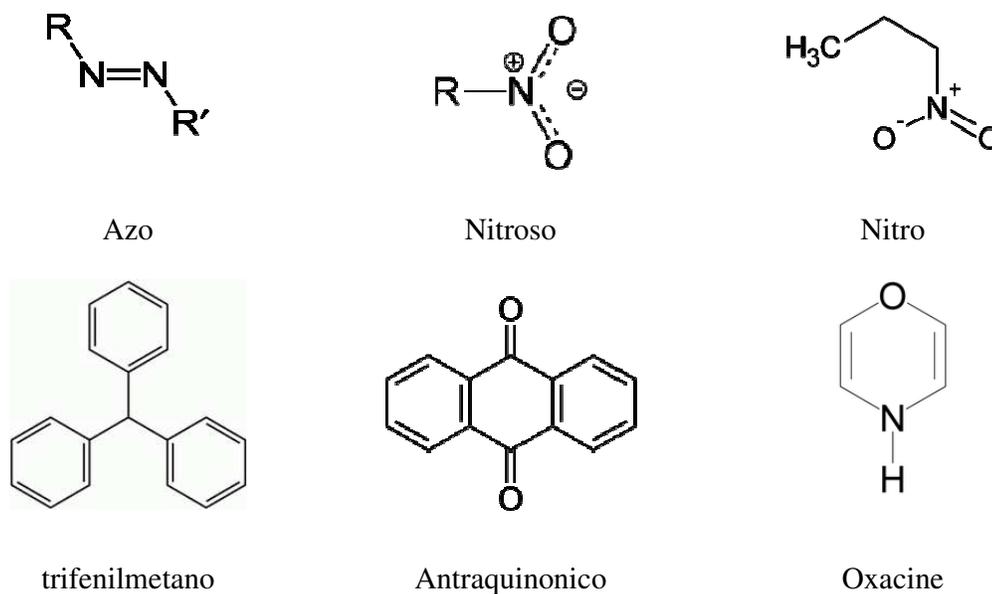
Até o século XIX todos os corantes usados eram de origem natural, ou seja, eram obtidos de diferentes materiais de origem vegetal, mineral e organismos vivos. Somente em 1856, William Henry Perkin, químico inglês, sintetizou a mauvenia, através da reação de oxidação da fenilamina (anilina) com dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ), o qual foi considerado o primeiro corante sintético. Isto foi o início da indústria moderna de corantes sintéticos que produziu até agora 15000 tipos de corantes. Atualmente, 90 % dos corantes usados na indústria são de origem sintética e uma grande parte deles são usados na indústria têxtil (PARTIFF; ROCHESTER, 1983; ZOLLIGER, 2003).

Os corantes são substâncias orgânicas e inorgânicas que se caracterizam por sua habilidade de absorver ou emitir luz na faixa do visível (400 a 700 nm), sendo esta absorção relacionada ao estado de valência da molécula. As estruturas dos corantes compreendem dois componentes principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e os grupo funcionais ou auxocromos responsáveis pela interação com os grupos funcionais das fibras.

Os grupos cromosforos, apresentados na Figura 2.1, intensificam as cores e proporcionam as qualidades tintoriais do corante. A estabilidade da molécula do corante está diretamente associada à força de ligação química dos átomos componentes dos grupos auxocromos (GUARATINI; ZANONI, 2000). Alguns grupos auxocromos utilizados atualmente são mostrados na Figura 2.2.

Amino	-NH <sub>2</sub> -
Amino substituído	NHR- ou NR <sub>2</sub> -
Carboxílico	-COOH-
Hidroxílico	-OH
Sulfônico	-SO <sub>3</sub>

**Figura 2.1:** Grupos funcionais auxocromos constituintes dos corantes.



**Figura 2.2:** Grupos cromóforos constituintes dos corantes sintéticos.

### 2.1.1 Classificação

De acordo com o Color Index (CI), os corantes podem ser classificados em 26 tipos segundo sua estrutura química ou grupos cromóforos e 20 tipos do ponto de vista da aplicação ou grupo funcional. Algumas classificações segundo sua estrutura química são: antraquinônico, acridina, azoico, difenilmetano, ftalocianina, indigóide, oxazina, tiazina, triazol, xanteno, entre outros. De acordo com o método de aplicação são: corantes ácidos, básicos, reativos, dispersos, diretos, mordentes, naturais e à cuba ou à tina.

Outra classificação é de acordo com seu grupo de solubilidade, os quais podem ser permanentes ou temporários. Entre os grupos solúveis permanentes se encontram os grupos sulfônicos ( $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ ), os quais estão presentes nos corantes ácidos, diretos, mordentes e reativos; os grupos aminos ( $-\text{NH}_3\text{Cl}^-$ ,  $-\text{NR}_3\text{Cl}^-$ ), que se encontram nos corantes básicos; os grupos hidroxila e amino e amino sulfônico ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ) presentes nos corantes dispersos, e os grupos solúveis temporários ( $-\text{ONa}$  e  $-\text{OSO}_3\text{Na}$ ) que se encontram principalmente nos corantes à cuba (PARTIFF; ROCHESTER, 1983; GUARATINI; ZANONI, 2000).

#### **2.1.1.1** *Corantes ácidos*

O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um até três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, o qual se torna carregado negativamente numa ampla faixa de pH, e tem vital importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã, seda) e em fibras sintéticas de poliamida. No processo de tintura, o corante se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada e também através de pontes de hidrogênio. As condições mais favoráveis para a fixação deste tipo de corante são pH ácidos (2 a 6) e altas concentrações de sal (NaCl). Além disso, estes corantes caracterizam-se por serem substâncias com estrutura química baseada em diferentes grupos azos, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e nível de fixação.

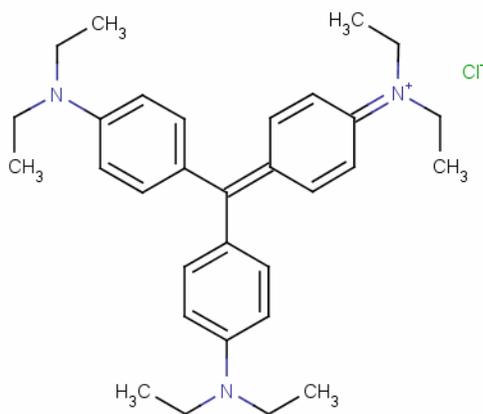
O corante Naftol Azul Preto (C.I. *Acid Black 1*) é um corante aniônico, bi-azóico. Ele é obtido pela reação de acoplagem entre o íon diazônio da p-nitroanilina com diazônio da anilina.

#### **2.1.1.2** *Corantes básicos*

Os corantes básicos têm grupos catiônicos em estado ionizado e são aplicados no tingimento de fibras acrílicas e outras fibras que contenham grupos aniônicos em sua estrutura. Durante anos foram usados no tingimento de fibras de seda e celulose com mordente, mas seus usos foram limitados já que apresentavam uma baixa solidez ao lavado e à luz. Com a introdução das fibras de acrílico no começo dos anos 1950 e a incorporação de sítios de adsorção ácidos na fibra

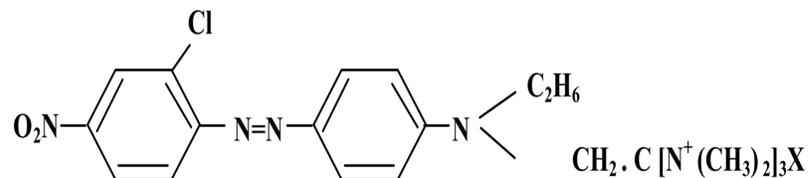
sintética, suas demandas foram incrementadas significativamente. Estes corantes catiônicos podem ser classificados em dois grupos importantes:

- *Corantes com a carga positiva não-localizada*: são corantes em que a carga positiva está no cromóforo, não se encontra em um átomo exclusivamente, ou seja, está distribuída como uma carga não-localizada (em ressonância). A Figura 2.3 mostra o corante C. I. *Basic Violet 4* cuja carga positiva pode estar localizada em qualquer dos grupos aminos.



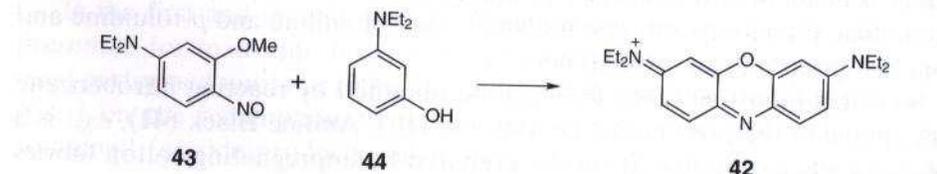
**Figura 2.3:** Corante catiônico com carga não-localizada.

- *Corantes com carga positiva localizada ou corante catiônico ou pendan*: neste tipo de corante, a carga positiva está localizada nas extremidades da molécula e são separadas do cromóforo por uma cadeia alifática. A carga está usualmente localizada sobre um grupo amônio isolado, como mostra a Figura 2.4. O corante Azul Maxilon 5G (C. I. *Basic Blue 3*) apresenta uma carga positiva não localizada.



**Figura 2.4:** Corante Catiônico com a carga localizada (C. I. *Basic Red 18*).

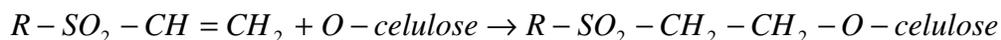
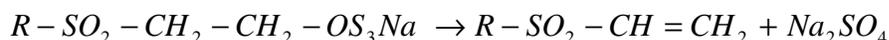
A Figura 2.5 mostra a reação de síntese do corante, a qual corresponde à condensação dos compostos N,N-dietil-N-(3-metoxi-4-nitro-sofenil)amino com 3-(dietilamino)fenol.



**Figura 2.5:** Síntese do corante Maxilon Blue 5G (ZOLLIGER, 2003).

### 2.1.1.3 Corantes reativos

Os corantes reativos são compostos corados que contêm um grupo eletrofílico (grupo reativo) capaz de formar ligação covalente com o grupo hidroxila do algodão, com os grupos amino e tióis da lã e com os grupos aminos da poliamida. A formação desta ligação entre o grupo reativo e o grupo funcional da fibra permite que o tingimento apresente uma alta estabilidade química e fotolítica. Este tipo de corante foi desenvolvido para o tingimento de fibras celulósicas em 1895. Isto foi o começo do desenvolvimento de uma série de grupos reativos, como clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila entre outros. A reação entre o grupo reativo  $\beta$ -sulfatoetilsulfonila ( $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) e as fibras de celulose acontece pela substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose (Figura 2.6), para o qual se requer a eliminação prévia do grupo sulfato em meio alcalino para gerar o composto vinilsulfona (ZOLLIGER, 2003).



**Figura 2.6:** Processo de tintura da fibra de algodão com um corante reativo que contém o grupo sulfatoetilsulfona.

### 2.1.2 Interação entre os corantes e as fibras

Os grupos auxocromos ou funcionais dos corantes têm como finalidade permitir a fixação ou adsorção dos corantes às fibras dos tecidos. O conhecimento das principais interações

intermoleculares responsáveis pela adsorção é crucial para o desenvolvimento da teoria do tingimento, embora seja experimentalmente muito difícil diferenciar que forças podem afetar o processo de adsorção. Os tipos de interações envolvidas no processo de fixação do corante às fibras podem ser: forças eletrostáticas, forças de Van der Waals, pontes de hidrogênio, interações hidrofóbicas e formação de ligação covalente (GUARANTINI; ZANONI, 2000; ZOLLIGER, 2003).

#### *Interações eletrostáticas*

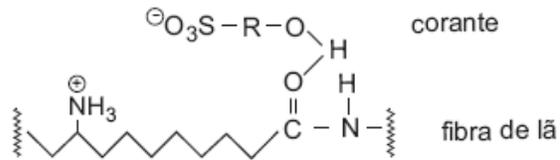
Esta interação acontece entre os grupos catiônicos ou aniônicos dos corantes e os grupos aminos ou carboxilatos presentes nas fibras. As fibras poliméricas que contêm grupos aminos ou carboxílicos, dependendo do pH da solução, podem apresentar uma carga neutra ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$ ), positiva ( $\text{NH}_3^+$ ) ou negativa ( $\text{COO}^-$ ). Exemplo deste tipo de interação é encontrado na tintura da lã, seda e poliamida.

#### *Interações de Van der Waals*

Esta interação acontece pela aproximação máxima entre os orbitais  $\pi$  do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Este tipo de atração é efetivo quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade pela celulose.

#### *Pontes de Hidrogênio*

Este tipo de interação acontece entre os átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e o par de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são as encontradas na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose, como mostra a Figura 2.7.



**Figura 2.7:** Interação por pontes de hidrogênio entre a fibra de lã e o corante.

### *Interação covalente*

Este tipo de interação acontece pela formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupos reativos (grupo eletrofílico) e os resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão com corantes reativos, em que o grupo nucleofílico provém do corante.

### *Interações hidrofóbicas*

Quando duas ou mais moléculas hidrofóbicas interagem entre si, mais do que cada uma com o seu próprio meio, o sistema tende a estabilizar-se entropicamente. Isto acontece no caso das micelas de sabonete e os agregados de corantes ou corantes-polímeros. As interações hidrofóbicas entre os corantes e as fibras têxteis tem mostrado efeitos importantes nas propriedades de solidez, apesar de serem poucas as evidências que demonstram o efeito das interações hidrofóbicas na adsorção dos corantes em diferentes substratos.

### **2.1.3 Agregação**

As moléculas de corantes iônicos tendem a interagir entre si formando agregados, afetando tanto suas propriedades de cor como fotoquímicas, por isso eles tem muita importância nas diferentes áreas onde são utilizados. Os agregados podem ser formados por dímeros, trímeros e agregados maiores. Diversos mecanismos têm sido sugeridos para explicar as forças de atração entre os íons de corante em solução, tais como forças de Van der Waals, interações íon-dipolo e dipolo-dipolo e forças dispersivas, as quais podem ser aumentadas pelos elétrons  $\pi$  não

localizados e pelas interações hidrofóbicas. Além disso, as forças da associação molecular dependem de diversos fatores como a concentração de corante, a estrutura, a força iônica, a temperatura e a presença de solventes orgânicos e surfactantes (ALBERGHINA *et al.*, 2000; ZOLLIGER, 2003; GHANADZADEH *et al.*, 2008).

Diversos estudos têm mostrado que a agregação pode ser incrementada com a concentração de corantes e a força iônica da solução e diminuir com o aumento da temperatura, adição de solventes e surfactantes. As moléculas com cadeias alquílicas incrementam a agregação por apresentarem alta interação hidrofóbica em soluções aquosas e as moléculas com grupos benzênicos podem adotar uma estrutura planar e apresentar interações intermoleculares que facilitaram uma agregação permanente (ANTONOV *et al.*, 1999; DAKIKY; NEMCOVA, 1999; GHANADZADEH; ZANJANCHI, 2001; HABIBI; HASSANZADEH; ZEINI-ISFAHANI, 2006).

Os estudos experimentais de auto-agregação dos corantes têm sido realizados por técnicas de difração de raios X, solubilidade, sedimentação, métodos eletroquímicos, entre outros, sendo mais frequentemente usados os métodos espectroscópicos na faixa UV/VIS (NAVARRO; SANZ, 1999; ZOLLIGER, 2003; ALBERGHINA *et al.*, 2000).

Tem-se demonstrado que o incremento dos grupos sulfônicos em corantes aniônicos aumenta a constante de agregação e, no caso dos corantes oxazinas, como o azul maxilon 5G, sua interação é atribuída ao seu caráter hidrofóbico, o qual pode ser incrementado com a força iônica da solução. Do mesmo modo, tem-se demonstrado que, para corantes diretos, como *Direct Red 1*, favoreceu-se a formação de agregados quando a temperatura e o pH do sistema foram diminuídos, sendo reportado que para uma temperatura de 25°C e pH 4,0 o número de agregação alcançado foi de  $10^4$  moléculas (ALBERGHINA *et al.*, 2000; GHANADZADEH *et al.*, 2008).

Evidências da formação de agregados foram reportadas por KALE; CUSSLER; EVANS (1980) para o corante C. I. *Basic Orange II*, mostrando que a associação foi do tipo isodésmica, em que os monômeros foram adicionados aos agregados formando pilhas, os quais podem ter diversos tamanhos. sendo possível a adição de um grande número de moléculas de corante até formarem agregados de grande tamanho, os quais podem precipitar.

#### 2.1.4 Aspectos toxicológicos

Os corantes sintéticos representam um grande número de compostos químicos xenobióticos que se encontram em cada lugar de nossa vida diária, sendo de vital importância reconhecer seus potenciais efeitos indesejáveis não só no meio ambiente como também no ser humano. Os principais riscos toxicológicos dos corantes sintéticos na saúde humana estão relacionados com o tempo e modo de exposição nos lugares de manufatura e manipulação, isto é, ingestão oral, sensibilização da pele e sensibilização das vias respiratórias. Além disso, a ingestão oral pode também estar associada à contaminação das águas para consumo humano pela liberação deste tipo de poluentes, desde lugares de disposição de resíduos perigosos até reservatórios de águas subterrâneas ou pela descarga de águas contaminadas com corante (GUARANTINI; ZANONI, 2000). As manifestações clínicas imediatas por exposições respiratórias e de pele são dermatites e alergias respiratórias como asma e rinites (BANEYS *et al.*, 1997; SMITH; WAKELIN; RYCRAFT, 1999; PRATT; TANASKA, 2000).

Em particular, os corantes azos baseados em benzidina foram sintetizados em grandes quantidades, sendo extensamente utilizados nas indústrias têxteis, de impressão, drogas e alimentos. No entanto, entre as décadas 60 e 80, estudos epidemiológicos em lugares como Japão, Inglaterra e Rússia, demonstraram que a exposição a corantes baseados em benzidina foi a causa de câncer de bexiga em seres humanos. Devido a isto, em diversos países Europeus e nos Estados Unidos foi descontinuada a produção deste tipo de corante. Mas devido a problemas econômicos em países menos desenvolvidos, sua produção não tem cessado completamente, sendo ainda fonte de contaminação e exposição. Atualmente, seu uso é estritamente controlado nos Estados Unidos, sendo utilizado somente para a manufatura de outros produtos químicos (GREGORY, 1984; GOLKA; KOPS; MISLAK, 2004).

Os efeitos cancerígenos destes tipos de compostos químicos podem ser explicados pelos diferentes mecanismos de bio-transformação envolvidos, que podem ser processos de oxidação, hidrólise, conjugação e redução. Nesse sentido, por meio das diferentes rotas metabólicas e as características estruturais dos possíveis metabólitos gerados, é possível fazer uma avaliação do potencial cancerígeno destes compostos. No caso dos corantes azos baseados em benzidina, seu

metabolismo é centrado em processos de redução e formação da amina aromática (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

Os efeitos carcinogênicos da benzidina já foram demonstrados através de dados ocupacionais em humanos e estudos com animais de laboratório, os quais sugeriram que pessoas expostas a benzidina podem desenvolver efeitos sistemáticos adversos na saúde. Entidades como a Agência de Proteção Ambiental (EPA), a Agência Internacional para Investigação do Câncer (IARC) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) tem classificado a benzidina como cancerígeno primário (Grupo 1). O câncer de bexiga é a doença mais comum, podendo também ser desenvolvido no estômago, rim, cérebro, fígado e vesícula biliar. Entretanto, para os corantes baseados na benzidina não existem evidências suficientes para serem declarados cancerígenos em humanos, mas sim em animais, e por isso foram classificados dentro do grupo 2A (HALEY, 1975; IARC, 1987; CHOUDHARY, 1996).

Os estudos de genotoxicidade de corantes em animais são muito escassos pois tomam muito tempo e são de alto custo (RAJAGURU *et al.*, 1999; BISWAS; KHUDA-BULHSH, 2005). Uma alternativa atrativa são os testes de genotoxicidade que avaliam a capacidade dos compostos químicos de interagir com o ADN (ácido desoxirribonucléico) das células, tornando-os possíveis agentes mutagênicos e cancerígenos em organismos vivos como bactérias, algas e protozoários. Desta forma, pode-se obter informação acerca das propriedades toxicológicas e os limites de exposição ao produto. O teste Ames com *Salmonella typhimurium* tem sido amplamente usado para avaliar a capacidade mutagênica de diversos corantes. Estes testes mostraram que corantes de diversas origens (azos e antraquinônicos) exibem efeitos mutagênicos diretos, portanto podem ser considerados potencialmente cancerígenos (BAKSHI; SHARMA, 2003; NOVOTNY *et al.*, 2006; ALVES DE LIMA *et al.*, 2007). Uma revisão da literatura feita por CHUNG; CHEN; CLAXTON (2006) avaliou a mutagenicidade da benzidina e de compostos análogos junto com os corantes baseados em benzidina usando o teste Ames. Os pesquisadores concluíram que a maioria deles apresenta atividade mutagênica nas cepas de *Salmonella*. No entanto, o mecanismo exato envolvido ainda precisa de uma pesquisa mais detalhada, dando ênfase ao estudo dos fatores estruturais que afetam a mutagenicidade destes compostos, para assim ser capaz de desenvolver derivados da benzidina não-mutagênicos e serem utilizados em diversas aplicações industriais.

Um estudo recente com *Salmonella* demonstrou a mutagenicidade das águas para o consumo humano contaminadas com efluentes tratados provenientes de uma indústria têxtil (UMBUZEIRO *et al.*, 2004). Estudos complementares mostraram que o efluente tanto sem como com tratamento, mediante processos biológicos anaeróbicos, apresentaram altos níveis de mutagenicidade. As causas foram atribuídas à presença de corantes dispersos (C. I. *Disperso Blue 373*, C. I. *Disperso Orange 37* e C. I. *Disperso Violet 93*) e a seus produtos da degradação. Consequentemente foi detectada uma concentração de 47 µg/L de benzidina no rio onde foram liberadas estas águas residuais (UMBEIZEIRO *et al.*, 2005; MAZZO *et al.*, 2006).

### 2.1.5 Aspectos ecológicos

A produção mundial de corante é de 7-10 x 10<sup>5</sup> toneladas por ano, das quais se desconhece a quantidade total que é descartada nos reservatórios naturais, como rios ou mar, estimando-se que esse valor seja entre 10-15 % do total produzido. São descartados principalmente pelas indústrias têxteis, polpa e papel, entre outras (ZOLLIGER, 2003; AKSU, 2005).

Os processos úmidos das indústrias têxteis são os responsáveis pela liberação de grandes quantidades de águas residuais com uma enorme variedade de compostos químicos, entre os quais poluentes de origem orgânica como corantes, pigmentos, sequestrantes (EDTA), detergentes e inorgânicos como sais (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A etapa do processo responsável por esta contaminação é o processo de tingimento, em que os corantes presentes nas águas liberadas no meio ambiente correspondem àqueles que não foram fixados no tecido (KOYUNCU; TOPACIK; YEERSEL, 2004).

Em geral, o primeiro impacto deste tipo de águas residuais é o visual por sua cor intensa, só que mais do que o aspecto estético das águas, sua liberação nos reservatórios naturais interfere nos processos fotossintéticos das algas, por reduzirem a passagem da luz e consequentemente afetarem os processos metabólicos biológicos das comunidades aquáticas presentes nos ecossistemas. Além disso, muitos dos compostos químicos presentes nas águas apresentam outros efeitos indesejáveis, como por exemplo, os compostos alquilfenóis etoxilados (presentes

nos detergentes e umectantes) são causadores de distúrbios na reprodução de organismos aquáticos (WALSH; BAHNER; HORNING, 1980; HAO *et al.*, 2000).

Os corantes em geral são considerados compostos xenobióticos e recalcitrantes, já que contêm grupos ausentes nas moléculas naturais; portanto, nem todos os organismos vivos possuem as enzimas necessárias para o processamento destes grupos funcionais, o que faz com que apresentem uma baixa degradação por processos biológicos. Por exemplo, no caso dos corantes azos apresentam uma ligação N=N e outros possíveis grupos que não são facilmente biodegradáveis. A toxicidade dos corantes sulfônicos está relacionada com a formação de aminas aromáticas (anilinas), para as quais têm-se demonstrado seu poder carcinogênico ou mutagênico. As anilinas são formadas pela clivagem da ligação *azo* que, usualmente, acontece em condições de anaerobiose por muitas estirpes de bactérias (MARTINS *et al.*, 2001).

Adicionalmente, os corantes são compostos químicos altamente estáveis e podem permanecer no ambiente por longos períodos de tempo. Como, por exemplo, o corante Azul Brillante de Remazol R (C. I. *Reactive Blue 19*) que apresentou um tempo de degradação de 47 anos em condições ambientais (HAO *et al.*, 2000).

A falta de informação e as dificuldades para obter informação mais precisa a cerca do efeito toxicológico dos corantes nos seres vivos e seus efeitos nos ambientes aquáticos, tem motivado o desenvolvimento de teste de toxicidade in-vitro, com diferentes microrganismos (bactérias, algas e protozoários) denominados teste de citotoxicidade, os quais tem como finalidade avaliar o efeito dos compostos xenobióticos como os corantes no crescimento, mortalidade e morfologia dos organismos vivos. Neste sentido, o teste com *T. pyriformisrium* mostrou que os corantes azos e antraquinônicos inibem o crescimento das células, aceleram sua mortalidade e modificam sua morfologia significativamente, sendo isto uma evidência da toxicidade dos corantes (DA FONSECA, 2006; NOVOTNY *et al.*, 2006).

## **2.2 ADSORVENTE: TURFA**

A turfa é tradicionalmente definida como um material de origem vegetal parcialmente carbonizado formado em condições úmidas pela decomposição de diferentes plantas e musgos,

encontrado em camadas, geralmente em regiões pantanosas. Ela é parte do estágio incipiente da formação do carvão mineral, sendo considerada um mineral formado nos últimos dez mil anos, resultante da decomposição incompleta de diferentes musgos (*Sphangnum*) junto com líquens, juncos e árvores, num ambiente anóxico com excesso de água e pH normalmente ácido (ZACCONE; MIANO; SHOTYK, 2007). As turfeiras dominadas por musgos do gênero *sphagnum* estão localizadas em ambientes muito úmidos, com solos de alta acidez em climas temperados frios.

### 2.2.1 Reservas

Segundo a *International Peat Society* – IPS (1997), as turfeiras representam entre 50% e 70 % das terras úmidas do planeta, sendo sua extensão de mais de 4,0 milhões de km<sup>2</sup>, equivalente a 3 % da superfície do planeta e contêm aproximadamente 1/3 das reservas do carbono do planeta, as quais são resultados de um lento processo de acumulação de matéria orgânica, produto da decomposição principalmente de musgos. Existem em uma variedade de condições climáticas e em diferentes continentes desde os tropicais até zonas árticas e boreais. Em países do norte da Europa, como a Finlândia, perto de 30 % de sua superfície está coberta com turfeiras e 60 % das reservas mundiais encontram-se na Rússia.

Aproximadamente 10 % do território chileno é coberto de turfeiras, concentradas principalmente na região de Magalhães no extremo sul (XI e XII regiões, patagônia chilena, latitude 42 S). Apesar de Charles Darwin mencionar sua existência em 1894 durante sua viagem pelo continente americano, somente depois dos anos 60 é que foram apresentados os primeiros trabalhos pelo botânico ALBERTI (1966), que apresentou considerações gerais sobre as turfás desta região.

Estas turfeiras são produtos de uma intensa atividade glacial quaternária, em que prevaleceram peculiares ambientes climáticos, morfológicos, geológicos e vegetais, que resultaram favoráveis para o desenvolvimento de comunidades de vegetais com domínio de musgos do gênero do *Sphagnum* (*magellanicum* e *fuscus*), cujos aspectos gerais são muito similares às turfás Europeias (HAUSER, 1996).

### 2.2.2 Classificação

Os sistemas de classificação das turfas tem sido baseados em diferentes critérios como: topografia e geomorfologia, superfície de vegetação, propriedades químicas, origem botânica, características físicas e processos genéticos. As classificações mais usadas são baseadas principalmente no nível de decomposição e na quantidade de fibras vegetais do material, como mostradas abaixo:

**Turfas fibrosas:** são as menos decompostas com grandes quantidades de fibras e baixa densidade aparente seca (DBS).

**Turfa hêmica:** correspondem às moderadamente decompostas, com valores intermediários de DBS, saturada de água e com uma quantidade média de fibras.

**Turfa sáprica:** são altamente decompostas, com valores mais elevados de DBS, baixo conteúdo de fibras e saturada de água.

Um método físico para medir o nível de decomposição das turfas foi o desenvolvido por VON POST (1924), em que o parâmetro H representa o nível de umidificação e a conversão dos vegetais originais em matéria sólida amorfa, não fibrosa. A escala do método é mostrada na Tabela 2.1, em que H1 corresponde a uma turfa com muitas fibras e baixo nível de decomposição, e H10 é associado a turfas completamente decompostas, constituindo um material coloidal e com a cor escura. Este método consiste na compressão manual de uma porção de turfa e observação da presença, quantidade e coloração da água, além da quantidade de material que escapa através dos dedos e o conteúdo e dimensões das fibras vegetais.

**Tabela 2.1:** Classificação das turfas segundo VON POST (1924).

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
H1	Turfa sem decompor e quando a turfa é apertada escapa uma água clara. As plantas são facilmente identificáveis e não apresenta material amorfo.
H2	Quase não decomposta e quando é apertada escapa uma água clara ou amarela. As plantas permanecem quase identificáveis e não apresenta material amorfo.
H3	Levemente decomposta e quando é apertada, libera uma água café turva. As plantas ainda são identificáveis e não apresenta material amorfo.
H4	Levemente decomposta e quando é apertada escapa água muito escura e turva. A turfa não passa por entre os dedos das mãos. As plantas já não são identificáveis e têm uma aparência levemente pastosa.
H5	Moderadamente decomposta e quando é apertada libera água muito turva com pequenas quantidades de turfa amorfa granular que escapa por entre os dedos. As estruturas das plantas são quase não identificáveis.
H6	Moderadamente altamente decomposta com estruturas das plantas pouco definidas. Quando é apertada, perto de um terço da turfa, escapa pelos dedos. O resíduo é muito pastoso, porém mostra ainda as estruturas das plantas.
H7	Altamente decomposta. Contém uma grande quantidade de material amorfo com um reconhecimento muito débil das estruturas das plantas. A água liberada é muito escura e quase pastosa.
H8	Altamente decomposta, com grande quantidade de material amorfo e com estruturas das plantas muito pouco identificáveis. Quando é apertada perto de dois terços da turfa escapa pelos dedos e uma pequena quantidade da água pastosa pode ser liberada.
H9	Praticamente completamente decomposta, na qual é dificilmente reconhecível qualquer estrutura da planta. Quando é apertada se transforma numa pasta bastante uniforme.
H10	Completamente decomposta sem perceber as estruturas das plantas e, quando é apertada, toda a turfa úmida escapa por entre os dedos.

### 2.2.3 Aplicações comerciais e industriais

A turfa foi reconhecida como fonte de energia durante os séculos XVI a XVIII na Finlândia e Irlanda, sendo utilizada principalmente para aquecimento doméstico. Atualmente, a turfa continua sendo utilizada como combustível e constitui 18 % da energia produzida nesses países. Além dos países do norte da Europa, a exploração da turfa também tem sido iniciada em outras regiões como Norte da América, Chile e Brasil. Nestes países sua aplicação tem sido focalizada principalmente na agricultura, no setor hortigranjeiro, para semeaduras, germinação e fixação de fertilizantes. Além disso, tem sido utilizada na remediação tanto de solos como de sistemas aquáticos atingidos por derramamento de petróleo (FRANCHI; SÍGOLO; LIMA, 2003; POLLETO *et al.*, 2007; CRECÊNCIO, 2008).

As turfás com baixo teor de cinzas podem ser utilizadas para a produção de coque de turfa, para aplicação na indústria metalúrgica ou como matéria prima na produção de carvão ativado, o qual é aplicado no tratamento de águas poluídas (CLAUDINO, 2003).

Sua utilização direta no controle ambiental como no tratamento de águas domésticas e a remoção de contaminantes orgânicos de correntes gasosas ainda não está consolidado, pois a literatura apresenta numerosos estudos que avaliam sua utilização na remoção de etilbenzeno, tolueno e estireno de correntes gasosas, embora ainda não tenha sido usada em nível industrial (ZILLI *et al.*, 2001; COLMAREJO *et al.*, 2006; MAESTRE *et al.*, 2007; ALVAREZ-HORNOS, 2008).

A habilidade da turfa em remover íons metálicos de soluções aquosas e águas residuais tem demonstrado ser promissor. Isto se atribui à presença de substâncias húmicas, as quais são consideradas excelentes concentradores de íons metálicos. Nesse sentido, foi estudada a adsorção de íons metálicos como chumbo, cobre, níquel, cádmio e zinco por alguns pesquisadores (SHARMA; FORSTER, 1995; HO; MCKAY, 1999; BROWN; GILL; ALLEN, 2000; AL-FAQIH; JHONSON; ALLEN, 2008).

### 2.2.4 Características físico-químicas

A turfa é considerada um material quimicamente complexo e constituído por quatro classes de substâncias químicas: betumes (ácidos graxos, ceras e esteróides), substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e húminas), carboidratos (principalmente celulose e proteínas) e ligninas (substâncias polifenólicas). A lignina e a celulose são seus constituintes principais, junto com as substâncias húmicas as quais tem relação direta com seu nível de decomposição.

As características físicas e químicas das turfas extraídas de diferentes localidades dependem de muitos fatores como o tipo de material orgânico original, condições climáticas, acidez e grau de decomposição. A composição elementar é uma das características da turfa que depende do grau de decomposição e composição botânica, em que para um maior nível de decomposição a porcentagem de carbono e hidrogênio aumenta, porém a porcentagem de oxigênio decresce. A partir destes valores é possível determinar as razões atômicas O/C e H/C, em que a razão O/C corresponde a uma estimativa da quantidade de grupos funcionais que contém oxigênio e é um indicativo da quantidade de grupos polares presentes, como os carboxílicos. Desta forma, a partir da razão O/C é possível ter uma estimativa da polaridade da superfície das partículas de turfa. No entanto, a razão atômica H/C tem sido utilizada como uma estimativa indireta das ligações HC=CH em substâncias húmicas e, conseqüentemente, da aromaticidade. Os valores médios da composição elementar da turfa se encontram nas faixas de 35 - 49% , 43 - 59% e 0,6 - 1,9% para o C, O e N, respectivamente. O hidrogênio se encontra abaixo de 6%. A Tabela 2.2 mostra as composições elementares da turfa de diferentes localidades. As razões molares de H/C (1,16) e O/C (0,44) são maiores que as encontradas para os ácidos húmicos, o que demonstra que as turfas em geral apresentam um nível de aromaticidade e polaridade menor do que os ácidos húmicos.

Do ponto de vista físico, a turfa é um material poroso (95% de porosidade) com uma área superficial específica entre 13 e 203 m<sup>2</sup>/g (HO; McKAY 1998a; QIN *et al.*, 2006; GUPTA *et al.* 2009). A determinação da área superficial pelo método BET de materiais de origem vegetal como a turfa tem apresentado algumas dificuldades em sua metodologia, pois os valores 0,3-3,0 m<sup>2</sup>/sobtidos são muitos menores aos reais. Tal fato é atribuído ao colapso dos poros durante o processo de secagem, o qual pode ser evitado utilizando uma técnica especial de secagem com

troca de solvente (VAN DE STEEG *et al.*, 1993). Esse método é concordante com os valores de áreas superficiais informadas para a turfa por diversos autores, sendo os valores informados de 0,317 m<sup>2</sup>/g (KO; PORTER; McKAY, 2003; ALVARES –HORNOS *et al.*, 2008; IP; BARFORD; Mc KAY, 2009).

**Tabela 2.2:** Análise elementar de diferentes turfas.

	ZACCONE; MIANO; SHOTYK, (2007)	HO; McKAY (1998a)	FERNANDES <i>et al.</i> , (2007)	LAMIN (2001)	ALVAREZ– HORNOS <i>et al.</i> , (2008)
	Suíça	Irlanda	Brazil- Santa Catarina	Brazil- litorânea	Espanha
% C	48,9	48,8	38,33	35	48,5
% H	6,01	5,6	4,18	4,6	5,80
% N	0,77	1,3	1,93	0,6	0,60
% S	0,05	0,7	1,4	1,0	0,1
% O	44,3	43,6	54,2	58,8	45,0
C/N	76,9	43,8	23,2	68,1	90,9
H/C	1,47	1,37	1,32	1,59	1,43
O/C	0,68	0,67	1,06	1,26	0,69

$$H/C = [\%H/1,00]/[\%C/12,0] ; N/C = [\%N/14,0]/[\%C/12,0]; O/C = [\%O/16,0]/[\%C/12,0]$$

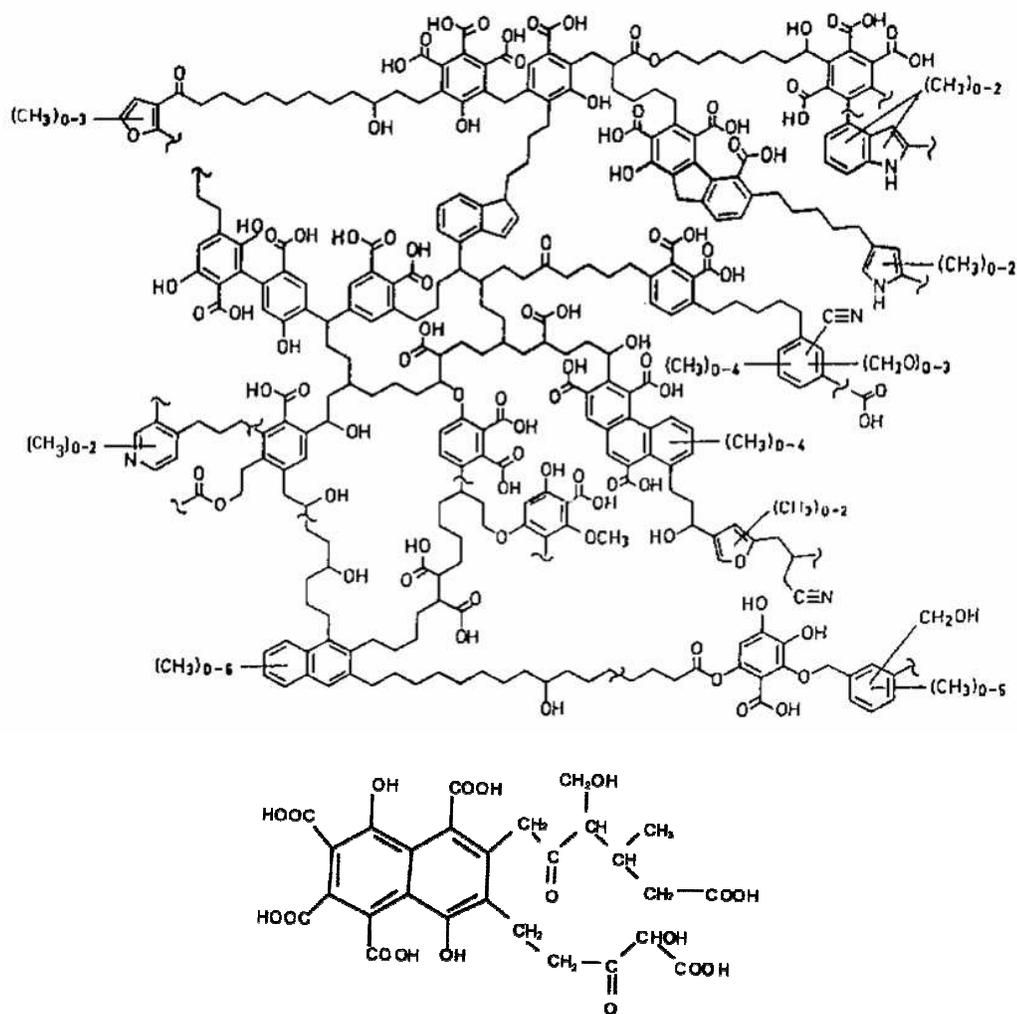
A composição química superficial de um adsorvente é um parâmetro que controla a capacidade de adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado e está associada à presença de heteroátomos, especialmente complexos que contêm oxigênio. Estes heteroátomos determinam a carga superficial, a hidrofobicidade e a densidade de carga nas camadas de grafite. O oxigênio presente na superfície dos carvões ativados é adicionado no processo de ativação, que pode ocorrer por aquecimento com ar, oxigênio ou por tratamento em meio ácido com HNO<sub>3</sub> ou

NaOCl. Estes grupos oxigenados são encontrados principalmente na beira das camadas de grafite dos carvões ativados e eles podem ser ácidos carboxílicos, hidroxílicos, lactônicos, fenólicos, aminas, etc. Estes grupos podem ser de caráter ácido, básico ou neutro (BOEHM, 1994; SALAME *et al.*, 2001).

Em particular, como a turfa é um material de origem vegetal em processo de decomposição, a presença de grupos funcionais está associada aos seus componentes principais como a lignina, a celulose e, principalmente, as substâncias húmicas. Estas moléculas de origem poliméricas, elevado tamanho molecular, contêm uma variedade de grupos funcionais carboxílicos, fenólicos e alcoólicos que proporcionam à superfície da turfa um caráter altamente polar, com capacidade de adsorver cátions, tanto metálicos como moléculas orgânicas polares (COUILLAR, 1994). O caráter polar da turfa é proporcionado principalmente pelas substâncias húmicas cujas proporções dependem do grau de decomposição, variáveis ambientais e material orgânico.

O termo substâncias húmicas (SH) refere-se a uma categoria de materiais de ocorrência natural com coloração escura e massa molecular relativamente alta, encontrados ou extraídos dos solos, sedimentos e águas naturais. Dividem-se em três principais frações de acordo com a solubilidade em meio aquoso em função do pH: ácidos húmicos (AH), são definidos como a fração das SH solúvel em meio alcalino diluído e que precipita por acidificação; ácidos fúlvicos (AF), que permanecem em solução quando o extrato alcalino é acidificado e a humina, fração insolúvel em qualquer faixa de pH (ROSA; ROCHA; FURLAN, 2000). Devido à natureza heterogênea e complexa das substâncias húmicas, pouco se sabe sobre sua origem, síntese, estrutura química e funções nos solos e nas águas. Até agora sabe-se que a formação das substâncias húmicas pode ocorrer por meio de três vias (oxidação de substratos hidrolisados, oxidação da lignina e síntese de polifenóis), as quais podem ocorrer simultaneamente e dependem das características do sistema. Neste sentido, a complexidade e a heterogeneidade estrutural não permitem uma identidade estrutural genérica, já que está influenciada pelo grau e mecanismo de decomposição da matéria orgânica original. Apesar de não se ter certeza até o momento sobre a estrutura dos ácidos húmicos, os autores SCHULTEN; PLAGÉ; SCHNITZER (1991) deduziram, a partir de estudos espectroscópicos, pirólise, degradação oxidativa e microscopia eletrônica, que

eles estão constituídos principalmente de grupos fenólicos e benzóicos, como mostra a Figura 2.8.



**Figura 2.8:** Estruturas propostas para os ácidos húmicos e fúlvicos (SCHULTEN; PLAGE; SCHNITZER, 1991).

As possíveis estruturas químicas dos ácidos fúlvicos e húmicos mostram uma alta concentração de grupos funcionais carboxílicos e fenólicos, os quais proporcionam as características ácidas da turfa. Portanto, o nível de acidez da turfa está relacionado com seu teor de substâncias húmicas e pode ser avaliado pelo pH em solução aquosa. Nesse ponto, o valor do pH é conhecido como o Ponto de Carga Zero (PCZ) da turfa. Para a determinação da acidez

carboxílica, fenólica e total se utiliza o método de titração de BOHEM (1966) (PRADO *et al.*, 1999).

A Tabela 2.3 mostra a acidez carboxílica, fenólica e total de resíduos de milho, de substâncias húmicas aquáticas e de turfa. Pode-se observar que os resíduos de milho apresentaram uma acidez devido, principalmente, aos grupos fenólicos, os quais provêm da lignina. No entanto as substâncias húmicas contêm uma concentração similar de acidez carboxílica e fenólica, independente de sua origem.

**Tabela 2.3:** Acidez carboxílica, fenólica e total de diferentes materiais orgânicos.

	Resíduos de milho	Ácidos húmicos aquáticos	Ácidos húmicos de turfa
	DÁVILA-JIMÉNEZ; ELIZALDE- GONZÁLES; PELÁEZ-CID, (2005)	PERTUSATTI (2007)	PRADO <i>et al.</i> , (1999)
		mmol /g	
Acidez carboxílica	0,0-0,4	2,54	2,33
Acidez fenólica	1,0-1,2	2,40	2,74
Acidez lactônica	0,07-0,30	-	-
Acidez total	1,3-1,77	4,94	5,07

A ligação de um íon à superfície dos ácidos húmicos é influenciada pela heterogeneidade química e pelo comportamento da carga na sua superfície. Os prótons determinam o estado dos grupos funcionais. Em baixo valor de pH, os grupos estão protonados, já em valores altos de pH, os grupos funcionais se dissociam e se tornam negativamente carregados. Assumindo que os grupos funcionais na superfície da turfa se comportam da mesma forma que nos AH, para valores de pH acima do Ponto de Carga Zero (PCZ), a superfície da turfa se carrega negativamente pela

dissociação dos grupos carboxílicos e fenólicos das substâncias húmicas e abaixo do PCZ a superfície torna-se positiva. A influência da força iônica sobre a eletrostática superficial tanto da turfa como dos AH é determinante nas ligações com íons.

Ao mesmo tempo em que a carga superficial da turfa é governada pelo pH e força iônica, a conformação da macromolécula do AH em solução também é governada por estas duas variáveis. Em meios neutros a alcalinos, a macromolécula carregada assume uma conformação estendida (grande raio hidrodinâmico) como resultado da repulsão eletrostática intramolecular. Em alta força iônica ou baixo pH, o polieletrólito apresenta uma configuração enovelada com pequeno raio hidrodinâmico (DE WIT, VAN RIEMSDIJK e KOOPAL, 1993).

Outro aspecto a considerar da turfa é sua capacidade tamponante, a qual novamente é proporcionada pelas substâncias húmicas, que é pouco conhecida, apesar de ter muita importância ambiental. No caso da turfa esse aspecto é muito relevante, já que controla os processos de adsorção (CEPPI; VELASCO; DE PAULI, 1999; CAPITELLI, P; VELASCO; CEPPI, 2006).

## **2.3 ADSORÇÃO DE CORANTES**

### **2.3.1 Adsorção de corantes em carvão ativado**

O carvão ativado é um dos adsorventes mais amplamente usados para remover poluentes de águas residuais. Isto porque sua estrutura apresenta um grande volume de micro e mesoporos, o que resulta em uma alta área superficial, que pode variar entre 300 e 4000 m<sup>2</sup>/g, sendo a maior entre os adsorventes (YANG, 2003).

Em particular, a adsorção em carvão ativado tem sido considerada como uma alternativa ideal para remover uma ampla variedade de corantes de águas residuais. Isto deve-se, principalmente, às suas características estruturais e à sua natureza química que pode ser modificada por tratamento químico, a fim de incrementar suas propriedades. As propriedades superficiais únicas do carvão ativado são associadas, principalmente, ao caráter apolar ou levemente polar como resultado dos grupos óxidos superficiais que proporcionam vantagens

como uma grande e acessível superfície externa, além de uma baixa energia de adsorção, o que facilita a posterior remoção das moléculas e reduz os requerimentos energéticos de regeneração (YANG, 2003). Os óxidos ligados na superfície assumem o caráter de grupos funcionais, como os encontrados em compostos aromáticos, e são particularmente importantes para a adsorção em soluções aquosas, pois tem sido tema de interesse por muito tempo (BOEHM, 2002). Estes grupos se encontram ligados aos anéis aromáticos e podem apresentar um caráter ácido ou básico. Os grupos superficiais que outorgam o caráter ácido à superfície do carvão ativado são os grupos carboxílicos, carbonilo, quinona, hidroxila e lactone. No entanto, o caráter básico tem sido atribuído principalmente aos grupos pireno e cromeno mais que a basicidade dos anéis aromáticos (YANG, 2003).

Pelas características citadas anteriormente, a adsorção em carvão ativado é um método efetivo e pode ser aplicado para remover corantes ácidos, básicos e reativos de águas residuais. AL-DEGS *et al.* (2000, 2007, 2008) reportaram capacidades máximas de adsorção entre 96 e 1111 mg/g para diferentes corantes reativos em carvões ativados comerciais. CHOY; PORTER; McKAY (2000, 2004) reportaram capacidades máximas de adsorção dos corantes C. I. *Acid Blue 80*, C. I. *Acid Red 114* e C. I. *Acid Yellow 117* de 112, 103 e 155 mg/g, respectivamente, em carvão ativado F400 fornecido pela Filtrasorb. E, para este mesmo tipo de carvão ativado, NOZOORI *et al.* (2008) reportaram capacidades máximas de adsorção de 1015 e 1920 mg/g para os corantes C. I. *Basic Blue 41* e C. I. *Basic Red 18*.

A capacidade de adsorção dos carvões ativados depende de muitas variáveis como a matéria prima e o método de carbonização e ativação. Isto explica a obtenção de diferentes valores para as capacidades de adsorção para um mesmo corante reportados na literatura. Por exemplo, no caso do corante C. I. *Methylen Blue* reportaram-se capacidades máximas de adsorção de 146 e 980 mg/g quando foi adsorvido em carvão comercial da Merck (cat. 2184) e da Merck na Índia (KANNAN, 2001; KARACA, 2008). As diferenças nas capacidades de adsorção de diferentes tipos de carvões ativados tem sido atribuídas mais às suas características superficiais químicas que estruturais (GOU *et al.*, 2003; AKMIL-BASAR *et al.*, 2005), sendo isto confirmado por FARIA; ORFÃO; PEREIRA (2004). Os pesquisadores reportaram que as propriedades estruturais dos carvões ativados estudados não explicaram o comportamento de

adsorção. No entanto, foi encontrada uma forte relação entre a acidez do carvão ativado com a capacidade máxima de adsorção dos corantes ácidos e reativos.

A utilização do carvão ativado na remoção de corantes de águas residuais é restrita devido ao seu alto custo de fabricação e regeneração sendo injustificada a sua utilização na maioria das aplicações de controle ambiental (CRINI, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009). Isto tem motivado a procura de adsorventes alternativos de baixo custo para substituir o carvão ativado no controle da poluição. Ultimamente, tem sido publicado muitos trabalhos à respeito do assunto que analisam o uso de diversos adsorventes na remoção de corantes e íons metálicos (BAILEY *et al.*, 1999; CRINI, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009).

### **2.3.2 Adsorção de corantes em adsorventes de baixo custo (ABC)**

Segundo diversos autores, um adsorvente é considerado de baixo custo quando requer o mínimo de processamento e, ainda, é um material natural abundante na natureza ou um resíduo ou subproduto industrial (BAILEY *et al.*, 1999; GUPTA; SUHAS, 2009).

Estes adsorventes tem sido classificados segundo a sua disponibilidade em materiais naturais, resíduos industriais e agrícolas, produtos sintéticos e segundo a sua natureza em orgânicos e inorgânicos. Dentre os materiais naturais que podem ser utilizados sem pré-tratamento ou com um mínimo de processamento pode-se mencionar as argilas, materiais silícicos e zeólitas que são de natureza inorgânica e os resíduos sólidos agrícolas e subprodutos industriais como a quitosana, turfa e biomassa que são considerados de natureza orgânica (CRINI, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009). A biomassa tem sido definida como um bioadsorvente, pois provém de compostos microbianos, fungos e algas, sendo nos últimos anos incrementado seu estudo devido à sua alta disponibilidade e baixo custo (VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008b).

Os adsorventes alternativos primeiramente estudados foram carvões ativados fabricados a partir de uma variedade de resíduos agrícolas e industriais entre os quais podem ser citados o bagaço, a fibra do coco, a casca de banana, arroz, milho, palha, resíduos de pneus e resíduos industriais, que foram analisados por CRINI (2006) e GUPTA e SUHAS (2009). Estes

adsorventes apresentaram áreas superficiais dentro da faixa dos carvões ativados tradicionais (300-4000 m<sup>2</sup>/g) e altas capacidades de adsorção para corantes ácidos e básicos. GUO *et al.* (2003) estudaram a fabricação de carvão ativado a partir da casca de arroz, cuja maior área superficial alcançada foi de 2700 m<sup>2</sup>/g. A capacidade de adsorção para o corante *Malachite Green* foi de 511 mg/g. Apesar de constituir uma excelente alternativa de substituição dos carvões ativados tradicionais, sua capacidade de adsorção não depende só das condições de fabricação, senão também da natureza dos resíduos (KANNAN e SUDARAN, 2001; MALIK, 2003).

Os resíduos sólidos agrícolas e resíduos da indústria florestal também têm sido considerados como boa alternativa, já que se encontram disponíveis em grandes quantidades. Este tipo de adsorvente é constituído principalmente de lignina, celulose e hemicelulose, sendo os grupos polifenólicos seus principais grupos funcionais, os quais podem interagir com os corantes. Eles tem se caracterizado por serem adsorventes que dependem do pH devido aos grupos funcionais superficiais que tendem a se carregarem seja positivamente ou negativamente, dependendo do pH da solução. Neste sentido, a adsorção dos corantes reativos, C.I. *Reactive Blue 19*, C. I. *Reactive Red 195* e C. I. *Reactive Yellow 145*, em farelo de trigo foi favorecida em um pH ácido de 1,5, sendo suas capacidades de adsorção de 117,6, 119,1, 196,1 mg/g, respectivamente (ÇIÇEK *et al.*, 2007). Os corantes ácidos C. I. *Acido Yellow 132* e C. I. *Acid Blue 256* apresentaram capacidades de adsorção de 398,8 e 280,3 mg/g em serragem de pinheiro (OZACAR; SENGIL, 2005). No caso dos corantes básicos em condições de pH ácido, as capacidades de adsorção decresceram, sendo favorecida a adsorção em pH superior a 4. Para condições de pH 7,0, OFOMAJA (2007) e HAMEED; MAHMOUND; AHMAD (2008a) reportaram capacidades de adsorção de 223,5 e 344 mg/g para o corante C. I. *Methylen Blue* em fibra de casca de palma e casca de pomelo, respectivamente. NOROOZI *et al.* (2007), neste mesmo valor de pH, reportaram uma capacidade máxima de adsorção de 555 mg/g para o corante C. I. *Basic Blue 41* no casulo do bicho-da-seda. Finalmente, MITTAL; KRISNAN; GUPTA (2005) reportaram uma capacidade máxima de adsorção de 40,5 mg/g do corante *Malachite Green* em resíduos da extração de óleo de soja.

Os materiais de origem natural como as argilas, a turfa, a quitina e a quitosana têm sido os adsorventes com maiores possibilidades para substituir o carvão ativado, pois são abundantes na

natureza e apresentam altas capacidades de adsorção para diversos corantes. Entre os materiais naturais, as argilas ocupam uma importante posição, já que são abundantes em todos os continentes e apresentam propriedades como alto potencial de troca catiônica, altas áreas superficiais e porosidade, o que as qualifica como um adsorvente promissor para propósitos ambientais e de purificação.

As argilas correspondem a silicatos hidratados que possuem estruturas em camadas, formadas por tetraedros de moléculas de sílica ou alumina e oxigênio (NEWMAN *et al.*, 2000). Segundo as diferentes estruturas de camadas, as argilas se classificam em caulino, bentonita, argilas, terra Fuller, entre outras. Recentemente, tem-se aumentado o interesse na utilização de argilas como a bentonita, diatomita e terras Fuller na remoção tanto de moléculas orgânicas como inorgânicas e, devido à sua capacidade de troca catiônica, apresenta maior afinidade pelos corantes básicos. BULUT; OZACAR; SENGIL (2008) e EREN; ASFIN (2008) relataram capacidades máximas de adsorção de 178,6 e 137,7 mg/g de C. I. *Malachite Green* e C. I. *Cristal Violet* em bentonita. Estas argilas apresentaram uma capacidade de troca catiônica de 1,35 e 0,25 mmol/g. Para o corante C. I. *Methylen Blue* foram obtidas capacidades de adsorção de 58,2 e 74,8 mg/g em argilas do tipo sepiolita e montmorilonita (GURSES *et al.*, 2006; DOGAN; OZDEMIR; ALKAN, 2007). Os corantes aniônicos, C. I. *Acid Yellow 194*, C. I. *Acid Blue 349* e C. I. *Acid Red 423*, foram adsorvidos em argilas ativadas, exibindo capacidades de adsorção de 360 mg/g (ESPATALEÓN *et al.*, 2003).

A utilização de biopolímeros para a remoção de corantes de águas residuais, como a quitina, tem sido considerada uma técnica emergente. A quitina é um dos polissacarídeos mais abundantes junto com a celulose. Ela é o principal componente das paredes celulares dos fungos e dos exoesqueletos de artrópodes como o caranguejo, o camarão, insetos e moluscos. Este polímero é um adsorvente atrativo, especialmente na remoção de metais e corantes, devido às suas características físico-químicas, estabilidade, alta reatividade e excelente comportamento quelante (CRINI, 2006, 2008). Seu alto conteúdo de grupos funcionais hidroxilas e aminos potencializam o seu uso na adsorção de corantes aniônicos, os quais não apresentam boa afinidade com adsorventes celulósicos. A alta potencialidade de utilizar a quitina como adsorvente para remover corantes ácidos e reativos foi reportada por FILIPKOWSKA *et al.* (2002). Neste trabalho foram informadas capacidades de adsorção entre 180 e 290 mg/g em

condições de pH ácido de 3,0. No entanto, outros autores apresentaram capacidades de adsorção significativamente menores tanto para corantes ácidos como reativos, isso se deve às características das diferentes matérias primas (LONGHINOTTI *et al.*, 1998; AKKAYA; UZUN; GUZEL, 2007).

Capacidades máximas de adsorção de 1653, 1009 e 885 mg/g para os corantes C. I. *Reactive Red 222*, C. I. *Reactive Blue 222* e C. I. *Reactive Yellow 145*, respectivamente, foram reportadas por WUN; TSENG; JUANG (2001) para a quitosana nas condições em que as interações eletrostáticas foram favoráveis. WONG *et al.* (2004) obtiveram capacidades de adsorção entre 645 e 973 mg/g para diversos corantes ácidos, em pH 4,0. Em condições de pH neutro, as capacidades de adsorção não foram incrementadas tão significativamente como se esperava, sendo reportadas capacidades de adsorção entre 75-160 mg/g para diversos corantes ácidos e reativos (CHATTERJEE *et al.*, 2007; UZUN, 2006; ANNADURAI; LING; LEE, 2008), isto porque o pKa dos grupos aminos na estrutura da quitosana é 6,3, sendo eles parcialmente dissociados a pH 7,0 (UZUN, 2006).

Para incrementar a estabilidade da quitosana em ambientes ácidos, a sua estrutura foi modificada quimicamente com agentes reticulantes e quelantes, o que permitiu melhorar sua capacidade de remoção e seletividade por corantes aniônicos, além de controlar suas propriedades difusivas. A interação entre a quitosana reticulada e os corantes aniônicos foi intensamente estudada por CHIOU; HO; LI (2004) e CHIOU; CHUANG (2006). Eles obtiveram capacidades de adsorção entre 1911 e 2498 mg/g para diversos corantes reativos e ácidos. E estas capacidades de adsorção superiores às reportadas por AL-DEGS *et al.* (2000) para corantes reativos em carvões ativados Evidentemente, a quitosana modificada quimicamente tem mostrado grandes possibilidades para substituir o carvão ativado. No entanto, sua produção industrial ainda não foi desenvolvida porque a produção tanto de quitina como de quitosana envolve um problema ambiental, pois geram grandes quantidades de resíduos (CRINI, 2006).

A biomassa produzida em processo de tratamento de águas residuais e processos fermentativos para a síntese de produtos como antibióticos e enzimas tem-se constituído em uma nova alternativa de adsorvente de baixo custo. Sua potencialidade como adsorvente são atribuídas às suas propriedades físico-químicas. Uma ampla variedade de microorganismos como algas,

leveduras, bactérias e fungos, tem sido usadas para adsorver corantes (AKSU, 2005; VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008a). A adsorção de corantes em biomassa tem mostrado uma forte dependência do pH do sistema, sendo reportado que, para corantes aniônicos, as capacidades de adsorção foram favorecidas em pH entre 1-2. Nesta faixa de pH, WANG *et al.* (1998) relataram uma capacidade máxima de adsorção de 42,9 para o corante C. I. *Acid Red 18* e AKSU; TEZER (2005) e WON; YUN (2008) reportaram, para os corantes *Reactive Black B*, *Remazol Red*, *Remazol Golden Yellow RNL* e *Reactive Yellow 2*, capacidades de 476, 196, 71,9 e 178 mg/g, respectivamente. No entanto, os corantes básicos foram adsorvidos preferencialmente em condições de pH neutro (6-7), sendo reportados, para a adsorção em lodos ativados e biomassa de levedura de padaria (*S. cerevisiae*), capacidades máximas de adsorção entre 212-285 mg/g para os corantes C. I. *Basic Blue 9* e C. I. *Basic Red 18* (GULNAZ *et al.*, 2004; FARAH; EL-GENDY; FARAHAHAT, 2007). Esta nova alternativa de adsorvente tem mostrado ser muito efetiva na remoção de corantes, mas ainda apresenta desvantagens como o entupimento das colunas de leito fixo e uma enorme dependência do pH da solução.

### 2.3.3 Adsorção de corantes em turfa

A turfa é um dos materiais naturais amplamente estudados como adsorvente alternativo para remover diferentes poluentes, principalmente íons metálicos e corantes (POOTS; McKAY; HEALY, 1976; McKAY *et al.*, 1981; D'AVILA *et al.*, 1991; D'AVILA; MATOS; CAVALCANTI, 1993; RAMAKRISHNA; VIRARAGHAVAN, 1996; HO; McKAY, 1998a; HO; McKAY, 1998b; LEE; PORTER; McKAY, 2001; ALLEN; McKAY; PORTER, 2004; SEPÚLVEDA *et al.* 2004b; FERNADEZ *et al.*, 2007). Devido à sua baixa estabilidade química, alta afinidade com a água, e tendência a intumescer, a turfa tem sido desconsiderada como adsorvente (COUILLAR, 1994). Apesar disso, a turfa tem sido revalorizada como uma aplicação emergente e a utilização de pré-tratamentos químicos e térmicos, processos de peletização e desenvolvimento de biomassa imobilizada, tem possibilitado a produção de um adsorvente mais robusto.

Devido às suas características superficiais, a turfa tem demonstrado ser um adsorvente efetivo para remover corantes de águas residuais. Os primeiros trabalhos foram desenvolvidos por POOTS, McKAY e HEALY (1976). Os autores estudaram a remoção do corante C. I. *Acid*

*Blue 25* com turfa sem pré-tratamento, sendo obtida uma capacidade máxima de adsorção de 18 mg/g para a faixa de tamanho de partícula de 250-355  $\mu\text{m}$ . Além disso, foi estudada a adsorção em colunas de leito fixo.

Adicionalmente, a remoção de corantes em turfa tem sido estudada por diversos investigadores. Nos trabalhos desenvolvidos por McKAY *et al.* (1981) e HO e McKAY (1998 a,b) com turfa da localidade de Portadow, condado de Armagh na Irlanda do Norte, estudou-se a adsorção dos corantes básicos C. I. *Basic Blue 3*, C. I. *Basic Blue 69* e C. I. *Basic Orange 2* e o corante ácido C. I. *Acido Acid Blue 25*. As capacidades máximas de adsorção dos corantes básicos foram muito superiores as do corante ácido, exibindo valores de até 910,2 mg/g para o corante C. I. *Basic Blue 69*, para uma temperatura de 80 °C e uma faixa de tamanho de partícula entre 350-500  $\mu\text{m}$ . Estas capacidades de adsorção foram similares às reportadas por AL-DEGS *et al.* (2000), para corantes reativos em carvões ativados comerciais. As habilidades da turfa para remover corantes básicos foram também reportadas por ALLEN, McKAY e PORTER (2004) que obtiveram capacidades máximas de adsorção de 556, 313 e 667 mg/g para os corantes básicos C.I. *Basic Blue 3*, C. I. *Basic Red 22* e C. I. *Basic Yellow 21*, respectivamente.

Pesquisas recentes tem sido desenvolvidas por FERNANDES *et al.* (2007), utilizando turfa da localidade de Santa Catarina, no Brasil, e por SEPÚLVEDA *et al.* (2004b) com turfa da região de Magalhães, do Sul do Chile. Eles estudaram a adsorção dos corantes *Methylen Blue*, *Basic Blue 24*, *Basic Green 4* e *Basic Violet 4*, sendo reportadas capacidades máximas de adsorção entre 200-700 mg/g. As maiores capacidades de adsorção foram reportadas pela turfa magalhânica, que apresentou um menor nível de decomposição (classificação H3) que a turfa brasileira, que foi classificada como H6-H7. Além disso, SEPÚLVEDA *et al.* (2004b, 2008) estudaram a adsorção de corantes ácidos e reativos que apresentaram uma baixa afinidade pela turfa, já que suas capacidades máximas de adsorção foram entre 15-28 mg/g. No caso dos corantes reativos, as provas de adsorção foram realizadas em pH 2,8, abaixo do Ponto de Carga Zero da turfa.

### 2.3.3.1 Mecanismo de adsorção dos corantes em turfa

O mecanismo de adsorção dos corantes em turfa tem sido matéria de debate em diversos estudos, sendo apresentadas diferentes conclusões. Isto se deve, provavelmente, pelas variadas metodologias de preparação e características químicas dos adsorvatos. Os diferentes grupos funcionais dos corantes e suas cargas iônicas fazem com que em cada sistema possa estar envolvido um mecanismo de adsorção diferente (CRINI, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009).

No caso dos íons metálicos, também tem sido matéria de discussão, sendo suas conclusões diferentes. Um dos mecanismos supostamente mais relevante é a troca iônica, visto que os grupos carboxílicos e fenólicos dos ácidos húmicos em fase aquosa tendem a liberar o próton. Nesse sentido HO; WASE; FORSTER (1995) reportaram que, para um incremento da concentração dos íons metálicos, o pH de equilíbrio decresceu, o que demonstraria a troca catiônica como um mecanismo de adsorção.

No caso da adsorção dos corantes básicos, ALLEN; McKAY; PORTER (2004) concluíram que o mecanismo de interação com os grupos funcionais da turfa poderia ser através de interações de ordem coulômbica e de troca iônica, já que o adsorvente contém um alto nível de celulose. Mas no caso dos corantes ácidos pode apresentar uma repulsão, pois a superfície da turfa se encontrava carregada negativamente. SUN; YANG (2003) também concluíram que o mecanismo de adsorção deste tipo de corante foi de interação eletrostática e troca iônica, pois os ácidos húmicos tendem a se carregarem negativamente em fase aquosa.

Estudos recentes mostraram que, para a adsorção do corante C. I. *Reactive Black 5* em carvões ativados e turfa, em ausência de interações eletrostáticas o mecanismo de adsorção poderia ser de caráter hidrofóbico e/ou interações  $\pi$ - $\pi$ , as quais são sempre atrativas (IP; BARFOR; McKAY, 2009).

### 2.3.3.2 Adsorção de corantes de efluentes têxteis

Uma pesquisa da literatura mostrou que há poucos reportes de trabalhos que utilizam efluentes têxteis reais para adsorver corantes. Provas no nível laboratorial foram realizadas por

NETPRADIT; THIRAVETYAN; TOWPRAYOON (2004), para adsorção de corantes reativos em colunas de leito fixo de lodos hidróxido metálico. Elas mostraram que o leito foi rapidamente saturado devido à competição com as diversas matérias orgânicas presentes no efluente têxtil. Além disso, o leito foi entupido pelo material suspenso o que impediu sua utilização com grandes volumes de efluente. Independente do anterior, a cor do efluente foi reduzida junto com a demanda química de oxigênio e os sólidos suspensos.

A maioria dos trabalhos publicados tem centrado sua atenção no estudo da adsorção de misturas de corantes, desta forma determinar seu efeito na afinidade adsorvato-adsorvente devido à competição a pelos sítios ativos e a interações entre os adsorvatos. Os trabalhos mais recentes foram publicados por ALLEN; McKAY; PORTER (2004) e NOROOZI *et al.* (2008) para a adsorção de misturas binárias de corantes básicos em turfa e por CHOY; PORTER; McKAY (2008) para adsorção de misturas binárias de corantes ácidos em carvão ativado.

#### **2.3.4 Regeneração e descarte do adsorvente**

Em geral para que um processo de remoção de compostos, como os corantes, por processos de adsorção seja economicamente e ambientalmente viável, é necessária sua reutilização ou regeneração. Nesse sentido a proposta inicial para a turfa foi sua reutilização na geração de energia via incineração, onde mostraram que o adsorvente com 12 % de umidade e o corante adsorvido apresentava um poder calorífico de 1100 kJ/kg (COUPAL; LALANCETTE, 1976; POOTS; McKAY; HEALY, 1976).

Visando a possibilidade de recuperação do corante para uma posterior reutilização tornou-se regeneração do adsorvente uma opção interessante a ser estudada, já que desta forma à alternativa de remoção de contaminante em águas residuais com adsorventes de baixo custo pode tornar-se economicamente viável. No caso da turfa a maior parte dos reportes tem mostrado estudos de desorção com íons metálicos, onde se usaram soluções ácidas de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para recuperar íons metálicos adsorvidos (TRUJILLO *et al.* 1991; GARDEA-TORRESDEY; TANG; SALVADOR, 1996). GUPTA *et al.* (2009) mostraram uma recuperação entre 41-58 % dos íons metálicos adsorvidos em turfa, com soluções de HCl, ácido etilenodiamino tetra-acético e água desionizada. No entanto, tem-se encontrado muito poucas

pesquisas que envolvam a desorção de corantes para sua posterior reutilização. IP; BARFORD; MCKAY (2009) reportaram que o corante C.I. Reactive Black 5 além de apresentar baixas capacidades de adsorção também apresentou uma baixa desorção quando foi eluído com soluções a diferentes pH e a força iônica.

Alguns trabalhos publicados para outros adsorventes mostram que no caso da recuperação de corantes básicos como Methyl Violet e Malachite Green de resíduos agrícolas e alumina foram usadas soluções básicas de NaOH, soluções ácidas de hipoclorito de sódio e acetona, sendo suas recuperações superiores a 90 % em todos os casos, as quais foram reduzidas a valores cercanos a 40 % logo de quatro ciclos de adsorção (MITTAL; KRISHNAN; GUPTA, 2005; ADAK; BANDYOPADHYAY; PAL, 2006; MITTAL; GAJBE; MITTAL, 2008). Ao mesmo tempo, VIJAYARAGHAVAN; YUN (2008) apresentaram 97,7 % de recuperação do corante C. I. Reactive Black 5 de alga marrom quando foi eluída com soluções alcalinas de NaOH 0,01 M.

## CAPÍTULO 3

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1 ADSORÇÃO

Adsorção é um fenômeno físico-químico superficial, de adesão de moléculas de uma fase gasosa ou líquida em uma superfície sólida ou líquida. As forças de adesão superficial são geradas quando uma substância líquida ou gasosa (adsorvato) entra em contato com outra substância sólida ou líquida (adsorvente), sem que exista uma combinação química ou dissolução, e podem ser de natureza física ou química. Na adsorção química, também chamada quimissorção, as moléculas unem-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas com transferência de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (geralmente covalentes). As espécies adsorvidas são ligadas por forças de valência, que são as mesmas que ligam os átomos numa molécula e estão associadas às entalpias de adsorção que variam entre 40 e 1000 kJ mol<sup>-1</sup>. Além disso, é dada de forma específica e resulta em uma adsorção em monocamada.

Na adsorção física, também chamada fisissorção, as moléculas do adsorvente e do adsorvato interagem por forças de van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos) que, apesar de serem interações de longo alcance, são fracas e não formam ligações químicas, com entalpias de adsorção entre 10 e 40 kJ/mol, em que é possível uma adsorção em multicamadas, não específica, rápida e reversível. Uma molécula fisicamente adsorvida mantém sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície (RUTHVEN, 1984; McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001).

##### 3.1.1 Adsorção na interface sólido-líquido

As interações entre soluções e superfícies sólidas são de fundamental importância em sistemas biológicos, na agricultura (condicionamento de solos e aplicação de pesticidas), na produção e aplicação de pinturas e corantes e na solução de problemas ambientais como a remoção de contaminantes de águas residuais.

Nos processos de adsorção de moléculas cria-se na interface sólido-líquida uma região de transição que contém aparentemente uma concentração de moléculas maior que no seio do líquido, sendo isto um indicativo da adsorção ou solvatação da superfície sólida. Se ocorre uma adsorção específica entre as moléculas de líquido e sólido, as moléculas adsorvidas podem sofrer uma orientação específica, o que resulta em uma mudança da densidade, constante dielétrica ou outra propriedade física ou química perto da interface. O caso de maior interesse é quando a fase líquida tem um segundo componente (solução) e ocorre uma concentração maior de soluto perto da interface. Nesta situação é possível utilizar a superfície sólida para transferir o soluto da fase líquida até a fase sólida. Para avaliação do processo de adsorção do soluto (adsorvato) da fase líquida na superfície do sólido (adsorvente) seja qualitativa ou quantitativa, da quantidade de soluto por unidade de massa adsorvida ( $q$ ), da concentração requerida para um dado nível de cobertura da superfície do adsorvente, da sua saturação ( $q_{\max}$ ) e do efeito das propriedades do sólido e solução.

### 3.1.2 Quantificação da adsorção do soluto

O método convencional para determinar as quantidades adsorvidas em um dado sistema é por meio da medição da mudança da concentração do soluto na fase líquida. Como a solução contém mais de um componente que apresenta mudança de concentração, a isoterma está descrita pela seguinte equação (3.1):

$$\frac{n_0 \Delta x_1}{m} = n_1^s x_2 - n_2^s x_1 \quad (3.1)$$

Em que  $n_0$  é o total de número de moles da solução antes da adsorção,  $\Delta x$  ( $=x_{1,0}-x_1$ ) corresponde a diminuição em fração molar de componente 1,  $m$  é a massa de adsorvente presente,  $x_1$  e  $x_2$  são as frações de moles do componente 1 e 2 no equilíbrio e  $n_1^s$  e  $n_2^s$  são os números de moles do componente 1 e 2 adsorvidos por grama de massa do sólido (PARFITT ; ROCHESTER, 1983).

No caso de soluções diluídas em que o soluto é mais fortemente adsorvido que o solvente, a equação 3.1 pode ser simplificada para equação 3.2.

$$n_2^s = q = \frac{V (C_i - C)}{m} \quad (3.2)$$

Em que V é o volume da solução (L),  $C_i$  e C são as concentrações do soluto na fase líquida antes e depois que acontece o processo de adsorção e em equilíbrio, respectivamente (mg/L), e q é a quantidade de soluto adsorvida na fase sólida (mg/g) no equilíbrio.

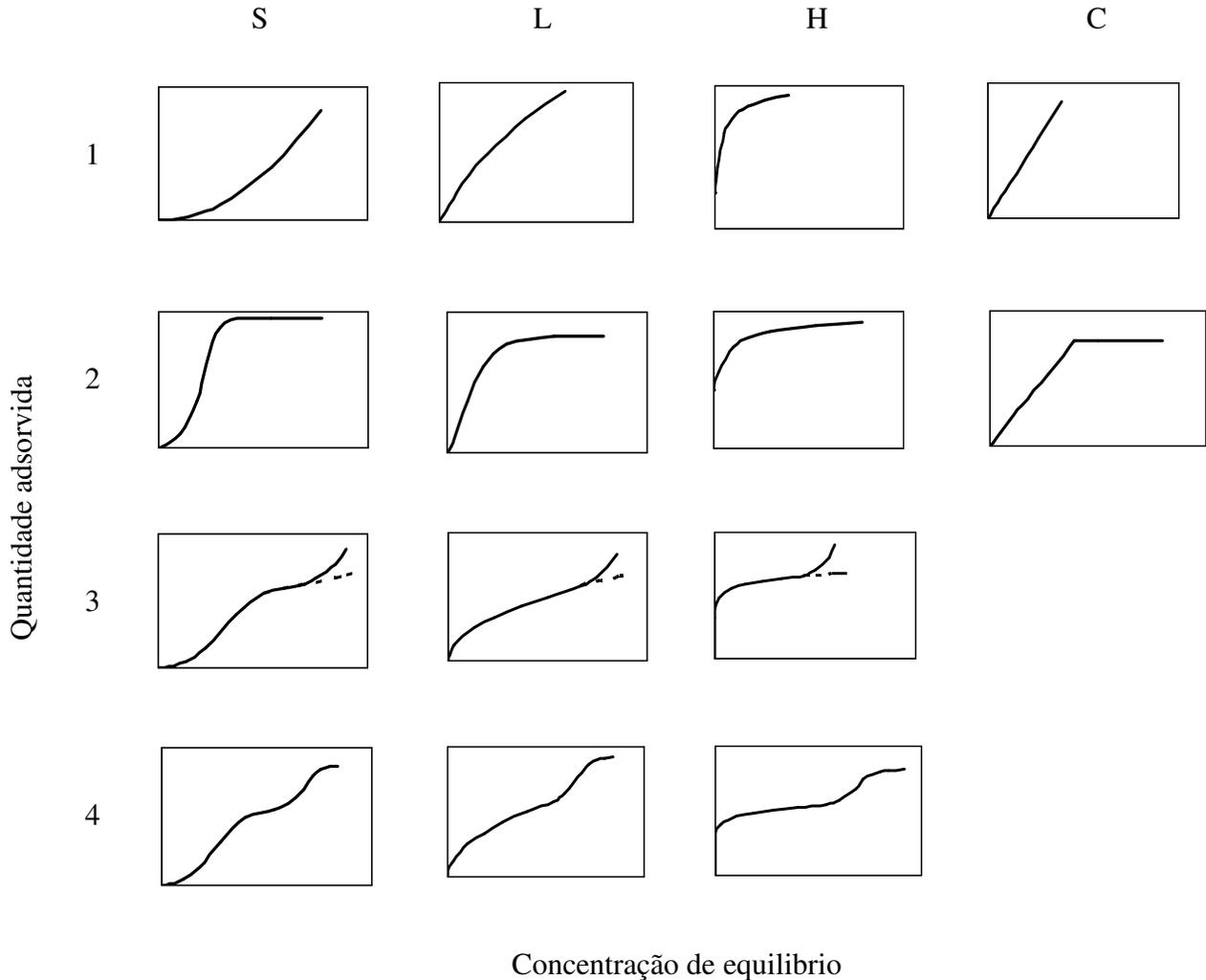
### 3.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM UM SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO

As interações entre os adsorvatos e a superfície do adsorvente podem ser classificadas em duas categorias: interações relativamente fracas e reversíveis (adsorção física) ou fortes e irreversíveis (adsorção química) como, por exemplo, pontes de hidrogênio, ligações hidrofóbicas e de Van der Waals. Sua avaliação em geral é feita através de isotermas de adsorção, em que os fatores mais importantes a considerar são as naturezas da interação entre adsorvato e adsorvente, a velocidade de adsorção, a forma da isoterma de adsorção, a interação entre o solvente e o soluto, a orientação das moléculas adsorvidas na interfase e os fatores ambientais como temperatura, pH e composição do solvente.

A identificação do mecanismo de adsorção, através da forma da isoterma de adsorção, classifica as isotermas por sua forma inicial em baixas concentrações e os subgrupos estão relacionados ao seu comportamento em altas concentrações. A maioria das isotermas de adsorção de soluções diluídas foi classificada por GILES; D`SILVA; HUISTON (1974).

Na Figura 3.1 se mostra que as isotermas do tipo L (Langmuir) são as mais comuns, apresentando uma concavidade para o eixo x, em que as isotermas do tipo L2 alcançam um platô que indica um aumento da capacidade de adsorção. Acima desse platô, são classificadas como isotermas do tipo L3 e, se alcança um segundo platô, corresponde a L4. Este tipo de isoterma pode ser encontrado em solutos que tendem a associar-se em solução, como os corantes. Para as isotermas com forma tipo S a inclinação inicial é convexa para o eje da concentração e é freqüentemente seguido por um ponto de inflexão. Este tipo de isotermas de apresenta quando a interação entre as moléculas adsorvidas é significativa, isto pode acontecer na adsorção de moléculas de corante por exemplo. A isoterma do tipo H corresponde a sistemas em que se apresentam interações muito fortes entre adsorvato e adsorvente, a baixas concentrações (alta afinidade) e estão associadas geralmente com quimiosorção. O tipo C tem uma faixa inicial

linear que indica partição do adsorvato entre a solução e o sólido, este tipo de isoterma são apresentada por adsorventes microporosos (PARFITT; ROCHESTER, 1983).



**Figura 3.1:** Classificação das formas das isotermas (GILES; D'SILVA; HUISTON, 1974)

### 3.2.1 Modelos de isotermas de adsorção

O primeiro modelo de adsorção foi proposto por LANGMUIR (1918) para a adsorção de gases em placas planas de vidro, mica e platina, o qual se baseou na teoria cinética dos gases. Esse modelo considera a existência de um processo contínuo de bombardeio de moléculas na superfície do sólido junto com a evaporação das moléculas para manter uma velocidade de acumulação nula, portanto, em equilíbrio. O modelo de Langmuir foi desenvolvido

considerando que o adsorvente apresenta uma superfície homogênea, o que pode ser interpretado como tendo só um tipo de interação cuja energia de adsorção é única para todos os sítios ativos. Ao mesmo tempo, uma vez adsorvidas, as moléculas não apresentam mobilidade. Além disso, cada sítio de adsorção só acomoda uma molécula de adsorvato, sendo possível uma adsorção em monocamada.

A equação (3.3) mostra o modelo de Langmuir, em que a razão  $q_e/q_m$  é a fração de sítios de adsorção ou ativos ocupados.

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (3.3)$$

Em que  $q_e$  e  $C_e$  são as concentrações de adsorvato na fase líquida e sólida no equilíbrio em mg/g e mg/L, respectivamente.  $q_m$  é a cobertura de adsorvato na monocamada (mg/g) e  $b$  é a constante de afinidade ou constante de Langmuir (L/mg), que está associada às forças ou energia com que as moléculas de adsorvato são atraídas sobre a superfície do adsorvente. A equação 3.4 mostra a dependência do parâmetro  $b$  com a temperatura, a qual é do tipo Arrhenius, em que  $Q_r$  é o calor de adsorção, que é igual à energia de ativação do processo de dessorção.

$$b = b_{\infty} \exp(Q_r / RT) \quad (3.4)$$

O modelo proposto por FREUNDLICH (1932) tem sido muito usado para descrever a adsorção de compostos orgânicos de uma fase aquosa em carvão ativado e também tem sido aplicada na adsorção de gases em adsorventes com superfícies heterogêneas, cuja expressão é mostrada pela equação (3.5).

$$q_e = k_{FE} C^{(1/n_F)} \quad (3.5)$$

em que  $k_{FE}$  ( $\text{mg/g (L/mg)}^{1/n_F}$ ) e  $n$  são os parâmetros do modelo. Sendo  $n$  o parâmetro característico da heterogeneidade do sistema em que, para valores maiores que 1, a isoterma se distancia mais da linearidade.

Originalmente, o modelo de Freundlich foi proposto como uma equação empírica, sendo demonstrado que representa a adsorção em uma superfície heterogênea, com uma distribuição de energia onde todos os sítios com a mesma energia são agrupados, sendo eles independentes e sem interação (DO, 1998).

A equação 3.6 mostra o modelo de três parâmetros que combina as equações de Langmuir e Freundlich que foi proposto por SIPS (1948), para estudar a distribuição de energia nos sítios do catalisador quando a adsorção das moléculas de adsorvato acontece em um sítio específico e sem interações entre eles.

$$q_e = q_{ms} \frac{(b_s C_e)^{1/n_s}}{1 + (b_s C_e)^{1/n_s}} \quad (3.6)$$

Em que o parâmetro  $q_{ms}$  é a capacidade de saturação (mg/g),  $b_s$  é a constante de afinidade (L/mg) e  $n_s$  representa a heterogeneidade do sistema. Quando seu valor é igual a 1, o modelo corresponde ao modelo de Langmuir.

### 3.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM UM TANQUE AGITADO

Em um sistema de adsorção em tanque agitado, o transporte do adsorvato da fase fluida até o interior das partículas do adsorvente poroso acontece através do seguinte processo de transferência de massa:

- Transporte difusivo das moléculas de adsorvato na camada externa das partículas de adsorvente, denominada resistência à transferência de massa externa ou resistência convectiva.
- Transporte difusivo no interior das partículas de adsorvente ou transferência de massa intrapartícula, a qual poderia acontecer tanto no interior dos poros como na sua superfície, denominadas de difusão no poro e na superfície.

A adsorção do adsorvato no sítio ativo do adsorvente acontece, com frequência, simultaneamente com a difusão intrapartícula. A adsorção física do adsorvato no sítio ativo ocorre devido às diferenças de potenciais químicos entre a solução e a fase adsorvida. E na maioria dos casos, é muito mais rápida que as outras etapas de transporte, portanto, geralmente é ignorada quando os modelos cinéticos são formulados. No entanto, para a adsorção de íons de soluções aquosas, esta etapa pode ser mais lenta que o transporte das moléculas na camada externa e nos poros, sendo possível que um modelo cinético interprete adequadamente o comportamento do sistema de adsorção (RUTHVEN, 1984; TIEN, 1994).

### 3.3.1 Modelo cinético de segunda ordem

A cinética de adsorção de corantes em diferentes adsorventes tem sido estudada por modelos cinéticos de primeira e segunda ordens, sendo o modelo de segunda ordem o que apresenta melhor ajuste. No caso particular da adsorção de corantes em turfa, segundo HO e McKAY (1998b) poderia envolver adsorção química a qual pode controlar a velocidade de adsorção. Por isso muitos pesquisadores tem estudado sua cinética baseadas, principalmente, em mecanismos cinéticos de reação de pseudoprimeira ordem ou múltiplas pseudoprimeiras ordens (MALIK, 2004; HO e McKAY, 1998b, 2003; OFAMAJA, 2007; FENANDEZ, 2007; HAMEED, MAHMOUD e AHMAD, 2008a). Embora os corantes sejam considerados compostos orgânicos, tanto os corantes ácidos como os básicos ionizam em solução na forma positiva ou negativa. Nesse sentido, os grupos funcionais presentes na turfa como os ácidos carboxílicos, fenólicos e as cetonas, que também podem carregar-se negativamente, permitem que na adsorção de corantes em turfa possam estar envolvidas reações de troca catiônica e interações eletrostáticas como as mostradas nas equações (3.7) e (3.8) (HO e McKAY, 2003).



e



em que P<sup>-</sup> e HP são os sítios polares no adsorvente e A<sup>2+</sup> é o soluto adsorvido. Para estas reações a expressão da velocidade de adsorção para uma cinética de pseudosegunda ordem é descrita pelas equações (3.9) e (3.10):

$$\frac{d(P)_t}{dt} = k [(P_o) - (P_t)]^2 \quad (3.9)$$

e

$$\frac{d(HP)_t}{dt} = k [(HP)_0 - (HP)_t]^2 \quad (3.10)$$

Em que (P)<sub>t</sub> e (HP)<sub>t</sub> são os números de sítios ativos ocupados no adsorvente para um tempo t e (P)<sub>0</sub> e (HP)<sub>0</sub> são o número de sítios ativos disponíveis no adsorvente. Uma expressão cinética mais geral é mostrada pela equação (3.11).

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q_e - q_t)^2 \quad (3.11)$$

Em que k é a constante de velocidade de adsorção (g/(mg min)), q<sub>e</sub> é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g) e q<sub>t</sub> é a quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente em um tempo t (mg/g).

Por separação de variáveis, a equação acima resulta na equação (3.12);

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k dt \quad (3.12)$$

Integrando para as condições iniciais de t=0; q=0, e reordenando a expressão, obtém-se a equação (3.13):

$$q_t = q_e \left( 1 - \frac{1}{(1 + k_2 q_e t)} \right) \quad (3.13)$$

### 3.3.2 Modelo cinético de Langmuir

Outro modelo de adsorção que considera a reação de troca iônica como a etapa que controla a cinética de adsorção é o modelo cinético de Langmuir, que tem sido usado para representar a cinética de adsorção de proteínas em tanques agitados. O modelo representa a adsorção dos adsorvatos iônicos como proteínas, íons metálicos e corantes no sítio ativo por uma interação reversível entre as diferentes moléculas e os sítios ativos do adsorvente formando um complexo não covalente. Neste caso, a interação é considerada altamente específica, já que o sítio imobilizado (A) apresenta uma alta afinidade pelo o adsorvato (B) da forma mostrada na equação (3.14) (CHASE, 1984; TIEN, 1994; HASHIM, CHU; TSAN, 1996; ABOUDZADEH; JIAWEN; BIN, 2006).



Em que  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes de velocidade que governam as reações de adsorção e dessorção e a razão das constantes ( $k_1/k_2$ ) é igual a constante de dissociação ( $K_d$ ) que descreve a relação de equilíbrio. As constantes  $k_1$  e  $k_2$  não são simplesmente as constantes de velocidade de adsorção e dessorção do adsorvato no sítio ativo, mas também incluem as contribuições das resistências à transferência de massa desde o seio do fluido até o sítio ativo onde acontecerá a adsorção. Estas contribuições são as resistências à transferência de massa na camada limite externa das partículas de adsorvente e a difusão no interior dos poros, junto com a resistência das paredes dos poros.

A velocidade de acúmulo do adsorvato devido à velocidade de adsorção e dessorção na fase sólida é descrita pela equação (3.15).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 C_b (q_m - q_t) - k_2 q_t \quad (3.15)$$

em que  $k_1$  é a velocidade de adsorção (L/mg.min),  $k_2$  é a velocidade de dessorção (1/min),  $C_b$  é a concentração de adsorvato na solução (mg/L),  $q_t$  é concentração de adsorvato na fase sólida (mg/g) e  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção(mg/g).

No equilíbrio ( $dq_t/dt$ ), a equação cinética se transforma no modelo de Langmuir (equação 3.16),

$$q_e = \frac{q_m C_{be}}{K_d + C_{be}} \quad (3.16)$$

em que  $q_e$  (mg/g) e  $C_{be}$  (mg/L) são as concentrações de adsorvato nas fases sólida e líquida em equilíbrio e  $K_d$  é igual a  $k_2/k_1$ .

Considerando que o balanço de massa do corante no tanque agitado é dado pela seguinte expressão  $V \frac{dC_b}{dt} = m \frac{dq_t}{dt}$ , em que  $V$  é o volume de líquido no tanque (L) e  $m$  a massa de adsorvente (g). A solução analítica do modelo para uma condição de contorno em que para  $C_b=C_{b0}$ ,  $q_t=0$  e para  $C_b=C_b$ ,  $q_t=q_t$  (HASHIM; CHU; TSAN, 1996; ABOUDZADEH; JIAWEN; BIN, 2006), é apresentada pelas equações 3.17 a 3.18.

$$q_t = \frac{V(C_{b0} - C_b)}{m} \quad (3.17)$$

$$q_t = \frac{(b_L + a_L) \left[ 1 - e^{\left(-\frac{2 a_L m}{V} k_1 t\right)} \right]}{\left( \frac{b_L + a_L}{b_L - a_L} \right) - e^{\left(-\frac{2 a_L m}{V} k_1 t\right)}} \quad (3.18)$$

$$\text{Em que } a_L^2 = b_L^2 - \frac{C_{b0} V}{m} q_m \quad ; \quad b_L = \frac{1}{2} \left( \frac{C_{b0} V}{m} + q_m + \frac{K_d V}{m} \right) \quad (3.19)$$

Como os valores dos parâmetros  $q_m$  e  $K_d$  são determinados por experimentos em batelada, o único parâmetro desconhecido é  $k_1$ , que pode ser determinado por ajuste não linear da solução analítica.

### 3.3.3 Modelagem da cinética de adsorção em tanque agitado

A cinética de adsorção dos corantes em adsorventes porosos não só depende das propriedades físicas do adsorvente, mas também das interações adsorvato-adsorvente e as condições operacionais do sistema. Conseqüentemente, os modelos matemáticos que consideram os aspectos fenomenológicos no sistema foram desenvolvidos a partir das equações de balanço e de transferência de massa. Uma pesquisa na literatura mostra que os modelos de resistência única baseados na transferência de massa no filme externo foram capazes de descrever a cinética de adsorção só nos primeiros minutos de tempo de contato. Além disso, modelos de resistência que consideram só a resistência à transferência interna, isto é, difusão no sólido ou difusão no poro também foram testados. Em muitos casos a resistência a transferência de massa não pode ser desprezível, precisando representar o sistema por modelos de dupla resistência os quais combinam o transporte das moléculas de corante no filme externo com a transferência de massa interna. Dependendo das características do adsorvente pode ser usado o modelo de difusão filme-poro ou de filme-difusão em um sólido homogêneo.

#### 3.3.3.1 Revisão da literatura

O modelo de resistência única que considera só a transferência de massa no filme externo da partícula de adsorvente foi usado por McKAY *et al.* (1980); McKAY; ALLEN (1981) e ALLEN *et al.* (2005b) para determinar o coeficiente de transferência de massa na camada externa dos corantes básicos C. I. *Basic Blue 3*, C. I. *Basic Red 22*, C. I. *Basic Yellow 11* e o corante ácido C. I. *Acid Blue 25* em partículas de turfa e casca de amendoim. Este modelo considerou que na faixa de concentrações estudadas a isoterma de adsorção apresentava um comportamento linear, sendo estudado o efeito da agitação, temperatura, massa de adsorvente e concentração inicial no coeficiente de transferência de massa. Os coeficientes de transferência de massa diminuíram com a massa de adsorvente e a concentração inicial de adsorvato, sendo o efeito da velocidade de agitação pouco significativa.

Dois mecanismos de difusão intrapartícula podem estar envolvidos na velocidade de transporte dos corantes no interior do adsorvente: difusão dentro do volume do poro conhecida como difusão no poro e difusão junto à superfície dos poros conhecida como difusão na

superfície. A prevalência de um ou outro fenômeno de transporte depende das forças de interação entre o adsorvato e os grupos funcionais do adsorvente (LEYVA-RAMOS; GEANKOPLIS, 1985, 1994).

O modelo de difusão em um sólido homogêneo basicamente supõe que as partículas de adsorvente são homogêneas e as moléculas de adsorvato são transportadas através dela. ALLEN *et al.* (1988) propôs este modelo para prever a velocidade de adsorção do corante C.I. *Acid Blue 25* em turfa em um sistema tanque agitado. Este modelo representou satisfatoriamente as curvas de decaimento de concentração no tempo e mostrou que a resistência externa depende só da agitação do sistema e que o coeficiente de difusão depende do tamanho de partícula.

Ao mesmo tempo McKAY (1998) aplicou este modelo para descrever a adsorção de corantes em polpa de bagaço. Sendo também usado por MESHKO *et al.* (2001) e McKAY (2001) para estudar a adsorção de corantes básicos em carvão ativado, zeólita e sílica. Os resultados mostraram que o coeficiente de transferência de massa externo não foi influenciado pelas variáveis operacionais como velocidade de agitação, concentração inicial e massa de adsorvente. Entretanto, MESHKO *et al.* (2001) reportou que a difusividade no sólido ( $D_s$ ) apresentou uma forte dependência tanto com a concentração inicial como massa de adsorvente. Sendo esta dependência relacionada com fração da superfície coberta do adsorvente.

Para adsorventes porosos como a turfa um modelo que considera a difusão no poro junto com a resistência externa poderia ser mais adequado. Neste sentido diversos autores têm usado com sucesso o modelo de transferência de massa do núcleo encolhido sem reação, proposto por LEVENSPIEL (1962) e desenvolvido por SPAHN; SCHLUNDER (1975), para estudar a cinética de adsorção de corantes e íons metálicos em turfa, carvão ativado e bioadsorventes (McKAY; AL-DURI, 1990; CHEN; HUI; McKAY, 2001a,b; SEPÚLVEDA *et al.*, 2004; CHAKRABORTY *et al.*, 2005). Este modelo foi usado por CHEN; HUI; McKAY (2001b) para estudar a cinética de adsorção de corantes ácidos e básicos em bagaço sendo os dados experimentais bem correlacionados pelo modelo a altas concentrações de corante, no entanto a baixas concentrações os erros de ajuste foram superiores a 10%. Este comportamento foi explicado pela prevalência de difusão no poro a altas concentrações de adsorvato e difusão na superfície do poro a baixas concentrações. Por conseguinte, o efeito desta variável na difusão superficial foi incorporado por

CHOY; PORTER; McKAY (2001). No entanto, o coeficiente de transferência externa não foi modificado pelas condições operacionais, já que depende principalmente das propriedades da fase fluida, tamanho de partícula e nível de agitação do sistema.

CHOONG *et al.* (2006) reportou que a incorporação da difusão na superfície em paralelo com a difusão na fase líquida dos poros no modelo de difusão, representou satisfatoriamente a cinética de adsorção do corante Azul de metileno em carvão ativado. Mas também, MAEKAWA; TANAKA; YOSHINA (1995); MAEKAWA; KASAI; NANGO (1998) concluíram que no processo de adsorção de corante sulfônicos coexistem ambos os mecanismos de transporte paralelo, quando as moléculas de corante são transportadas ao interior de membranas de celulose.

### 3.3.3.2 *Formulação do modelo de adsorção de corantes em turfa em um tanque agitado*

A adsorção de moléculas de corante em partículas de adsorventes esféricas e porosas suspensas em um tanque agitado pode ser descrita pelas equações de balanço de massa no seio do fluido e na partícula de adsorvente, além das equações que descrevem o transporte destas no seio da fase fluida até o sítio de adsorção na superfície do adsorvente (LEYVA-RAMOS; GEANKOPLIS, 1985; SUZUKI, 1990; TIEN, 1994; CHOONG *et al.*, 2006).

O balanço de corante na fase fluida está representado pela equação (3.20), o qual considera que o sistema se encontra perfeitamente agitado e as partículas de turfa completamente suspensas. De modo que, o decaimento da concentração em função do tempo acontece pelo transporte das moléculas de corante até o interior das partículas de turfa através da camada externa.

$$V \frac{dC_b}{dt} = -N A_s = -k_f A_s (C_b - C(r_p, t)) \quad (3.20)$$

em que  $V$  é o volume de solução de corante (L);  $C_b$  é a concentração de corante na fase fluida no seio do fluido;  $C(r_p, t)$  é a concentração de corante no volume do poro do adsorvente;  $A_s$  é a área de transferência de massa externa e  $k_f$  é o coeficiente de transferência de massa na camada externa da partícula de turfa.

A condição inicial corresponde a  $C_b=C_{b0}$  a  $t=0$

A área superficial externa das partículas de turfa pode ser estimada pela equação (3.21), que considera as partículas esféricas com um tamanho único  $d_p$ .

$$A_s = \frac{m}{\rho_p} \left( \frac{6}{d_p} \right) \quad (3.21)$$

em que,  $m$  é a massa de turfa seca (kg);  $\rho_p$  e  $d_p$  são a densidade e diâmetro da partícula de turfa em ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) e (m), respectivamente.

O balanço de massa de corante no poro e a parede deste consideram que o transporte das moléculas de corante é só em direção radial e a uma temperatura constante. As velocidades de acumulo de corante tanto na fase fluida como na parede dos poros são expressas pelas equações (3.22) e (3.23), as quais consideram que a transferência de massa intrapartícula consiste tanto da difusão no poro como na superfície.

Fluido do poro

$$\varepsilon_p \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_p \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \rho_p G(C, q) \quad (3.22)$$

Fase adsorvida

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right) + G(C, q) \quad (3.23)$$

em que  $C$  é a concentração de corante no poro ( $\text{mg}/\text{L}$ ) e  $q$  a concentração de corante na superfície do sólido ( $\text{mg}/\text{g}$ );  $D_p$  e  $D_s$  são as difusividades da molécula de corante dentro e na superfície do poro ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) e  $\varepsilon_p$  é porosidade da partícula de turfa.

A difusão nos poros ocorre se a transferência de massa intrapartícula for devido à difusão molecular do adsorvato através do fluido do poro. Tanto a difusão molecular quanto a difusão no

poro envolvem a migração de moléculas na fase fluida, apesar de que superficialmente elas possam parecer ser o mesmo, existem diferenças significativas. A difusão molecular resulta só da colisão entre as moléculas, no entanto a difusão no poro resulta tanto da colisão entre as moléculas como com a superfície do poro. Somente no caso em que este seja suficientemente largo é que as colisões com as paredes poderiam ser desprezadas. Finalmente, a relação comumente aceita entre a difusividade no poro e a molecular ( $D_{AM}$ ) pode ser expressa em função da porosidade ( $\epsilon_p$ ) e o fator tortuosidade ( $\tau_p$ ), como mostra a equação (3.24):

$$D_p = \frac{\epsilon_p D_{AM}}{\tau_p} \quad (3.24)$$

A difusão das moléculas adsorvidas nas paredes dos poros é avaliada pelo coeficiente de difusão superficial,  $D_s$ , o qual pode variar com a temperatura e com a fração da superfície coberta

$$\text{por adsorvato } (\theta = \frac{q_e}{q_m})$$

$G(C,q)$  corresponde a cinética de adsorção dos corantes no sitio ativo do adsorvente, a qual pode estar representada por uma cinética de primeira ou segunda ordem ou por uma cinética reversível de Langmuir. No sistema corante-turfa foi considerado que prevalecem os mecanismos de transporte sobre os mecanismos cinéticos. Nesse caso a equação de conservação no adsorvente esférico pode ser representada pela equação (3.25).

$$\epsilon_p \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) + \rho_p \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_p \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\rho_p}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3.25)$$

em que as condições iniciais do sistema são:

$$C(r,t)=0 \text{ e } q(r,t)=0 \text{ para } t=0 \text{ e } 0 \leq r \leq r_p$$

E as condições de contorno consideram a condição de simetria no centro da partícula e que o fluxo mássico no filme externo da partícula e igual ao fluxo difusivo no poro e superfície na superfície externa da partícula. As expressões são mostradas a continuação:

$$r = 0, \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad e \quad r = r_p, \quad k_f (C_b - C(r_p, t)) = D_p \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_p} + \rho_p D_s \left( \frac{\partial q}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_p} \quad (3.26)$$

Nestas condições pode ser considerado que as variáveis C e q se encontram em equilíbrio local, por tanto  $q=f(C)$  cuja relação corresponde à isoterma do sistema.

em que a diferencial da isoterma  $\frac{dq}{dC} = f'(C)$  para a isoterma de Langmuir é

$$\frac{dq}{dC} = f'(C) = \frac{q_m b}{(1 + b C)^2}$$

No caso que a isoterma de adsorção pode ser representada por uma isoterma linear a diferencia respeito da concentração é uma constante definida como  $f'(C) = K$ .

Substituindo  $f(C)$  na equação (3.27) e rearranjando se obtém a seguinte equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2 (\varepsilon_p + \rho_p f'(C))} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3.27)$$

em que  $D_e$  é o coeficiente de difusividade efetivo dado pela equação (3.28).

$$D_e = D_p + f'(C) \rho_p D_s \quad (3.28)$$

E a condição de contorno na superfície do adsorvente pode ser reescrita como:

$$D_e \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=r_p} = k_f (C_b - C(r_p, t)) \quad (3.29)$$

em que o Número de Biot (Bi) se define como  $Bi = \frac{k_f r_p}{D_e}$

### 3.3.3.3 Coeficientes de transferência de massa

O coeficiente de transferência na camada que rodeia a partícula de adsorvente suspenso em um tanque agitado pode ser correlacionado com a energia dissipada na fase fluida, sempre que a espessura da camada limite se desenvolva sobre a superfície da partícula. Neste caso a energia dissipada  $\varepsilon$  é definida com a energia alimentada ou consumida por unidade de massa de fluido, é  $\varepsilon = \frac{P g_c}{\rho_L V}$  onde P é a potência alimentada ao fluido de volume V e densidade  $\rho_L$ . A potência em um sistema homogêneo com agitação em regime turbulento e com defletores é uma função da velocidade de agitação (N) e tamanho do agitador ( $D_a$ ) como se mostra na equação (3.30).

$$P g_c = P_0 \rho_L N^3 D_a^5 \quad (3.30)$$

em que  $P_0$  é o número de potencia que depende do tipo de agitador.

LEVINS e GLASTONBURRY (1972) propuseram uma correlação para determinar os coeficientes de transferência de massa de partículas suspensas em um tanque agitado, a qual considerou além das condições fluidodinâmicas as propriedades físicas do fluido e a geometria do equipamento.

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_{AB}} = 2,0 + 0,47 Sc^{0,36} \left[ \frac{d_p^{4/3} \varepsilon^{1/3} \rho_L}{\mu} \right]^{0,62} \left( \frac{D_a}{D_T} \right)^{0,17} \quad (3.31)$$

em que Sc é o número de Schmidt definido por  $Sc = \frac{\mu}{\rho_L D_{AM}}$  e  $D_{AM}$  é a difusividade molecular do corante em água ( $m^2/s$ ) e  $\mu$  é viscosidade da água ( $kg/m s$ );  $D_a$  e  $D_T$  são os diâmetros do agitador e tanque (m) e  $d_p$  é o diâmetro das partículas suspensas.

A correlação proposta por MISIC et al. (1982) foi obtida a partir de dados experimentais em um sistema tanque agitado, a qual é representada pela seguinte equação:

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_{AB}} = Sh_0 + 0,74 Sc^{1/3} \left[ \frac{d_p \varepsilon^{1/4}}{(\mu / \rho_L)^{1/4}} \right]^{0,4} \quad (3.32)$$

em que  $Sh_0$  corresponde ao número de Sherwood para o fluido estagnado e pode ser determinado pela seguinte equação.

$$Sh_0 = \frac{2}{3} \frac{\rho_0^2 + \rho_0 + 1}{\rho_0 - 1} \beta_1^2 ; \text{ onde } \rho_0 = 1 + \left( \frac{1 - \delta}{\delta} \right)^{1/3} \text{ e } \beta_1 \text{ é a primeira raiz positiva de}$$

$$\beta \cot \beta = 1 - \frac{1}{\rho_0}$$

Para estimar o coeficiente de difusão molecular usou-se a equação (3.33) proposta por WILKE-CHANG (1955)

$$D_{AM} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi M)^{1/2} T}{\mu V_A^{0,6}} \quad \left( \frac{cm^2}{s} \right) \quad (3.33)$$

Em que  $M$  é o volume molar do solvente, sendo o da água igual a  $18 \text{ cm}^3/\text{gmol}$ ;  $T$  temperatura do sistema (K);  $V_A$  é o volume molar do adsorvato ( $\text{cm}^3/\text{gmol}$ );  $\mu$  é a viscosidade do meio (cP);  $\phi$  é o parâmetro de associação (2,6 para água).

### 3.3.3.4 Modelo de transferência de massa que considera só a resistência na camada externa das partículas de turfa

Quando a transferência de massa externa controla a velocidade de transferência de massa, o modelo é simplificado a equações diferenciais parciais, desde que a concentração dentro da partícula seja uniforme.

A variação da concentração de adsorvato na fase líquida esta definida pelo balanço na fase líquida e sólida, além da transferência de massa na camada limite, como se mostra na equação (3.34):

$$V \frac{\partial C_b}{\partial t} = -m \frac{\partial q}{\partial t} = -k_f A_s (C_b - C(r_p, t)) \quad (3.34)$$

em que a condição inicial a  $t=0$  ;  $C_b=C_{b0}$

No caso que a isoterma de adsorção seja linear  $q = K_H C = (b q_m) C$ , é possível obter uma solução analítica, mostrada na equação (3.35) que permite prever o decaimento da concentração de corante na fase líquida.

$$\frac{C_b}{C_{b0}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{V}{m K_H}\right)} \left( \frac{V}{m K} + \exp \left( - \frac{\left(1 + \frac{V}{m K_H}\right)}{\frac{V}{m K_H}} \frac{3 k_f}{\rho_p r_p K_H} t \right) \right) \quad (3.35)$$

Esta equação foi deduzida por TIEN (1994) e SUZUKI (1990) e usada por McKAY *et al.* (1980); McKAY; ALLEN (1981) e ALLEN *et al.* (2005b) para determinar coeficientes de transferência de massa externo de corantes básicos e ácidos em turfa e casca de amendoim.

No caso que a isoterma de adsorção seja não linear, das substituições no balanço de massa na fase líquida da isoterma e no balanço na fase sólida obtém-se a expressão (3.36), que pode ser resolvida por integração numérica. Este modelo foi usado por FURUSAWA; SMITH (1974) para estudar o mecanismo de transporte das moléculas de benzaldeído em carvão ativado.

$$V \frac{dC_b}{dt} = -k_f A_s \left( C_b - \frac{\frac{V}{m} (C_{b0} - C_b)}{b \left( q_m - \frac{V}{m} (C_{b0} - C_b) \right)} \right) \quad (3.36)$$

Em que a condição inicial é  $C_b=C_{b0}$  a  $t=0$ .

Para a solução do modelo utilizou-se o método de RUNGE-KUTTA de quarta ordem que foi programado em linguagem FORTRAN.

### 3.3.3.5 Modelo que considera a transferência de massa no interior dos poros das partículas de turfa

Neste caso a equação (3.37) descreve o transporte das moléculas de corantes desde o seio do fluido até a superfície das partículas de turfa quando a velocidade de transporte na camada externa domina o processo. Isto modifica a condição da borda na superfície da partícula e a solução analítica para uma isoterma linear foi apresentada CRANK (1975) e logo por SUZUKI (1990).

$$\frac{C_b}{C_{bo}} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha} \left( 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6 \alpha (\alpha + 1) \exp(-q_n^2 \tau)}{9 + 9 \alpha + q_n^2 \alpha^2} \right) \quad (3.37)$$

$$\text{Em que } \tau = \frac{D_p + \rho_p K_H D_s}{(\epsilon_p + \rho_p K_H D_s) r_p^2} \text{ e } \alpha \text{ é o fator de carga do adsorvente igual a } \alpha = \frac{V}{m K_H}.$$

E  $q_n$ 's são as n-ésimas raízes positivas não zero da seguinte equação  $\tan q_n = \frac{3 q_n}{3 + \alpha q_n^2}$ .

### 3.3.3.6 Modelo que considera dupla resistência na camada externa e no interior dos poros do adsorvente.

O modelo que considera a dupla resistência de transferência de massa tem sido desenvolvido considerando a difusão no poro e difusão superficial em forma separada e também considerando ambos os mecanismos de transporte em paralelo. A equação (3.38) mostra a solução analítica do modelo que considera a difusão paralela poro-superfície ao interior das partículas e a isoterma linear. Este modelo foi desenvolvido por HUANG; LI (1973) e também foi apresentado na literatura por outros autores (SUZUKI,1990; TIEN,1994).

$$\frac{C_b}{C_{bo}} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha} \left( 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6 B_i^2 (1 + \alpha) \exp(-\beta_n^2 \tau)}{\left( \frac{9}{\alpha} + \alpha \beta_n^2 + 9 \right) B_i^2 - (6 + \alpha) \beta_n^2 B_i + \alpha \beta_n^4} \right) \quad (3.38)$$

$$\text{em que } B_i = \frac{k_f r_p}{D_p + \rho_p K_H D_s}; \quad \tau = \frac{D_p + \rho_p K_H D_s}{(\varepsilon_p + \rho_p K_H D_s) r_p^2}; \quad \alpha = \frac{V}{m K_H} \quad (3.39)$$

$$\text{e as constantes } \beta_n \text{ são as raízes no zero da equação } \frac{\tan(\beta_n)}{\beta_n} = \frac{3 B_i - \alpha \beta_n^2}{(B_i - 1) \alpha \beta_n^2 + 3 B_i}$$

No caso que a isoterma não possa ser considerada linear a solução do modelo precisa ser discretizado podendo utilizando os métodos de diferenças finitas ou colocação ortogonal (TIEN, 1994).

Para a resolução do modelo por diferenças finitas considerou-se a discretização da primeira e segunda derivada no tempo e na posição radial, para a concentração no seio do fluido ( $C_b$ ) e no poro da partícula de adsorvente ( $C$ ).

$$\frac{dC_b}{dt} = \frac{C_{b,j+1} - C_{b,j}}{\Delta t} \quad (3.40)$$

$$\left. \frac{dC_i}{dt} \right|_r = \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} \quad (3.41)$$

$$\left. \frac{dC_i}{dr} \right|_t = \frac{C_{i,j} - C_{i-1,j}}{\Delta r} \quad e \quad \left. \frac{dC_i}{dr} \right|_{t+1} = \frac{C_{i,j+1} - C_{i-1,j+1}}{\Delta r} \quad (3.42)$$

$$\left. \frac{d^2 C_i}{dr^2} \right|_t = \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{(\Delta r)^2} \quad (3.43)$$

Substituindo as equações da discretização no balanço de massa na fase fluida, no poro e na condição de contorno, representadas pelas equações (3.43), (3.44) e (3.45), resulta no seguinte sistema de equações.

$$C_{b,j+1} = C_{b,j} - \left( \frac{A_s k_f}{V} \right) \Delta t (C_{b,j} - C_{n,j}) \quad (3.44)$$

$$\left[ E(c) = \frac{D_p + \rho_p f(C) D_s}{\varepsilon_p + \rho_p f'(C)} \right]$$

$$C_{2,j+1} = \left( 1 - \frac{\Delta t}{(\Delta r)^2} E(c) \right) C_{2,j} + \frac{\Delta t}{(\Delta r)^2} E(c) C_{3,j} \quad (3.45)$$

$$C_{i,j+1} = \left[ \left( \frac{1}{r_i} \frac{\Delta t}{\Delta r} - \frac{2 \Delta t}{(\Delta r)^2} \right) E(c) + 1 \right] C_{i,j} + \left( \frac{\Delta t}{(\Delta r)^2} - \frac{1}{r_i} \frac{\Delta t}{\Delta r} \right) C_{i-1,j} + \left( \frac{\Delta t}{(\Delta r)^2} E(c) \right) C_{i+1,j} \quad (3.46)$$

$$C_{n,j+1} = \frac{C_{n-1,j+1} + \left[ \frac{k_f \Delta r}{D_p + \rho_p f''(C) D_s} \right] C_{b,j+1}}{\left( 1 + \left[ \frac{k_f \Delta r}{D_p + \rho_p f''(C) D_s} \right] \right)} \quad (3.47)$$

As equações foram programadas em linguagem FORTRAN obtendo-se os perfis de concentração no tempo, nas diferentes condições operacionais estudadas.

### 3.3.3.7 Metodologia da modelagem da cinética de adsorção em tanque agitado.

Para estudar os mecanismos de transporte envolvidos no processo de adsorção de corantes em tanque agitado, a metodologia usada para avaliar as etapas de transferência de massa foi a seguinte:

- Determinar o coeficiente de transferência externa ( $k_f$ ) para o qual se utilizaram dois métodos: o método de determinação da inclinação a tempo zero da curva de decaimento de concentração (Método de FURUSAWA; SMITH (1974)) e o ajuste dos dados experimentais usando a equação (3.35), que considera a isoterma linear. Neste caso, foi

usada a data experimental para a menor concentração inicial de corante (12,5 mg/L), já que nestas concentrações de corantes as condições do equilíbrio se encontravam na faixa linear da isoterma de adsorção. Além disso, o parâmetro de transferência de massa externa calculado foi comparado com o valor estimado pela correlação de LEVISO; GLASTONBURY (1972).

- Validação do modelo de resistência externa única com os dados experimentais as concentrações de iniciais maiores (25-170 mg/L). Para isto foi usada a equação (3.36) que considerou que a isoterma de Langmuir, já que nesta faixa de concentração de corante não foi possível considerar a isoterma linear. Para prever as curvas de decaimento de concentração de corante no tempo, o modelo foi resolvido numericamente usando o método de RUNGE-KUTTA de quarta ordem, o que foi programado em linguagem FORTRAN, as quais foram comparadas com a data experimental.
- Determinação das difusividades dos corantes no poro das partículas de turfa. Nesta etapa do estudo foi usado o modelo que considerou ambas as resistências à transferência de massa, equações (3.27), (3.28) e (3.29). Além disso, foi considerado o modelo de Langmuir para estimar a condição de equilíbrio, pelas razões antes expostas. As equações foram resolvidas mediante o método de diferenças finitas utilizando programação em linguagem FORTRAN. Na primeira etapa foi estudada a transferência de massa somente no líquido contido no poro, ajustando o parâmetro de difusividade no poro ( $D_p$ ). Em uma etapa seguinte foram estudadas a difusão no líquido e na parede dos poros, para o qual foram ajustadas suas respectivas difusividades ( $D_p$ ,  $D_s$ ).

### **3.4 DINÂMICA DE ADSORÇÃO EM UMA COLUNA DE LEITO FIXO**

Os processos de adsorção em leito fixo são usados industrialmente com diferentes objetivos como: purificação de efluentes, recuperação de solutos e separação de componentes de uma mistura.

Um processo de adsorção em leito fixo pode ser visualizado como a propagação de ondas de concentração de uma espécie química em uma coluna empacotada com partículas de

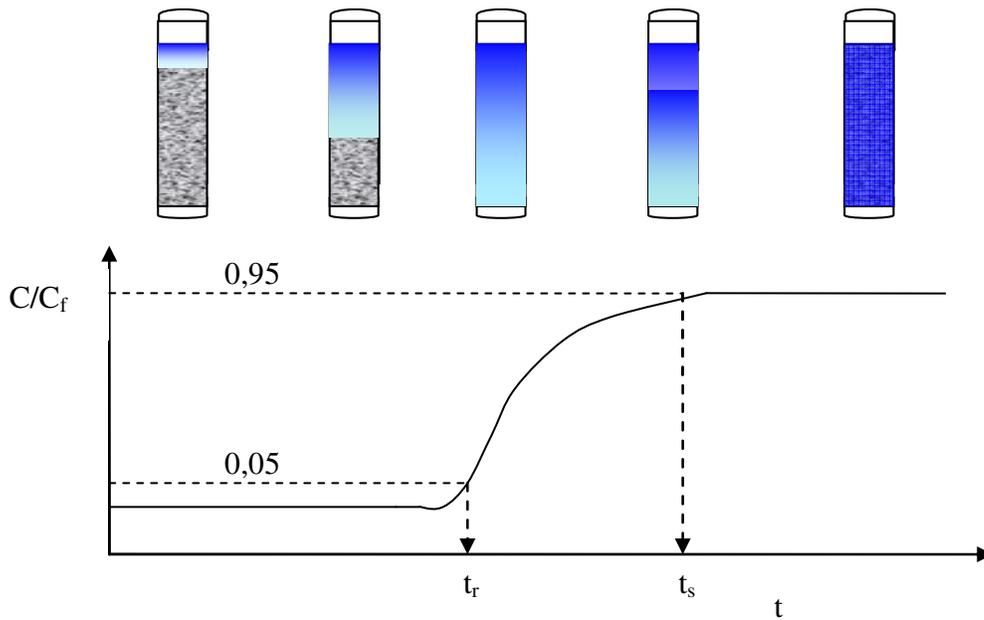
adsorvente. Nestes processos, uma fase fluida atravessa um leito cheio com um suporte (fibras, partículas, membranas) transferindo massa/calor com o suporte ou a fase nele suportada até atingir a saturação, condição na qual o processo de transferência de massa é finalizado.

Em geral o processo é governado por diversos fatores, que são classificados como fatores de equilíbrio e fatores cinéticos ou de transporte como dispersão axial/radial, transferência de massa na camada externa das partículas, transferência de massa intraparticular e a transferência de calor, que dificultam a modelagem do processo (GEANKOPLIS, 1993; McCABE, SMITH e HARRIOT, 2001).

### **3.4.1 Padrões de concentração e curva de ruptura**

A Figura 3.2 mostra os padrões de concentração na fase fluida e sólida, os quais mudam com o tempo e com a posição no leito. Para um tempo  $t_1$ , no momento em que a solução é alimentada na coluna, a maior transferência de massa acontece perto da alimentação do leito e a concentração de adsorvato na fase fluida cai exponencialmente até zero antes que o final do leito seja alcançado. Depois de alguns minutos, para um tempo  $t_2$ , o sólido que se encontra perto da entrada do leito é saturado e a transferência de massa ocorre mais no interior do leito. Finalmente, o perfil de concentração na saída do leito tem forma de S. A região do leito onde a maior variação de concentração tem lugar é definida como a zona transferência de massa (ZTM) e os limites com frequência considerados são  $C/C_f$  0,95 a 0,05.

O momento em que o soluto começa a sair da coluna é denominado ponto de ruptura ( $t_r$ ) que, com frequência, é definido para uma concentração relativa de 0,05 ou 0,1. Se o processo de adsorção continua depois do ponto de ruptura, a concentração na saída aumenta rapidamente até uma concentração relativa de 0,5 e para iniciar um lento incremento da concentração até que a concentração iguale a concentração da alimentação ( $C/C_f=1,0$ ), que corresponde a saturação do leito ( $t_s$ ). O forma da curva ruptura pelo geral é tipo S (GEANKOPLIS, 1993; McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001).



**Figura 3.2:** Curva de ruptura de um leito fixo (McCABE, SMITH e HARRIOT, 2001).

### 3.4.2 Capacidade de adsorção e comprimento do leito não útil

A capacidade de adsorção em colunas de leito fixo pode ser determinada mediante o balanço de massa entre o momento do início do processo de adsorção e a condição de saturação ( $t_s$ ), que corresponde à integral entre a concentração de alimentação e a concentração na saída da coluna no tempo, mostrada na equação (3.48).

$$q_s = \frac{\int_0^{t_s} Q (C_f - C) dt - V_c \varepsilon_T C_f}{m} \quad (3.48)$$

Em que  $t_s$  corresponde ao tempo de saturação do leito (min),  $Q$  é a vazão de alimentação (L/min),  $V_c$  é o volume da coluna vazia (L) e  $\varepsilon_T$  é a porosidade total do leito.

Ao mesmo tempo a quantidade adsorvida no tempo de ruptura do leito também poder ser determinada por um balanço como mostra a equação (3.49).

$$q_u = \frac{\int_0^{t_r} Q (C_f - C) dt - V_c \varepsilon_T C_f}{m} \quad (3.49)$$

em que  $t_r$  corresponde ao tempo de ruptura do leito (min).

A razão destas duas quantidades é a fração da capacidade do leito usada até o ponto de ruptura, portanto 1 menos esse valor é a fração da capacidade do leito não útil (LNU) (equação 3.50)

$$H_{LNU} = h \left(1 - \frac{q_u}{q_s}\right) \quad (3.50)$$

### 3.4.3 Modelagem matemática do processo de adsorção em uma coluna de leito fixo

O comportamento dinâmico de um sistema de adsorção pode ser classificado de acordo com a transferência de massa e a complexidade do modelo matemático. Os modelos mais simples com solução analítica para sistemas de adsorção monocomponentes, que negligenciam a dispersão axial e consideram que a cinética de adsorção controla o processo transporte das moléculas de adsorvato desde a fase fluida até a fase sólida, são os modelos de THOMAS (1944) e BOHARD; ADAMS (1920).

O modelo de THOMAS (1944) foi usado para estudar a troca de íons em uma coluna de zeólita e adsorção de proteínas e íons metálicos em colunas de leito fixo de gel e bioadsorvente (ABOUDZADEH; JIAWEN; BIN, 2006; HASHIM; CHU, 2007; BORBA *et al.*, 2008; EL-SAYED; CHASE, 2010).

Considerando uma coluna de leito fixo isotérmica empacotada com turfa, através da qual se transporta um fluido que contém moléculas de corantes que se movimentam a uma velocidade constante, o balanço de massa diferencial em regime transiente em um elemento de volume do leito está representado pela equação (3.51):

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.51)$$

em que  $C$  é a concentração de corante na fase fluida (mg/L) e  $q$  a concentração de corante na fase sólida (mg/g),  $D_x$  a dispersão axial ( $m^2/s$ ) e  $v$  a velocidade linear no leito,  $x$  a coordenada axial com origem na alimentação da coluna e  $t$  representa o tempo. As condições iniciais e as de borda para a coluna livre de corante submetida a um incremento brusco da concentração de corante na entrada da coluna são as seguintes:

$$t=0, C=q=0$$

(3.52)

$$x=0, C(0,t)=C_f; q(0,t)=0 \quad (3.53)$$

$$x=H, \frac{\partial C}{\partial x} = 0; \frac{\partial q}{\partial x} = 0 \quad (3.54)$$

em que  $C_f$  é a concentração de corante na solução alimentada e  $H$  é a altura de leito. O termo  $\frac{\partial q}{\partial x}$  na equação (3.51) representa a velocidade de adsorção local entre a fase fluida e a fase adsorvente. O modelo de THOMAS (1944) supõe que a velocidade de adsorção pode ser descrita por uma reação de segunda ordem reversível dada pela equação (3.15), a qual no equilíbrio resulta na isoterma de Langmuir mostrada na equação (3.16).

Desprezando a dispersão axial, a solução analítica para as equações (3.51) e (3.15) derivadas por THOMAS (1944) e generalizada por HIESTER; VERMUELEN (1952) é a seguinte,

$$\frac{C}{C_f} = \frac{J(n/r, nT)}{J(n/r, nT) + [1 - J(n, nT/r)] \exp[(1 - 1/r)(n - nT)]} \quad (3.55)$$

em que

$$r = 1 + \frac{C_f}{K_d}; \quad K_d = \frac{1}{b} \quad (3.56)$$

$$n = \frac{q_m k_1 m}{Q}; \quad T = Q t \frac{(K_d + C_f)}{(q_m m)} \text{ e a função J está dada por}$$

$$J(\alpha, \beta) = 1 - e^{-\beta} \int_0^{\alpha} e^{-\xi} I_0(2\sqrt{\beta\xi}) d\xi \text{ e } I_0 \text{ corresponde à função de Bessel modificada do}$$

primeiro espécie de ordem zero.

Para prever as curvas de ruptura que descrevem a adsorção dos corantes AM e NAP em um leito fixo de turfa, a solução analítica do modelo foi programada em linguagem FORTRAN. Os parâmetros usados foram ajustados dos dados de equilíbrio em batelada e dados cinéticos em tanque agitado apresentados nos Capítulos 5.2 e 5.3.

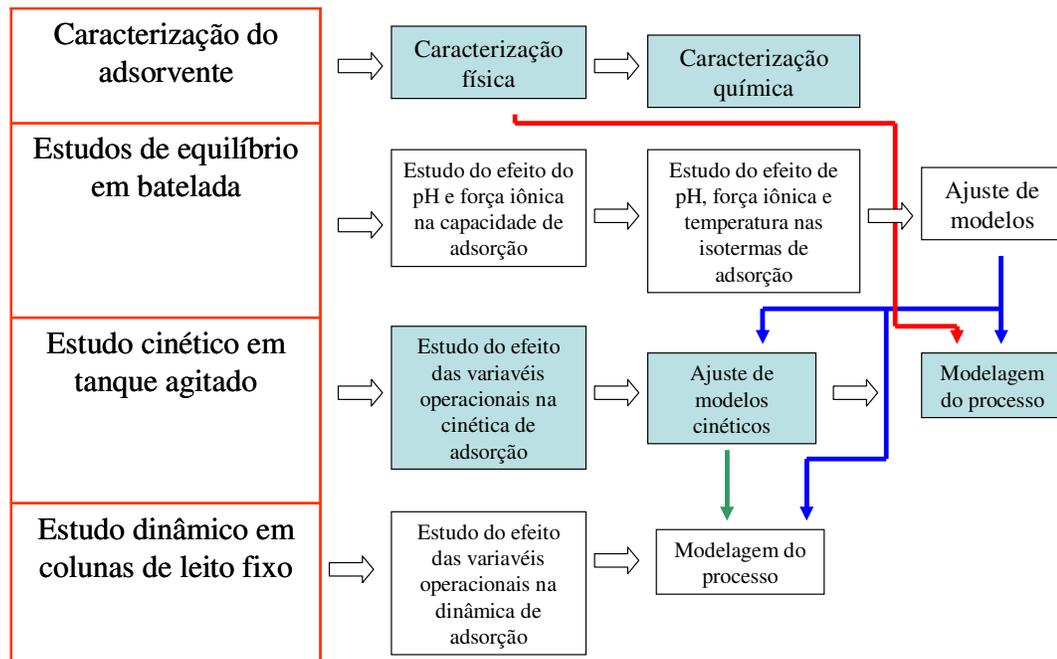
As curvas preditas foram comparadas com os dados experimentais nas diferentes condições experimentais estudadas para cada corante, assim foi possível inferir se a adsorção em colunas de leito estava influenciada pela dispesão axial e a difusão intrapartícula. .

## CAPÍTULO 4

### MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e as metodologias utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. Também são apresentadas as análises realizadas para a caracterização da turfa e as unidades experimentais instaladas no Laboratório de Bioprocessos (DPB/FEQ/UNICAMP) para estudar a adsorção de corantes em turfa.

A Figura 4.1 mostra o plano de trabalho da tese desenvolvida em que foi considerada um etapa de caracterização físico química do adsorvente de maneira de obter informação do nível de decomposição da turfa, morfologia, composição química e grupos funcionais. Além disso, foram realizados os ensaios em batelada para determinar as isotermas de adsorção e as interações ente os sítios ativos do adsorvente e os corantes. Para finalmente estudar os mecanismos de transporte mediante ensaios em tanque agitado e a dinâmica de adsorção em colunas de leito fixo para avaliar sua utilização na remoção de corantes desde efluentes têxteis.



**Figura 4.1:** Plano do trabalho

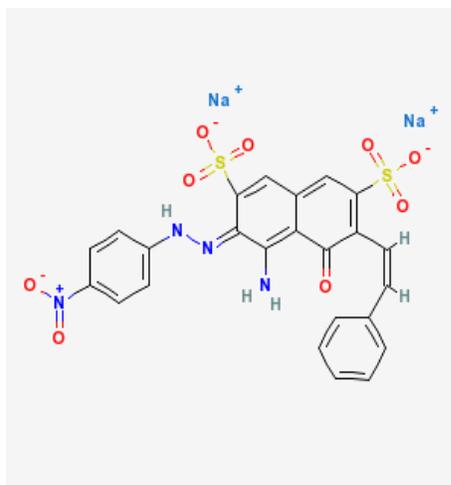
## 4.1 MATERIAIS

### 4.1.1 Adsorvatos

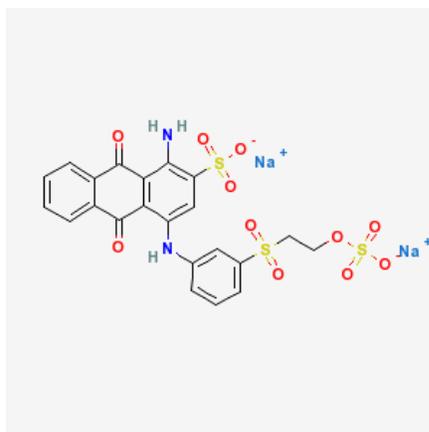
Os corantes utilizados neste trabalho foram Naftol Azul Preto (*C.I. Acid Black 1*), Azul Maxilon 5G (*C.I. Basic Blue 3*) e Azul Brilhante de Remazol R (*C.I. Reactive Blue 19*) fornecidos pela Sigma e Aldrich (Alemanha) cujas características são apresentadas na Tabela 4.1 e as estruturas químicas na Figura 4.2.

**Tabela 4.1:** Características dos corantes.

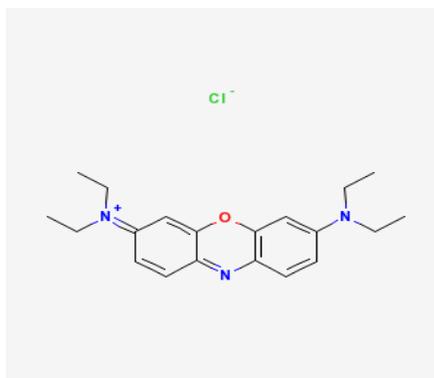
Corante	Naftol Preto	Azul Azul Remazol R	Brilhante de	Azul Maxilon 5G
Fornecedor	Sigma	Sigma		Aldrich
Color index (C.I.)	20470	61200		51004
Fórmula química	$C_{22}H_{14}N_2Na_2O_9S_2$	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$		$C_{20}H_{26}ClN_3O$
Pureza (%)	85	50		25
Peso molecular	616,49	626,54		359,89
Tamanho Molecular (Å)	21,2	20,9		19,2
Número CAS	1064-48-8	2580-78-1		33203-82-6
Grupo cromóforo	Azóico	Antraquinônico		Oxazine



Naftol Azul Preto (NAP)



Azul Brilhante de Remazol R (ABRR)



Azul Maxilon 5G (AM)

**Figura 4.2:** Estrutura química dos corantes

#### **4.1.2 Adsorvente**

A turfa utilizada neste estudo foi obtida das turfeiras de *Sphagnum Magellanicum*, localizadas ao sul do Chile, as quais são comercializadas pela empresa ANASAC S. A, Chile.

#### **4.1.3 Reagentes**

Os reagentes utilizados nos ensaios de caracterização da turfa como o Ponto de Carga Zero (PCZ) e de determinação da concentração dos grupos ácidos e básicos presentes na superfície do adsorvente foram: ácido clorídrico, hidróxido, carbonato e bicarbonato de sódios provenientes da Synth (Brasil) e ácido nítrico e nitrato de sódio provenientes da Merck (Alemanha). Nos ensaios de adsorção utilizou-se cloreto de sódio fornecido pela MIDSCI (EUA).

### **4.2 MÉTODOS**

#### **4.2.1 Pré-tratamento do adsorvente**

Devido à turfa ser um material orgânico, sua estrutura pode ser danificada ao ser exposta a uma temperatura superior a 60 °C. Diante disso, o processo de secagem foi realizado em temperatura ambiente (25-30 °C), para o qual um leito de aproximadamente 1 cm de espessura foi formado sobre uma superfície horizontal e a secagem do material foi realizada em condições ambientais por um período de três dias. Para acelerar o processo de secagem o material foi sendo misturado a cada 5 horas (BATISTA, ROMAO e ARGUELHO, 2009). A turfa obtida nas turferas da região de Magalhães contém uma umidade de 82 % a qual foi reduzida até sua umidade de equilíbrio de um 11 %. Com este conteúdo de água o material adsorvente não sofreu uma decomposição por fungos e foi possível manter suas características adsorptivas.

#### **4.2.2 Caracterização do adsorvente**

Para os ensaios de caracterização e os estudos de adsorção do adsorvente, selecionou-se por peneiramento uma faixa de tamanho de partícula entre 0,25-1,0 mm (-18+60 mesh).

#### **4.2.2.1** *Umidade*

A umidade total da turfa foi determinada colocando-se 10 g do material em estufa (Trade Raypa modelo Dryng Oven Digit) a 100°C por 24 horas.

#### **4.2.2.2** *Distribuição do tamanho de partícula*

A distribuição do tamanho de partícula foi determinada mediante peneiramento, realizado com peneiras da U. S. Standard Sieve Series ASTM 11. As condições utilizadas no processo foram: 100 g de turfa seca foram deixadas por uma hora em uma modalidade de vibração intermitente. A massa de turfa em cada peneira foi determinada utilizando-se uma balança analítica Denver Instrument Company, modelo AA-20.

#### **4.2.2.3** *Análise elementar*

A análise elementar da turfa foi determinada em um equipamento Perkin Elmer da Serie II 2400.

#### **4.2.2.4** *Densidade real*

A densidade real da turfa (11 % de umidade) foi determinada usando um picnômetro a gás que determina o volume real de um sólido, mesmo poroso, pela variação da pressão de gás em uma câmara de volume conhecido (MOURA;.FIGUEIREDO, 2002). Utilizou-se hélio porque, além de ser inerte, penetra facilmente nos poros da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, o que permite obter o volume do sólido com maior precisão. O equipamento usado para determinar a densidade do sólido foi o picnômetro modelo Accupyc II 1340 marca Micromeritics.

#### **4.2.2.5** *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A morfologia das partículas de turfa foi observada através de micrografias obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Leica LEO 440i de alta resolução, com aumentos da imagem entre 5 e 5000 vezes.

#### **4.2.2.6** *Análise de difração de raios X*

Os detalhes mineralógicos da turfa foram determinados em um difratômetro Philips, modelo X'Pert (método do pó), com goniômetro PW 3050/60 ( $\theta/\theta$ ), operando com radiação Cu K (40 kV, 30 mA) e filtro de Ni. A faixa angular variou de  $5^\circ$  a  $70^\circ$ , com incrementos de  $0,05^\circ/s$ . As amostras secas foram analisadas em um porta-amostra, sem esfregaço, para evitar qualquer orientação espacial nas mesmas.

#### **4.2.2.7** *Área superficial e distribuição do tamanho de poro*

A área superficial e a distribuição do tamanho dos poros da turfa foram determinadas através da isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K em equipamento marca Termo Scientific Sortomatic, modelo 1990. A área superficial foi obtida ajustando-se os dados experimentais à equação BET (Brunauer-Emmett-Teller) na faixa de  $P/P_0$  de 0,05-0,3 de intervalo onde se forma a monocamada (BRUNAUER; EMMET; TELLER, 1938). A distribuição do tamanho de poros foi determinada utilizando-se o método proposto por HORWATH e KAWAZOE (1983) (HK) e o volume de microporos pela equação de DUBINI-ASTAKHOV (DO, 1998) para pressões relativas inferiores a 0,05. A amostra foi previamente seca a 373K e  $10^{-6}$  torr por dois dias.

#### **4.2.2.8** *Análise espectroscópica vibracional no infravermelho*

Os espectros na região do infravermelho foram realizados em um equipamento Perkin Elmer, na faixa de 350 até  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Amostra de turfa foi moída e diluída em KBr. A mistura foi prensada a vácuo e a pastilha resultante foi seca em uma estufa por 20 horas.

#### **4.2.2.9** *pH da turfa*

O pH da turfa foi determinado adicionando-se 0,5 g do adsorvente a 100 mL de água deionizada em frasco de vidro erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, os frascos foram vedados e colocados em uma câmara de incubação marca Novatécnica a  $25^\circ\text{C}$  e 150 rpm por 24 horas. O pH final da suspensão foi medido com um pHmetro DIGEMED modelo DM-20 com um eletrodo combinado, modelo DME-CV1.

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

O PCZ da turfa foi determinado pelo método modificado desenvolvido por NEWCOMBE; HAYES; DRIKAS (1993) e aplicado por diversos autores para determinar o PCZ de carvões ativados (FERRO-GARCIA *et al.* 1998; BARBIE *et al.* 1999; LOPEZ-RAMON *et al.* 1999; RIVERA-UTRILLA *et al.* 2001). Este método tem como base o fato de que um sólido em meio aquoso pode absorver ions  $H^+$  e  $OH^-$  e que sua carga superficial depende do pH da solução. Adicionou-se 100 mL de solução de  $NaNO_3$  (0,1 mol/L) em 12 frascos de vidro erlenmeyer de 250 mL. O pH inicial em cada frasco foi ajustado entre 2-11 com soluções de HCl e NaOH 0,1 mol/L, sendo medido com um pHmetro DIGEMED modelo DM-20 com um eletrodo combinado DME-CV1. Logo adicionou-se 1,0 g de turfa úmida (11 %) em cada frasco, em seguida, os frascos vedados foram colocados em uma câmara de incubação marca Novatécnica a 150 rpm e 25°C por 24 horas. Decorrido o tempo de contato, os frascos foram retirados e o pH final da solução foi medido. O PCZ corresponde ao pH em que a carga líquida da superfície da turfa é neutra, a qual é determinada quando o  $pH_{inicial}$  é igual ao  $pH_{final}$  da solução.

Para avaliar a adsorção preferencial de íons na superfície do adsorvente, realizaram-se experimentos em diferentes concentrações de turfa (0,25 a 2,0 g/L) e de sal (0,001 a 0,1 mol/L).

#### 4.2.2.11 *Densidade de grupos funcionais ácidos e básicos*

O método de titração de BOEHM (1966) foi utilizado para avaliar a densidade de grupos funcionais ácidos e básicos na superfície da turfa, visando identificar quais grupos superficiais do adsorvente tem afinidade pelo NaOH,  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$  e HCl. Os grupos ácidos foram estimados considerando que o  $NaHCO_3$  neutraliza apenas os grupos carboxílicos, o  $Na_2CO_3$  os grupos carboxílicos e lactônicos, o NaOH todos os grupos ácidos, incluindo os grupos fenólicos, e o HCl todos os grupos básicos.

Adicionou-se 0,5 g de turfa (11 % umidade) em frascos de vidro erlenmeyer de 250 mL a 100 mL de cada solução a 0,01 mol/L de  $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ , NaOH e HCl, em triplicata. Em seguida, os frascos foram vedados e colocados numa câmara de incubação marca Nova Técnica a 150 rpm e 25°C por 48 horas. Decorrido o tempo de contato, as suspensões foram filtradas a vácuo com membranas de 4,5  $\mu m$ . Em 50 ml da solução o excesso de ácido ou base foi titulado

com HCl ou NaOH 0,01 mol/L, respectivamente. As titulações foram realizadas utilizando uma bureta volumétrica de 100 mL e o pH foi medido utilizando um pHmetro e eletrodo combinado marca DIGEMED modelo DM-20 e DME-CV1, respectivamente.

### **4.2.3 Isotermas de adsorção**

#### **4.2.3.1 Determinação da concentração dos corantes por espectrofotometria**

Para determinar a curva padrão dos corantes no espectrofotômetro, preparou-se um litro de uma solução mãe com 100 mg/L, a partir da qual, em balões volumétricos de 100 a 50 mL, diminuiu-se a concentração da solução pela metade na faixa de 100 até 0,195 mg/L. O espectro de absorvância foi medido para cada corante para confirmar seus comprimentos de máxima absorvância em um espectrofotômetro marca Thermo Electron Corporation (modelo GENESYS). As curvas padrões de cada corante foram determinadas no comprimento de onda de máxima absorvância, que foram 655, 618 e 592 nm para os corantes AM, NAP e ABRR, respectivamente. A faixa linear de absorvância para os corantes AM e NAP foi entre 0-1,0 mg/L e 0-10,0 mg/L, respectivamente. Com absorvidades molares de 0,36 e 0,052 Abs/ $\mu$ mol cm para AM e NAP, respectivamente.

#### **4.2.3.2 Efeito do pH e força iônica no espectro UV dos corantes**

Realizou-se a varredura espectrofotométrica de 190 a 700 nm das soluções aquosas dos corantes a diferentes forças iônicas e pH, para avaliar os efeitos destas variáveis na agregação ou protonação e desprotonação dos corantes.

Preparou-se uma solução de corante de 10,01 mg/L (0,016 mmol/L) mediante a diluição de uma solução mãe de 100 mg/L, para a qual foram adicionados 25 mL em um balão de 250 mL e aforado com água mili-Q.

Em frasco de vidro erlenmeyer (125 mL), adicionou-se entre 0,0-2191,5 mg de NaCl (0-1000,0 mmol/L) a 25 mL de solução de corante, equivalentes a uma força iônica entre 0-1,0. Após deixar o sistema em repouso por 1 hora, foram realizadas as varreduras na faixa de 190 a

700 nm para cada frasco em um espectrofotômetro Thermo Electron Corporation (modelo GENESYS).

Para avaliar o efeito do pH no espectro de absorvância, preparou-se uma solução de 10,0 mg/L de corante a partir de uma solução mãe de 100,0 mg/L. Para a qual adicionou-se 25 mL desta solução em frascos de vidro erlenmeyer de 125 mL. Em seguida, o pH foi ajustado na faixa de 2-12 com soluções de NaOH e HCL 0,10 mol/L e realizaram-se as varreduras espectrofotométrica na faixa 190-700 nm em um espectrofotômetro Thermo Electron Corporation (modelo GENESYS).

#### **4.2.3.3** *Experimentos preliminares de adsorção*

Os experimentos preliminares de adsorção foram realizados com o objetivo de obter informação referente ao efeito da força iônica e pH na capacidade de adsorção dos corantes. De posse de tais informações, realizou-se o planejamento das isothermas de adsorção dos corantes AM e NAP. As isothermas do corante ABRR não foram determinadas devido a que as características químicas deste corante foram muito similares as do corante ácido, apresentando o mesmo comportamento frente a uma modificação do pH e a força iônica.

Para estudar o efeito da força iônica, adicionou-se entre 0-4386,0 mg de NaCl (força iônica de 0-1,0 mol/L) e 50 mL de solução de corante (100 mg/L). em frascos de vidro erlenmeyer de 125 mL A solução foi agitada para que o sal fosse dissolvido e o pH foi determinado utilizando-se um pHmetro DIGIMED (Modelo DM-20) com eletrodo combinado (Modelo DME-CV1). Em seguida adicionou-se 0,2337 g de turfa com 14,4 % de umidade e o sistema foi deixado em repouso, com o objetivo de garantir a penetração da água nos poros e evitar que as partículas de turfa se agregassem nas paredes do frasco. Os frascos foram vedados e colocados em um banho Lab-Line (modelo 3540) a 30°C e 150 rpm por 4 dias. Decorrido o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, mediu-se o pH da solução; em seguida, a suspensão foi filtrada a vácuo com membranas de teflon PTFE de 0,45 µm. A concentração residual do corante foi determinada em um espectrofotômetro Thermo Electron Corporation (modelo GENESYS) após a diluição. A capacidade de adsorção foi estimada através do balanço de massa entre as fases sólida e líquida, de acordo com a equação 4.1.

$$q_e = \frac{(V_i C_i - V_f C_f)}{m \left(1 - \frac{H}{100}\right)} \quad (4.1)$$

em que  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g turfa seca),  $V_i$  é o volume de solução adicionada (L),  $V_f$  é o volume final de solução (L),  $C_i$  e  $C_f$  são a concentração inicial e final de corante (mg/L),  $m$  e  $H$  são a massa (g) e a umidade da turfa, respectivamente.

Nos experimentos para se determinar o efeito do pH na capacidade de adsorção foi adicionado 50 mL da solução de corante (100 mg/L) em frascos de vidro erlenmeyer de 125 mL e ajustou-se o pH entre 2-11 de soluções 0,1 e 1,0 molar de NaOH e HCl. Em seguida, 0,2337 g de turfa (14,42 % de umidade) foram adicionados ao sistema e deixados em repouso por 30 minutos. Os frascos foram vedados e colocados em um banho com agitação orbital a 150 rpm e 30°C. Após 4 dias foram retirados do banho, o pH medido e a suspensão foi filtrada a vácuo com membranas de Teflon PTFE de 0,45  $\mu$ m. A concentração residual de corante foi determinada por espectrofotometria após prévia diluição da amostra.

Além dos frascos usados para avaliar a capacidade de adsorção, foram incorporados ensaios brancos nas mesmas condições de pH e força iônica. Nestes experimentos, adicionou-se 50 mL de água deionizada e 0,2337 g de turfa. Os frascos foram selados e colocados em um agitador junto com os frascos que contém solução de corante. Depois de 4 dias de tempo de contato, os frascos foram retirados do banho e as soluções filtradas a vácuo com membranas de Teflon PTFE de 0,45  $\mu$ m. As soluções filtradas foram utilizadas como brancos para as medições de absorbância em um espectrofotômetro Thermo Electron Corporation (modelo GENESYS) a 618 nm.

#### 4.2.3.4 Experimento de adsorção em batelada

Os estudos estáticos de equilíbrio tiveram como objetivo avaliar o efeito da força iônica, com NaCl e pH nas interações entre os sítios ativos da turfa e os corantes NAP e AM. Os planejamentos experimentais para ambos os corantes são mostrados na Tabela 4.2.

Para se determinar as isotermas de adsorção dos corantes, preparou-se 1 L de solução estoque de corante com uma concentração de 500 mg/L, a partir da qual foram realizadas diluições na faixa de  $31,2 \pm 0,1$  a  $400 \pm 0,7$  mg/L em balões previamente calibrados.

**Tabela 4.2** Planejamento dos experimentos para determinação das isotermas de adsorção dos corantes.

Naftol Azul Preto			Azul Maxilon 5G	
T	Força iônica	pH	T	Força iônica
°C	Mol/L		°C	mol/L
30	0,0	4,41	15	0,0
30	0,01	4,09	30	0,0
30	0,1	3,75	60	0,0
30	0,0	2,62	30	0,10
10	0,0	2,85	30	1,00
20	0,0	2,82		

As isotermas sem modificações do pH e da força iônica na fase aquosa foram determinadas adicionando  $50 \pm 0,05$  mL de solução com diferentes concentrações de corante e  $0,2331 \pm 0,0001$  g de turfa (14,42 % de umidade) em frascos de vidro erlenmeyer de 125 mL (em triplicata). As seguintes etapas da metodologia correspondem às descritas acima nos experimentos preliminares. Nas isotermas em que a força iônica foi modificada adicionou-se previamente entre 0,02922 e 0,296 g de NaCl, logo 50 mL de solução e 0,2331 g de turfa foram colocadas em frascos erlenmeyer de 125 mL. E nas isotermas com modificação de pH utilizou-se soluções de HCl 0,1 M para ajustar o pH da solução do corante NAP a 2,6.

Depois de 4 dias de tempo de contato, as amostras foram filtradas a vácuo com membranas de teflon PTFE de 4,5  $\mu\text{m}$  e a concentração do corante foi determinada por espectrofotometria, em um Thermo Electron Corporation (modelo GENESYS), no comprimento

de máxima absorvância de cada corante, 655 e 618 nm para os corantes AM e NAP, respectivamente.

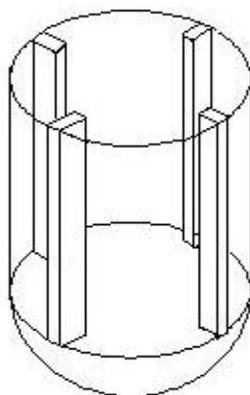
Os modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips (Langmuir-Freundlich) foram ajustados aos valores médios das triplicatas e duplicatas dos pontos experimentais em equilíbrio. Os parâmetros dos modelos foram avaliados mediante o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e a variância ( $S^2$ ), junto com a análise da tendência de distribuição dos resíduos (NETO *et al.*, 2007).

#### 4.2.4 Experimentos de cinética de adsorção em tanque agitado

Para avaliar a cinética de adsorção dos corantes NAP e AM utilizou-se um reator cilíndrico de 12,7 cm de diâmetro e 16,5 cm de altura, com quatro defletores de 1,0 cm de largura, mostrados na Figura 4.3. Para manter as partículas de turfas em suspensão utilizou-se um agitador com 6 aletas de 7,7 cm de diâmetro e 1,5 cm de altura.



Agitador



Reator



**Figura 4.3:** Sistema usado nos experimentos de cinética de adsorção.

A Tabela 4.3 mostra o planejamento de experimentos para os corantes AM e NAP. Para o corante AM foi estudado o efeito das variáveis velocidade de agitação (150-450 rpm), diâmetro

das partículas de turfa (0,25-1,00 mm) e concentração inicial do corante (12-100 mg/L) na redução da concentração de corante da fase líquida, sendo mantida a temperatura em 25 °C.

**Tabela 4.3:** Planejamento dos experimentos de cinética de adsorção dos corantes AM e NAP.

Corante AM				
Ci (mg/L)	D (g/L)	T (°C)	N (rpm)	Dp (mm)
150	3,36	25	150	0,25-1,00
150	3,36	25	300	0,25-1,00
150	3,36	25	450	0,25-1,00
150	3,36	25	300	0,25-0,5
150	3,36	25	300	0,50-0,60
150	3,36	25	300	0,60-0,85
150	3,36	25	300	0,85-1,00
12,5	3,36	25	300	0,25-1,00
25	3,36	25	300	0,25-1,00
50	3,36	25	300	0,25-1,00
100	3,36	25	300	0,25-1,00
Corante NAP				
170	4,00	20	300	0,25-1,00
170	8,00	20	300	0,25-1,00
42,5	4,00	20	300	0,25-1,00
42,5	4,00	20	300	0,25-1,00
106,2	6,00	20	300	0,25-1,00

Para os ensaios cinéticos preparou-se um 1 litro de solução de corante nas concentrações predeterminadas na Tabela 4.3, o qual foi adicionado ao reator de vidro, que encontrava-se em um banho termostaticado GERARDT (modelo Schüttelwasserbad SW20) a 20,0°C. Quando a solução atingiu a temperatura de trabalho, adicionou-se ao reator uma massa de turfa entre 4,76-9,52 g (16 % umidade) e, em seguida, ligou-se o sistema de agitação. Para avaliar a diminuição da concentração do corante na fase líquida no tempo, foram coletadas amostras da suspensão (2 mL) com uma seringa de 10 mL em intervalos de tempo de 1, 5 e 10 minutos até os 120 minutos de tempo de contato, sendo o número total de amostra de 16, o que dá um volume total de líquido retirado do sistema de 32 mL, equivalente a um 3,2 % do volume total. As amostras foram filtradas a vácuo com membranas de teflon de 4,5 µm e a concentração residual do corante foi medida por espectrofotometria, em um espectrofotômetro Hélios γ (modelo Termo Espectronic) a 655 e 618 nm, os comprimentos de máxima absorvância dos corantes.

A concentração do corante no adsorvente ou capacidade de adsorção no tempo foi determinada mediante o balanço de massa no sistema (equação 4.2).

$$q_t = \frac{(C_{bo} - C_b)V}{m} \quad (4.2)$$

Em que  $m$  é a massa de turfa seca (g),  $V$  é o volume de solução (L),  $C_{bo}$  e  $C_b$  são a concentração inicial e no tempo  $t$  do corante na fase líquida (mg/L), respectivamente.

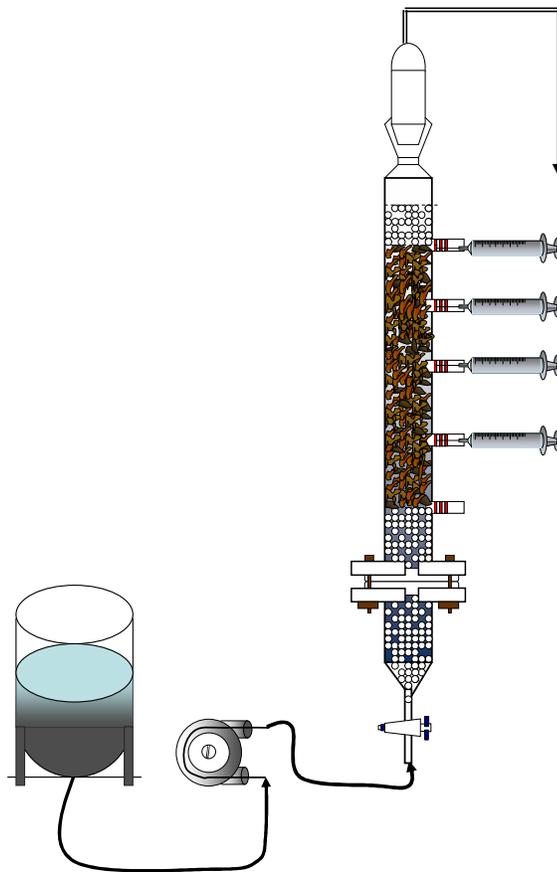
Os pontos experimentais dos ensaios cinéticos foram ajustados ao modelo cinético de segunda ordem e ao modelo cinético de Langmuir (CHASE, 1984; HO; McKAY, 1998). Os ajustes dos parâmetros dos modelos foram avaliados através da análise do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e da variância quadrática ( $S^2$ ).

O coeficiente de determinação foi estimado pela equação (4.3)

$$R^2 = \frac{\sum_1^n (q_{t\text{exp},i} - \bar{q}_t)^2 - \sum_1^n (q_{t\text{exp},i} - q_{t\text{mod},i})^2}{\sum_1^n (q_{t\text{exp},i} - \bar{q}_t)^2} \quad (4.3)$$

#### 4.2.5 Experimento de curvas de ruptura em uma coluna de leito fixo

A Figura 4.4 mostra o sistema utilizado para estudar a dinâmica de adsorção em leito fixo dos corantes Azul Maxilon 5G e Azul Naftol Preto era constituído por um tanque de 5 L com solução de corante, uma bomba peristáltica marca Cole-Parmer modelo MasterFlex, com um cabeçote cole-parmer modelo 7013-20 para transportar o fluido até uma coluna de vidro de 1,6 cm de diâmetro interno e 60 cm de comprimento. Para determinar as curvas de ruptura do leito foram instaladas 4 tomadas de amostra em 10, 20, 30 e 40 cm.



**Figura 4.4:** Diagrama do sistema de adsorção em leito fixo.

##### 4.2.5.1 Caracterização fluidodinâmica do leito fixo de turfa

A avaliação das características fluidodinâmicas foi realizada por medição da porosidade e queda de pressão do leito. A porosidade total do leito ( $\epsilon_T$ ) foi medida através do método da proveta. Para determinar a queda de pressão usou-se o método de vazamento por gravidade. A

porosidade do leito foi determinada pelo ajuste dos dados de queda de pressão em função da vazão, equação de Karman-Kozeny, e pela equação (4.4) que relaciona a porosidade total do leito em função da porosidade de partícula e leito (McCABE, SMITTH e HARRIOTT, 2001).

$$\varepsilon_T = \varepsilon_L + (1 - \varepsilon_L) \varepsilon_p \quad (4.4)$$

Em que  $\varepsilon_T$  é a porosidade total do leito,  $\varepsilon_L$  é a porosidade do leito e  $\varepsilon_p$  é a porosidade da partícula.

#### 4.2.5.2 Experimentos de curvas de ruptura na coluna de leito fixo

Para os estudos experimentais na coluna de leito fixo selecionou-se a turfa com um tamanho de partícula entre 0,25-1,00 mm e as condições operacionais nas quais foram realizados os experimentos foram a temperatura ambiente (20-25°C) e o pH da solução foi de 6,5 para o corante básico (Azul Maxilon 5G) e  $2,61 \pm 0,02$  para o corante ácido (Azul Naftol Preto). Estes valores de pH foram selecionados porque, nestas condições, as interações entre os corantes e os sítios ativos na superfície da turfa são favorecidas. Portanto, só foram estudados os efeitos das variáveis operacionais concentração e vazão da alimentação na dinâmica de adsorção do leito fixo. Para isso, usou-se um planejamento fatorial  $2^2$  (Tabela 4.4). As respostas analisadas foram a capacidade de adsorção no tempo de ruptura ( $q_u$ ), a saturação ( $q_s$ ) do leito e a altura do leito não usado. As condições operacionais para ambos corantes foram selecionadas mediante ensaios preliminares de maneira de obter as curvas de ruptura em um período razoável. As vazões usadas para o corante AM foram selecionadas em função das capacidades de vazamento do leito, já que os ensaios foram realizados com fluxo descendente. Entretanto para o corante NAP não foi possível operar com as mesmas vazões, já que o sistema atingiu o tempo ponto de ruptura muito cedo. Por isso os experimentos foram realizados com vazões menores e com fluxo ascendente.

Para realizar os experimentos de adsorção na coluna de leito fixo foi necessário realizar o empacotamento do leito, seguido por uma purga e umectação ou ativação da superfície das partículas de adsorvente. Depois disso, o experimento de adsorção foi realizado.

**Tabela 4.4:** Planejamento dos experimentos para os ensaios de curvas de ruptura.

Experimento	Azul Maxilon 5G		Naftol Azul Preto	
	$C_f$ (mg/L)	Q (mL/s)	$C_f$ (mg/L)	Q(mL/s)
1	20	0,31	10	0,11
2	60	0,31	20	0,11
3	20	0,72	10	0,25
4	60	0,72	20	0,25
5	40	0,52	15	0,18
6	40	0,52	15	0,18
7	40	0,52	15	0,18

- *Empacotamento do leito*

O leito de turfa foi formado entre dois leitos de esferas de vidro de 2,0 mm de diâmetro. Primeiramente formou-se um leito de esferas de 20 cm de altura, cuja finalidade foi servir de apoio para o leito de turfa e evitar a formação de caminhos preferências ou canalizações no leito. Depois o leito fixo de turfa foi formado alimentando as partículas de adsorvente seco pelo topo da coluna e depois se aplicaram golpes com movimentos suaves sobre ela, para conseguir um empacotamento o mais homogêneo possível e, desta maneira, minimizando futuras canalizações. Para formar um leito de 40 cm de altura foram carregados 5,60 g de turfa com umidade de 14,62 %. Finalmente, para evitar a deformação deste leito durante a operação, foi formada uma segunda camada de esferas de 6,0 cm (KO, PORTER; Mc KAY, 2003).

- *Purga e umectação ou ativação da superfície das partículas de adsorvente*

Preparou-se 10 L de água ácida com pH de 2,6, o qual foi ajustado com uma solução de HCl 1,2 mol/l.

Para purgar o leito fixo de partículas de turfa alimentou-se água a uma vazão de água (0,11 mL/s) pelo fundo da coluna, para assim permitir a evacuação do ar contido no leito.

Nos ensaios com o corante AM não foi necessário uma etapa de ativação do leito, já que o pH de trabalho foi de 6,5, perto do pH da água destilada, sendo necessário só uma umectação das partículas. Foi alimentada uma vazão de 0,25 mL/s de água destilada por um período de 3 a 4 horas. Desta maneira, a carga superficial das partículas de turfa favoreceram a interação com o corante básico carregado positivamente.

No caso do corante NAP, foi necessário realizar uma etapa de modificação da carga superficial das partículas de turfa (ativação). Para isso, foi alimentada uma solução ácida (pH 2,6) por um período de 4 horas, seguida por um intervalo de repouso de 12 horas. Depois desta etapa, alimentou-se água ácida novamente por mais 4 horas até atingir o equilíbrio do pH da solução na saída da coluna (pH=2,6). O pH foi medido, com um pHmetro DIGIMED (Modelo DM-20), provido de um eletrodo combinado (Modelo DME-CV1), a cada 30 minutos durante todo o período de ativação. Isso foi feito para assegurar que a superfície do adsorvente se encontrasse com uma carga positiva, condição favorável para a adsorção do corante NAP.

- *Ensaio de adsorção*

Preparou-se 5 L de solução de corante nas concentrações apresentadas na Tabela 4.4 e, no caso do corante NAP, o pH da solução foi ajustado com uma solução de HCl 1,2 M.

Alimentou-se uma solução de corante nas vazões apresentadas na Tabela 4.4, pelo fundo da coluna. Após isso, amostras foram tomadas com seringa de 10 mL nas alturas do leito de 10, 20, 30 e 40 cm, em intervalos de tempo de 5, 10 e 20 minutos por um período de 3 a 8 horas até atingir a saturação. As concentrações foram medidas por espectrofotometria em um espectrofotômetro Thermo Electron Corporation (modelo GENESYS) no comprimento de máxima absorvância dos corantes, 618 e 655 nm para o NAP e AM, respectivamente. Além disso, foram monitorados o pH e a temperatura da solução na saída da coluna.

Com os dados da concentração de corante na saída da coluna em função do tempo foram obtidas as curvas de ruptura do leito em diferentes condições operacionais, junto com os tempos de ruptura ( $t_r$ ) e saturação do leito ( $t_s$ ). Além disso, foram estimadas as capacidades de adsorção do leito no ponto de ruptura ( $q_u$ ) e saturação ( $q_s$ ) junto com a altura de leito não útil. Para esse propósito, foram usadas as equações (3.48, 3.49, 3.50).

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das análises físico-químicas da turfa, necessárias para a sua caracterização como adsorvente. Também são apresentados e discutidos os resultados pertinentes às isotermas de equilíbrio, estudos cinéticos e as curvas de rupturas para os corantes Azul Maxilon 5G e Naftol Azul Preto.

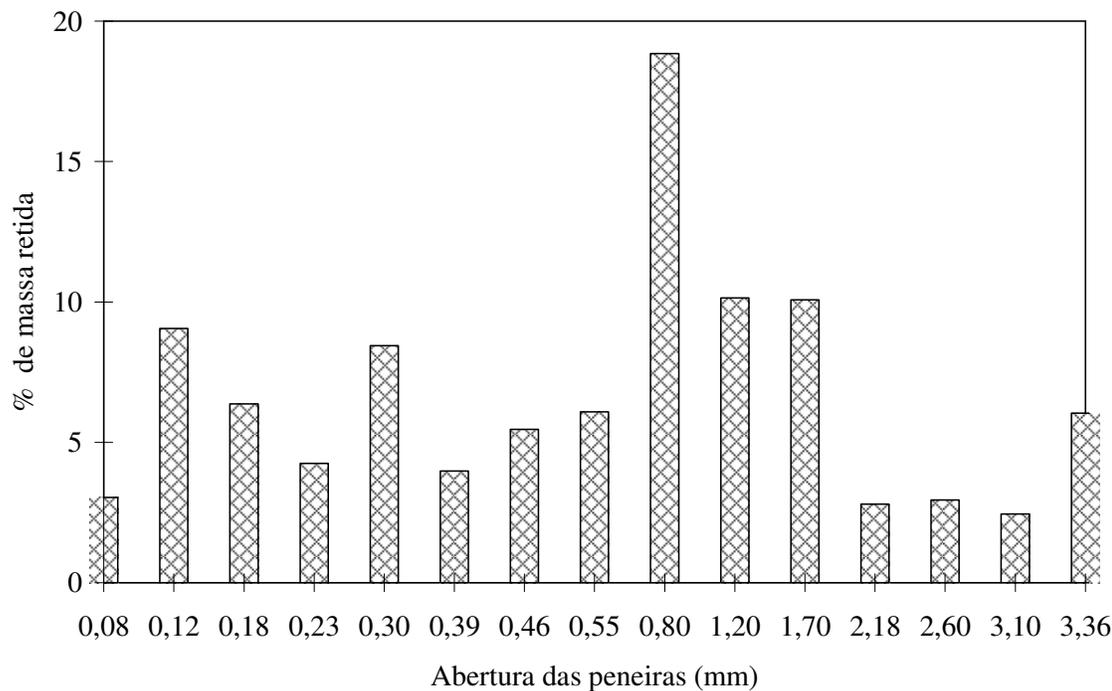
#### 5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA TURFA

A caracterização da turfa foi centrada na avaliação das características superficiais físicas e químicas da turfa. Foram determinadas a sua distribuição de tamanho de partícula, a sua densidade real pelo método com hélio e a área superficial pelo método de BET. Para obter informação de suas características morfológicas e mineralógicas, foram realizadas as análises de micrografias eletrônicas e de difração de raios-X. Além disso, foram determinados o Ponto de Carga Zero, a densidade de grupos funcionais ácidos e básicos pelo Método de BOEHM e pela análise na região do infravermelho.

##### 5.1.1 Caracterização física

###### 5.1.1.1 *Distribuição granulométrica*

A turfa foi submetida a uma análise granulométrica por peneiramento após o processo de secagem em condições ambientais até atingir uma umidade de equilíbrio de 16 %. Os resultados da determinação da distribuição de tamanho de partícula por peneiramento (Figura 5.1) indicam que 95% das partículas encontram-se entre 0,08 e 3,36 mm, com uma concentração máxima entre os tamanhos de 0,8 e 1,7 mm.



**Figura 5.1:** Histograma da distribuição granulométrica da turfa.

Os dados da distribuição granulométrica da turfa foram ajustados aos modelos Rosin-Rammler-Bennet (RRB) e de Gates-Gaudin-Schuman (GGS) mostrados nas equações (5.1) e (5.2), respectivamente.

$$\text{Modelo de Rosin-Rammler-Bennet} \quad \varphi = e^{-(x/x_0)^n} \quad (5.1)$$

$$\text{Modelo de Gates-Gaudin-Schuman} \quad \varphi = 1 - (x/R)^m \quad (5.2)$$

Em que  $x$  corresponde à abertura da peneira e  $\varphi$  é a porcentagem retida na peneira de tamanho  $x$ . Os parâmetros a serem ajustados são  $x_0$ ,  $n$ ,  $m$  e  $R$ .

A Tabela 5.1 mostra os parâmetros ajustados e os coeficientes de correlação dos modelos de distribuição de tamanho de partícula, sendo o modelo RRB o que apresentou uma melhor qualidade de ajuste com um  $R^2$  de 0,994. Esta melhor qualidade de ajuste também foi observada

na Figura 5.2 cujo modelo de RRB apresenta uma boa concordância com os dados experimentais para a faixa de tamanho de partícula compreendida entre 0,1 e 3,0 mm.

A partir destes dados, foram determinados os diâmetros médio Sauter e mássico, apresentando valores de 0,37 e 0,99 mm, respectivamente.

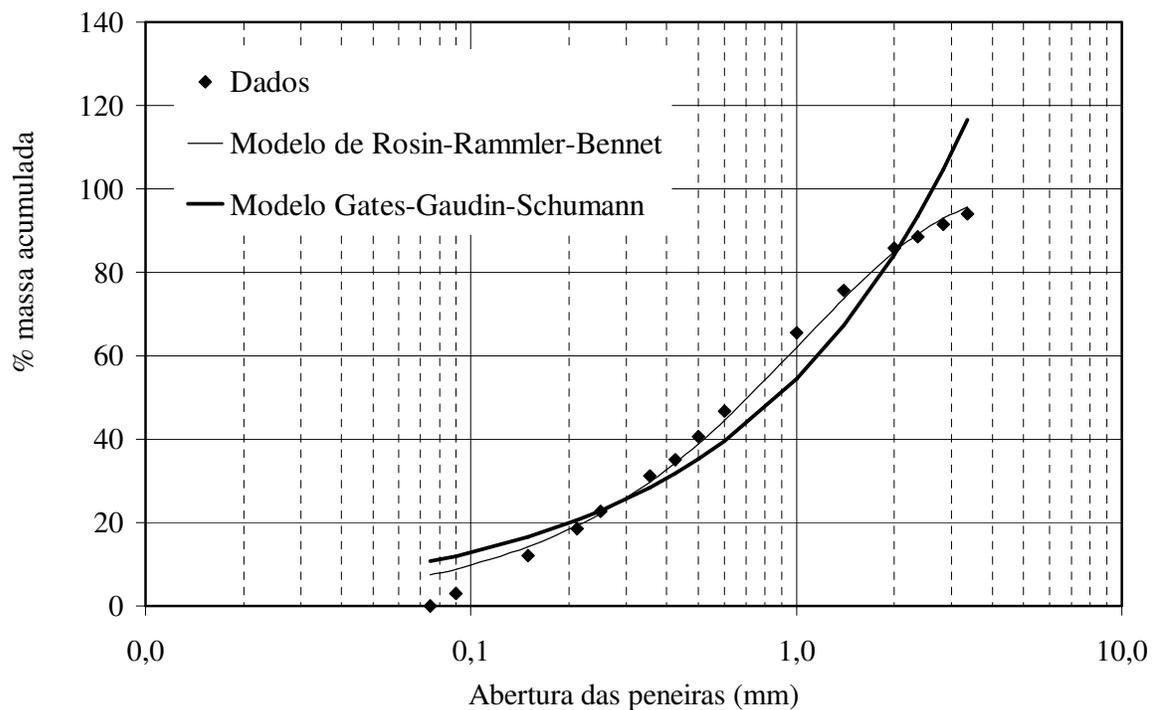
**Tabela 5.1:** Parâmetros dos modelos de distribuição de tamanho da partícula.

Modelo de Rosin-Rammler-Bennett		Modelo de Gates-Gaudin-Schumann	
N	0,972	M	0,628
Xo (mm)	0,964	Ro (mm)	2,633
R <sup>2</sup>	0,994	R <sup>2</sup>	0,947

A faixa de tamanho de partícula utilizada nos experimentos tanto de caracterização como de adsorção foram de 0,25 a 1,0 mm, que corresponde a 52 % da turfa. Para esta faixa de tamanho de partícula, foi determinado o diâmetro médio de Sauter, mássico e volumétrico (Tabela 5.2).

**Tabela 5.2:** Tamanho médio das partículas de turfa.

Diâmetro médio	Valores (mm)
Sauter	0,553 ± 0,015
mássico	0,644 ± 0,013
Volumétrico	0,476 ± 0,012



**Figura 5.2:** Distribuição granulométrica acumulada da turfa.

### 5.1.1.2 Caracterização física e análise elementar

As propriedades físico-químicas da turfa são dependentes de muitos fatores, tais como condições ambientais durante a sua formação e o grau de decomposição. O grau de decomposição é um critério importante para a classificação da turfa, uma vez que sua natureza amorfa e efetividade como adsorvente são incrementadas.

A Figura 5.3 mostra uma fotografia da turfa utilizada nos experimentos. Pode-se observar que a turfa apresenta uma coloração marrom com partes identificáveis das plantas (musgos) e sem a presença de materiais minerais. De acordo com os critérios de classificação de VON POST (1924), este tipo de turfa pode ser classificado como H3 (ou H2) conforme a Tabela 2.1, que corresponde a uma turfa fibrosa com baixo nível de decomposição, compatível com a classificação proposta por HAUSER (1996) para as turfás do sul do Chile.



**Figura 5.3:** Fotografia da turfa Magalhânica usada nos experimentos.

Na Tabela 5.3 são apresentadas as características físicas e a análise elementar da turfa. Com relação às características físicas, pode-se ressaltar que o pH da turfa foi de 4,51 correspondendo a uma turfa ácida, conforme reportado por HAUSER (1996) para turfás magalhânicas.

Já com relação à análise elementar, foi observado que a turfa apresentou um conteúdo de C e H de 40 e 6,1 %, respectivamente, os quais se encontram dentro das faixas típicas (C: 40-60 %, H: 4-6 %) designadas para estes tipos de materiais, embora fossem menores que os valores relatados para as turfás de origem brasileiras e maiores que os valores encontrados para as turfás de origem européia (HO e McKAY, 1998; LAMIN, 2001; FERNANDEZ *et al.*, 2007; ZACCONE, MIANO e SHOTYK, 2007; ALVAREZ-HORNOS *et al.*, 2008). Além disso, o conteúdo de N foi maior do que o normalmente reportado e o teor de enxofre zero, indicando que as amostras provavelmente foram obtidas da superfície das turfeiras (ZACCONE, MIANO e SHOTYK, 2007). Finalmente, foi observado que os valores das razões C/H e O/C de 0,55 e 0,95 mostraram que a turfa apresenta um baixo nível de aromaticidade e que o nível de carboidratos ou conteúdo orgânico está dentro dos níveis reportados, o que confirma o fato de que a turfa se encontra em uma etapa inicial de decomposição (ROMÃO *et al.*, 2007; CARVALHO *et al.*, 2010).

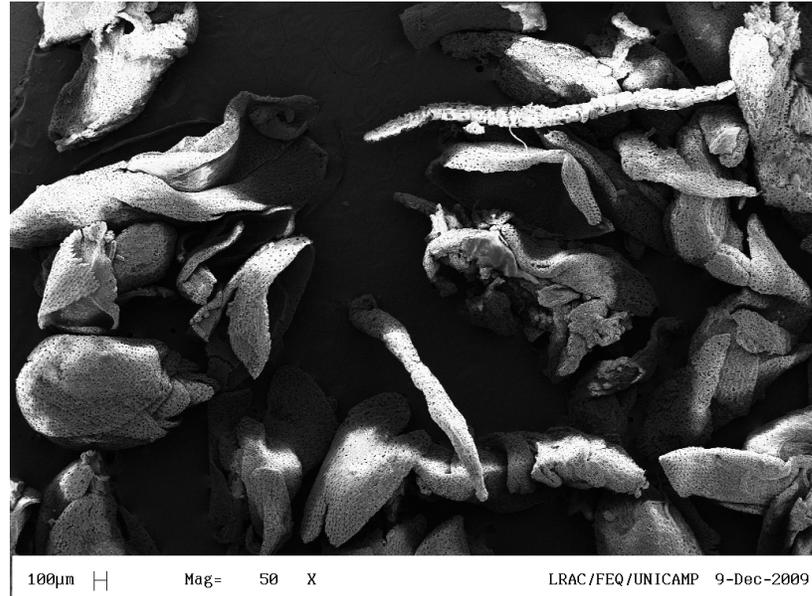
**Tabela 5.3** Análise elementar e características físicas da turfa.

	valores
pH	4,51 ± 0,03
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,87 ± 0,18
Umidade (%)	82,0 ± 1,7
Análise elementar	
C	40,5 ± 0,5
H	6,1 ± 0,2
N	2,0 ± 1,0
S	0,0 ± 0,0
O	51,4 ± 1,7
C/H	0,55
O/C	0,95
N/C	0,042

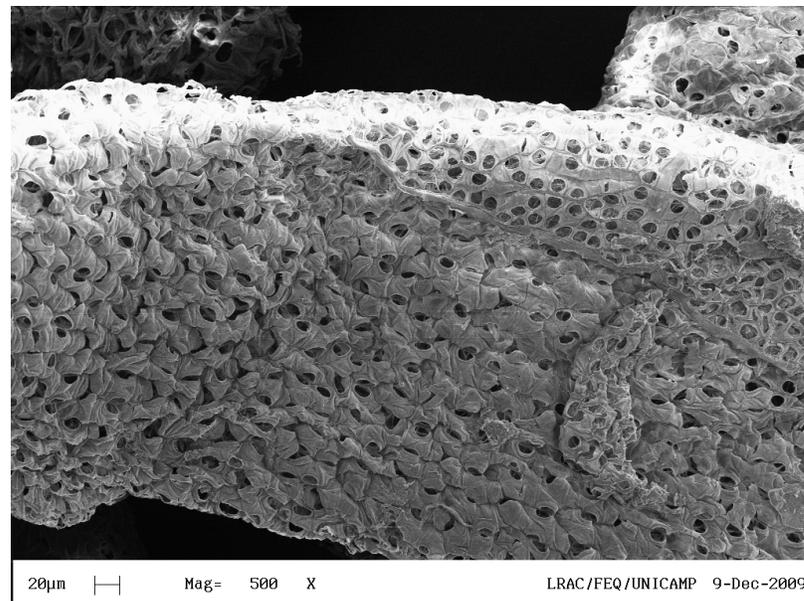
$$H/C = [\%H/1,00]/[\%C/12,0] ; N/C = [\%N/14,0]/[\%C/12,0]; O/C = [\%O/16,0]/[\%C/12,0]$$

### 5.1.1.3 Caracterização das partículas por microscopia de varredura e difração de raios X

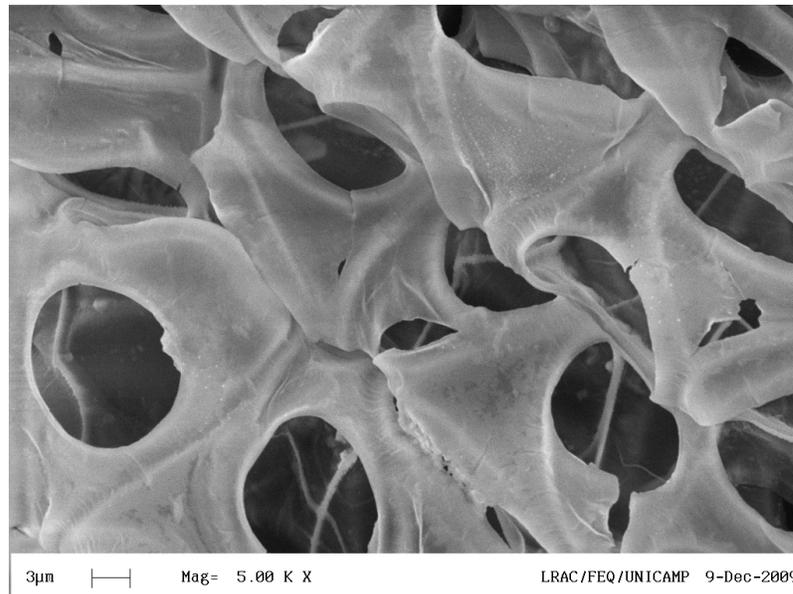
As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 mostram as análises morfológicas da turfa, que apresenta uma heterogeneidade de forma e tamanho de partícula sem tendência a formarem aglomerados. As formas das partículas da turfa se aproximam mais a cilindros que esferas, com uma aparência esponjosa dotadas de cavidades externas abertas e fechadas (diâmetro > 10 µm). Estas cavidades facilitam o transporte das moléculas de corante para o interior das partículas do adsorvente, pois seu tamanho é 500 vezes maior a um macroporo (> 200 Å). A aparência da turfa usada neste trabalho diferiu das turfás com um nível intermediário de decomposição (H6-H7), como as reportadas por FERNADEZ *et al.* (2007), cujas partículas apresentavam uma aparência porosa com tendência a formarem aglomerados.



**Figura 5.4:** Micrografia da turfa ampliada 50X.

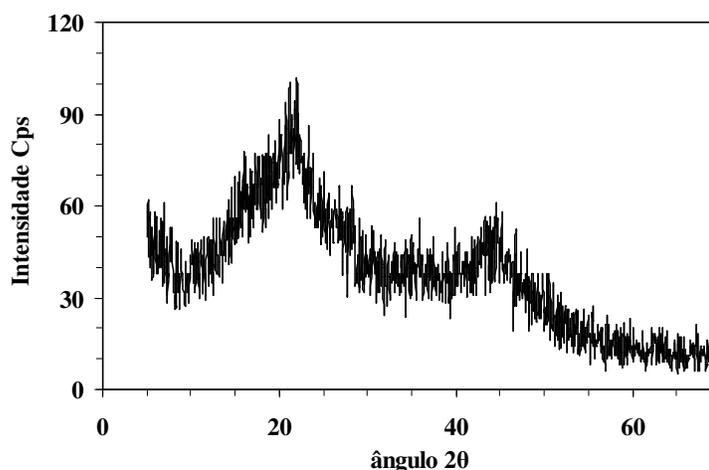


**Figura 5.5:** Micrografia da turfa ampliada 500X.



**Figura 5.6:** Micrografia de turfa ampliada 5000X.

A Figura 5.7 mostra a análise da mineralogia da turfa realizada por um difratograma de raios-X (DRX). O DRX é característico de uma matéria amorfa sem a presença de materiais cristalinos. Este tipo de difratograma já foi apresentado por outros autores para turfas com baixo nível de decomposição (BATISTA *et al.*, 2009; ROMÃO *et al.*, 2010). A presença de material cristalino foi encontrada apenas em turfas originárias de regiões litorâneas ou com alto grau de decomposição (LAMIN, 2001). O material mineral contido neste tipo de turfa fibrosa, com um baixo nível de decomposição, se encontra principalmente formando parte da matéria orgânica não na forma cristalina.



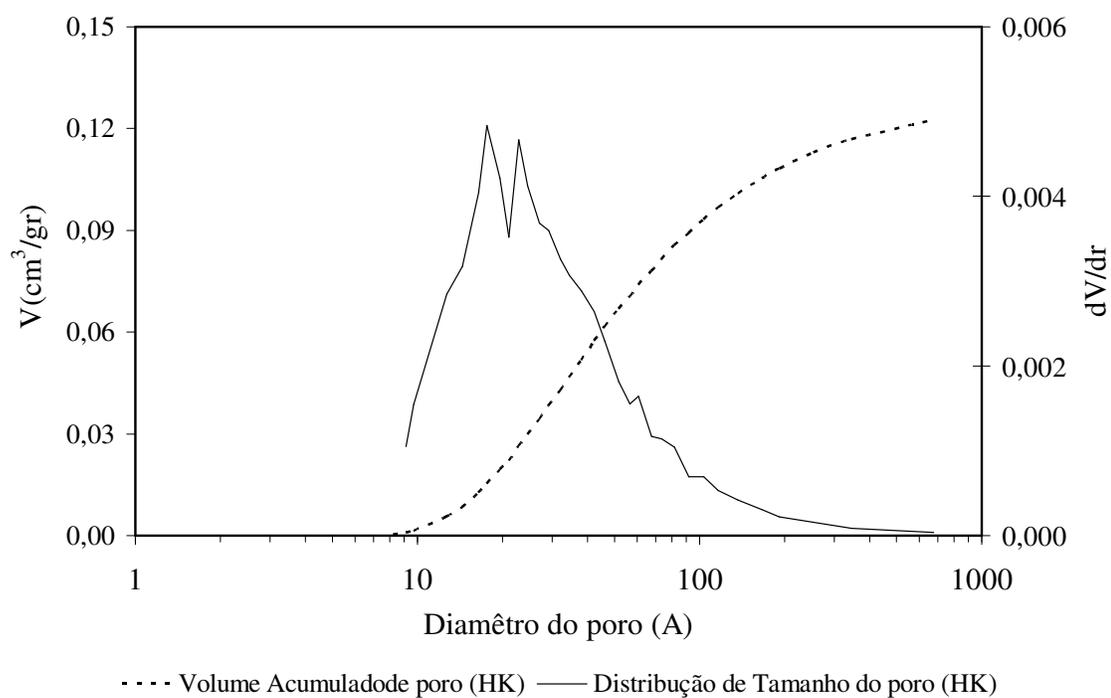
**Figura 5.7:** Difratograma de raios X da turfa.

#### 5.1.1.4 Determinação da área superficial por análise BET das partículas

A Tabela 5.4 mostra os resultados da determinação da área superficial da turfa pelo método Brunaver, Emmet e Teller (BET). Além disso, são apresentados o volume de poro, o raio médio de poro, volume de microporos e a porosidade das partículas da turfa. O valor de área superficial de  $136 \text{ m}^2/\text{g}$  está dentro dos valores esperados para este tipo de material, apesar de ser menor do que os apresentados por carvões ativados. No entanto, o volume total de poros de  $12,9 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$  e porosidade da partícula de  $0,107$  são muito menores do que os esperados. Isto poderia ser atribuído ao fato das partículas de turfa colapsaram durante a medição da área superficial (CLOUTIER *et al.*, 1985; HO e McKAY, 1998; YANG, 2003; QIN *et al.*, 2006; GUPTA *et al.*, 2009). A distribuição do diâmetro médio de poros, apresentada na Figura 5.8, pode ser considerada monomodal com diâmetro de poros entre  $10$  e  $300 \text{ \AA}$ . Neste caso, a turfa apresenta micro, meso e macroporos, sendo preferencialmente mesoporosa, uma vez que o volume de microporos corresponde apenas a  $12 \%$  do volume total de poros. O volume de poros estimado pelo método foi muito menor aos reportados por COULLIAR (1994) e determinados por dados na coluna de leito fixo, no Capítulo 5.4.1 para outras turfa. Isto mostra que o método usado para determinar os volumens de poros deste tipo de material apresenta uma alta incerteza isto porque as estruturas das partículas de turfa são facilmente deformável o que impede a penetração do fluido nas condições de pressão usadas.

**Tabela 5.4:** Resultados da determinação da área superficial pelo método BET.

	Valores
Área superficial (BET) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	136,3
Raio médio do poro ( $\text{Å}$ )	17,8
Volume total de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,129
Volume de microporos por Dubini-Astaknov ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,0155
Energia de interação adsorvato-adsorvente por Dubini-Astaknov ( $\text{kJ/mol}$ )	1,78
Porosidade da partícula	0,107



**Figura 5.8:** Distribuição de tamanho e volume acumulado do poro.

Além das incertezas no volume dos poros, o método também apresenta altas incertezas na determinação das áreas superficiais já que foram realizadas análises em outro equipamento (Micrometrics-ASAP 2010) em duas oportunidades e os valores de áreas superficiais determinados foram da ordem  $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$ , os quais são muitos baixos se são comparadas com estrutura morfológica do adsorvente, a qual é altamente porosa com grandes cavidades. Estes baixos valores de área superficial podem-se atribuir ao tratamento da mostra, o qual correspondiu a uma secagem a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  ou  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  para remover as impurezas na superfície do adsorvente. Este tipo de tratamento remove além da umidade superficial do adsorvente a umidade ligada da estrutura das paredes celulares da turfa, provocando uma destruição da estrutura interna das partículas (SEPÚLVEDA *et al.*, 2004a).

## 5.1.2 Identificação e quantificação dos grupos funcionais

### 5.1.2.1 Espectro na região infravermelho

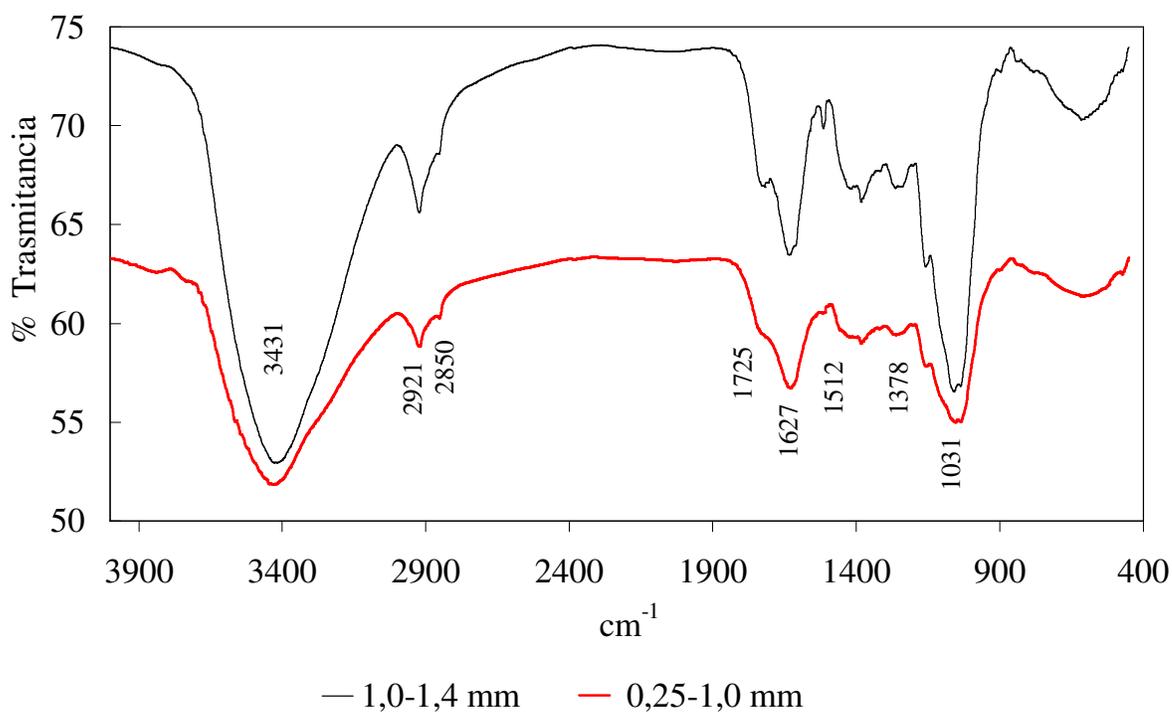
A espectroscopia na região do infravermelho está relacionada com estiramentos, vibrações e rotações moleculares, fornecendo um espectro bastante complexo que é utilizado na identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas (LOPES; FASCIO, 2004).

A análise na região do infravermelho teve como objetivo obter informações sobre a natureza reativa e o arranjo estrutural dos grupos funcionais presentes na turfa. A Figura 5.9 mostra o espectro no infravermelho para um tamanho de partícula de turfa entre 0,25-1,0 e 1,0-1,4 mm. Pode-se observar que as bandas de adsorção identificadas são as seguintes:

- $3431 \text{ cm}^{-1}$ : larga banda que corresponde à vibração por estiramento da ligação hidrogênio na hidroxila (O-H) dos grupos alcoólicos, fenólicos e carboxílicos e o estiramento do grupo amino N-H;
- $2920$  e  $2850 \text{ cm}^{-1}$ : corresponde às frequências de estiramento assimétrico das ligações alifáticas C-H, dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , respectivamente;
- $1725 \text{ cm}^{-1}$ : pequena banda pelo estiramento da carbonila (C=O) dos grupos carboxílicos;
- $1627 \text{ cm}^{-1}$ : corresponde às vibrações C=C de aromáticos, estiramentos de C=O de quinonas e/ou cetonas conjugadas;

- 1512  $\text{cm}^{-1}$ : corresponde ao estiramento assimétrico de carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ), deformação de aminos (N-H) e estiramento de cianetos (C=N) e ao estiramento da ligação C=C de aromáticos;
- 1378  $\text{cm}^{-1}$ : vibrações de deformação da ligação hidroxila (O-H) dos grupos fenólicos e alifáticos.
- 1259  $\text{cm}^{-1}$ : corresponde ao estiramento de C-O e deformação de O-H dos grupos carboxílicos e estiramento de C-O de éteres aromáticos;
- 1154  $\text{cm}^{-1}$ : deformação de O-H de grupos alcoólicos;
- 1054 e 1031  $\text{cm}^{-1}$ : estiramento C-O de polissacarídeos;
- 608  $\text{cm}^{-1}$ : deformação C-H de aromáticos,

As bandas de adsorção observadas na Figura 5.9 são similares às obtidas por ZACCONE *et al.* (2007) para turfas de origem suíça e as obtidas por ROMÃO *et al.* (2007) para turfas brasileiras.



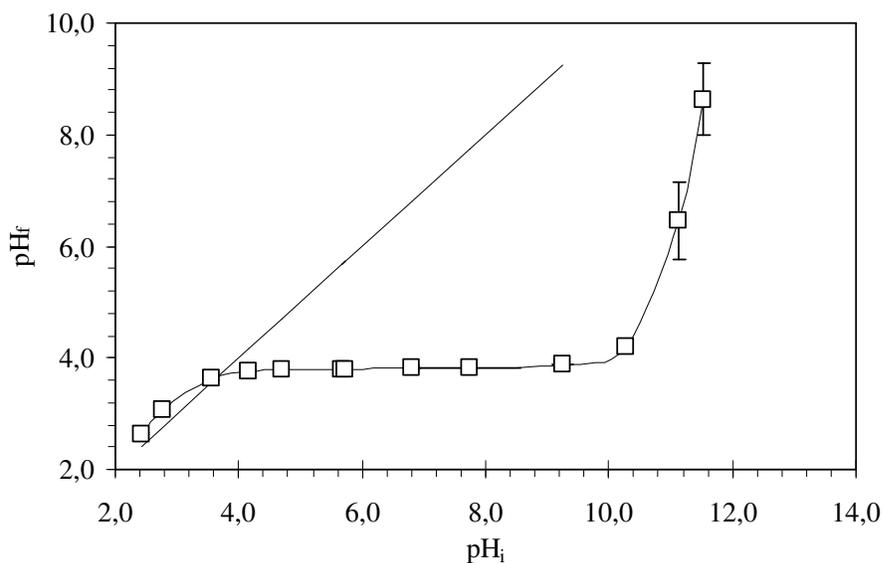
**Figura 5.9:** Espectros na região do infravermelho.

De acordo com a análise de infravermelho foi possível observar a presença dos grupos funcionais carboxilas, hidroxilas e aminas, principalmente, e cetonas, éteres e fenóis na turfa. Os principais grupos ácidos presentes na superfície do adsorvente foram os grupos carboxílicos, os quais denotam a presença de substâncias húmicas (ácidos húmicos e ácidos fulvicos) produtos da decomposição da matéria orgânica. Já as hidroxilas e polissacarídeos indicam a presença da matéria orgânica ainda não decomposta. A presença da banda por estiramento das ligações C=C e C-H de compostos aromáticos é referente a estruturas polifenólicas da lignina e das substâncias húmicas. Finalmente, os grupos amidas podem ser relacionados com o teor de proteínas da turfa.

As bandas encontradas em 1725 e 1627  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença majoritária de grupos carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ) mais que grupos carboxílicos. A maior banda em 2920 indica que a turfa apresenta uma maior concentração de grupos  $\text{CH}_3$  com relação a grupos  $\text{CH}_2$ .

#### **5.1.2.2** *Ponto de Carga Zero e densidade de grupos ácidos e básicos*

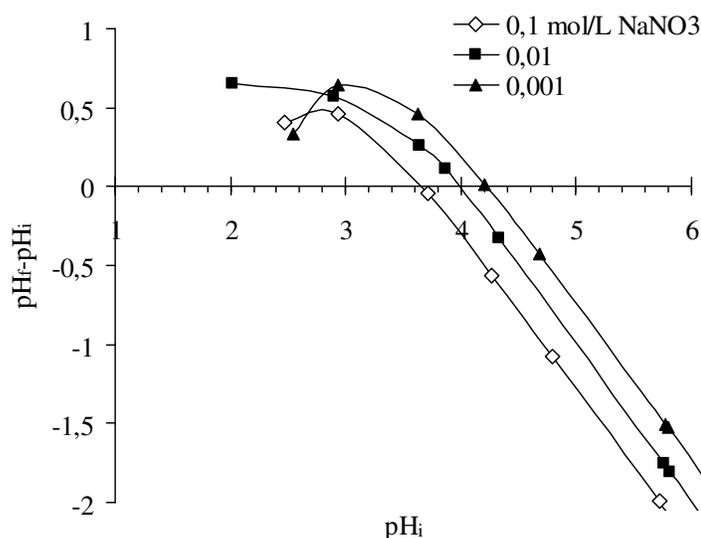
Da análise no espectro infravermelho foi possível identificar a presença de diferentes grupos funcionais que poderiam proporcionar características anfotéricas à superfície da turfa. Por outro lado, para determinar o comportamento das cargas na superfície da turfa, determinou-se seu Ponto de Carga Zero (PCZ) para o qual foi selecionado o método modificado ou de drift (NEWCOMBE, HAYES e DRINKAS, 1993). A Figura 5.10 mostra o pH final de uma solução de nitrato de sódio 0,1 mol/L contendo 0,5 g de turfa em 100 mL de solução, em função do pH inicial. Pode-se observar que a turfa exibe propriedades anfotéricas e um efeito tamponante em uma ampla faixa de pH, o que pode ser atribuído à presença de ácidos fúlvicos e húmicos. Nessa região, para qualquer valor de pH inicial, o pH final da suspensão foi 3,68, o que corresponde ao PCZ da turfa. O efeito tampão é uma das principais propriedades das substâncias húmicas, pois fornece ao solo um maior poder tampão, impedindo que uma variação brusca de pH no solo afete diretamente as raízes das plantas (PERTUSATTI, 2007).



**Figura 5.10:** Determinação do PCZ para 0,50 g/100mL de turfa e 0,10 mol/L de NaNO<sub>3</sub>.

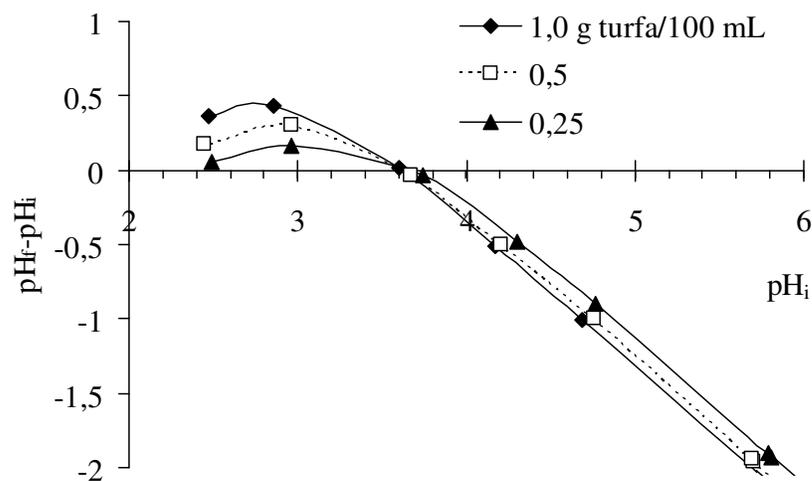
Em pH superiores a 3,68 ( $\text{pH}_f - \text{pH}_i < 0$ ), as hidroxilas dos grupos carboxílicos e fenólicos da superfície da turfa sofrem uma desprotonação e se tornam carregados negativamente. Em pHs menores do que 3,68 ( $\text{pH}_f - \text{pH}_i > 0$ ), provavelmente os grupos amidas sofreram uma protonação carregando-se positivamente.

A Figura 5.11 mostra o efeito da concentração do eletrólito no PCZ ( $\text{pH}_f - \text{pH}_i = 0$ ). Pode-se observar uma diminuição do PCZ de 4,2 para 3,68 quando a concentração NaNO<sub>3</sub> aumentou de 0,001 para 0,1 mol/L, provavelmente devido a uma interação específica entre os cátions sódio e os grupos carboxílicos presentes na superfície da turfa (BARBIE *et al.*, 1999; LYKLEMA, 2001). Isto mostra que o eletrólito usado para medir o PCZ não é indiferente. No entanto, um aumento da concentração de turfa de 0,25 para 1,0g por 100 mL de solução, manteve o PCZ constante em 3,6, como mostra a Figura 5.12.

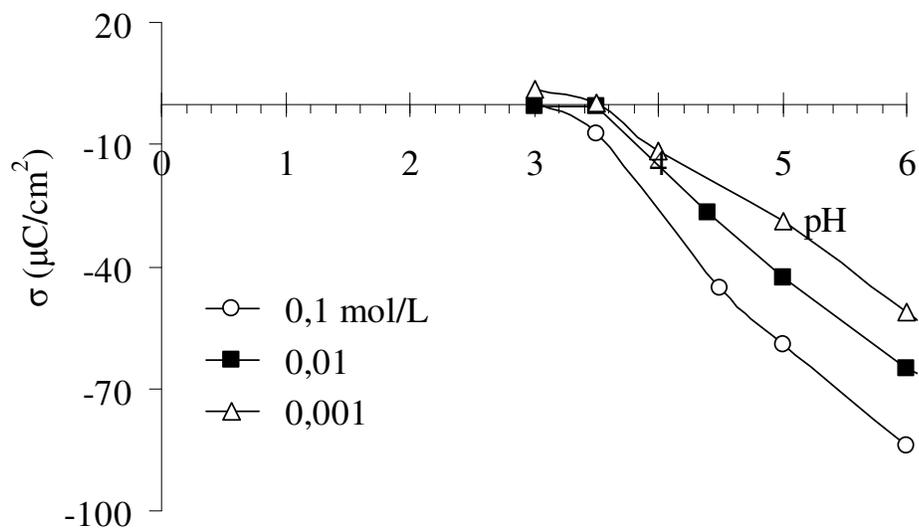


**Figura 5.11:** Efeito da concentração de eletrólito ( $\text{NaNO}_3$ ) no PCZ. Condições operacionais: concentração de turfa de 1,0 g/100 mL e temperatura 25°C.

A presença de grupos oxigenados na turfa pode estar associada principalmente às substâncias húmicas, as quais apresentam um grande número de grupos ácidos, principalmente na forma carboxílica e hidroxila fenólica. A ionização destes grupos produz cargas variáveis que podem influenciar diretamente a interação com íons e a reatividade do adsorvente. Assim, foi possível considerar que a superfície da turfa se encontrava preferencialmente carregada negativamente (Figura 5.13). No entanto, em pH abaixo de 3,6, sua superfície apresenta uma carga superficial quase nula ou uma leve carga positiva, o que sugere que a concentração dos grupos aminos na superfície da turfa poderia ser muito baixa.



**Figura 5.12:** Efeito da concentração de turfa no PCZ. Condições operacionais: concentração do eletrólito de 0,10 mol/L e temperatura de 25°C.



**Figura 5.13:** Densidade de carga da turfa estimada pelo método de titulação.

A Tabela 5.5 mostra as concentrações dos grupos funcionais ácidos e básicos presentes na turfa. Pode-se observar que 44,6 % dos grupos funcionais presentes na turfa correspondem a grupos carboxílicos e 23,0 % a grupos fenólicos. A concentração dos grupos básicos corresponde a 19,6% do total de grupos funcionais presentes na turfa. O valor de acidez total está de acordo

com o apresentado na literatura para outras turfas e foi menor que os valores reportados para as substâncias húmicas (PRADO *et al.*, 1999; TERASHIMA; FURUSHIMA; TANAKA, 2004; IP; BARFORD; McKAY, 2009).

A maior proporção de grupos carboxílicos são responsáveis pelo nível de decomposição da turfa, já que estão associadas à proporção de substâncias húmicas presentes na turfa, e os grupos fenólicos denotam a presença de materiais lignocelulósicos, que ainda não foram decompostos. Por exemplo, materiais celulósicos como os resíduos de milho apresentaram uma concentração entre 1,0-1,2 mmol/g de grupos funcionais e sem a presença de grupos funcionais carboxílicos. O contrário aconteceu com as substâncias húmicas as quais apresentam concentrações similares para ambos os grupos (DÁVILA-JIMÉNEZ; ELIZALDE-GONZÁLES; PELÁEZ-CID, 2005; GONDAR *et al.*, 2005).

**Tabela 5.5:** Ponto de Carga Zero (PCZ) e concentração de grupos ácidos e básicos na turfa.

	valor		
PCZ	3,68 ± 0,04		
Densidade de grupos funcionais	meq/g	Moléculas/nm <sup>2</sup>	%
Grupos carboxílicos	0,91 ± 0,07	4,0 ± 0,3	44,6
Grupos lactônicos	0,26 ± 0,07	1,2 ± 0,3	12,7
Grupos fenólicos	0,47 ± 0,10	2,1 ± 0,4	23,0
Total de grupos ácidos	1,64 ± 0,03	7,3 ± 0,1	80,4
Total de grupos básicos	0,40 ± 0,07	1,8 ± 0,3	19,6
Total de grupos funcionais	2,0 ± 0,1	9,1 ± 0,4	

Condições operacionais: Temperatura 25 ° C.

## 5.2 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA

### 5.2.1 Efeito do pH e da força iônica na capacidade de adsorção dos corantes

Segundo MORENO-CASTILLA (2004), as duas variáveis que modificam a físico-química da solução como o pH e força iônica influenciam de modo significativo a adsorção de compostos orgânicos em adsorventes carbonáticos como a turfa. Esse efeito é devido ao fato de que o pH da solução fornece a carga superficial líquida do adsorvente e a dissociação do adsorvato enquanto a força iônica reduz as interações eletrostáticas, sejam estas atrativas ou repulsivas entre o adsorvato-adsorvente e adsorvato-adsorvato.

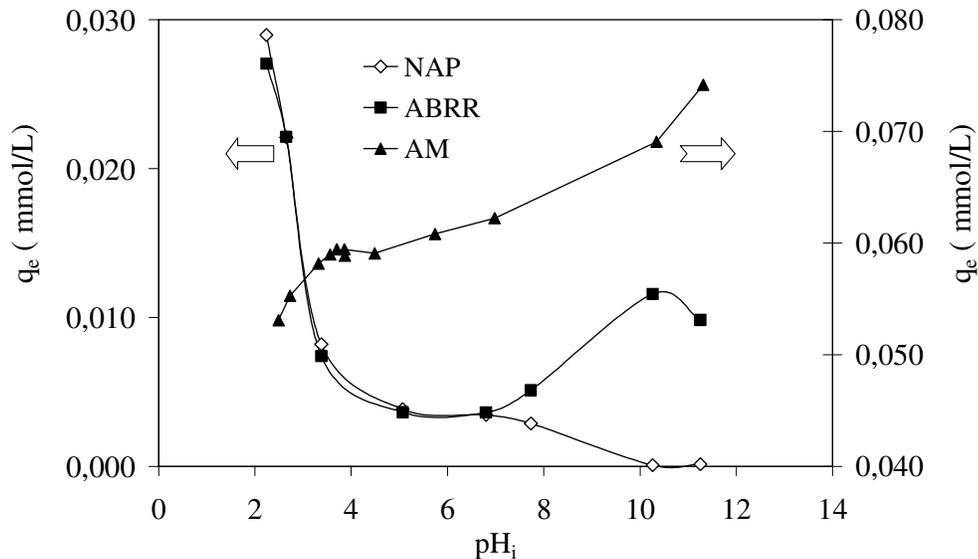
#### 5.2.1.1 Efeito do pH na capacidade de adsorção

A Figura 5.14 mostra o efeito do pH inicial da solução na capacidade de adsorção dos corantes Naftol Azul Preto (NAP), Azul Brilhante de Remazol R (ABRR) e Azul Maxilon 5G (AM).

Pode-se observar que os corantes aniônicos NAP e ABRR apresentaram uma significativa redução da capacidade de adsorção com o incremento do pH inicial da solução na faixa de 2,0 a 8,0. Para pH superiores a 8, a capacidade do corante reativo foi incrementada e o corante ácido alcançou valores próximos de zero. Comportamentos similares foram reportados por NAMASIVAYAM; KAVITHA (2002) KHRAISHEH *et al.* (2004) e AL-DEGS *et al.* (2008) para a adsorção de corantes reativos em carvões ativados e diatomáceas modificadas com óxidos de manganês.

A forte dependência da capacidade de adsorção que os corantes aniônicos apresentaram com a variação do pH da solução tem relação direta com o efeito desta variável na carga superficial da turfa, sendo as interações eletrostáticas o principal mecanismo de adsorção (NEWCOMBE; DRIKAS, 1997; MORENO-CASTILLA, 2004). Nesse sentido, pode-se observar que as maiores capacidades de adsorção dos corantes NAP e ABRR foram obtidas para pHs da solução abaixo do pH do PCZ da turfa (3,68). Uma explicação para esse efeito se baseia no fato de que, nestas condições, a superfície do adsorvente apresentou uma carga positiva devido à

protonação dos grupos funcionais básicos, como os grupos aminos, favorecendo a adsorção de espécies aniônicas como os corantes ácidos e reativos por atração eletrostática. Evidências de interações eletrostáticas atrativas em condições ácidas ( $\text{pH} < 4$ ) entre os grupos aminos protonados presentes em adsorventes como quitosana, amido modificado e alga marrom com corantes aniônicos como *acid red G*, *acid light yellow*, *congo red* e *Reactive Black 5* foram reportadas por XU *et al.* (2006); CHATTERJEE *et al.* (2007) e VIJAYARAGHAVAN; YUN (2008).



**Figura 5.14:** Capacidade de adsorção dos corantes NAP, ABRR e AM em função do pH inicial da solução. Condições experimentais:  $C_i$  NAP, ABRR e AM 0,16, 0,16 e 0,35 mmol/L, respectivamente;  $D = 4,0$  g/L;  $T = 30$  °C.

Um efeito oposto era esperado quando o pH da solução fosse maior que o PCZ, já que a superfície da turfa estava carregada negativamente devido, principalmente, à desprotonação dos grupos carboxílicos e fenólicos, o que desfavorece a adsorção de corantes aniônicos por repulsão eletrostática (NEWCOMBE; DRIKAS, 1997; FARIA; ORFÃO; PEREIRA, 2004). Isto explica a forte redução da capacidade de adsorção dos corantes NAP e ABRR quando o pH inicial da solução alcançou valores acima de 4. Após isso, na faixa de pH entre 4-7, a capacidade de

adsorção não foi modificada significativamente, devido à capacidade tamponante das substâncias húmicas lixiviadas da turfa (ácidos fulvicos) que mantiveram o pH final da solução entre 3,9 e 4,5, acima do PCZ do adsorvente. Quando o pH inicial da solução foi superior a 8, a capacidade de adsorção do corante ácido NAP foi reduzida a zero devido a um aumento da repulsão eletrostática. No caso particular do corante reativo ABRR, o incremento da capacidade de adsorção para pHs superiores a 8 pode ser explicado pela reação de adição nucleofílica entre o grupo vinilsulfônico do corante ABRR (grupo reativo do corante) e os grupos hidroxila da celulose (ZOLLIGER, 2003). Interações eletrostáticas repulsivas entre os grupos carboxílicos desprotonados e o corante aniônico *Reactive Black 5* em pH básico (pH=6,05) já foram reportados por QIU e LING (2006).

Segundo proposto por AL-DEGS *et al.* (2008), a capacidade de adsorção dos corantes aniônicos na faixa de pH inicial entre 4-7 não foi nula, apesar da superfície da turfa encontrar-se carregada negativamente e as interações com os corantes aniônicos serem repulsivas. Este fato poderia ser indicativo de que estivesse envolvido mais de um mecanismo de adsorção, o qual deveria ser de natureza não eletrostática e atrativa como pontes hidrogênio ou interação hidrofóbica.

Pode-se observar na Figura 5.14 que o corante básico AM apresentou um aumento da capacidade de adsorção com o pH inicial da solução, além disso, sua capacidade de adsorção foi pelo menos 3 vezes maior que a obtida para os corantes NAP e ABRR nas condições acima do PCZ. Este comportamento foi muito similar ao reportado por MITTAL; KRISNAN; GUPTA, (2005); MITTAL; GAIBE; MITTAL, (2008); HAMEED; MAHMOUD; AHMAD, (2008b) para adsorção dos corantes *Methylen Blue*, *Methyl Violet* e *Malaquita Green* em adsorventes de resíduos orgânicos de origem agrícola e cinzas.

Nas condições de pH acima do PCZ, o mecanismo principal de interação entre o corante AM e os grupos carboxílicos e fenólicos desprotonados da turfa deveria ser a atração eletrostática. As interações eletrostáticas entre estes grupos funcionais e o corante AM foram estudadas por MÃO (2009) na adsorção em um bioadsorvente, em que o incremento da densidade de grupos carboxílicos, através de tratamento com ácido cítrico, duplicou sua capacidade de adsorção.

Pode-se observar que quando o pH inicial da solução foi mantido abaixo do PCZ (pH < 3,68), a capacidade de adsorção foi reduzida apenas em 30 %. Isto poderia ser atribuído ao fato de que no mecanismo de adsorção estejam envolvidos, além das forças eletrostáticas, interações não eletrostáticas, como pontes de hidrogênio ou interações hidrofóbicas entre os grupos metil do corante e a turfa. A existência de mais de um mecanismo de interação entre os corantes catiônicos e adsorventes carbonosos tem sido sugerida por KARACA *et al.* (2008) para a adsorção do corante *Methylen Blue* em carvão ativado, já que foi observado que o pH da solução não apresentou efeito significativo na capacidade de adsorção do corante.

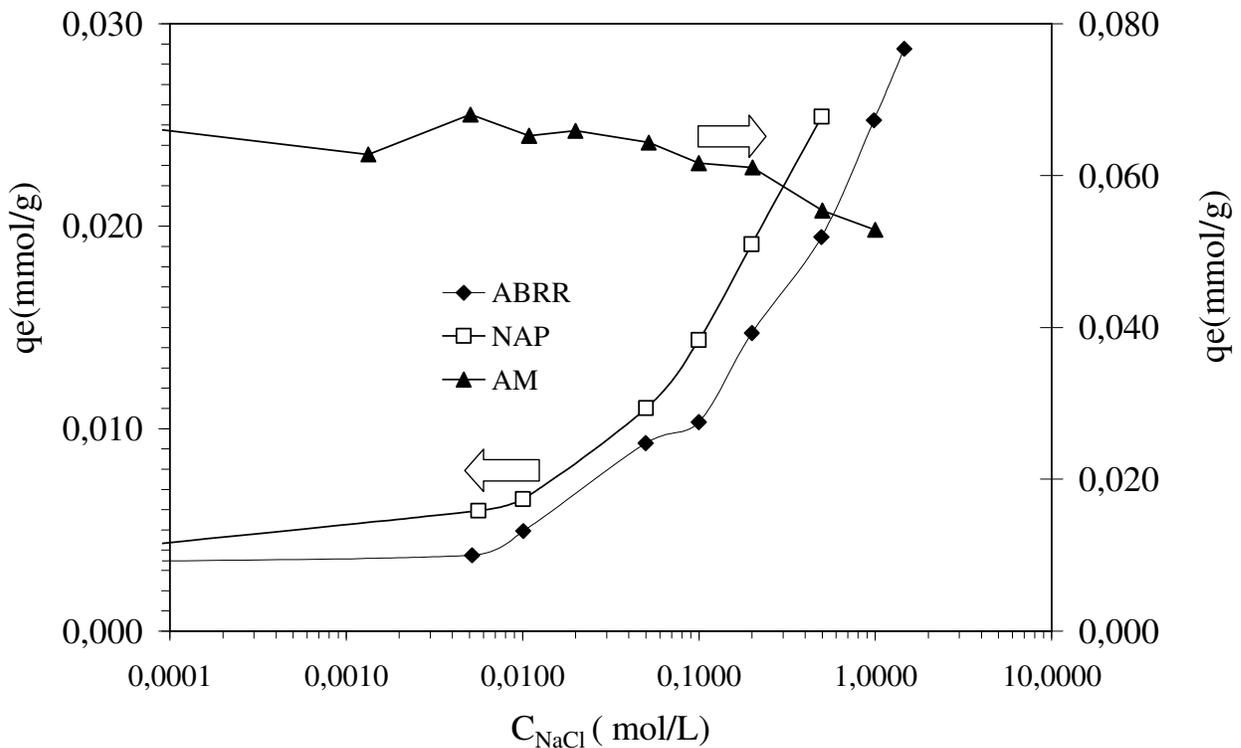
No caso em que o mecanismo principal de adsorção seja só interação eletrostática, NOROOZI *et al.* (2007) reportaram que a capacidade de adsorção do corante C. I. *Basic Blue 41*, em condições de pH igual a 2, foi reduzida em mais de 90%.

O aumento da capacidade de adsorção quando o pH da solução foi maior que 5 não pode ser atribuído a um incremento nas forças eletrostáticas de atração entre os corantes e os grupos carboxílicos da turfa, mas sim a um enfraquecimento das forças de repulsão entre as moléculas de corantes presentes em solução, o que possibilitou a formação de agregados de grande tamanho, os quais nas condições de pH mais básicos poderiam precipitar (NAVARRO; SANZ, 1999).

#### **5.2.1.2 Efeito da força iônica na capacidade de adsorção**

A Figura 5.15 mostra o efeito da concentração de cloreto de sódio na capacidade de adsorção dos corantes NAP, ABRR e AM. Os experimentos foram realizados no pH natural da solução de corante, cujos valores foram 4,2, 6,56 e 5,4 para os corantes NAP, ABRR e AM, respectivamente. Estes valores foram reduzidos entre 4,38 e 3,5 quando o adsorvente foi adicionado as soluções de corante com concentrações de NaCl entre 0,0 e 1,0 mol/L, perto do PCZ da turfa. Este comportamento poderia ser atribuído à troca catiônica entre os íons Na<sup>+</sup> presentes na solução com os prótons dos grupos carboxílicos da superfície da turfa, o que reduz o pH da solução para valores perto do PCZ da turfa (PETRONI, PIRES; MUNITA, 2000).

Pode-se observar que os corantes aniônicos, NAP e ABRR, apresentaram um aumento significativo da capacidade de adsorção com o incremento da força iônica, no entanto a capacidade do corante básico AM foi reduzida. Por exemplo, quando a concentração de cloreto de sódio foi incrementada de 0,01 para 0,1 mol/L, a capacidade de adsorção da turfa para os corantes ABRR e NAP aumentou 40 e 80 %, respectivamente. Nas concentrações acima de 0,5 mol/L foi observada a formação de precipitados pois, nestas condições, as interações eletrostáticas de repulsão entre as moléculas de corantes foram minimizadas pela presença de cátions de sódio, o que propiciou a formação de agregados de grande tamanho (HAMLIN, PHILLIPS e WHITING, 1999; ALBERGHINA *et al.*, 2000).



**Figura 5.15:** Capacidade de adsorção dos corantes NAP, ABRR e AM em função da concentração de NaCl. Condições experimentais:  $C_i$  0,16, 0,16 e 0,35 mmol/L dos corantes NAP e ABRR e AM, respectivamente;  $D = 4$  g/L;  $T = 30^\circ\text{C}$ .

Teoricamente a força iônica é um fator importante que controla as interações eletrostáticas. Desse modo, as interações eletrostáticas repulsivas ou atrativas são enfraquecidas pela presença de íons em solução (NEWCOMBE; DRIKAS, 1997; MORENO-CASTILLA, 2004). O incremento da capacidade de adsorção dos corantes NAP e ABRR pode ser explicado porque, nas condições de trabalho, as interações eletrostáticas foram de repulsão e foram reduzidas devido à presença de íons  $\text{Na}^+$  que interagiram neutralizando os grupos carboxílicos desprotonados na superfície da turfa. Portanto, a capacidade de adsorção foi incrementada em até 10 vezes quando a concentração de  $\text{NaCl}$  atingiu o valor de 1,0 mol/L.

O mesmo comportamento foi reportado por IP; BARFORD; Mc KAY (2009) para a adsorção do corante *C.I. Reactive Black 5* em turfa, em que a capacidade de adsorção aumentou 8 vezes (de 3 para 24 mg/g) quando a concentração de cloreto de sódio foi incrementada de 0,0 para 0,1 mol/L. QIU e LING (2006) também relataram um aumento de até 4 vezes na capacidade de adsorção quando a força iônica foi incrementada de 0 para 0,1 mol/L com  $\text{CaCl}_2$ .

No caso do corante AM, o pH da solução também esteve acima do PCZ sendo, provavelmente, ocasionado devido ao mecanismo de adsorção por atração eletrostática, uma vez que a carga do corante era oposta à carga superficial da turfa. A presença do sal na solução aquosa teria que reduzir as forças de atração eletrostática entre os corantes e os grupos funcionais desprotonados da turfa e, conseqüentemente, reduzir a capacidade de adsorção do corante toda vez que os grupos carboxílicos presentes na superfície da turfa tem preferência pelos cátions de sódio, o que impossibilitaria a adsorção do corante AM.

A Figura 5.15 mostra que, para uma concentração de cloreto de sódio de 0,1 mol/L, a redução da capacidade de adsorção foi apenas 5 % e para uma concentração 1,0 mol/L alcançou somente 30 %. Este mesmo comportamento foi reportado por MAURYA *et al.* (2006) para a adsorção dos corantes *Basic Blue 9* e *Basic Blue 10* em um bioadsorvente, em que a força iônica foi modificada com sais mono e bivalentes como o  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$ . Isto sugere que na adsorção do corante AM poderiam estar envolvidos mais de um mecanismo, sendo estes dispersivos ou de natureza não eletrostáticas (NEWCOMBE; DRIKAS, 1997). A existência de mais de um tipo de interação entre os grupos funcionais dos adsorventes de origem carbonática como o carvão ativado e o lodo com os corantes foi sugerida por WANG *et al.* (1998) e LORENC-GRABOWSKA; GRYGLEWICZ, (2007).

Mesmo considerando-se que os mecanismos de interação entre os grupos funcionais da turfa e os corantes não estão totalmente compreendidos, estudos recentes de SIMÕES (2005) utilizando análises espectroscópicas mostraram a existência de interações hidrofóbicas entre substâncias húmicas com compostos orgânicos do solo. A formação destes sítios hidrofóbicos foi favorecida em concentrações de NaCl acima de 0,1 mol/L quando o pH da solução foi 7,5 e em pH ácidos. Os aspectos discutidos anteriormente permitem inferir que, para o caso da turfa na qual se apresenta um importante conteúdo de substâncias húmicas, entre os possíveis mecanismos de adsorção estariam as interações hidrofóbicas e eletrostáticas, nas condições em que elas se encontram favorecidas. Neste sentido, para o caso em que as interações eletrostáticas fossem atrativas, a aproximação das moléculas de corante até a superfície seria propiciada para depois ocorrer à interação com os grupos hidrofóbicos, como os grupos metil ou fenil presentes na superfície da turfa. Nas condições com altas concentrações de íons em solução, eles neutralizam os grupos carboxílicos desprotonados das substâncias húmicas presentes na turfa, favorecendo a estruturação de sítios hidrofóbicos facilitando a interação com os grupos hidrofóbicos dos corantes.

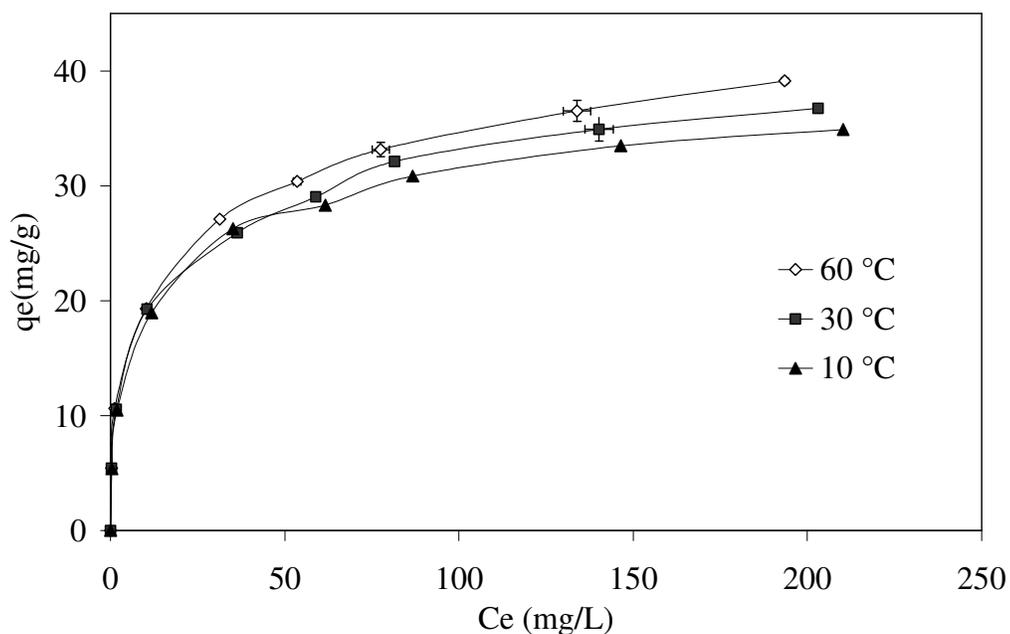
### **5.2.2 Isoterma de adsorção dos corantes**

Para estudar as interações entre os corantes e os sítios ativos do adsorvente foram determinadas as isotermas dos corantes AM e NAP sómente. Isto porque o corante reativo ABRR apresentou um comportamento praticamente idêntico com o corante NAP quando foi modificada a força iônica e o pH da solução, já que ambos corantes apresentam grupos sulfônicos os que se tendem a carregar negativamente em soluções, sendo eles os que apresentam interações eletrostáticas de repulsão com os grupos carboxílicos da turfa.

#### **5.2.2.1 Isotermas do corante Azul Maxilon 5G**

Os pontos experimentais das isotermas do corante AM foram determinados em duplicata e os valores apresentados nos gráficos correspondem ao valor médio de cada ponto experimental, em que os desvios padrão foram em média de 1,0 e 4,0 % para a capacidade de adsorção e concentração de equilíbrio, respectivamente. A Figura 5.16 mostra as isotermas de adsorção para o corante AM nas temperaturas de 10, 30 e 60°C. Pode-se observar que as isotermas apresentam

um comportamento favorável, tipo L2 de acordo com a classificação de GILLES e SMITH (1974), já que exibiram uma região inicial côncava na direção da concentração de equilíbrio que tende a uma região de saturação, a qual não foi alcançada. O efeito da temperatura foi mais significativo na zona de saturação que na fase inicial da isoterma, o que sugere que a temperatura modificou principalmente as interações corante-corantes mais que as interações entre moléculas de corantes e os grupos funcionais da turfa. Este mesmo comportamento foi apresentado por FERNANDEZ *et al.* (2007) para a adsorção do corante *Basic Blue 9* em turfas brasileiras e por FARAH; EL-GENDY; FARAHAT (2007) e OFOMAJA (2007) para os corantes básicos adsorvidos em biomassa de levedura e fibras de nozes de palma.

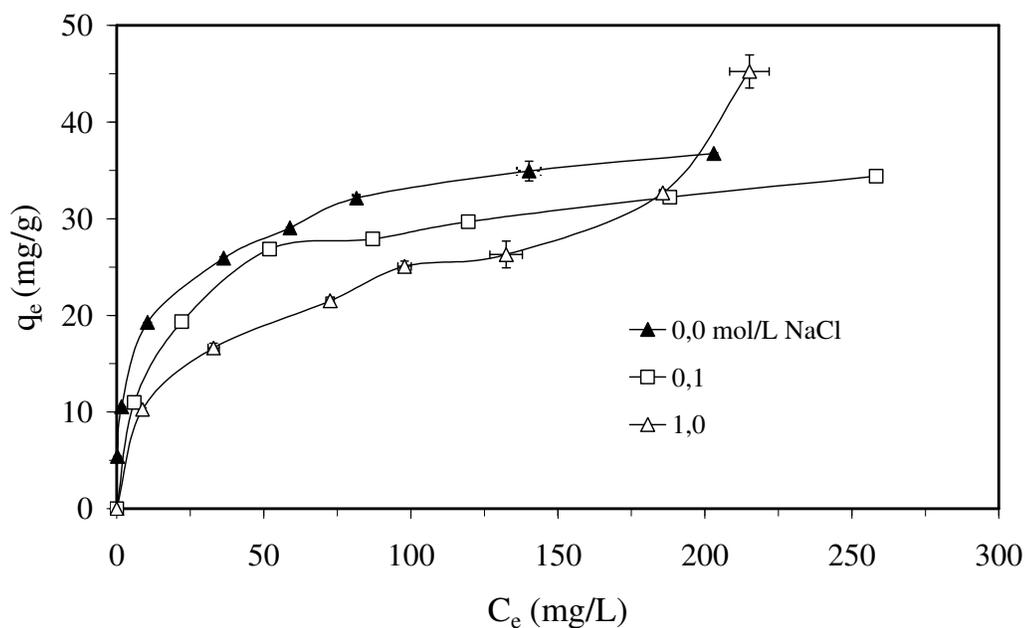


**Figura 5.16:** Isotermas de adsorção do corante AM em diferentes temperaturas da solução. Condições experimentais:  $\text{pH} = 3,8 \pm 0,1$ ;  $C_{\text{NaCl}} = 0,0 \text{ mol/L}$ .

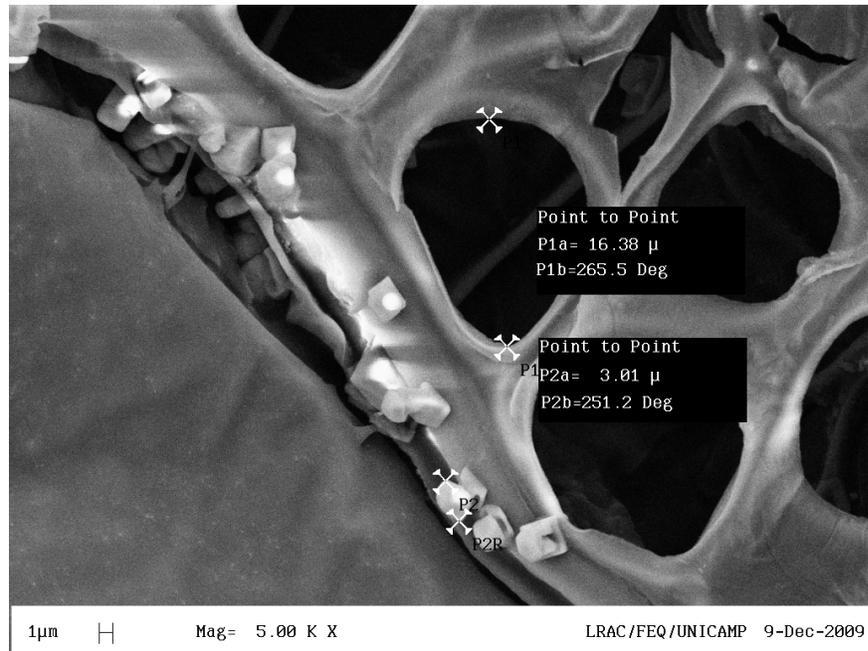
A Figura 5.17 mostra as isotermas de adsorção do corante AM em turfa para as concentrações de cloreto de sódio de 0,0, 0,1 e 1,0 mol/L. Pode-se observar que as isotermas com força iônica de 0,0 e 0,1 mol/L podem ser classificadas como do tipo L2. No entanto, a isoterma cuja força iônica foi 1,0 mol/L pode ser classificada como tipo L3, já que apresentou um incremento da capacidade de adsorção na região de saturação. Nestas condições de força iônica, os corantes apresentam um maior nível de agregação devido à presença de íons de cloreto de

sódio na solução que reduziram as forças de repulsão eletrostáticas entre as moléculas de corantes, o que favoreceu a formação de agregados de grandes tamanhos e que precipitaram.

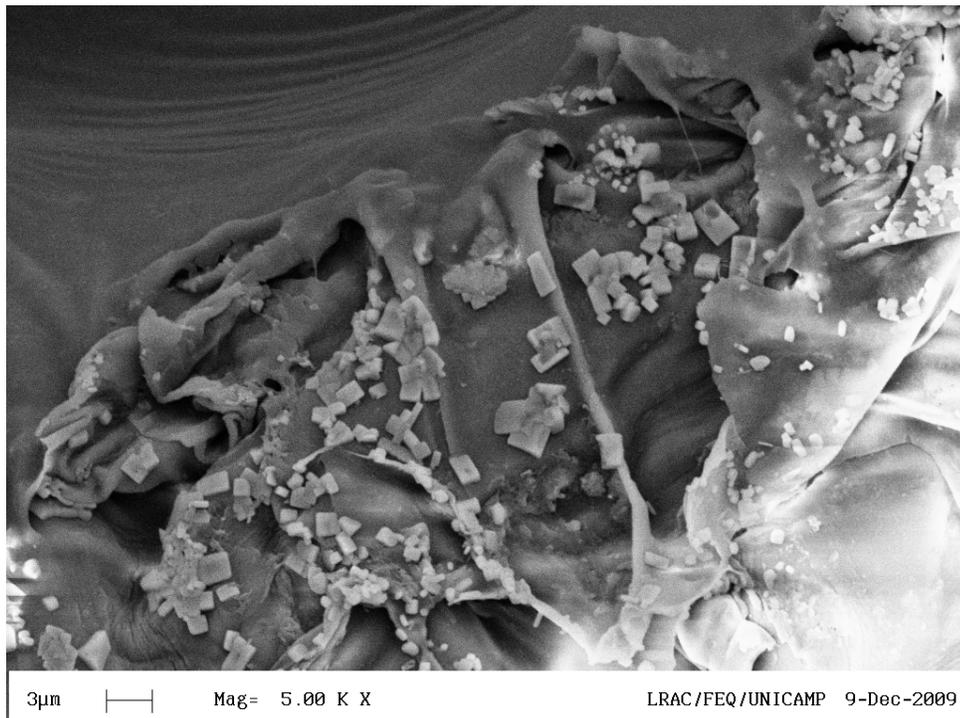
Os cristais do corante AM que foram formados na superfície da turfa podem ser observados na Figura 5.18 A, B. Eles apresentam uma geometria planar bem definida e uma variedade de tamanhos de até 3  $\mu\text{m}$ . A geometria dos cristais sugere que a agregação do corante AM foi isodérmica, em pilhas, devido às interações preferencialmente hidrofóbicas entre os anéis aromáticos e os grupos metil dos corantes (KALE, CUSSLER e EVANS, 1980; CUSSLER, 2007).



**Figura 5.17:** Isotermas de adsorção do corante AM para diferentes forças iônicas. Condições experimentais:  $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$  e  $\text{pH} = 4,0 \pm 0,2$ .



(A)



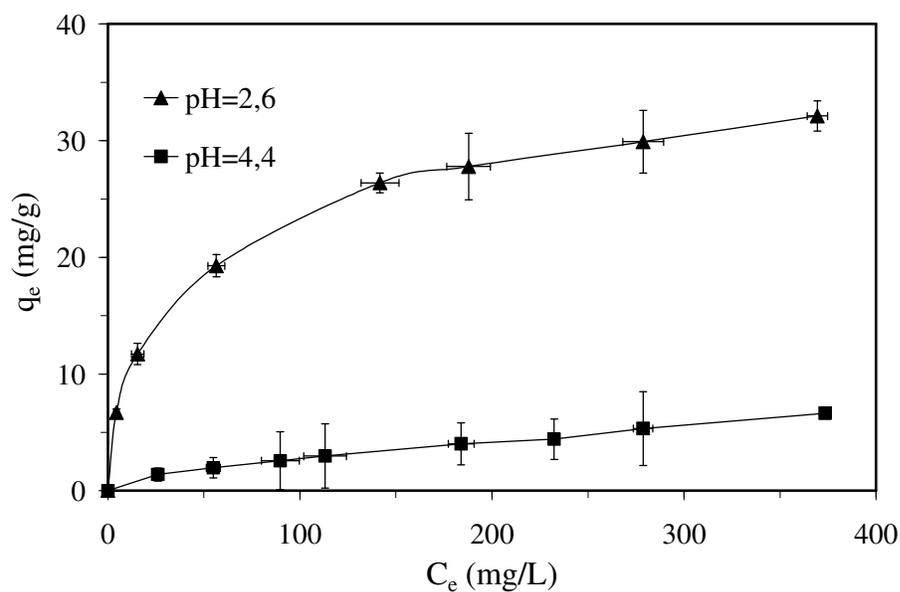
(B)

**Figura 5.18:** Microscopia da turfa com cristais do corante AM, ampliada 5000X.

### **5.2.2.2** *Isotermas de adsorção do corante Naftol Azul Preto*

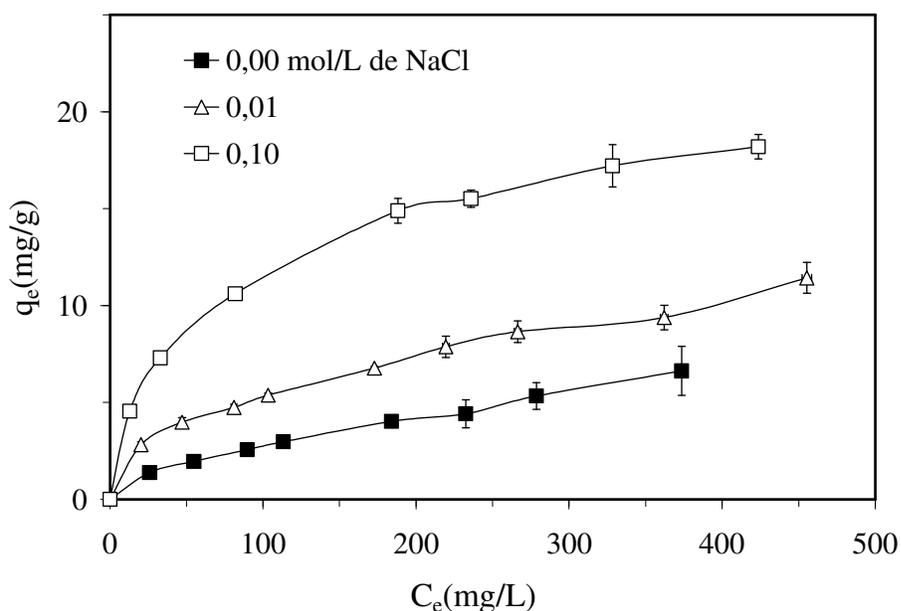
As Figuras 5.19, 5.20 e 5.21 mostram as isotermas de adsorção do corante NAP em diferentes condições de pH, força iônica e temperatura. De acordo com a classificação de GILLES e SMITH (1974), estas isotermas também podem ser classificadas como tipo L, ou seja, isotermas características da adsorção de moléculas que tendem a formar agregados. Pode-se observar nas Figuras 5.19 e 5.20 que as isotermas obtidas a 30°C foram tipo L1 e L2 com uma concavidade inicial no eixo da concentração de equilíbrio, não apresentando precipitação do corante. No entanto, as isotermas obtidas a 10 e 20°C, mostradas na Figura 5.21, podem ser classificadas como tipo L3 e L4 devido, novamente, a um aumento do nível de agregação dos corantes.

A Figura 5.19 mostra o efeito do pH na isoterma de adsorção do corante NAP. Pode-se observar que, para um pH de 2,6, as capacidades de adsorção aumentaram até 6,0 vezes com relação às capacidades obtidas sem modificar o pH da solução. Isto foi atribuído a uma mudança da carga superficial da turfa, que modificou as interações eletrostáticas de repulsivas para atrativas. Em condições de pH 4,4, os grupos carboxílicos e fenólicos se encontram desprotonados e as moléculas de corante carregadas negativamente. No entanto, para pH 2,6, os grupos carboxílicos encontram-se neutralizados e os grupos aminos protonados e podem interagir com os ânions das moléculas de NAP.



**Figura 5.19:** Isotermas de adsorção do corante NAP em função do pH da solução. Condições experimentais:  $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $C_{\text{NaCl}} = 0,0\text{ mol/L}$ .

A Figura 5.20 mostra o efeito da concentração de cloreto de sódio nas isotermas de adsorção do corante NAP. Pode-se observar também que, para uma concentração de NaCl de  $0,01\text{ mol/L}$ , a capacidade de adsorção aumentou duas vezes e para uma concentração de  $0,1\text{ mol/L}$  o incremento foi de até quatro vezes. O pH final da solução variou de  $4,4$  para  $3,75$  quando a força iônica aumentou de  $0,0$  para  $0,1\text{ mol/L}$ , devido a uma adsorção específica dos íons sódio pelos grupos carboxílicos presentes na superfície da turfa.

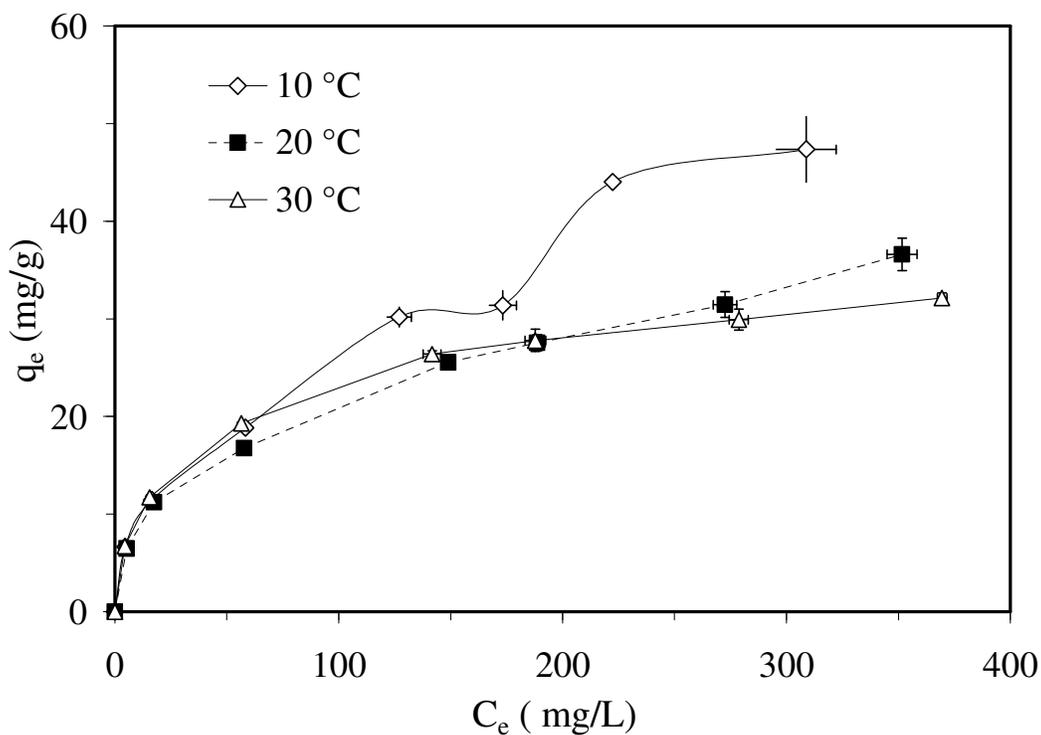


**Figura 5.20:** Isotermas de adsorção do corante NAP para diferentes forças iônicas. Condições experimentais:  $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; e  $\text{pH} = 4,0 \pm 0,3$ .

A Figura 5.21 mostra o efeito da temperatura nas isotermas de adsorção do corante NAP em  $\text{pH} = 2,6$ , sem modificação da força iônica. As isotermas não mostram um comportamento muito claro, já que as isotermas a  $20$  e  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  tenderam a se cruzarem. A isoterma obtida a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  apresentou a maior capacidade de adsorção. Na condição de  $\text{pH}$  ácido e baixa temperatura, a agregação dos corantes também foi favorecida pela maior concentração de prótons em solução, segundo a discussão apresentada por ALBERGHINA *et al.* (2000). Para uma temperatura de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  observou-se que, para concentrações iniciais maiores que  $130\text{ mg/L}$ , formaram-se agregados sobre a superfície do líquido, o que fez com que as capacidades de adsorção fossem superestimadas. Ao mesmo tempo, para uma temperatura de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a formação de agregados foi percebida quando as concentrações iniciais estavam acima de  $300\text{ mg/L}$ , o que fez com que a isoterma obtida a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  apresentasse um cruzamento com a isoterma a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

As evidências experimentais observadas anteriormente podem ser explicadas porque a temperatura da solução pode afetar não só as interações adsorvato-adsorvato como também adsorvato-adsorvente. Nas interações adsorvato-adsorvato não afetadas pela temperatura, tem sido reportado pela literatura tanto a redução como o aumento da capacidade de adsorção, que

depende da energia de interação (exotérmica ou endotérmica) (CHERN; WU, 2001). No entanto, quando a adsorção é afetada pelas interações adsorvato-adsorvato, as isotermas de adsorção não apresentam uma dependência muito clara com a temperatura. Este tipo de comportamento também foi apresentado por CHATTERJEE *et al.* (2007) e BESINELLA *et al.* (2009) para a adsorção de corantes ácidos e reativos em carvão ativado e quitosana.



**Figura 5.21:** Isotermas do corante NAP em turfa em diferentes temperaturas. Condições experimentais: pH = 2,6 e  $C_{NaCl}=0,0$  mol/L.

Em geral, as capacidades de adsorção do corante NAP em turfa foram muito menores do que as reportadas na literatura para outros tipos adsorventes com características superficiais mais básicas como a quitosana e o carvão ativado. Estes adsorventes apresentaram capacidades de adsorção 10 vezes maior para corantes aniônicos (GUIBAL, McCARRICK e TOBIN, 2003; WANG e LI, 2007).

A adsorção de corantes ácidos em turfa tem sido estudada apenas para o *Acid Blue 25*, sendo reportadas capacidades de adsorção entre 7 e 18 mg/g, menor do que a obtida neste

trabalho (POOTS, 1976; HO; McKAY, 1998b). A ausência de dados na literatura para estes tipos de corantes pode estar relacionada ao fato da turfa ser considerada um adsorvente com baixa capacidade de troca aniônica, e por isso pouco atrativa para ser utilizada na remoção de corantes ácidos (ALLEN; McKAY; PORTER, 2004).

### 5.2.3 Ajuste dos modelos das isotermas de adsorção

Para os ajustes dos modelos de adsorção foi usado o método não linear, visto que a linearização das equações implicaria transformar os dados experimentais, o que alteraria a estrutura da variância dos erros e a suposição da normalidade dos mínimos quadrados (ALLEN; McKAY; PORTER, 2004).

Para a determinação dos parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips utilizou-se o programa *Statistica version 7* e o ajuste dos parâmetros foi realizado através do método não-linear de mínimos quadrados que utilizou o método de Levenberg-Marquardt para a estimação dos parâmetros. Para avaliar a qualidade do ajuste determinou-se o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e as médias quadráticas residuais, que correspondem à variância dos pontos em torno da equação de regressão ( $s^2$ ), que são mostrados nas equações 5.1 e 5.2.

$$R^2 = \frac{\sum_1^n (q_{e\text{exp}} - \bar{q})^2 - \sum_1^n (q_{e\text{exp}} - q_{e\text{model}})^2}{\sum_1^n (q_{e\text{exp}} - \bar{q})^2} \quad (5.1)$$

$$s^2 = \frac{\sum_1^n (q_{e\text{model}} - q_{e\text{exp}})^2}{(n - p)} \quad (5.2)$$

em que  $q_{e\text{model}}$  é a capacidade de adsorção calculada pelo modelo,  $q_{e\text{exp}}$  é capacidade de adsorção experimental,  $n$  é o número dos pontos experimentais e  $p$  é o número de parâmetros do modelo.

### 5.2.3.1 Modelo de Langmuir

A Tabela 5.6 mostra os parâmetros do modelo de Langmuir ajustados aos dados experimentais dos corantes AM e NAP em turfa para diferentes condições experimentais de temperatura, força iônica e pH. Os coeficientes de determinação estimados estiveram acima de 92% para ambos os corantes. Isto significa que cerca 92% da variação total em torno da média podem ser explicadas pela regressão. As variâncias para o corante NAP variaram entre 0,98 e 13,18 (mg/g)<sup>2</sup> e, para o corante AM, entre 0,12 e 2,59 (mg/g)<sup>2</sup>.

Pode-se observar que, na condição experimental de 30 °C sem modificação da força iônica e no pH natural do sistema, a capacidade máxima de adsorção e os parâmetros de interação do corante básico AM foram 3 e 40 vezes maiores que os obtidos para o corante NAP.

A avaliação do efeito da temperatura nos parâmetros do modelo de Langmuir apresentados na Tabela 5.6 mostra que, para uma variação de 50 °C (10 a 60 °C), a capacidade máxima de adsorção aumentou só em 10 %, o que sugere um incremento dos sítios ativos causado por uma maior acessibilidade aos poros de menor tamanho. No entanto, o parâmetro de interação foi reduzido em 20 %, sugerindo que a adsorção do corante AM em turfa foi de natureza endotérmica. Com estes valores foi estimada uma energia de adsorção de 3,44 kJ/mol, cujo valor foi muito menor do que os valores reportados para a adsorção de corantes básicos como o *Methylene Blue* e *Malaquita Green* em adsorventes como o carvão ativado e a casca de palma. Nestes trabalhos foram reportadas variações de entalpias positivas entre 16 e 49 kJ/mol, as quais foram compatíveis com fortes interações entre as moléculas de corante e os grupos funcionais dos adsorventes (MITTAL, KRISHNAN e GUPTA, 2005; OFAMAJA, 2007; KARACA *et al.*, 2008). A baixa energia de adsorção encontrada para a adsorção do corante AM em turfa poderia ser explicada pela existência de mais de um mecanismo de interação, prevalecendo as interações hidrofóbicas, pois elas apresentam baixas energias de interação. No caso do incremento da força iônica, pode-se observar que para o corante AM incrementando a concentração de NaCl de 0,0 para 1,0 mol/L a capacidade máxima de adsorção diminuiu em 12 % e o parâmetro de energia de interação em 65 %. A redução do parâmetro de Langmuir pode ser uma consequência da neutralização dos grupos funcionais pelos íons de cloreto de sódio, que reduz as forças de atração eletrostática ou foi ocasionada por uma redução da carga das moléculas

de corante devido ao maior nível de agregação, já que as concentrações de sal foram muito altas. Essa evidência conduz à conclusão que prevalecem as interações não eletrostáticas entre as moléculas de corantes, como por exemplo, as interações hidrofóbicas entre os grupos CH<sub>3</sub> do corante com os grupos CH<sub>3</sub> da superfície da turfa.

**Tabela 5.6:** Parâmetros do modelo de Langmuir para os corantes AM e NAP.

T	C <sub>NaCl</sub>	pH	q <sub>m</sub>	b x 10 <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	s <sup>2</sup>
°C	mol/L		mg/g	L/mg		(mg/g) <sup>2</sup>
Azul Maxilon 5G						
10	0,00	3,96 ± 0,41	33,7 ± 1,8	13,9 ± 4,6	0,945	7,67
30	0,00	3,73 ± 0,25	35,1 ± 2,2	13,2 ± 4,6	0,931	10,59
60	0,00	3,67 ± 0,27	37,8 ± 2,7	11,2 ± 4,5	0,925	13,18
30	0,10	3,54 ± 0,10	32,6 ± 1,1	7,6 ± 1,1	0,988	0,97
30	1,00	3,33 ± 0,03	29,4 ± 2,5	4,8 ± 1,6	0,939	3,51
Naftol Azul Preto						
30	0,00	4,80 ± 0,07	11,9 ± 2,1	0,30 ± 0,09	0,966	0,124
30	0,01	4,08 ± 0,03	13,9 ± 1,4	0,65 ± 0,16	0,942	0,521
30	0,10	3,75 ± 0,02	20,2 ± 0,8	1,60 ± 0,24	0,983	0,542
30	0,00	2,62 ± 0,05	33,1 ± 1,5	3,14 ± 0,66	0,974	2,959

Para o corante NAP pode-se observar que, para um incremento da concentração de cloreto de sódio na solução de 0,0 para 0,1 mol/L, a capacidade máxima de adsorção do corante NAP aumentou de 11,9 para 20,2 mg/L (2 vezes) e o parâmetro de Langmuir aumentou de 0,003 para

0,016 L/mg (5 vezes). Uma explicação para esses resultados considera que os cátions de sódio foram adsorvidos preferencialmente na superfície da turfa, neutralizando os grupos carboxílicos, o que diminuiu as forças de repulsão entre os íons de corantes e a superfície da turfa e, portanto, favoreceu a interação com os grupos funcionais da turfa não carregados.

Finalmente, o efeito do pH na isoterma do corante NAP mostrou que uma modificação da carga superficial devida a uma modificação do pH de 4,4 para 2,6 permitiu aumentar três vezes a capacidade máxima de adsorção e 10 vezes a energia de interação, através das modificações das interações eletrostáticas entre as moléculas de corante e a superfície da turfa. Os resultados foram coincidentes com aqueles obtidos para a adsorção de corantes reativos em quitosana e alga cor marrom cujo mecanismo de adsorção foi à atração eletrostática entre os grupos aminos e os grupos sulfônicos do corante (ANNADURIA *et al.*, 2008; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2008). Ao mesmo tempo, os valores do parâmetro de Langmuir são menores do que reportados por HO e McKAY (1998b) para a adsorção de *Acid Blue 25* em turfa.

A Tabela 5.7 mostra uma comparação das capacidades de adsorção do corante AM em turfa e outros adsorventes reportados na literatura. Os valores das capacidades máximas de adsorção reportadas para turfa, cuja origem foi a Irlanda do Norte, foram muito superiores às encontradas para as turfás de origem magalhânica utilizadas neste trabalho (ALLEN; McKAY; PORTER, 2004). Embora as turfás tenham origem em musgos tipo *sphagnum*, as condições e o nível de decomposição poderiam ser os fatores que modificam sua capacidade de adsorção. Além disso, na Tabela 5.7 são apresentadas as capacidades de adsorção em biomassa de bactérias, para as quais foram incrementadas as densidades de grupos carboxílicos por diferentes metodologias (MAO *et al.*, 2009; WON *et al.*, 2009). Pode-se observar que as capacidades máximas de adsorção e os parâmetros Langmuir foram superiores aos encontradas para a turfa, quando a biomassa foi modificada, pela adição de grupos carboxílicos.

A capacidade máxima de adsorção reportada por CRINI *et al.* (2008) para a adsorção do AM em quitosana modificada pela incorporação de grupos funcionais sulfônicos foi muito maior. Os parâmetros de Langmuir foram da mesma ordem de magnitude, o que indica que apresentaram energias de interação comparáveis.

**Tabela 5.7:** Capacidade de adsorção do corante AM em turfa e outros adsorventes.

Adsorvente	$q_m$ ou $q_e$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	Referência Bibliográfica
Turfa <i>Sphagnum</i>	139-375		HO; McKAY (1998a)
	556	0,147	ALLEN; McKAY; PORTER (2004)
<b>Resíduo orgânico</b>			
Kudzu ( <i>Pueraria lobata</i> )	13-69		ALLEN <i>et al.</i> (2005)
<b>Biomassa</b>			
<i>Corynebacterium glutamicum</i> - natural	25,2-52,8	0,010-0,022	WON <i>et al.</i> (2009), MAO <i>et al.</i> (2009)
<i>Corynebacterium glutamicum</i> - modificada	114,8-178,6	0,643-0,261	WON <i>et al.</i> (2009)
<i>Corynebacterium glutamicum</i> - modificada	50	0,013	MAO <i>et al.</i> (2009)
Quitosana modificada com grupos sulfônicos	167,4	0,221	CRINI <i>et al.</i> (2008)

### 5.2.3.2 Modelo de Freundlich

A Tabela 5.8 mostra os parâmetros do modelo de Freundlich, em que os coeficientes de determinação foram maiores que 95 % para ambos os corantes e as variâncias quadráticas foram menores que 3,0 mg/g, mostrando uma melhor correlação dos dados experimentais que o modelo de Langmuir. Este resultado também foi reportado para a adsorção dos corantes C. I. *Reactive Black 5*, C. I. *Basic Blue 69* e C. I. *Acid Blue 25* em turfa (HO; McKAY, 1998b; IP; BARFORD; Mc KAY, 2009). Isto pode ser explicado pelo fato de que o adsorvente apresenta uma superfície heterogênea com uma variedade de grupos funcionais e porque os corantes apresentam a facilidade de formar agregado que permitem a formação de multicamadas. Uma confirmação

quantitativa é o fato de que o parâmetro  $n$  para o corante AM foi de, aproximadamente, 4,0 e, para o corante NAP, aumentou de 1,56 até 3,17 na medida em que as condições experimentais favoreceram a interação.

**Tabela 5.8:** Parâmetros do modelo de Freundlich para os corantes AM e NAP.

T °C	C <sub>NaCl</sub> mol/L	pH	k <sub>F</sub> (mg/g)/(mg/L) <sup>(1/n)</sup>	n <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	s <sup>2</sup> mg/g
Azul Maxilon 5G						
10	0,00	3,96 ± 0,41	10,09 ± 0,96	4,11 ± 0,36	0,977	3,17
30	0,00	3,73 ± 0,25	10,23 ± 0,76	4,00 ± 0,26	0,987	1,97
60	0,00	3,67 ± 0,27	10,67 ± 0,74	3,94 ± 0,24	0,989	1,92
30	0,10	3,54 ± 0,10	7,50 ± 0,53	3,37 ± 0,54	0,950	4,10
30	1,00	3,33 ± 0,03	4,84 ± 0,13	2,85 ± 0,05	0,999	0,03
Naftol Azul Preto						
30	0,00	4,80 ± 0,07	0,144 ± 0,024	1,56 ± 0,08	0,991	0,035
30	0,01	4,08 ± 0,03	0,622 ± 0,073	2,13 ± 0,09	0,990	0,089
30	0,10	3,75 ± 0,02	2,08 ± 0,26	2,74 ± 0,17	0,989	0,376
30	0,00	2,62 ± 0,05	5,16 ± 0,66	3,17 ± 0,24	0,984	1,811

### 5.2.3.3 Modelo de Langmuir- Freundlich (Sips)

A Tabela 5.9 mostra os parâmetros do modelo de Sips, em que os coeficientes de determinação são superiores a 99,9% e 99,2% para os corantes AM e NAP, respectivamente, e suas variâncias quadráticas foram menores que 1,0 (mg/g)<sup>2</sup>. Embora os parâmetros estatísticos mostrem uma melhor qualidade de ajuste que os modelos de Langmuir e Freundlich, os desvios padrões dos parâmetros ficaram entre 10-30 % do valor, o que aponta um maior nível de incerteza.

Para o corante AM, a temperatura afetou mais o parâmetro de interação energética que a capacidade máxima de adsorção e o parâmetro  $n$ , em que o aumento de  $q_m$  foi de 50 % e  $b$  se reduziu em 70 % quando a temperatura aumentou de 10 para 60 °C.

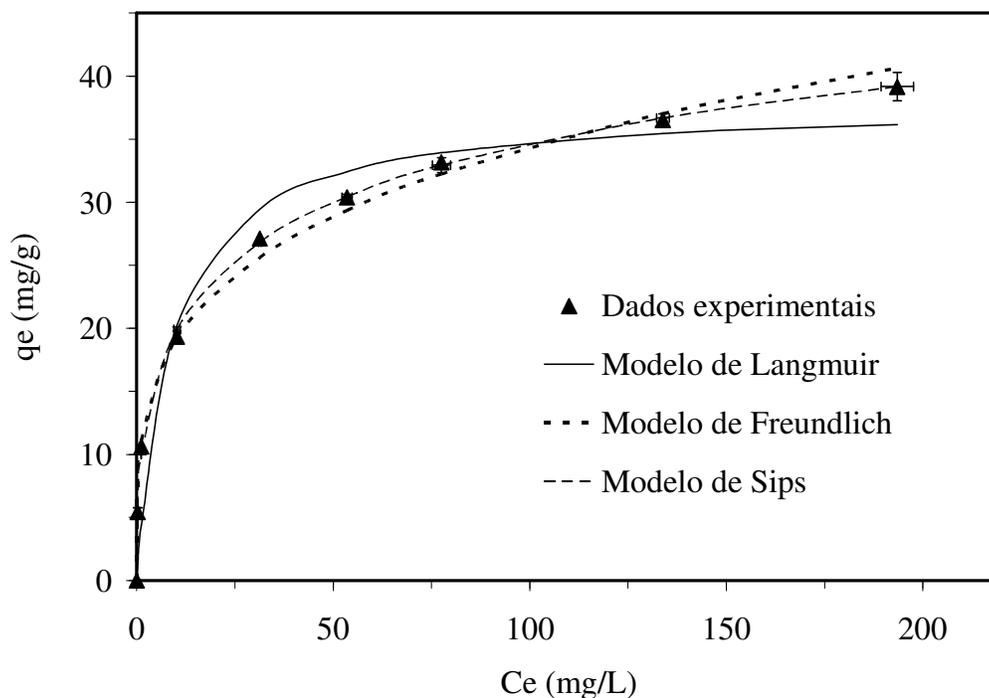
**Tabela 5.9:** Parâmetros do modelo de Sips.

T	C <sub>NaCl</sub>	pH	$q_m$	$b \times 10^3$	N	R <sup>2</sup>	s <sup>2</sup>
°C	mol/ L		(mg/g)	(L/mg)			mg/g
Azul Maxilon 5G							
10	0,00	3,96 ± 0,41	48,24 ± 2,59	37,0 ± 9,6	2,09 ± 0,11	0,999	0,183
30	0,00	3,73 ± 0,25	60,15 ± 4,97	15,2 ± 6,3	2,39 ± 0,13	0,999	0,191
60	0,00	3,67 ± 0,27	67,68 ± 6,26	11,3 ± 5,2	2,47 ± 0,14	0,999	0,212
30	0,10	3,54 ± 0,10	35,18 ± 4,22	63,3 ± 22,3	1,19 ± 0,27	0,991	1,060
30	1,00	3,33 ± 0,03	80,70	1,6	2,20	NA	NA
Naftol Azul Preto							
30	0,00	4,80 ± 0,07	22,4 ± 7,1	0,79 ± 0,50	1,29 ± 0,11	0,983	0,063
30	0,01	4,08 ± 0,03	33,0 ± 10,5	0,64 ± 0,56	1,69 ± 0,17	0,983	0,174
30	0,10	3,75 ± 0,02	29,2 ± 2,9	5,32 ± 1,63	1,57 ± 0,11	0,999	0,042
30	0,00	2,62 ± 0,05	46,9 ± 3,4	10,00 ± 2,73	1,71 ± 0,11	0,999	0,143

#### 5.2.3.4 Comparação dos ajustes

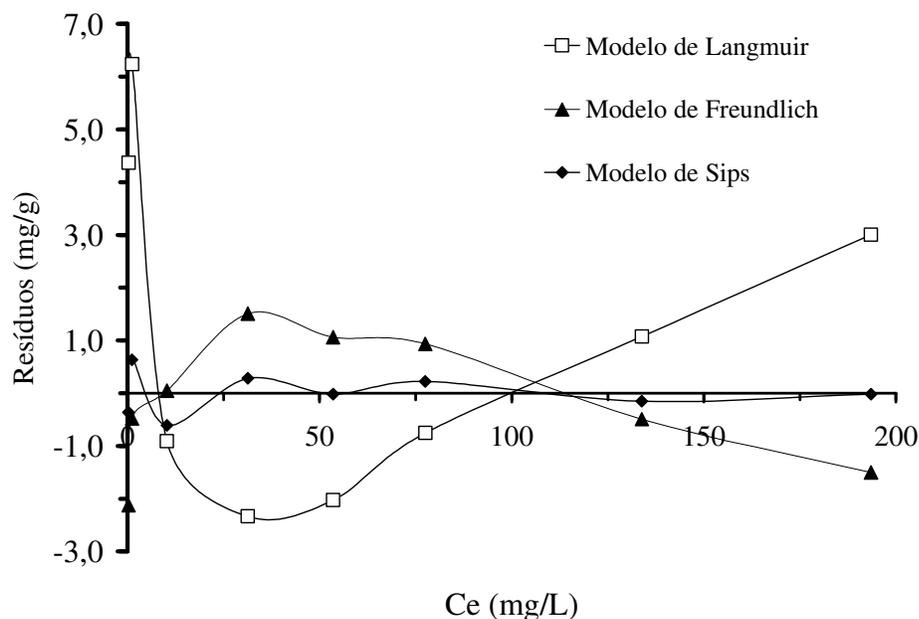
Figura 5.22 mostra uma comparação dos ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a isoterma do corante AM só para a temperatura de 60 °C, já que o comportamento para as outras temperaturas foi o mesmo. Pode-se observar que o modelo de Langmuir não apresenta um bom ajuste das capacidades de adsorção em todo o intervalo de concentrações dos corantes estudados. Isto foi confirmado pela análise dos resíduos que são apresentados na Figura 5.23, que

são tendenciosos e não apresentam um desvio padrão único. No entanto, o modelo de Freundlich apresenta uma melhor capacidade de estimação da capacidade de adsorção do corante, porém apresentou também resíduos com tendências não aleatórias.



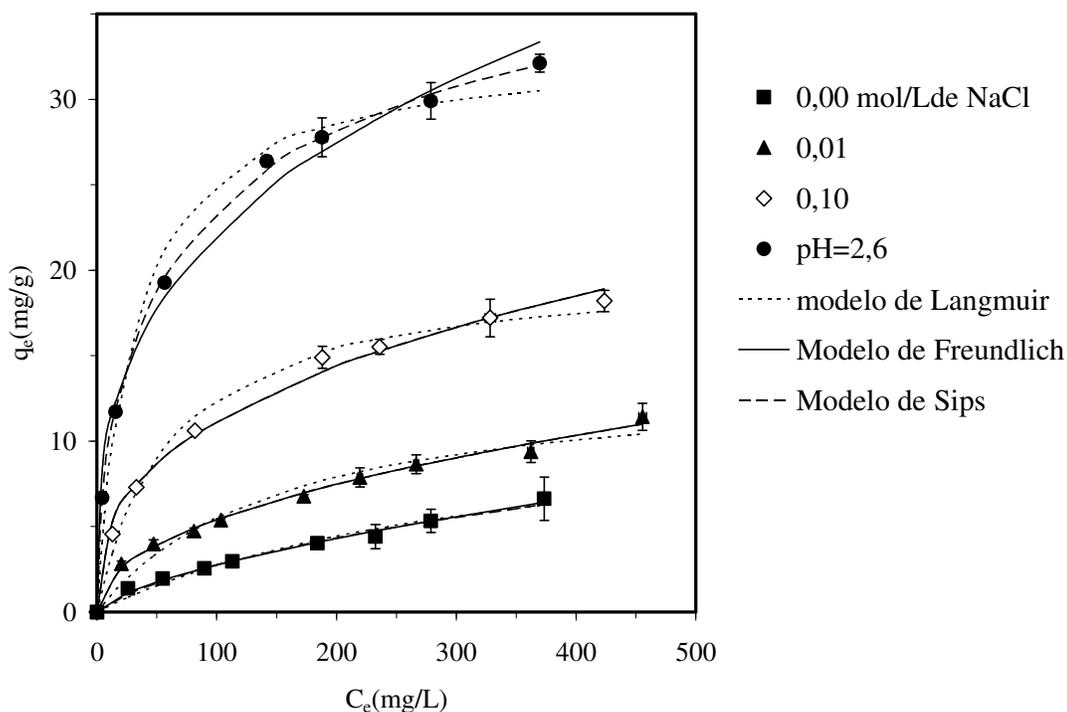
**Figura 5.22:** Comparação da isoterma de adsorção do corante AM em turfa a 60 °C e as predições dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

Pode-se observar que o modelo de Sips apresentou a melhor correlação dos dados experimentais com os resíduos aleatórios, com desvios padrões únicos para ambos os corantes, sendo este comportamento encontrado para todas as condições experimentais estudadas. A explicação da falta de interpretação dos dados de equilíbrio de adsorção do corante AM em tufa pelo modelo de dois parâmetros pode ser atribuída ao fato de que a superfície do adsorvente apresentou uma variedade de grupos funcionais, o que permitiu a interação com mais de um mecanismo de adsorção (eletrostático e não eletrostático) e também porque os corantes se caracterizaram por interagir entre eles formando agregados.

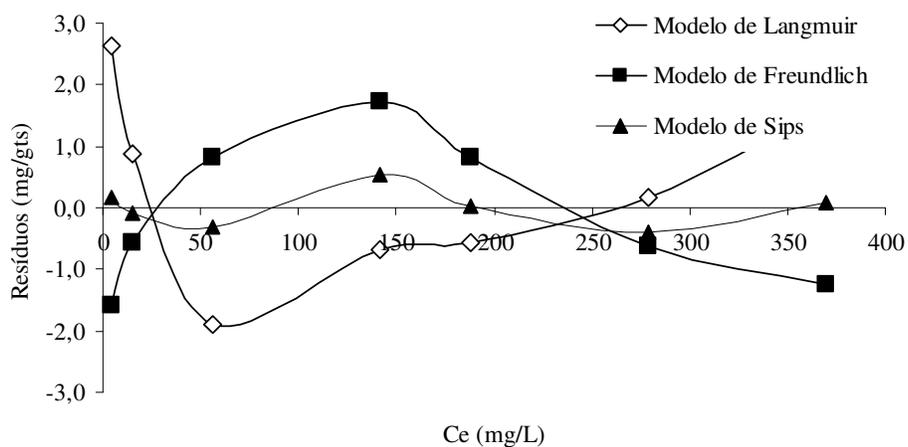


**Figura 5.23:** Resíduos dos ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para as isotermas de equilíbrio do corante AM em turfa a 60 °C.

A Figura 5.24 mostra as isotermas do corante NAP junto com os ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips a 30 °C, para diferentes forças iônicas e pH. Os dados experimentais das isotermas em pH 2,6 e força iônica de 0,1 mol/L apresentam um melhor ajuste pelo modelo de Sips. A Figura 5.25 mostra a análise de resíduos para a isoterma em pH 2,6, em que os resíduos do modelo de Langmuir e Freundlich são tendenciosos, porém para o modelo de Sips são aleatórios com desvio padrão único. Os dados experimentais das isotermas cujas forças iônicas são 0,0 e 0,01 mol/L apresentaram um bom ajuste para os três modelos, pois nestas condições prevaleceram as interações eletrostáticas de repulsão e os corantes apresentaram uma menor capacidade de agregação.



**Figura 5.24:** Isotermas de adsorção do corante NAP. Comparação entre os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips a 30 °C.



**Figura 5.25:** Resíduos da isoterma do corante NAP para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips em pH 2,6 e temperatura de 30 °C.

### 5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DOS CORANTES EM TURFA EM TANQUE AGITADO

#### 5.3.1 Análise dos experimentos

Os experimentos em tanque agitado tiveram como objetivo avaliar os mecanismos envolvidos no transporte das moléculas de corante desde o seio da fase líquida até a superfície das partículas de turfa. Estudou-se o efeito das variáveis diâmetro de partícula, velocidade de agitação, concentração inicial de corante e concentração de turfa nas curvas de decaimento da concentração no tempo. Além disso, foram avaliados os modelos cinéticos de segunda ordem e o modelo reversível de Lagmuir.

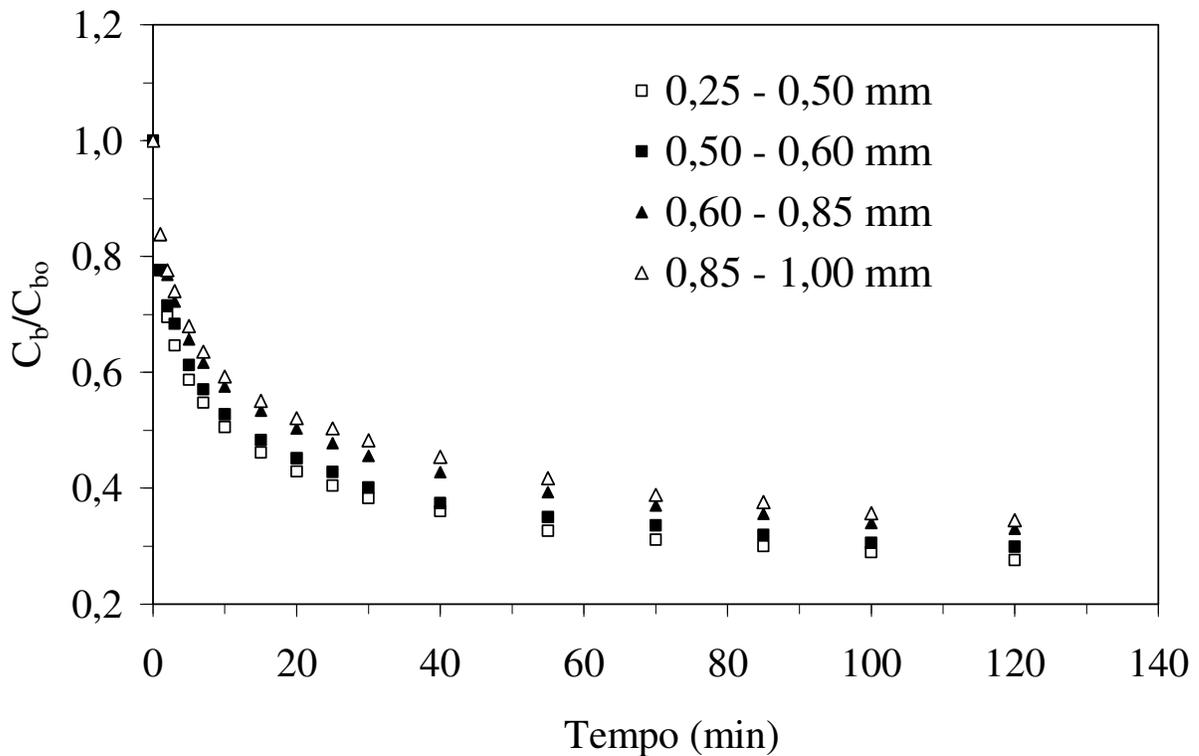
##### 5.3.1.1 Corante Azul Maxilon 5G

A Figura 5.26 mostra as curvas de redução da concentração do corante AM no tempo, em um tanque agitado para diferentes tamanhos de partículas. Pode-se observar uma rápida adsorção do corante AM nos primeiros 5 minutos de tempo de contato e, em seguida, a velocidade de adsorção diminui gradualmente até os 30 minutos, quando a maior parte do corante foi adsorvida. A variação da concentração no tempo se manteve praticamente constante até os 120 minutos quando o equilíbrio foi atingido. A rápida redução da concentração nos primeiros minutos de tempo de contato foi resultado tanto da alta disponibilidade de sítios ativos como também do fato de que a gradiente de concentração foi máxima. A posterior redução da velocidade de transferência de massa sugere a formação de uma monocamada de moléculas de corante na superfície externa e nas cavidades e macroporos das partículas de turfa, para dar início à fase final do processo de adsorção, em que a variação linear de concentração poderia ser atribuída à transferência de massa no interior dos meso e microporos (ALLEN *et al.*, 2005b; ALKAN *et al.*, 2008).

O rápido transporte das moléculas de corante no início do processo de adsorção pode ser explicado por dois elementos que se potencializariam, a gradiente de concentração máximo que favorece a transferência de massa e pelas interações eletrostáticas atrativas entre as moléculas de corante carregadas positivamente e os grupos carboxílicos na superfície da turfa carregados negativamente. Estas forças eletrostáticas tenderiam a incrementar a velocidade de transferência

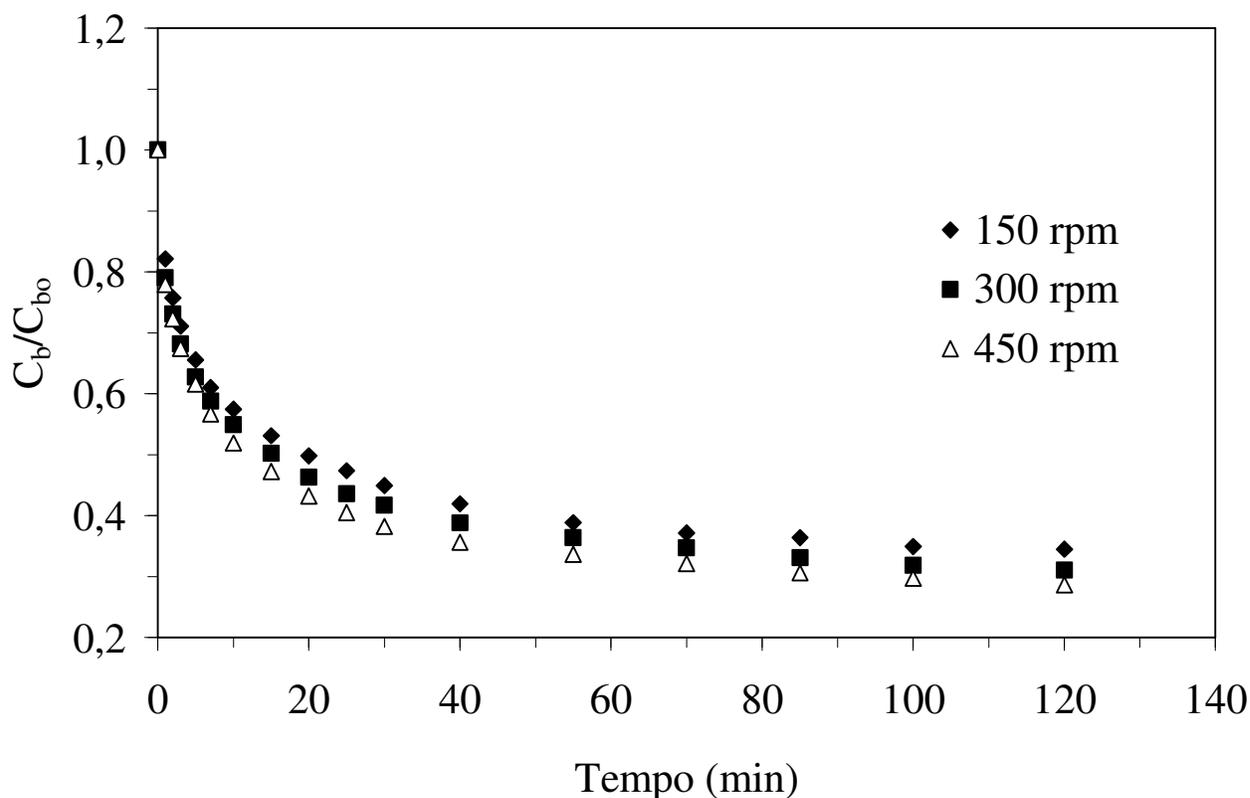
de massa das moléculas de corante na superfície externa das partículas e nos poros, como já foi comentado por ALKAN *et al.* (2008) para a adsorção do corante AM em mineral de sepiolite.

A Figura 5.26 mostra o efeito do diâmetro de partícula na cinética de adsorção. Pode-se observar um aumento da velocidade de adsorção para um menor tamanho de partícula. Este resultado é atribuído ao fato de que as partículas de menor tamanho apresentam maior área superficial. Neste caso, quando o diâmetro de partícula aumentou de 0,25 para 1,00 mm, a porcentagem de remoção se reduziu somente em 7 % (de 72,4 para 65,5), sendo um efeito pouco significativo. Este resultado pode ser explicado pelo fato que a área de transferência de massa externa seja pouco significativa no processo de adsorção em relação a área interna de transferência de massa. Resultados similares foram apresentados para a adsorção do corante *Astrazon Yellow 7GL* em salvado de trigo (SULAK; DEMIRBAS; KOBYA, 2007).



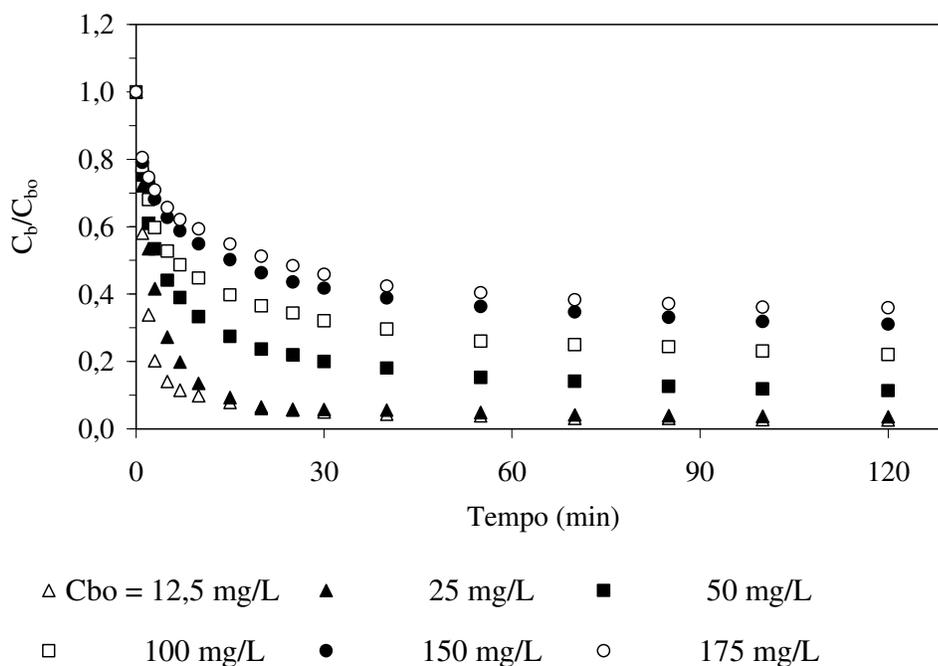
**Figura 5.26:** Curva de razão da concentração do corante AM no tempo para diferentes diâmetros de partícula. Condições experimentais:  $C_{b0} = 150$  mg/L;  $D = 3,36$  g/L;  $T = 25$  °C;  $N = 300$  rpm.

A Figura 5.27 mostra um aumento da velocidade de transferência de massa com a velocidade de agitação. Este comportamento poder ser atribuído a um decréscimo do filme da camada limite em torno da partícula de adsorvente, através do incremento da turbulência. O efeito pouco significativo encontrado para a adsorção do corante AM em turfa pode ser atribuído ao fato de que a resistência predominante esteja na etapa de difusão no interior dos poros e não na resistência externa. Este comportamento já foi apresentado por MESHKO *et al.* (2001) para a adsorção de corantes básicos em outros tipos de adsorventes porosos como carvão ativado e zeólita e também para os corantes *Maxilon Blue 5G* e *Basic Magenta* em partículas de turfa e mineral de sepiolita, respectivamente (SUN e YANG, 2003; ALKAN *et al.*, 2008).

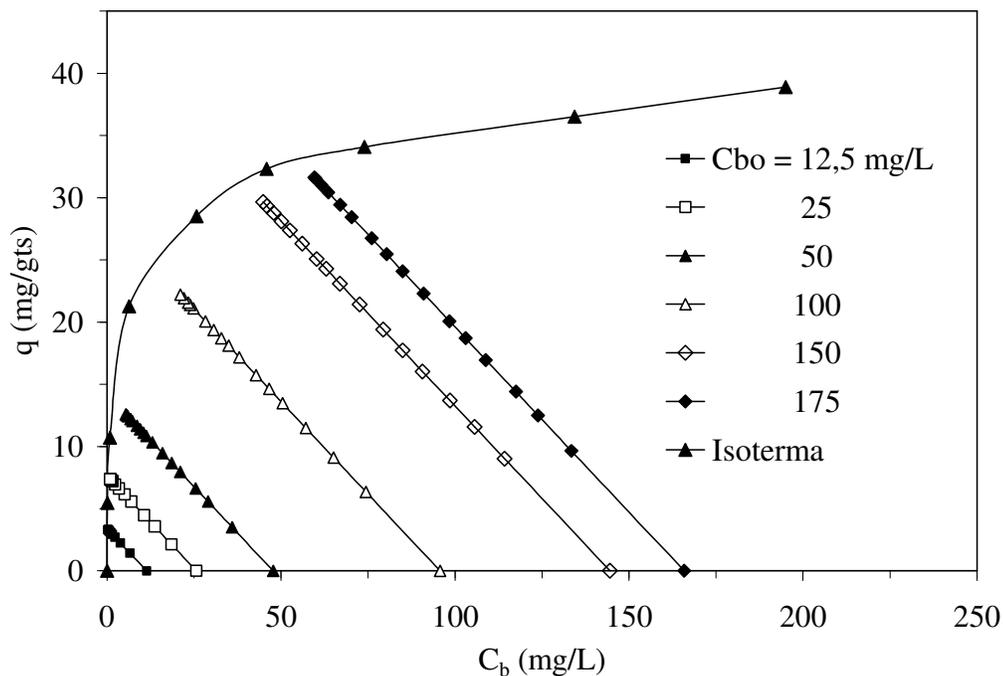


**Figura 5.27:** Curva da razão de concentração de corante Azul Maxilon 5G no tempo para diferentes velocidades de agitação. Condições experimentais:  $C_{b0} = 150$  mg/L;  $D = 3,36$  g/L;  $T = 25$  °C;  $d_p = 0,25-1,0$  mm.

A Figura 5.28 mostra o efeito da concentração inicial na curva de decaimento da concentração de corante na fase aquosa, para um intervalo de 11 a 166 mg/L. Pode-se observar que nas concentrações iniciais menores, de 11 e 26 mg/L, o processo atingiu o equilíbrio em menos de 30 minutos de tempo de contato. Nestas condições, o mecanismo predominante na transferência de massa é atribuído ao transporte no filme externo e nas cavidades externas das partículas de turfa, já que teve uma menor competição pelos sítios ativos na superfície da turfa. Neste intervalo de concentração, o processo de adsorção ocorreu na região linear da isoterma de adsorção, como mostra a Figura 5.29. De forma contrária, quando as concentrações iniciais foram maiores favoreceu-se a penetração dos corantes no interior dos poros, meso e microporos do adsorvente, provocando uma significativa redução na velocidade de transferência de massa. Além disso, nestas condições experimentais, o processo de adsorção se situa na região não linear da isoterma e depois de 120 minutos de tempo de contato o sistema ainda não atingiu o equilíbrio.



**Figura 5.28:** Curvas da razão de concentração do corante AM para diferentes concentrações iniciais de corante. Condições experimentais:  $D = 3,36$  g/L;  $T = 25$  °C;  $dp = 0,25-1,0$  mm;  $N = 300$  rpm.



**Figura 5.29:** Comparação entre as curvas de operação dos experimentos cinéticos e da isoterma de adsorção. Condições operacionais:  $D = 3,36$  mg/L;  $T = 25$  °C;  $dp = 0,25 - 1,00$  mm;  $N = 300$  rpm.

A Tabela 5.10 mostra as capacidades de adsorção e porcentagem de remoção do corante AM nos 120 minutos de tempo de contato nas diferentes condições experimentais. Pode-se observar que, para uma concentração inicial de 11 mg/L, a remoção atingida foi de 97 %, no entanto, para uma concentração inicial de 166 mg/L, a capacidade de adsorção foi de 31,62 mg/g.

**Tabela 5.10:** Capacidade de adsorção e porcentagem de remoção do corante AM nos 120 minutos de tempo de contato. Condições experimentais:  $C_{bo} = 150$  mg/L;  $D = 3,36$  mg/L;  $T = 25$  °C;  $dp = 0,25 - 1,00$  mm;  $N = 300$  rpm

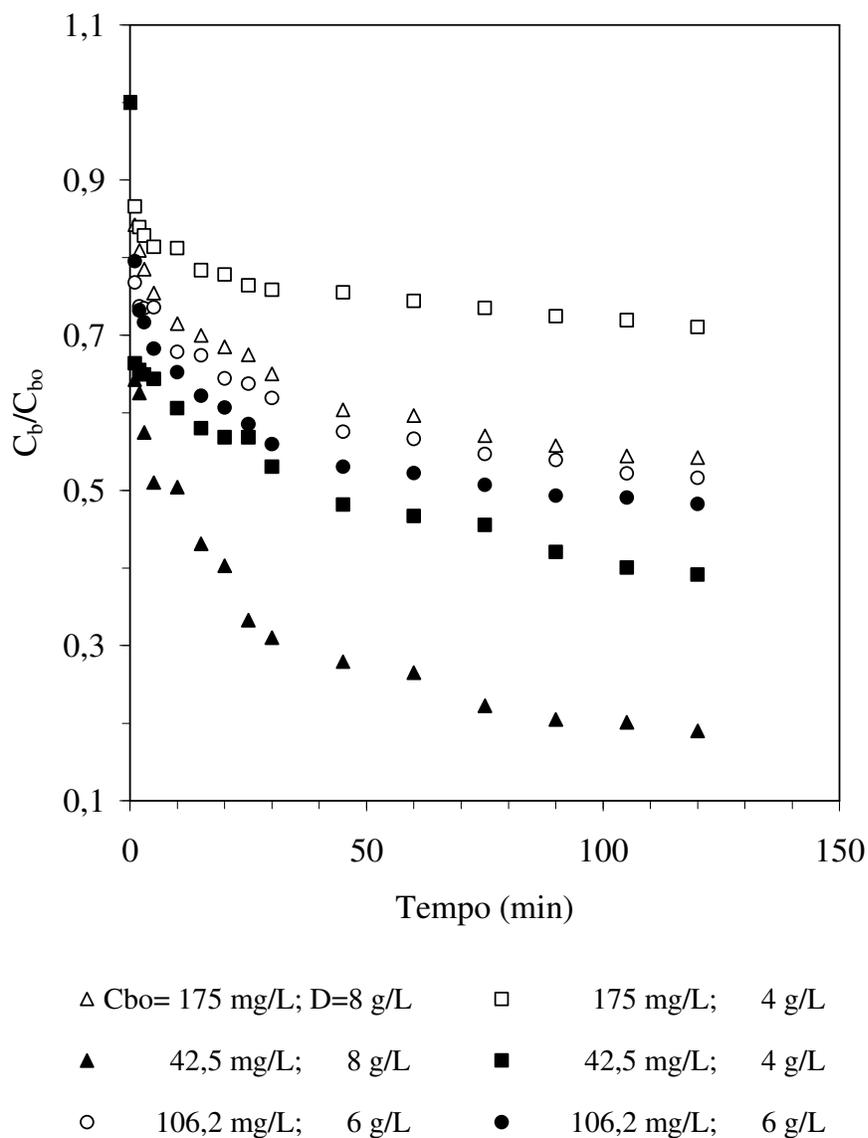
Efeito do diâmetro de partícula		
Dp (mm)	$q_{120}$ (mg/g)	% R
0,25-0,5	29,76	72,43
0,50-0,60	31,67	70,08
0,6-0,85	28,78	66,97
0,85-1,00	29,65	65,53
Efeito da velocidade de agitação		
N (rpm)	$q_{120}$ (mg/g)	% R
150	28,53	65,49
300	29,65	68,93
450	30,48	71,35
Efeito da concentração inicial		
$C_{bo}$ (mg/L)	$q_{120}$ (mg/g)	% R
11	3,30	97,36
26	7,38	96,45
48	12,60	88,65
96	22,21	77,97
145	29,65	68,93
166	31,62	64,06

### 5.3.1.2 *Corante Naftol Azul Preto*

O estudo da cinética de adsorção do corante NAP foi centrada na determinação dos efeitos da concentração inicial de corante e a concentração de turfa na condição mais favorável de adsorção, pH 2,6, para o qual usou-se um planejamento experimental  $2^2$  com um ponto central. O estudo destas variáveis teve como objetivo determinar a condição que maximiza a remoção e concentração de corante da fase aquosa.

A Figura 5.30 mostra o efeito destas variáveis na redução da concentração do corante no tempo. A condição de maior remoção de corante foi obtida para uma concentração inicial de corante de 42,5 mg/L e uma concentração de turfa de 8 g/L.

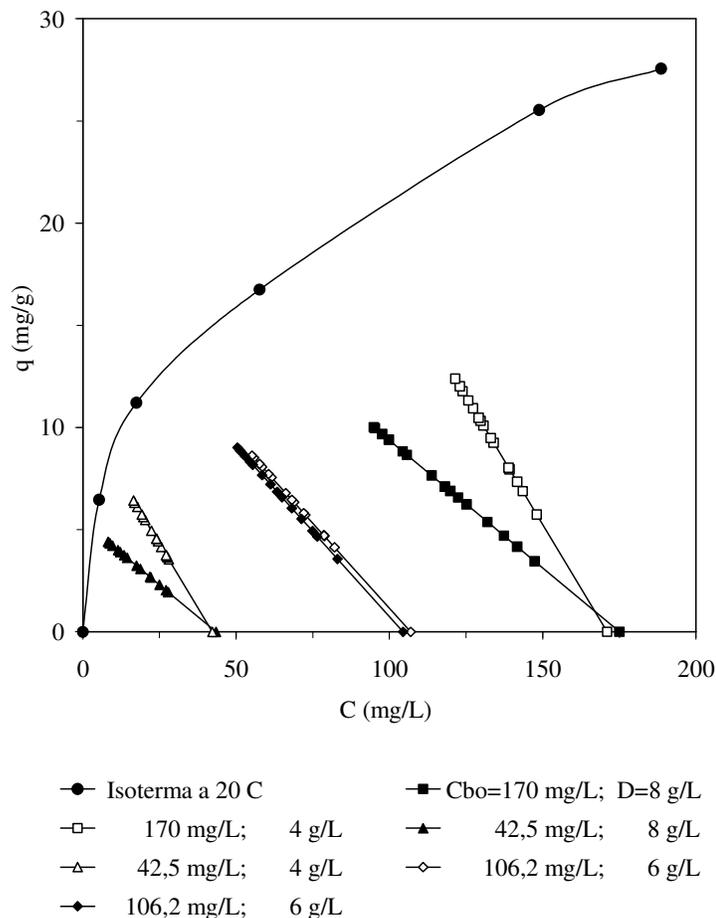
As curvas de concentração do corante NAP apresentaram uma forte redução da concentração nos primeiros minutos de contato, para depois sofrer uma forte redução da velocidade de transferência de massa. Neste caso, a rápida velocidade inicial de transferência de massa pode ser atribuída somente ao gradiente de concentração, não às forças eletrostáticas. Depois disso, a velocidade de transferência de massa foi reduzida consideravelmente, a qual se manteve constante até os 120 minutos de tempo de contato, sem atingir a condição de equilíbrio, especialmente nas condições de maior concentração de corante. Este comportamento poderia ser atribuído ao processo de difusão das moléculas de corante no interior dos poros, acompanhado por um fenômeno de agregação das moléculas de corante, que se encontra favorecido nestas condições de pH (HAMLIN, PHILLIPS e WHITING, 1999). Isto poderia reduzir a velocidade de difusão das moléculas de corante no filme externo e nos poros do adsorvente, o que foi também reportado por WANG e LI (2007) para adsorção de NAP em carvão ativado.



**Figura 5.30:** Curvas de concentração do corante NAP em diferentes condições experimentais. Condições experimentais: Temperatura = 20 °C; N = 300 rpm; dp = 0,25-1,0 mm; pH = 2,6.

A Figura 5.31 mostra as curvas de operação dos experimentos cinéticos e as capacidades de adsorção na condição de equilíbrio. Pode-se observar que as capacidades de adsorção alcançadas depois de 120 minutos de tempo de contato foram muito menores do que as obtidas no equilíbrio. Este comportamento foi muito diferente ao apresentado pelo corante AM e está

associado às baixas energias de interações entre os grupos funcionais da turfa e as moléculas de corante.



**Figura 5.31:** Comparação entre as curvas de operação dos experimentos cinéticos e experimentos de equilíbrio. Condições operacionais:  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $dp = 0,25 - 1,00\text{ mm}$ ;  $N = 300\text{ rpm}$ ;  $\text{pH} = 2,6$ .

A Tabela 5.11 mostra as capacidades de adsorção e porcentagem de remoção nas diferentes condições experimentais estudadas. Pode-se observar que para uma concentração inicial de 43,5 mg/L e concentração de turfa de 8 g/L foi atingida uma porcentagem de remoção de 81 % após 120 minutos de tempo de contato. Contrariamente, nas condições de maior concentração inicial de corante e menor de turfa (175 mg/L e 4 g/L) a capacidade de adsorção alcançada foi de 12,4 mg/L.

**Tabela 5.11:** Capacidade de adsorção e porcentagem de remoção do corante NAP nos 120 minutos de tempo de contato.

$C_{bo}$ (mg/L)	D (g/L)	$q_{120}$ (mg/g)	%R
175,0	8	10,0	45,8
171,0	4	12,4	29,0
43,5	8	4,4	81,0
42,2	4	6,4	60,8
106,9	6	8,6	48,4
104,5	6	9,0	51,7

### 5.3.2 Ajuste de modelos cinéticos

Para avaliar os mecanismos de transferência de massa no processo de adsorção dos corantes AM e NAP em turfa foram selecionados dois modelos. O primeiro modelo selecionado foi o modelo cinético de segunda ordem, que tem dois parâmetros de ajustes, a constante cinética ( $k_2$ ) e a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_{e2}$ ). O segundo modelo corresponde ao modelo reversível de Langmuir, que considera que a adsorção no sítio ativo controla o processo de adsorção e corresponde a uma etapa de adsorção e dessorção, sendo necessário o ajuste de somente um parâmetro ( $k_1$ ), já que a condição de equilíbrio é satisfeita pelo modelo de Langmuir. Para o ajuste dos modelos aos dados experimentais foi utilizado o método de ajuste não linear de mínimos quadrados, com o método de Levenberg-Marquardt, sendo o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e a média quadrática residual ( $s^2$ ) os parâmetros de avaliação do ajuste, calculados conforme as equações 5.3 e 5.4.

$$R^2 = \frac{\sum_1^n (q_{exp} - \bar{q}_{mod})^2 - \sum_1^n (q_{exp} - q_{mod})^2}{\sum_1^n (q_{exp} - q_{mod})^2} \quad (5.3)$$

$$s^2 = \frac{\sum_1^n \sum (q_{\text{exp}} - q_{\text{mod}})^2}{n} \quad (5.4)$$

### 5.3.2.1 Modelo cinético de segunda ordem

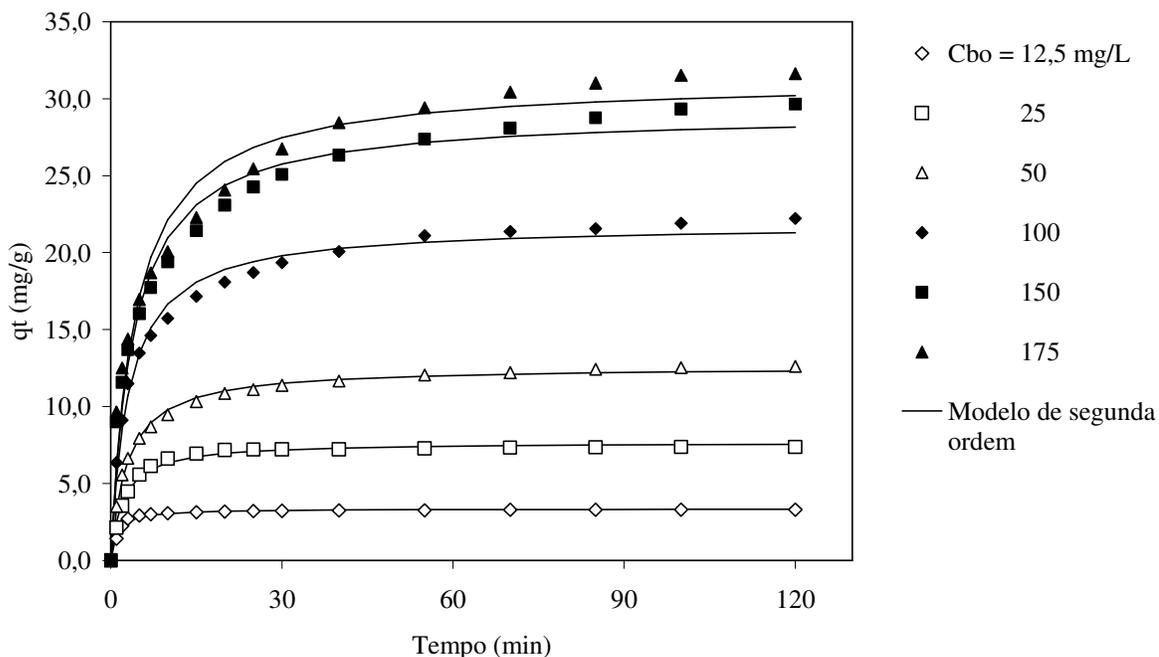
A Tabela 5.12 mostra os parâmetros do modelo de segunda ordem ajustados para o corante AM nas condições operacionais estudadas. Pode-se observar que os valores dos coeficientes de determinação variaram entre 94,6 e 99,3 %, o que significa que pelo menos 95 % da variação da concentração pode ser explicada pelo modelo cinético. Os maiores coeficientes de determinação foram obtidos nas menores concentrações iniciais de corante, em que a transferência nos poros é provavelmente menos significativa. A qualidade do ajuste é mostrada na Figura 5.32, em que o modelo de segunda ordem apresentou uma melhor predição do processo de adsorção nas concentrações iniciais menores do que 48 mg/L.

Pode-se observar que o coeficiente cinético  $k_2$  diminuiu com o tamanho de partícula e o efeito da agitação foi pouco significativo. O que corrobora o fato de que a agitação não modificou a velocidade de transferência de massa nas condições estudadas. No entanto, o efeito da concentração inicial na constante cinética foi significativo, já que para um aumento de 11 a 166 mg/L a constante cinética foi reduzida de 0,296 para 0,0078 g/mg.min (38 vezes) e a capacidade de adsorção no equilíbrio foi incrementada de 3,35 para 31,22 mg/g.

Os valores do coeficiente cinético  $k_2$  determinados para a adsorção do *Basic Blue 69* em turfa encontraram-se dentro das mesmas ordens de magnitude e apresentaram o mesmo comportamento com a concentração inicial do corante (HO e McKAY, 1998b). Mesmo assim, ALLEN *et al.* (2005) e ALKAN *et al.* (2008) reportaram valores na faixa de 0,0012 e 0,006 g/mg.min para a adsorção do corante AM em mineral de sepiolita e em adsorvente vegetal kudzu.

**Tabela 5.12:** Constante cinética ( $k_2$ ) e capacidade de adsorção de equilíbrio ajustada pelo modelo cinético de segunda ordem para o corante AM. Condições experimentais:  $C_{bo} = 150$  mg/L;  $D = 3,36$  mg/L;  $T = 25$  °C;  $dp = 0,25 - 1,00$  mm;  $N = 300$  rpm.

Efeito do diâmetro de partícula				
dp (mm)	$q_{e2}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg min)	$R^2$	$s^2$ (mg/g) <sup>2</sup>
0,25-0,5	28,89 ± 0,57	0,0105 ± 0,0013	0,961	1,724
0,50-0,60	31,01 ± 0,66	0,0089 ± 0,0011	0,958	2,216
0,6-0,85	28,27 ± 0,60	0,0074 ± 0,0009	0,970	1,579
0,85-1,00	27,82 ± 0,67	0,0071 ± 0,0009	0,962	1,861
Efeito da velocidade de agitação				
N (rpm)	$q_{e2}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg min)	$R^2$	$s^2$ (mg/g) <sup>2</sup>
150	28,29 ± 0,59	0,0082 ± 0,0010	0,967	1,591
300	29,07 ± 0,63	0,0089 ± 0,0011	0,958	1,975
450	30,14 ± 0,58	0,0087 ± 0,0010	0,968	1,649
Efeito da concentração inicial				
$C_{bo}$ (mg/L)	$q_{e2}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg min)	$R^2$	$s^2$ (mg/g) <sup>2</sup>
11	3,35 ± 0,03	0,296 ± 0,025	0,966	0,009
26	7,68 ± 0,08	0,0623 ± 0,0042	0,986	0,038
48	12,60 ± 0,10	0,0277 ± 0,0014	0,993	0,058
96	21,85 ± 0,31	0,0147 ± 0,0013	0,979	0,525
145	29,07 ± 0,63	0,0089 ± 0,001	0,958	1,975
166	31,22 ± 0,80	0,0078 ± 0,0012	0,946	3,005



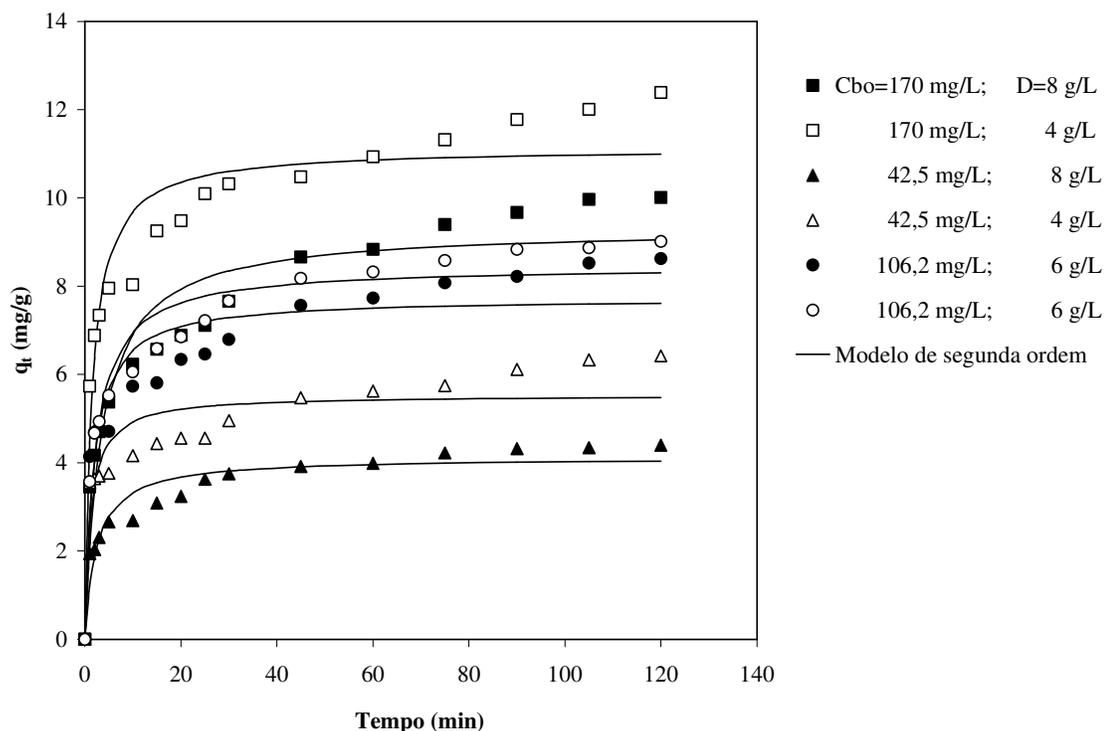
**Figura 5.32:** Capacidades de adsorção do corante AM em turfa ao longo do tempo para diferentes concentrações iniciais e predição do modelo de segunda ordem. Condições experimentais:  $D = 3,36 \text{ mg/L}$ ;  $T = 25 \text{ °C}$ ;  $dp = 0,25 - 1,00 \text{ mm}$ ;  $N = 300 \text{ rpm}$ .

A Tabela 5.13 mostra os parâmetros do modelo de segunda ordem ajustados aos dados do corante ácido NAP em pH 2,6. Verificou-se que tanto os coeficientes de determinação como as médias dos resíduos foram menores aos estimados para o corante AM. A menor qualidade de ajuste apresentado pelo corante pode ter explicação na condição de pH selecionado, o qual propicia a agregação dos corantes e a neutralização das cargas superficiais do adsorvente. Nestas condições, as forças eletrostáticas provavelmente não estiveram envolvidas no transporte das moléculas da fase aquosa para a superfície do adsorvente.

**Tabela 5.13:** A capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_{e2}$ ) e constante cinética ( $k_2$ ) do modelo de segunda ordem para o NAP. Condições experimentais: T = 20 °C; dp = 0,25-1,00 mm; N = 300 rpm; pH = 2,6.

$C_{bo}$ (mg/L)	D (g/L)	$q_{e2}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg min)	$R^2$	$s^2$ (mg/g) <sup>2</sup>
175,0	8	9,31 ± 0,37	0,031 ± 0,008	0,858	0,718
171,0	4	11,13 ± 0,33	0,060 ± 0,014	0,813	0,825
43,5	8	4,12 ± 0,15	0,100 ± 0,024	0,831	0,137
42,2	4	5,53 ± 0,24	0,146 ± 0,052	0,586	0,464
106,9	6	7,73 ± 0,32	0,071 ± 0,021	0,724	0,700
104,5	6	8,45 ± 0,24	0,054 ± 0,011	0,879	0,390

A Figura 5.33 mostra a qualidade do ajuste do modelo de segunda ordem para o corante NAP nas condições experimentais estudadas. Pode-se observar que o modelo não mostra uma boa capacidade para prever a cinética de adsorção do corante NAP, já que somente nos primeiros 5 minutos de tempo de contato o modelo apresentou uma boa predição dos dados experimentais. Após esse tempo, o modelo superestimou e subestimou as capacidades de adsorção. Verifica-se que as capacidades de adsorção no equilíbrio estimadas pelo modelo foram menores que as obtidas nos experimentos em batelada.



**Figura 5.33:** Capacidades de adsorção do corante NAP em função do tempo para diferentes condições experimentais e predição do modelo de segunda ordem. Condições experimentais:  $N = 300$  rpm;  $T = 20$  °C;  $dp = 0,25-1,00$  mm;  $pH = 2,6$ .

### 5.3.2.2 Modelo cinético de Langmuir

O modelo cinético de Langmuir tem sido usado para interpretar a cinética de adsorção de diferentes proteínas em trocadores iônicos sendo, neste caso, o principal mecanismo de interação eletrostática e específicos (CHASE, 1984; HASHIM, CHU e TSAN, 1996; EL-SAYED e CHASE, 2009). Mesmo sabendo que as massas molares dos corantes são muito menores do que as das proteínas, o mesmo modelo cinético é utilizado na tentativa de interpretar os dados experimentais cinéticos obtidos nos experimentos de adsorção dos corantes em turfa. Isso porque, no processo de adsorção de corantes em turfa, um dos mecanismos envolvidos são as interações eletrostáticas entre os grupos carboxílicos e as cargas positivas dos corantes básicos. Em consequência disso, o modelo de Langmuir poderia ser utilizado na interpretação dos dados cinéticos.

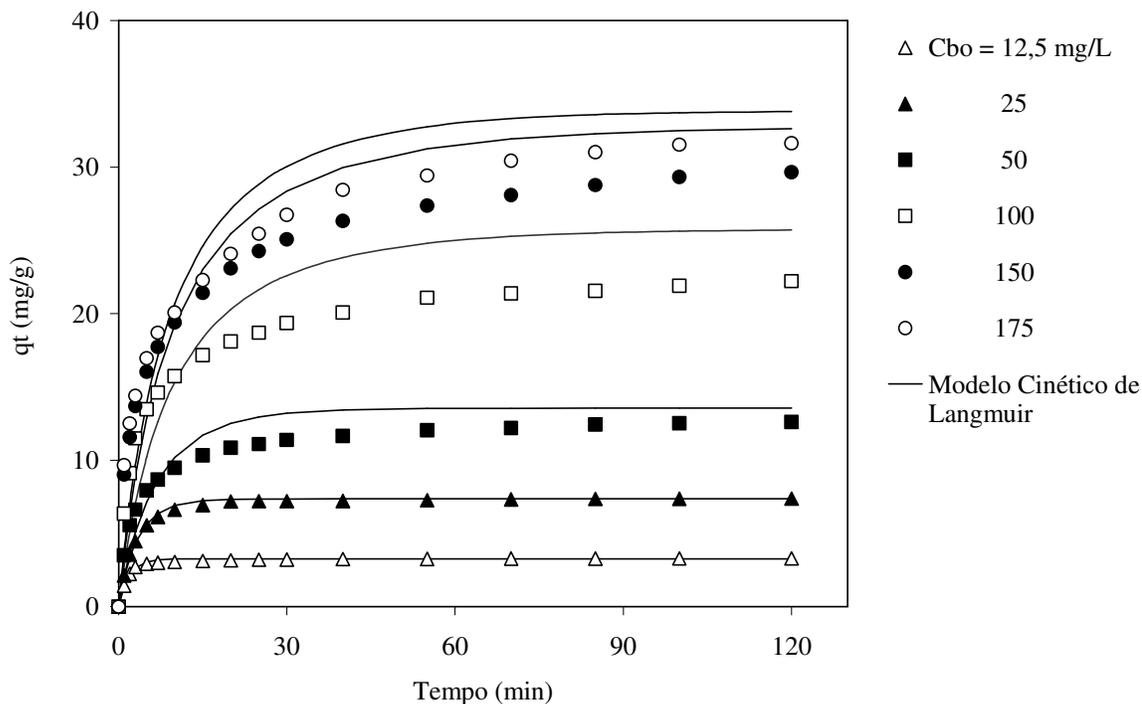
A Tabela 5.14 mostra os valores da constante  $k_1$  ajustados pelo modelo de Langmuir aos dados experimentais do corante AM. Neste caso para o ajuste dos dados utilizaram-se os parâmetros do modelo de Langmuir ajustados para o corante AM a 30 °C sem modificação da força iônica. Pode-se observar que a qualidade do ajuste do modelo mostra-se dependente da concentração inicial de corante, onde os maiores coeficientes de determinação (95,8 e 98,9 %) foram obtidos para as menores concentrações de corante, que decaiu em concentrações maiores até valores entre 50 a 70 % para concentrações superiores a 100 mg/L.

**Tabela 5.14:** Constante cinética ( $k_1$ ) do modelo de Langmuir ajustado para o corante AM. Condições experimentais:  $C_{bo} = 150$  mg/L;  $D = 3,36$  g/L;  $T = 25$  °C;  $dp = 0,25 - 1,00$  mm;  $N = 300$  rpm.

Efeito da velocidade de agitação			
N (rpm)	$k_1 \times 10^3$ (L/mg min)	$R^2$	$s^2$ (mg/g) <sup>2</sup>
150	0,587 ± 0,088	0,675	14,55
300	0,737 ± 0,107	0,709	12,93
450	0,886 ± 0,114	0,800	9,51
Efeito da concentração inicial			
$C_o$ (mg/L)	$k_1 \times 10^3$ (L/mg min)	$R^2$	$s^2$ (mg/g) <sup>2</sup>
11	4,52 ± 0,23	0,958	0,010
26	2,52 ± 0,08	0,989	0,027
48	1,32 ± 0,19	0,727	2,07
96	0,876 ± 0,152	0,508	11,56
145	0,737 ± 0,107	0,709	12,93
166	0,701 ± 0,095	0,769	12,06

Os valores da constante  $k_1$  ajustados pelo modelo de Langmuir para o corante AM foram maiores aos reportados para a cinética de adsorção de albumina e lizosima em trocadores catiônicos ( $0,011-0,55 \times 10^{-3}$  L/mg.min) (HASHIM; CHU; TSAN, 1996), o poderia estar explicado pelo menor tamanho das moléculas de corante. Além disso, para um aumento da concentração inicial a constante cinética diminuiu, o que poderia estar explicado por uma maior penetração dos corantes no interior dos poros, reduzindo a velocidade global de transporte das moléculas ao interior do adsorvente, portanto aumentando o caminho difusional (HASHIM, CHU e TSAN, 1996). Além da penetração dos corantes no interior das partículas de turfa, o aumento da concentração de corante facilita as interações corante-corante ou agregação das moléculas de corante o impede uma boa interpretação do modelo aos dados experimentais.

A Figura 5.33 mostra a qualidade do ajuste do modelo de Langmuir às curvas cinéticas do corante AM. Pode-se observar que o modelo apresenta boa capacidade de predição nas concentrações iniciais menores que 48 mg/L. Para concentrações iniciais maiores, as capacidades de adsorção foram superestimadas, isto porque as capacidades de adsorção de equilíbrio determinadas em experimentos em batelada foram superiores aos valores determinados nos 120 minutos de tempo de contato. A falta de predição poderia está no fato de que, para concentrações iniciais de corante superiores a 50 mg/L, a difusão intrapartícula e a agregação dos corantes começam a ser relevante na cinética de adsorção.



**Figura 5.34:** Capacidades de adsorção do corante AM em turfa no tempo para diferentes concentrações iniciais e predição do modelo de Langmuir. Condições experimentais:  $D = 3,36$  g/L;  $T = 25$  °C;  $d_p = 0,25 - 1,00$  mm;  $N = 300$  rpm.

No caso do corante NAP os dados experimentais não foram bem representados pelo modelo de cinético de Langmuir, já que seus coeficientes de determinação foram menores que zero, como mostra a Tabela 5.15. Isto indica que a cinética de adsorção dos corantes NAP não pode ser representada por uma cinética de primeira ordem reversível. A condição experimental com melhor qualidade de ajuste foi a de menor concentração inicial de corante e maior concentração de turfa, onde somente 12,3 % da variação pode ser explicada pelo modelo.

O deficiente ajuste do modelo pode ser explicado através do fato de que, nas condições de trabalho ( $pH = 2,6$ ), a superfície da turfa pode se encontrar com uma carga levemente positiva e neutra. Isso reduz as interações eletrostáticas, já que as substâncias húmicas tendem a ficarem enoveladas, pois sua carga superficial se encontra neutralizada devido à alta concentração de prótons em solução. Adicionalmente, o pH favorece a agregação dos corantes ácidos porque nestas condições a carga negativa do corante se torna reduzida.

**Tabela 5.15:** Constante cinética ( $k_1$ ) do modelo cinético de Langmuir para o NAP. Condições experimentais: T = 20 °C; dp = 0,25-1,00 mm; N = 300 rpm, pH = 2,6.

Co (mg/L)	D (g/L)	$k_1 \cdot 10^5$ (L/mg min)	R <sup>2</sup>	s <sup>2</sup> (mg/g) <sup>2</sup>
175,0	8	5,22 ± 1,01	-0,642	7,708
171,0	4	5,49 ± 1,24	-0,642	7,708
43,5	8	33,00 ± 7,52	0,123	0,659
42,2	4	24,85 ± 6,70	-3,637	3,486
106,9	6	7,26 ± 1,61	-1,698	8,046
104,5	6	9,79 ± 2,25	-1,752	8,208

### 5.3.3 Modelagem da cinética de adsorção de corantes em turfa

Para avaliar os mecanismos de transporte das moléculas de corantes desde o seio da fase aquosa até a superfície das partículas de turfa selecionou-se o modelo de dupla resistência de transferência de massa, que considera a transferência de massa na camada externa e a difusão ao interior dos poros das partículas de adsorvente. No entanto, também foi utilizado o modelo de resistência única na camada externa para avaliar o coeficiente de transferência externa determinado por correlações e pelos valores das inclinações da curva de decaimento da concentração experimental ao início do processo de adsorção.

Não foi possível usar os modelos que consideram a isoterma de adsorção linear, pois as concentrações utilizados neste trabalho encontravam-se fora da faixa linear da isoterma para ambos corantes, Azul Maxilon e Naftol Azul Preto.

#### 5.3.3.1 Transferência de massa externa do corante AM

O coeficiente de transferência externa,  $k_f$ , foi estimado usando o método proposto por FURUSAWA; SMITH (1974). Este método se baseia na avaliação da equação (5.5) juntamente

com as condições iniciais em que a  $t=0$ ;  $C_b=C_{b0}$  da curva de decaimento de concentração de corante na fase líquida. Substituindo estes valores na equação (5.5) se obtém a seguinte equação:

$$k_f = \left( \frac{V}{m A_s C_{b0}} \right) \frac{dC_b}{dt} \Big|_{t=0} \quad (5.5)$$

O último termo é a inclinação da curva de decaimento da concentração ao começo do processo de adsorção ( $t=0$ ). Esta inclinação foi avaliada usando os primeiros dois pontos a  $t=0$  e

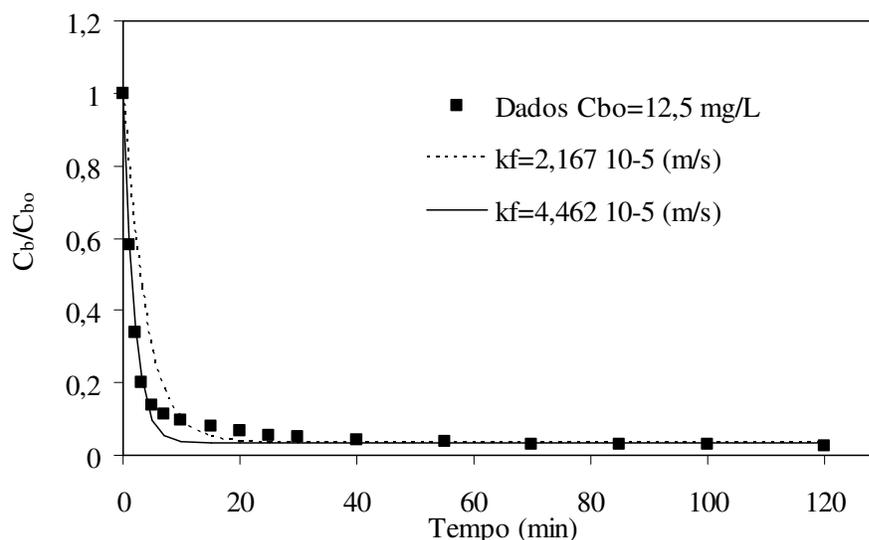
$$t=1 \text{ min pela seguinte expressão: } \frac{dC_b}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{C_b - C_{b0}}{t - 0}.$$

Os valores de  $k_f$  são mostrados na Tabela 5.15 para a faixa de concentrações iniciais de corante de 12,5 a 175 mg/L, os quais variaram entre  $1,65 \cdot 10^{-5}$  a  $3,53 \cdot 10^{-5}$  m/s.

Os coeficientes de transferência de massa externos apresentados na Tabela 5.16 foram concordantes com o valor estimado pelas correlações de LEVIS; GLASTONBERRY (1972) e MISIC; SUDO (1982), os quais foram de  $2,167 \cdot 10^{-5}$  (m/s) e  $1,96 \cdot 10^{-5}$  (m/s) respectivamente. Só na concentração inicial de 12,5 mg/L o valor do coeficiente de transferência externo foi de 62 % superior aos estimados pelas correlaciones. Além disso, estes valores estão dentro da faixa de valores de  $k_f$  reportados por outros autores, para a adsorção de corantes básicos como, C.I. Basic Blue 69 e C.I. Basic Red 22, em adsorventes como bagaço, carvão ativado e zeólita em sistemas de tanque agitado (McKAY, G., 1998; CHEN; HUI; McKAY, 2001b; MESHKO et al., 2001). LEYVA-RAMOS et al. (2009) também obtiveram valores concordantes quando a adsorção de pentaclorofenol em carvão ativado granular foi estudada.

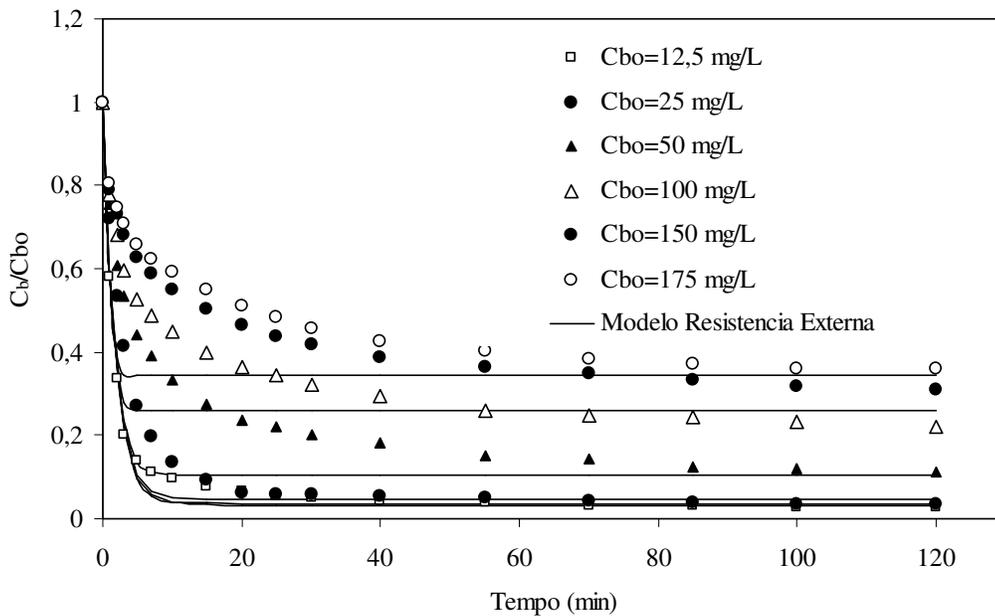
**Tabela 5.16:** Coeficiente de Transferência externa estimado pelo método de FURUSAWA; SMITH (1974) para o corante AM. Condições experimentais:  $D=3,36$  g/L;  $T=25$  °C;  $dp=0,25-1,00$  mm;  $N=300$  rpm.

$C_{bo}$ (mg/L)	$\left. \frac{dC_b}{dt} \right _{t=0}$ (mg/L.min)	$k_f \times 10^{-5}$ (m/s)
12,5	-0,419	3,53
25,0	-0,278	2,34
50,0	-0,247	2,08
100,0	-0,223	1,88
150,0	-0,209	1,76
175,0	-0,196	1,65



**Figura 5.35:** Comparação da curva de decaimento de concentração com a predição do modelo de transferência externa para o corante AM. Condições experimentais:  $D=3,36$  g/L;  $T=25$  °C;  $dp=0,25-1,00$  mm;  $N=300$  rpm.

A Figura 5.36 mostra as curvas de decaimento da concentração experimental e das previstas pelo modelo de resistência única na camada externa para todas as concentrações iniciais estudadas. Pode-se observar que, quando as concentrações iniciais foram superiores a 12,5 mg/L o modelo subestima as concentrações de corante na fase líquida e os tempos para atingir o equilíbrio foram menores que 10 minutos, no entanto os tempos experimentais foram superiores aos 60 minutos. Isto demonstra que, o transporte das moléculas de corante na camada externa das partículas de turfa pode ser o suficientemente rápido, não afetando significativamente o processo global de transferência de massa. Por conseguinte, um modelo que considere a difusão intrapartícula poderia ser mais apropriado para representar a adsorção do corante AM em turfa.



**Figura 5.36:** Comparação da curva de decaimento da concentração do corante AM com a predição do modelo de transferência externa, para um coeficiente externo de  $k_f = 4,46 \cdot 10^{-5}$  m/s. Condições experimentais:  $D = 3,36$  g/L;  $T = 25$  °C;  $dp = 0,25-1,00$  mm;  $N = 300$  rpm.

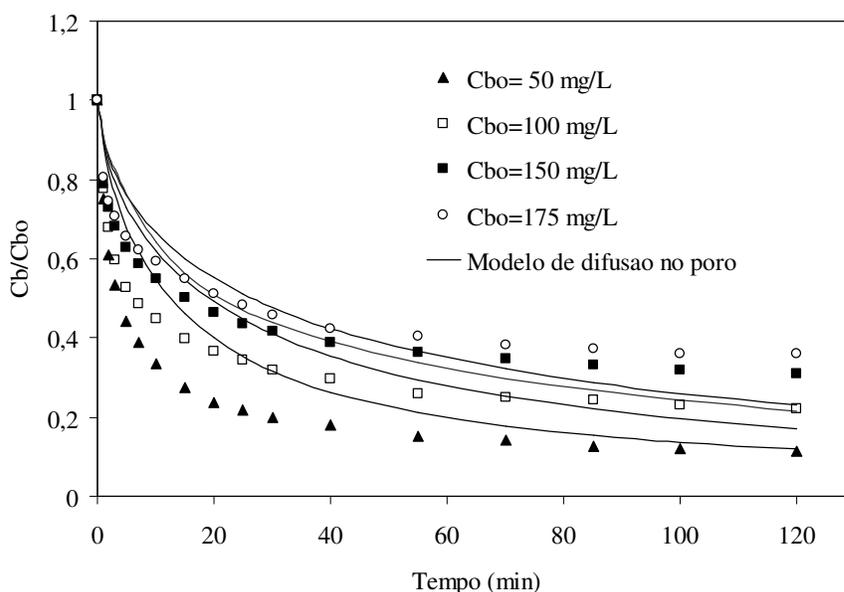
### 5.3.3.2 Modelo de transferência de massa que considera a difusão no volume do poro

Segundo o proposto por LEYVA-RAMOS; GIANKOPLIS (1985,1994) a difusão superficial pode ser desprezível quando a interação do adsorvente com os sítios ativos do

adsorvato é muito fraca ou forte, devido a que no primeiro caso a concentração de adsorvato na superfície é muito baixa para ser movimentado na superfície e no segundo caso as moléculas são fortemente ancoradas nas paredes dos poros impedindo sua difusão. No caso do corante básico AM as interações eletrostáticas de atração entre as moléculas de corante e os grupos carboxílicos poderiam ser o suficientemente fortes para impedir sua migração e desta forma o processo de difusão intrapartícula poderia estar governado só pela difusão nos poros. Devido a isto, avaliou-se a difusão nos poros considerando que a difusão superficial poderia ser desprezível.

A difusividade efetiva no volume do poro ( $D_p$ ) do corante AM foi predito pela equação (3.24). Em que a porosidade da partícula de turfa foi estimada em 0,885, a partir de dados de queda de pressão e porosidade total do leito apresentadas no Capítulo 5.4.1. O valor de tortuosidade ( $\tau_p$ ) das partículas de turfa não foi determinada experimentalmente, portanto foi usado o valor de tortuosidade do carvão ativado ( $T_p=3,5$ ) recomendado por LEYVA-RAMOS; GEANKOPLIS (1994), já que as partículas de turfa apresentam uma estrutura muito porosa com características similares as dos carvões ativados. Substituído o valor de tortuosidade na equação (3.24) obtem-se um coeficiente de difusão no poro de  $D_p = 1,08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Além disso, o coeficiente de transferência de massa externa usado foi de  $2,167 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ , pois apresentou uma boa correlação com os valores estimados pelo Método de FURUSAWA; SMITH (1974) para as concentrações iniciais superiores a 50 mg/L, como se mostra na Tabela 5.16.

A Figura 5.37 mostra as curvas de decaimento da concentração experimental e as preditas pelo modelo de transferência de massa que considera a resistência externa e a difusão nos poros. Pode-se observar que, para uma concentração inicial de corante de 50 mg/L, o modelo sobrestima os valores de concentração na fase líquida e para valores superiores estes são sobrestimados somente no período inicial do processo de adsorção. Além disso, em todos os casos a velocidade de transporte desde a fase fluida até a superfície do adsorvente no início do processo de adsorção experimental foi superior ao predito pelo modelo. Este comportamento poderia indicar que, contrariamente a suposição inicial, o transporte intrapartícula dos corantes poderia estar influenciado pela difusão superficial.



**Figura 5.37:** Curva de decaimento da concentração do corante AM com as curvas previstas pelo Modelo de dupla resistência, para  $k_f=2,167 \cdot 10^{-5}$  m/s,  $D_p=1,08 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s ( $\tau_p=3,5$ ). Condições experimentais:  $D=3,36$  g/L;  $T=25$  °C;  $dp=0,25-1,00$  mm;  $N=300$  rpm.

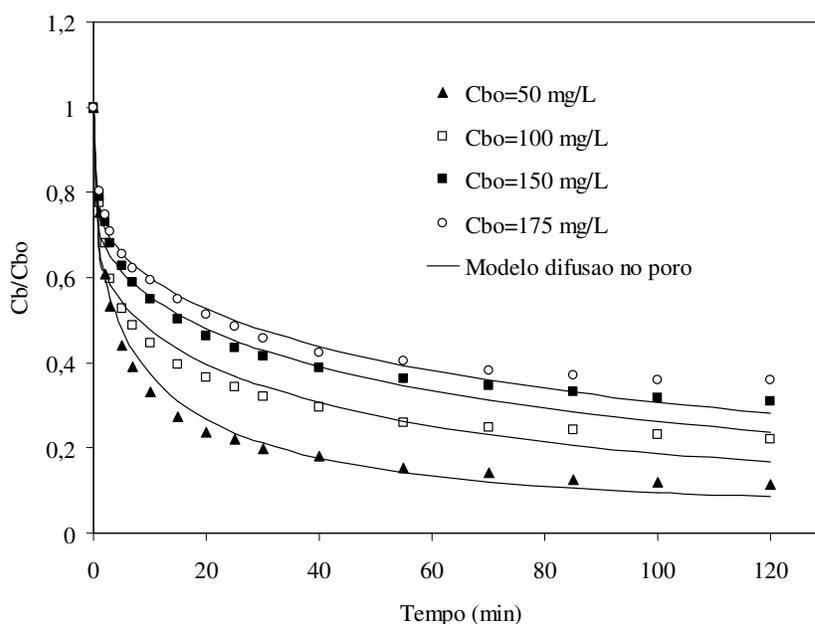
Tomando em consideração que o valor de tortuosidade suposto corresponde ao valor recomendado para carvões ativados, o valor de tortuosidade foi ajustado com o modelo de difusão nos poros aos dados experimentais para concentrações iniciais de corantes maiores a 50 mg/L. A Tabela 5.17 mostra os parâmetros de transferência de massa ajustados ao modelo de difusão nos poros. Pode-se observar que o modelo ajustou os dados experimentais para valores de  $k_f$  entre  $1,0-1,5 \cdot 10^{-3}$  m/s, sendo 50 vezes superior aos estimados pelas correlações e pelos dados experimentais a  $t=0$ . Além disso, os coeficientes de difusão no volume do poro que ajustaram as curvas de decaimento de concentração variaram entre  $1,08-0,47 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s, equivalentes a tortuosidades de 3,5 e 8. Os quais foram muito inferiores (até 10 vezes) aos reportados por outros autores para adsorção de corantes básicos em polpa bagaço e de íons metálicos em turfa (CHEN; HUI; McKAY, (2001a, b)). Por conseguinte, a pesar de apresentar um bom ajuste dos dados experimentais, avaliada pela predição da curva de decaimento da concentração, mostrada na Figura 5.38 e pelas baixas somatórias dos erros ao quadrado (SEQ) mostrados na Tabela 5.17, os valores de coeficiente de transferência externo e de difusão no poro não são concordante aos reportados na literatura e, não tem significado físico. O anterior invalida o modelo para representar o transporte das moléculas de corante até os sítios ativos das partículas de turfa. Isto

confirma o fato que além da difusão nos poros à difusão superficial poderia ter uma forte influência na velocidade de transporte do corante AM nas partículas de turfa.

**Tabela 5.17:** Parâmetros de transferência de massa ajustados pelo modelo de difusão de dupla resistência com  $D_s=0,0 \text{ m}^2/\text{s}$ , para o corante AM. Condições experimentais:  $D=3,36 \text{ g/L}$ ;  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $dp=0,25\text{-}1,00 \text{ mm}$ ;  $N=300 \text{ rpm}$ .

$C_{bo}$ (mg/L)	50	100	150	175
$k_f \cdot 10^{-3}$ (m/s)	1,0	1,5	1,2	1,0
$D_p \cdot 10^{-10}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	1,081	0,473	0,473	0,473
$\tau_p$	3,5	8	8	8
SEQ	0,018	0,035	0,025	0,018

$$SEQ = \sum_1^n \left( \left[ \frac{C_b}{C_{bo}} \right]_{\text{experimental}} - \left[ \frac{C_b}{C_{bo}} \right]_{\text{modelo}} \right)^2$$



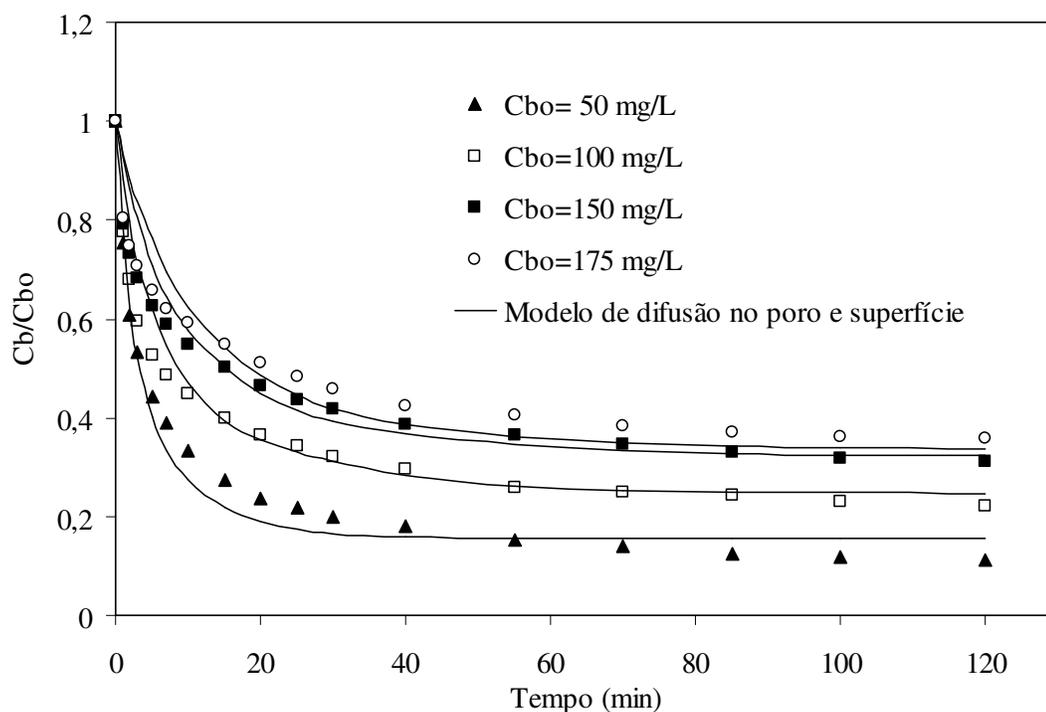
**Figura 5.38:** Curva de decaimento da concentração do corante AM com as curvas ajustadas pelo Modelo de dupla resistência, considerando  $D_s=0,0 \text{ m}^2/\text{s}$ . Condições experimentais:  $D=3,36 \text{ g/L}$ ;  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $dp=0,25\text{-}1,00 \text{ mm}$ ;  $N=300 \text{ rpm}$ .

### 5.3.3.3 Modelo de transferência de massa que considera a difusão paralela no volume e superfície do poro

O modelo que considera tanto a difusão no poro como na superfície dele foi ajustado aos dados experimentais. Neste caso foram ajustadas as difusividades no poro e superfície e se manteve o valor do coeficiente de transferência externa estimada pela correlação de LEVIS; GLASTONBERRY (1972). A Tabela 5.18 mostra os parâmetros ajustados usando o modelo que considera a transferência simultânea no volume e superfície dos poros das moléculas do corante AM. Pode-se observar que os coeficientes de transferência intrapartícula não apresentam uma dependência clara com a concentração inicial do corante AM. No entanto, o coeficiente de transferência externo não precisou ser modificado sendo assim possível manter o valor predito pela correlação. Os valores da  $D_p$  e  $D_s$  apresentados na Tabela 5.18, foram concordantes com os reportados por LEYVA-RAMOS (2009) e McKAY (1998) para adsorção de pentaclorofenol em carvão ativado e para adsorção de corantes básicos em bagaço. A capacidade de predição do modelo se mostra na Figura 5.39, em que a pesar de sobrestimar as concentrações na fase fluida ao início do processo de adsorção, a somatória dos erros foi razoável o que avalia o modelo de transferência de massa.

**Tabela 5.18:** Parâmetros de transferência de massa ajustados pelo modelo de difusão de dupla resistência de difusão simultânea no volume e superfície do poro, para o corante AM. Condições experimentais:  $D=3,36$  g/L;  $T=25$  °C;  $dp=0,25-1,00$  mm;  $N=300$  rpm.

$C_{bo}$ (mg/L)	50	100	150	175
$k_f \cdot 10^{-5}$ (m/s)	2,17	2,17	2,17	2,17
$D_p \cdot 10^{-10}$ (m <sup>2</sup> /s)	1,08	3,15	1,40	1,08
$D_s \cdot 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	1,5	0,3	0,2	0,2
$\tau_p$	3,5	1,2	2,7	3,5
SEQ	0,023	0,052	0,064	0,079

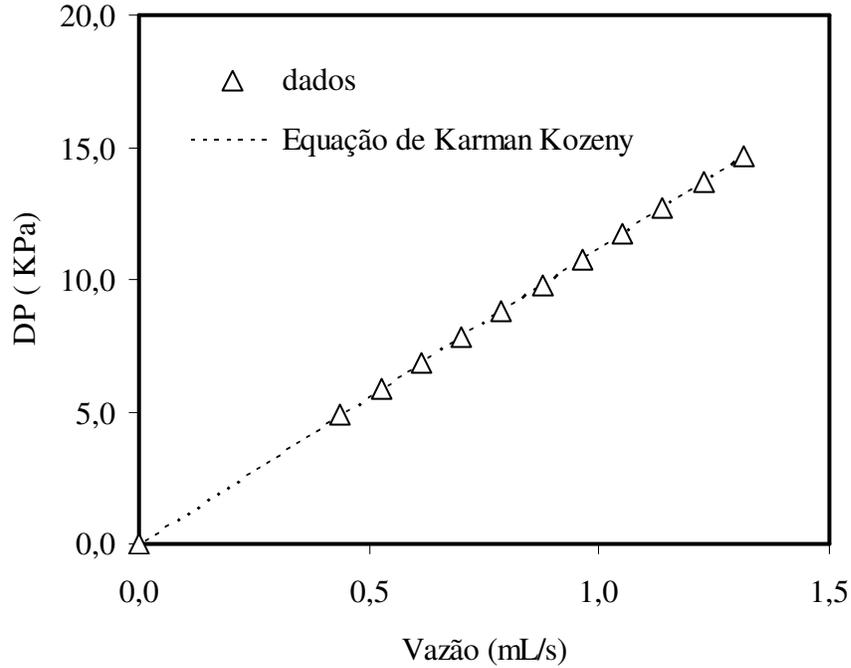


**Figura 5.39:** Curva de decaimento da concentração do corante AM experimental e predita pelo Modelo de dupla resistência, considerando difusão simultânea no poros e superfície. Condições experimentais:  $D=3,36$  g/L;  $T=25$  °C;  $dp=0,25-1,00$  mm;  $N=300$  rpm.

## 5.4 ADSORÇÃO DE CORANTES EM COLUNAS DE LEITO FIXO

### 5.4.1 Caracterização fluidodinâmica do leito

O leito de turfa foi empacotado alimentando os as partículas sólidas pelo topo da coluna, para assim garantir uma homogeneidade na estrutura porosa, já que as partículas de turfa apresentam um tamanho de partícula entre 0,25-1,00 mm, com uma variedade de formas. Além disso, são partículas com porosidade muito alta e paredes deformáveis. Pelas razões anteriormente expostas, os leitos de turfa tendem a ser compressíveis. A Figura 5.40 mostra um comportamento linear entre a queda de pressão e a vazão de água na faixa de 0,0 a 1,5 mL/s, sendo a queda de 14,7 kPa para uma vazão de 1,31 mL/s (445 L/m<sup>2</sup> min). Na quantificação da queda de pressão do leito de turfa foram considerados os leitos das esferas.



**Figura 5.40 :** Queda de pressão no leito de turfa em função da vazão. Condições operacionais:  $h = 40$  cm;  $T = 21$  °C.

A porosidade total do leito foi determinada entre 93,8 e 96,8 %, as altas porosidades totais encontrados, podem ser atribuídas ao fato que a turfa é um material orgânico em processo de decomposição, por isso suas partículas apresentam uma estrutura porosa com cavidades cujos diâmetros alcançam 10  $\mu$ m.(RAMAKRRISHINA e VIRARAGHAVAN, 1996).

Com os dados de queda de pressão do leito e utilizando as equações 5.6 (de Karman-Kozeny), 5.7 e 5.8, foram estimadas as porosidades do leito e das partículas de turfa, cujos valores são mostrados na Tabela 5.19 (RUTHVEN, 1984; McCABE, SMITH e HARRIOT, 2001).

$$\frac{\Delta P}{h} = \frac{150 \mu (1 - \epsilon_L)}{\phi_s^2 d_p^2 \epsilon_L^3} u_0 \quad \text{Re}_p < 10 \quad (5.6)$$

$$\epsilon_T = \epsilon_L + (1 - \epsilon_L) \epsilon_p \quad (5.7)$$

$$\text{Re}_p = \frac{\rho u_0 \phi_s d_p}{\mu (1 - \varepsilon_L)} \quad (5.8)$$

Em que  $\Delta P$  é a queda de pressão do leito (kPa),  $h$  é a altura do leito (m),  $u_0$  é a velocidade superficial no leito (m/s),  $d_p$  é o diâmetro de Sauter da partícula (m),  $\Phi_s$  é esfericidade da partícula,  $\varepsilon_L$  é a porosidade do leito,  $\varepsilon_T$  é a porosidade total do leito,  $\varepsilon_p$  é a porosidade da partícula e  $\mu$  e  $\rho$  são a viscosidade (kg/m s) e densidade do fluido (kg/m<sup>3</sup>), respectivamente.

**Tabela 5.19 :** Características do leito de turfa.

Variável	valor
Comprimento do leito (cm)	40
$d_p$ (sauter) (mm)	0,58
$\varepsilon_T$	0,938
$\varepsilon_p$	0,885
$\varepsilon_L$	0,460
$\Phi_s$	0,70 (*)

(\*) dado obtido de McCABE; SMITH; HARRIOT (2001)

A porosidade das partículas de turfa determinada mediante dados de queda de pressão no leito foi superior ao valor estimado pelos ensaios BET (0,107) e está de acordo com o valor reportado por COUILAR (1994) para turfás fibrosas com um baixo nível de decomposição. As diferenças poderiam ser atribuídas ao fato do que nos ensaios BET as partículas de turfa tendem a colapsar quando a pressão é aumentada, o que impede que a medição da porosidade das partículas seja o valor real. O colapso das partículas deve-se a que elas apresentam paredes deformáveis.

Foi considerada uma esfericidade de 0,7 obtida de dados de literaturas para materiais similares á turfa.

Além disso, para uma vazão de 1,31 mL/s, o número de Reynolds foi de 8,11, o que confirma que todos os ensaios de curvas de rupturas foram realizados em regime laminar de fluxo.

## 5.4.2 Análise dos experimentos de curva de ruptura

Os experimentos de curva de ruptura dos corantes AM e NAP tiveram como objetivo estudar o efeito das variáveis operacionais vazão e concentração inicial de corante no desempenho do leito. A informação experimental vai permitir dimensionar a coluna de adsorção e avaliar parâmetros tanto dispersivos como de transferência de massa.

### 5.4.2.1 Corante Azul Maxilon 5G

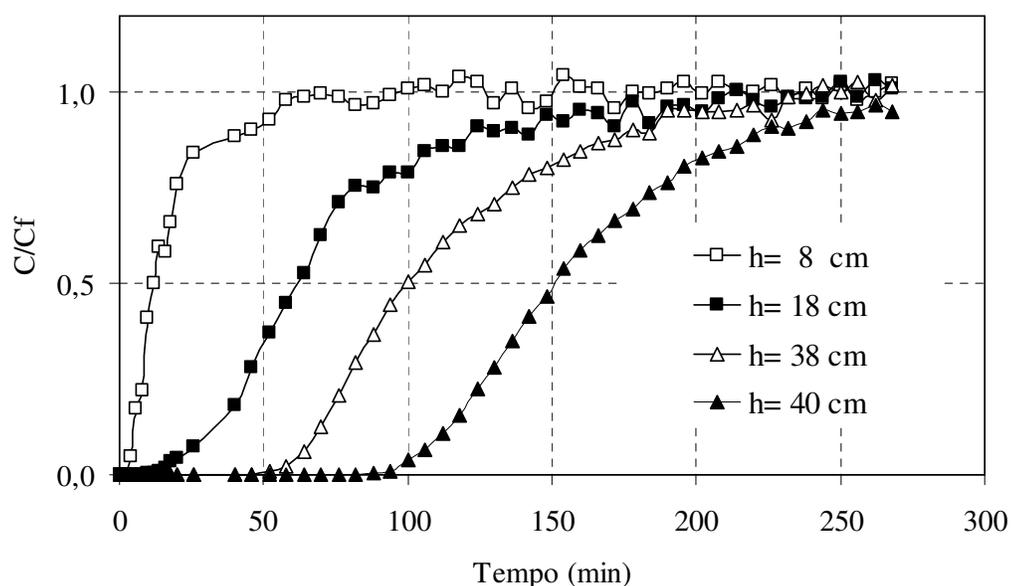
A Tabela 5.20 mostra as condições experimentais utilizadas nos experimentos de curva de ruptura do corante AM, para o qual foi usado um planejamento experimental  $2^2$ , cujos fatores selecionados foram a concentração e vazão da alimentação.

**Tabela 5.20** : Condições experimentais dos ensaios de curva de ruptura do corante AM.

	Valor	unidade
Altura do leito	40	cm
Diâmetro da coluna	1,5	cm
Diâmetro médio das partículas	0,58	mm
Densidade do leito	$96 \pm 3$	g/L
Porosidade do leito	$0,937 \pm 0,002$	
Vazão de alimentação	0,31-0,72 (105,2-244,5)	mL/s (L/m <sup>2</sup> min)
Concentração de corante na alimentação	20-60	mg/L
Temperatura	$11,2 \pm 2,2$	°C
pH	$5,4 \pm 0,3$	

A Figura 5.41 mostra os perfis de concentração para os comprimentos de colunas entre 8, 18, 28 e 40 cm, para uma concentração e vazão de alimentação de 60 mg/L e 0,31 mL/s, respectivamente. Os perfis apresentam a forma típica com uma estreita zona de transferência de massa onde, depois do ponto de ruptura, apresentou um rápido aumento da concentração na saída

do leito e, depois de uma razão de concentração ( $C/C_f$ ) igual a 0,5 até a saturação do leito, o tempo envolvido foi duas vezes maior (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 1985). A diminuição da velocidade de transferência de massa neste período pode ser uma consequência da transferência das moléculas de corantes até o interior dos poros das partículas de turfa, já que no período inicial de transferência deveria estar envolvida principalmente a transferência de massa do seio do fluido até a superfície externa das partículas do leito. Estes tipos de perfis de adsorção já foram reportados por KO, PORTER e MCKAY (2003) na adsorção de íons metálicos em um leito fixo de turfa.

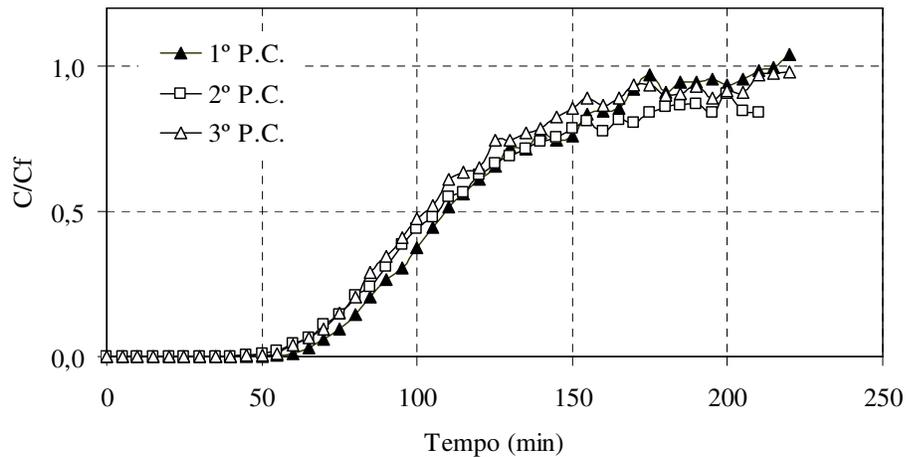


**Figura 5.41:** Curvas de ruptura do corante AM para diferentes comprimentos da coluna. Condições operacionais:  $C_f = 60$  mg/L;  $Q = 0,31$  mL/s ( $105,3$  L/min  $m^2$ ).

O comportamento distinto do perfil de concentração obtido para o comprimento de coluna de 8 cm deve-se ao tempo de ruptura ocorrido após 4 minutos do início do ensaio e, após 26 minutos de adsorção, a concentração na saída da coluna foi de 85 % da alimentação, alcançando a saturação do leito próximo de 60 minutos. O rápido rompimento do leito em comparação aos outros comprimentos de leito poderia ser explicado pela metodologia utilizada neste caso, em que a solução foi alimentada pelo topo da coluna e foi operada por gravidade. Neste sentido, no início do processo de adsorção, a solução de corante durante os primeiros

minutos de operação teria uma concentração variável, o que pode provocar um rompimento prematuro do leito.

A Figura 5.42 mostra as curvas de ruptura obtidas na condição do ponto central do planejamento experimental, para um comprimento de leito de 40 cm. As curvas apresentam o mesmo comportamento mostrado na Figura 3.31, com um bom nível de repetibilidade.

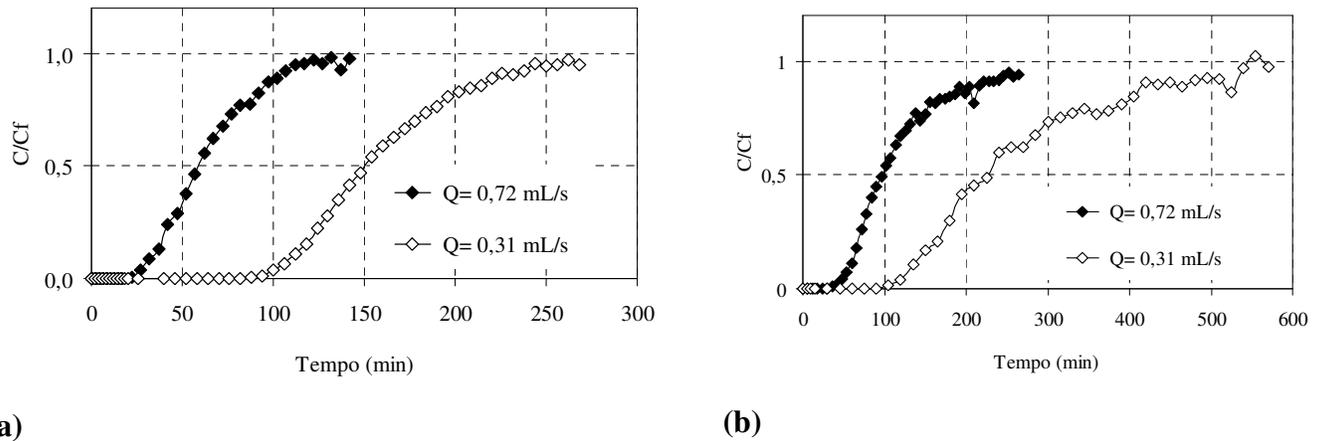


**Figura 5.42:** Triplicata de curvas de ruptura no ponto central do planejamento experimental. Condições operacionais:  $h = 40$  cm;  $C_f = 40$  mg/L;  $Q = 0,52$  mL/s ( $174,8$  L/min.m<sup>2</sup>).

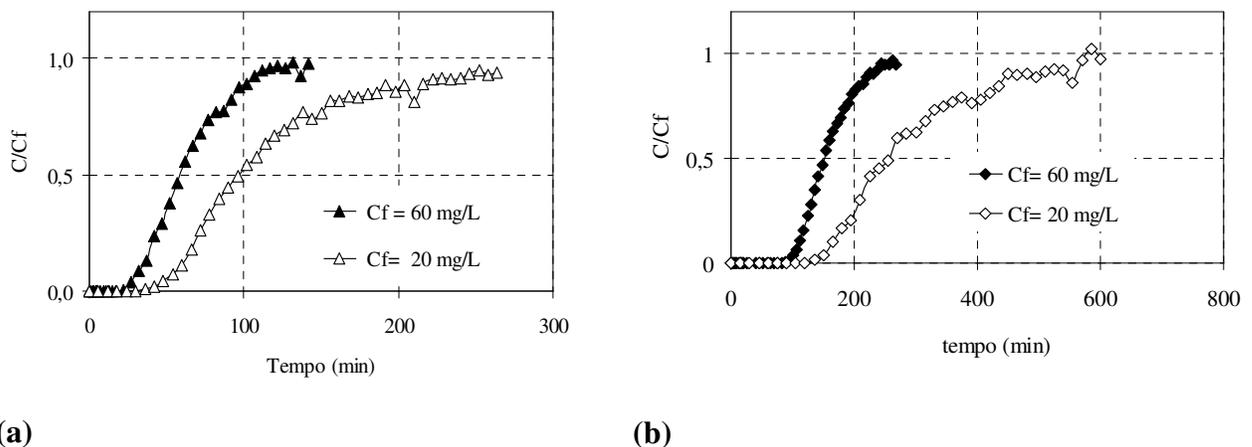
A Figura 5.43 mostra o efeito da vazão nos perfis de concentração para um comprimento de leito de 40 cm. Para as duas concentrações iniciais do corante, tanto os tempos de ruptura como os de saturação diminuem quando a vazão alimentada aumenta e a zona de transferência de massa foi maior para uma menor vazão de alimentação. Este comportamento poderia ser explicado pelo menor tempo de residência do fluido no leito, o que desfavorece a penetração dos corantes no interior dos poros das partículas de turfa e aumenta a dispersão axial (PADMESH *et al.*, 2005; AKSU, CAGATAY e GONEN, 2007).

Do mesmo modo, a Figura 5.44 mostra as curvas de ruptura para diferentes concentrações iniciais de corante para uma altura de leito de 40 cm. Pode-se observar que, para as duas vazões de 0,31 e 0,72 mL/s, o efeito da concentração inicial foi mais significativo para o ponto de saturação do que para o tempo de ruptura do leito, sendo reduzida a zona de

transferência de massa. Esse comportamento poderia ser explicado no sentido de que para uma maior concentração de corante na solução de alimentação, o gradiente de concentração seria maior, como também a velocidade de transferência de massa, sendo as partículas de turfa saturadas em um tempo menor. Estes resultados são similares aos reportados por TAN, AHMAD e HAMEED (2008) e UDDIN *et al.* (2009) para a adsorção do corante *Methylene blue* em carvão ativado.



**Figura 5.43:** Curvas de ruptura do corante AM para diferentes vazões. Condições experimentais:  $h = 40 \text{ cm}$ ; concentração inicial (a)  $C_o = 60 \text{ mg/L}$ ; (b)  $C_o = 20 \text{ mg/L}$ .



**Figura 5.44:** Curvas de ruptura do corante AM para diferentes concentrações iniciais. Condições experimentais:  $h = 40 \text{ cm}$ ; vazão (a)  $Q = 0,71 \text{ mL/s}$ ; (b)  $Q = 0,31 \text{ mL/s}$ .

A Tabela 5.21 mostra os tempos de ruptura e saturação das curvas dinâmicas do corante AM, as quais foram determinadas a partir dos perfis de concentração no tempo, onde o tempo de ruptura ou *break-point* ( $t_r$ ) foi estimado para uma razão de concentração de ( $C/C_f$ ) de 0,05 e o tempo para a saturação ( $t_s$ ) para uma razão de concentração de 0,95. Com estes valores, a capacidade de adsorção foi determinada no ponto de ruptura ( $q_f$ ) e saturação ( $q_s$ ), respectivamente. Destes valores foram estimados os comprimentos de leito não útil ( $H_{LNU}$ ).

**Tabela 5.21:** Tempos de ruptura ( $t_r$ ) e saturação ( $t_s$ ) determinados das curvas de ruptura para diferentes comprimentos do leito e condições operacionais para o corante AM.

$C_f$ (mg/L)	$Q$ (mL/s)	$h$ (cm)	$t_r$ (min)	$t_s$ (min)
60	0,72	8	2,4	32,0
		18	5,1	57,0
		28	13,7	112,0
		40	28,1	122,0
60	0,31	8	4,1	54,6
		18	21,4	166,0
		28	62,2	202,0
		40	102,8	268,0
20	0,72	8	4,1	45,4
		18	7,2	126,0
		28	23,3	192,0
		40	49,5	264,0
20	0,31	8	11,3	150,0
		18	33,1	315,0
		28	80,6	555,0
		40	152,6	570,0
40	0,52	8	$4,0 \pm 1,2$	$58,3 \pm 17,6$
		18	$15,6 \pm 0,5$	$136,7 \pm 16,1$
		28	$34,5 \pm 4,8$	$191,7 \pm 14,4$
		40	$64,0 \pm 3,9$	$206,7 \pm 2,9$

Pode-se observar que tanto os tempos de ruptura como os de saturação aumentam com o comprimento do leito, já que o tempo de residência do fluido no leito é maior. No entanto, quando a vazão da alimentação aumentou de 0,31 para 0,72 mL/s, o tempo de ruptura diminuiu 3 vezes, para ambas as concentrações de alimentação. Isto poderia ser explicado pelo aumento da velocidade do fluido e da dispersão axial. O efeito da concentração de alimentação foi menos significativo já que quando a concentração aumentou de 20 para 60 mg/L o tempo de ruptura foi reduzido em 57 e 67 %, para as vazões de 0,72 e 0,31 mL/s, respectivamente.

Os tempos de saturação foram afetados mais pela vazão do que pela concentração da alimentação, já que quando a concentração foi reduzida três vezes o tempo de saturação foi duplicado. Este mesmo efeito foi encontrado quando a vazão da alimentação foi reduzida duas vezes.

A Tabela 5.22 mostra as capacidades de adsorção determinadas no ponto de ruptura e saturação das curvas de ruptura do corante AM. Pode-se observar que as capacidades de adsorção no ponto de ruptura ( $q_u$ ) aumentaram com o comprimento de leito em todas as condições experimentais, isto se explica porque o fluido tem mais tempo para a transferência de massa e pelo menor predomínio da dispersão axial. As capacidades de adsorção, no ponto de saturação obtidas para o leito cujo comprimento foi de 8 cm, foram até 50% menores que as obtidas para os outros comprimentos de leito. Esses valores deveriam ser iguais, sendo as diferenças atribuídas novamente à metodologia de alimentação utilizada. De qualquer forma, estes valores experimentais não serão utilizados em cálculos futuros. Para as outras alturas de leito, principalmente entre os comprimentos de 28 e 40 cm, nota-se um leve aumento da capacidade de adsorção na saturação do leito. Isto poderia ser explicado pela menor incidência da dispersão axial sobre a transferência de massa, na dinâmica do leito (TATY-COSTODES *et al.*, 2005; UDDIN *et al.*, 2009).

A maior capacidade de adsorção, de 30 mg/g, foi obtida para uma concentração de alimentação de 60 mg/L e uma vazão de 0,31 mL/min. Com relação ao efeito das variáveis operacionais na capacidade de adsorção do leito, pode-se observar que, tanto um aumento da concentração inicial como uma diminuição da vazão, favorecem a adsorção dos corantes na turfa. Isto ocorre porque, por um lado, a velocidade de transferência de massa é favorecida pelo maior

gradiente inicial de concentração e, por outro lado, uma menor velocidade de transporte da solução de corante não útil favoreceria o transporte das moléculas de corante no interior das partículas de turfa. O comprimento do leito não usado ( $H_{LNU}$ ) ou zona de transferência de massa do leito apresentou uma dependência mais significativa com a vazão do que com a concentração da alimentação, onde o menor valor foi encontrado nas mesmas condições em que a capacidade de adsorção foi máxima.

**Tabela 5.22:** Capacidades de adsorção no ponto de ruptura ( $q_u$ ) e saturação ( $q_s$ ) e o comprimento de leito não usado ( $H_{LNU}$ ) para diferentes alturas de leito e condições operacionais para o corante AM.

Condições operacionais						
$C_f$ (mg/L)	$Q$ (mL/s)	$h$ (cm)	$q_u$ (mg/g)	$q_s$ (mg/g)	$H_{LNU}$ (cm)	
60	0,72	8	4,5	21,3	6,3	
		18	3,3	24,1	15,5	
		28	8,0	28,3	20,1	
		40	11,8	27,9	23,1	
60	0,31	8	3,0	15,8	6,5	
		18	7,7	29,2	13,2	
		28	16,7	29,7	12,2	
		40	19,6	30,1	14,0	
20	0,72	8	2,8	9,2	5,6	
		18	2,1	11,6	14,8	
		28	4,7	14,9	19,2	
		40	7,1	17,1	23,3	
20	0,31	8	3,3	15,2	6,3	
		18	4,4	15,4	12,8	
		28	7,1	18,4	17,2	
		40	9,5	18,4	19,3	
40	0,52	8	$3,6 \pm 1,4$	$16,2 \pm 1,9$	$6,2 \pm 0,9$	
		18	$6,8 \pm 0,3$	$22,5 \pm 0,4$	$12,5 \pm 0,2$	
		28	$10,0 \pm 1,4$	$24,1 \pm 1,8$	$16,4 \pm 1,1$	
		40	$13,2 \pm 0,8$	$24,3 \pm 0,8$	$18,3 \pm 1,3$	

A Figura 5.45 mostra que as capacidades de adsorção obtidas na coluna foram entre 55 e 88 % menores do que as determinadas nos ensaios de equilíbrio realizados em batelada, sendo as porcentagens menores quando a concentração de alimentação foi 20 mg/L. Estes resultados mostram que a transferência de massa no interior dos poros das partículas de turfa poderia representar uma etapa significativa no processo de transporte desde a fase fluida até a superfície do adsorvato, já que corresponde a etapa que precisa de um maior tempo de contato.

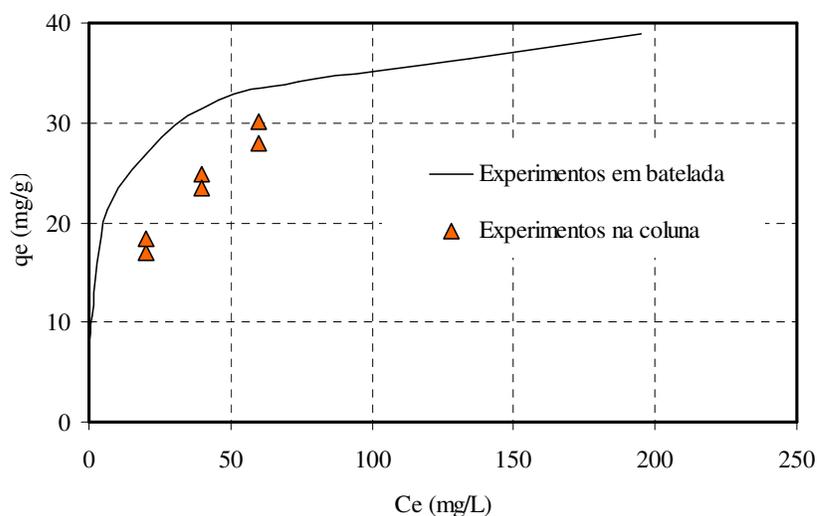


Figura 5.45: Comparação das capacidades de adsorção determinadas nos ensaios de batelada e na coluna de leito fixo.

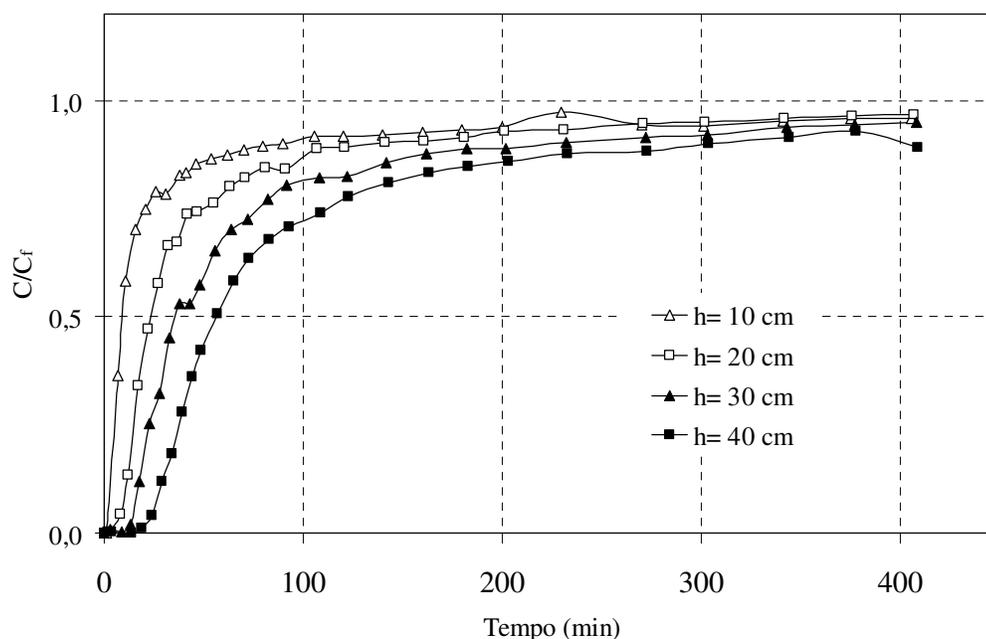
#### 5.4.2.2 Naftol Azul Preto

A Tabela 5.23 apresenta as condições operacionais usadas nos ensaios de curva de ruptura do corante NAP. Foi utilizado um planejamento experimental  $2^2$  cujos fatores foram também a vazão e a concentração da alimentação do leito. Além disso, em cada ensaio foram determinadas as curvas de ruptura nas alturas de leito de 10, 20, 30 e 40 cm.

**Tabela 5.23:** Condições experimentais dos ensaios de curva de ruptura do corante NAP.

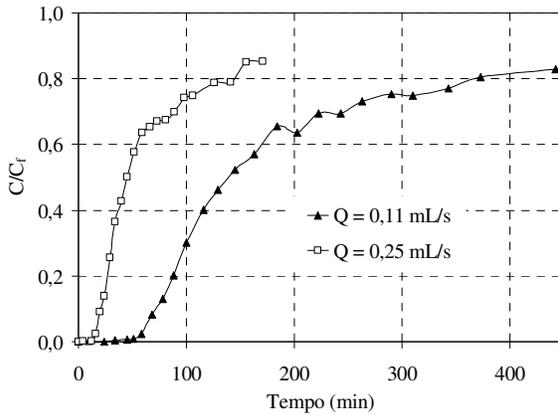
	valor	unidade
Altura do leito	40	cm
Diâmetro da coluna	1,6	cm
Diâmetro médio das partículas	0,553	mm
Densidade do leito	$69,9 \pm 2,3$	g/L
Porosidade do leito	$0,968 \pm 0,001$	
Vazão de alimentação	0,11-0,25 (32,8-74,6)	mL/s (L/m <sup>2</sup> min)
Concentração de corante na alimentação	10-20	mg/L
Temperatura	$27,9 \pm 0,9$	°C
pH	$2,6 \pm 0,9$	

A Figura 5.46 mostra as curvas de ruptura para quatro alturas de coluna, as quais mostram um comportamento muito diferente ao reportado para o corante AM, já que logo após do ponto de ruptura, a concentração de corante aumenta rapidamente até 50 % da concentração de alimentação para, em seguida, começar uma etapa de transferência de massa muito lenta e, que depois de 400 minutos, o leito ainda não alcança a saturação. Este comportamento poderia ser atribuído às baixas energias de interação entre as moléculas de corante e os sítios ativos da turfa, já que nestas condições os grupos carboxílicos se encontram neutralizados pelos prótons presentes na solução e a carga superficial da turfa poderia estar com uma leve carga positiva. Além disso, nestas condições também se favorece a agregação dos corantes aniônicos pela presença de prótons em solução, onde os agregados poderiam bloquear os poros impedindo a difusão das moléculas de corante e os agregados apresentam difusividades menores o que reduz a velocidade de transporte até o interior do adsorvente.

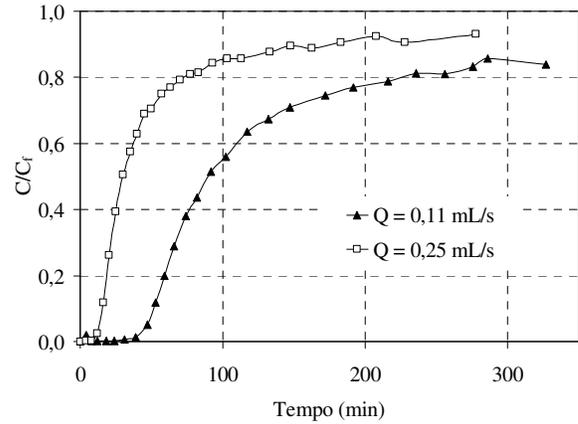


**Figura 5.46:** Curvas de ruptura do corante NAP para diferentes alturas de leito. Condições experimentais:  $C_f = 15,0$  mg/L;  $Q = 0,18$  mL/s.

As Figuras 5.47 e 5.48 mostram o efeito das variáveis operacionais vazão e concentração da alimentação na curva de ruptura, onde um aumento da vazão de 0,11 para 0,25 mL/s reduz drasticamente o tempo de ruptura. No entanto, o aumento da concentração inicial de 10 para 20 mg/L não modificou significativamente nem o tempo de ruptura e nem a zona de transferência de massa. Isto significa que um aumento do gradiente de concentração não afetou a velocidade de transferência de massa dos corantes da fase fluida até o interior das partículas de turfa. Isto poderia estar explicado novamente pela agregação dos corantes, favorecida nestas condições operacionais, o que reduz drasticamente a velocidade de transporte dos corantes no interior dos poros e provocou um rápido rompimento do leito e uma fase muito lenta para alcançar a saturação do leito.

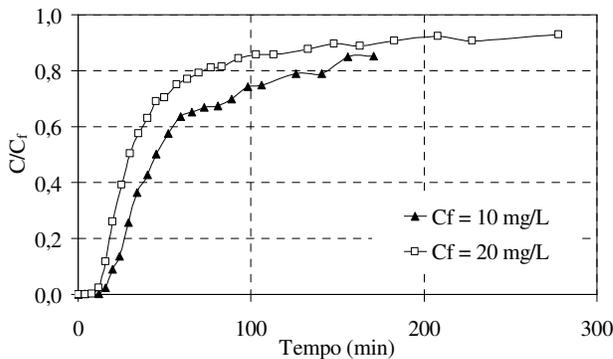


(a)

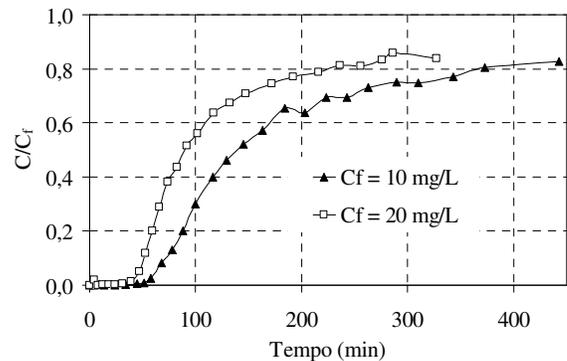


(b)

**Figura 5.47:** Curvas de ruptura do corante NAP para diferentes vazões alimentadas. Condições operacionais:  $h = 40$  cm; (a)  $C_f = 10$  mg/L; (b)  $C_f = 20$  mg/L.



(a)



(b)

**Figura 5.48:** Curvas de ruptura do corante NAP para diferentes concentrações de alimentação. Condições operacionais:  $h = 40$  cm; (a)  $Q = 0,25$  mL/s; (b)  $Q = 0,11$  mL/s.

A Tabela 5.24 mostra os tempos de ruptura e saturação determinados para diferentes condições operacionais e altura de leito do corante NAP. Neste caso, os tempos de ruptura e de saturação foram determinados quando a razão entre a concentração de corante na saída e na alimentação foram 0,05 e 0,85, respectivamente. Estes valores foram selecionados devido às curvas de ruptura apresentar uma zona de transferência de massa muito extensa e, por esta razão, não foi possível alcançar a saturação em quase todos os ensaios experimentais.

**Tabela 5.24:** Tempos de ruptura ( $t_r$ ) e saturação ( $t_s$ ) determinados a partir das curvas de ruptura para diferentes comprimentos do leito e condições operacionais para o corante NAP.

Condições operacionais				
$C_f$ (mg/L)	$Q$ (mL/s)	$h$ (cm)	$t_r$ (min)	$t_s$ (min)
20	0,25	10	1,4	15,7
		20	3,1	40,0
		30	8,0	56,1
		40	13,1	98,2
20	0,11	10	2,0	46,0
		20	12,8	129,4
		30	27,9	235,0
		40	46,5	283,1
10	0,25	10	1,2	20,8
		20	3,8	68,5
		30	10,1	114,3
		40	17,5	156,0
10	0,11	10	0,7	77,2
		20	12,0	182,0
		30	34,9	322,4
		40	62,5	443,0
15	0,18	10	$1,93 \pm 0,13$	$36,9 \pm 12,9$
		20	$7,74 \pm 1,96$	$104,9 \pm 15,5$
		30	$15,35 \pm 1,26$	$160,2 \pm 31,5$
		40	$25,36 \pm 1,14$	$181,6 \pm 20,3$

A Tabela 5.25 mostra as capacidades de adsorção no ponto de ruptura e de saturação dos ensaios de adsorção com o corante NAP. Em geral, as capacidades de adsorção tanto no ponto de ruptura como na condição de saturação são muito inferiores às obtidas nos ensaios em batelada, cujos valores foram 7,9, 10, 61 e 12,78 mg/g para as concentrações de 10, 15 e 20 mg/L, respectivamente. Estas capacidades representaram 20-30 % das capacidades obtidas nos ensaios em batelada.

Os baixos níveis de interação entre as moléculas de corante e os sítios ativos da turfa podem ser a causa da ampla zona de transferência de massa, a qual representou entre 72-80 % do comprimento total de leito. Além disso, neste caso as variáveis estudadas não apresentaram um efeito significativo tanto na capacidade de adsorção como no comprimento de leito não usado.

**Tabela 5.25:** Capacidades de adsorção no ponto de ruptura ( $q_u$ ) e de saturação ( $q_s$ ) e comprimento de leito não útil para diferentes comprimentos de leito e condições operacionais do corante NAP.

Condições operacionais						
Co (mg/L)	Q (mL/s)	h (cm)	$q_u$ (mg/g)	$q_s$ (mg/g)	$H_{LUN}$ (cm)	
20	0,25	10	0,03	1,42	9,8	
		20	0,06	1,72	19,2	
		30	0,33	1,75	24,2	
		40	0,48	2,17	30,9	
20	0,11	10	-0,12	2,33	10,6	
		20	0,35	2,46	17,3	
		30	0,65	3,02	23,6	
		40	0,91	3,34	29,3	
10	0,25	10	-0,02	0,91	10,2	
		20	0,08	1,43	18,9	
		30	0,28	1,87	25,6	
		40	0,41	2,11	32,2	
10	0,11	10	-0,13	1,48	10,8	
		20	0,16	1,61	17,9	
		30	0,46	2,24	23,6	
		40	0,68	2,48	28,9	
15	0,18	10	$0,01 \pm 0,01$	$1,53 \pm 0,50$	$9,9 \pm 0,0$	
		20	$0,26 \pm 0,13$	$2,00 \pm 0,20$	$17,4 \pm 1,1$	
		30	$0,43 \pm 0,05$	$2,46 \pm 0,33$	$24,7 \pm 0,2$	
		40	$0,59 \pm 0,03$	$2,51 \pm 0,28$	$30,4 \pm 0,7$	

### 5.4.3 Modelagem da adsorção dos corantes em colunas de leito fixo de turfa

Para prever a adsorção dos corantes AM e NAP em um leito de turfa foi selecionado o modelo de THOMAS (1944), o qual tem sido usado principalmente em colunas de separação de proteínas e com íons metálicos com boas qualidades de predição (BORBA *et al.*, 2008; EL-SAYED; CHASE, 2010). No caso da adsorção de corantes as interações entre os grupos funcionais da turfa (grupos carboxílicos) e os corantes são eletrostáticas do mesmo tipo que os sistemas estudados e até agora não se tem informação do modelo mais apropriado para este tipo de sistema. Por isso se selecionou um modelo que desconsidera a dispersão axial e difusão no interior dos poros como um primeiro intento de modelagem dos resultados obtidos, para deixar como base para a proposição de um modelo mais complexo. Além disso, na literatura tem relatado muito trabalhos onde na modelagem do processo foi usando o Modelo de THOMAS, os quais têm mostrado boas qualidades de ajuste (HAN *et al.*, 2007; ROZADA *et al.*, 2007)

Para prever teoricamente as curvas de rupturas dos corantes AM e NAP em colunas de leito fixo de turfa, os parâmetros de equilíbrio ( $q_m$  e  $K_d$ ) usados foram determinados em experimentos de equilíbrio em batelada, enquanto que a constante cinética  $k_1$  foi obtida dos experimentos em tanque agitado. Com os valores destes parâmetros foram preditos os perfis de concentração no tempo nas diferentes condições de vazão e concentração da alimentação dos corantes.

#### 5.4.3.1 Corante Azul Maxilon 5G

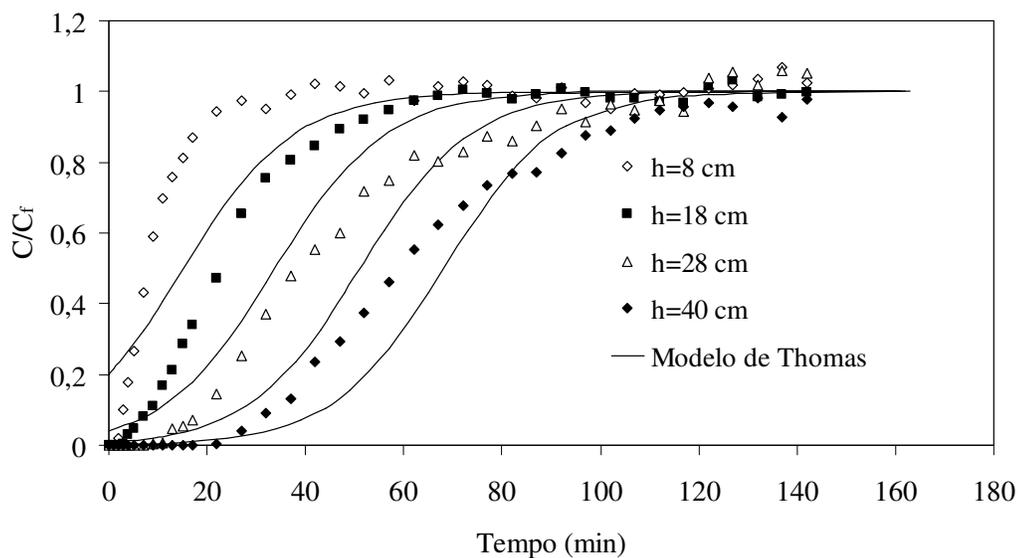
A Tabela 5.26 mostra os parâmetros usados para prever os perfis de adsorção do corante AM para concentrações de alimentação de 20 e 60 mg/L e vazões de 0,31 e 0,72 mL/s, sendo as condições usadas nos experimentos de adsorção apresentadas no capítulo 5.4.2. O valor da constante cinética selecionada correspondeu a uma concentração de alimentação de 48 mg/L e uma concentração de turfa de 3,36 g/L, a qual corresponde ao valor medio das concentrações selecionadas para os experimentos em leito fixo.

**Tabela 5.26:** Parâmetros usados na simulação das curvas de ruptura do corante AM.

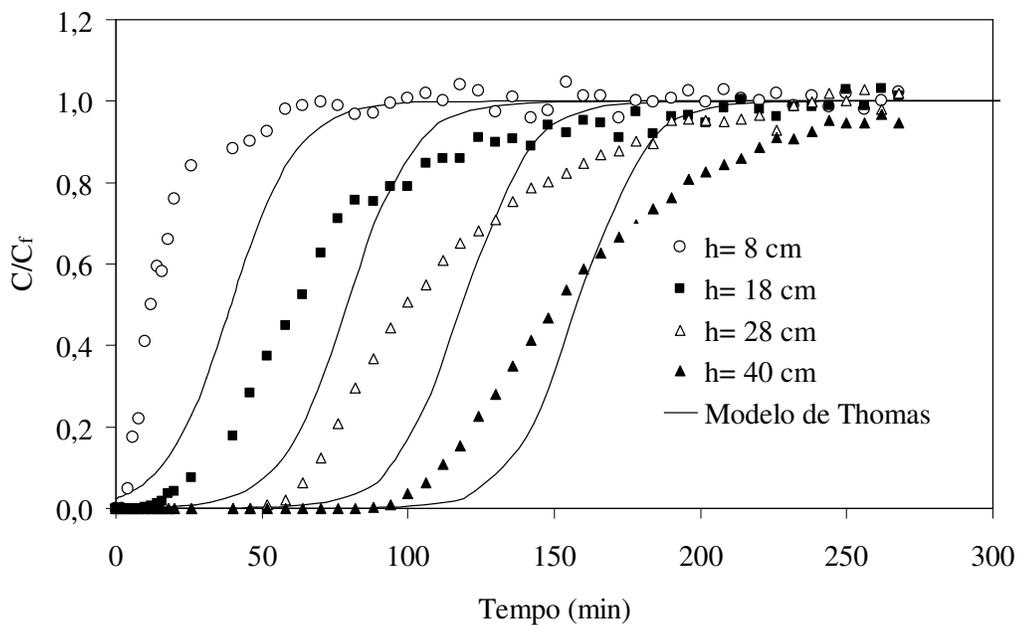
Parâmetro	Valores
$q_m$ (mg/g)	36,25
$K_d$ (mg/L)	3,717
$k_1$ (L/ mg.min)	0,00132/0,00287
$m$ (g)	5,809

As Figuras 5.49, 5.50, 5.51, 5.52 mostram os perfis de adsorção experimentais e preditos pelo modelo de THOMAS (1944), usando os parâmetros de equilíbrio e cinéticos determinados a partir dos dados experimentais em batelada e em tanque agitado respectivamente. Pode-se observar que as curvas simuladas pelo modelo apresentaram tempos de rupturas maiores aos reais, onde para as concentrações de alimentação de 60 mg/L o modelo apresentou as melhores capacidades de predição dos perfis.

Para as curvas de adsorção medidas a 60 mg/L (Figuras 5.49 e 5.50) as capacidades de adsorção para uma altura de leito de 40 cm foram entre 18 e 11 % menores do que as determinadas por experimentos de equilíbrio em batelada, sendo estas reduzidas de 34,1 mg/g até 27,9 e 30,1 mg/L para as vazões de 0,72 e 0,31 mL/s, respectivamente. Este comportamento poderia ser explicado por uma menor penetração dos corantes ao interior dos poros das partículas de turfa, devido a um menor tempo de contato, comparado com os experimentos em batelada, os quais foram realizados em 4 dias, o que já foi discutido por KO; PORTER; McKAY (2003) para a adsorção de íons metálicos em colunas de turfa.



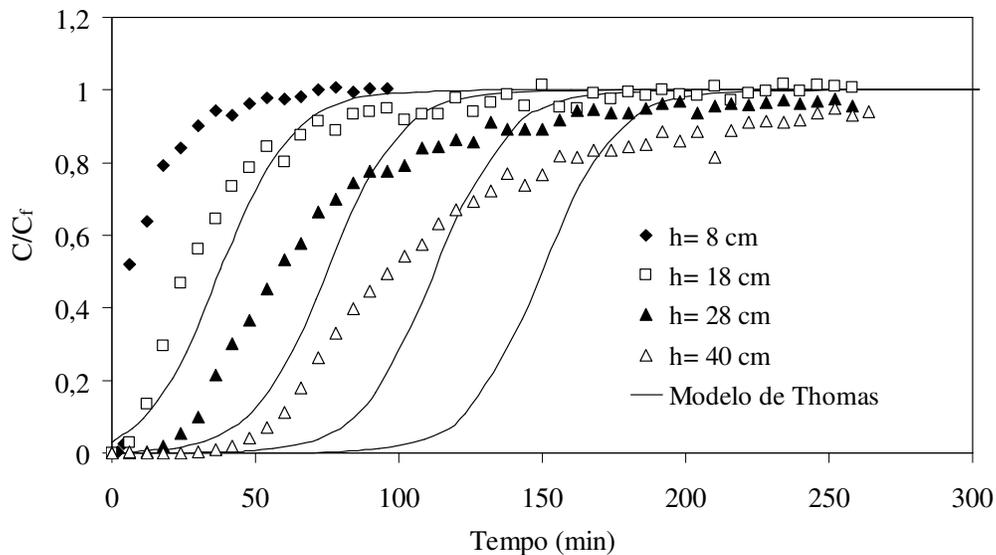
**Figura 5.49:** Curvas de rupturas predita e experimental para a adsorção de AM em leito fixo de turfa ( $k_1=0,00132$  L/mg min). Condições operacionais:  $C_f=60$  mg/L;  $Q=0,72$  mL/s.



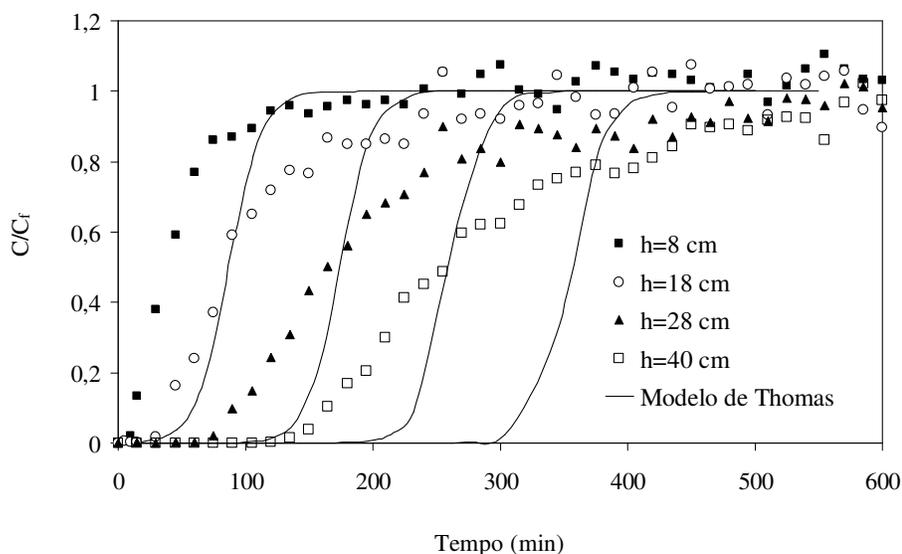
**Figura 5.50:** Curvas de rupturas predita e experimental para a adsorção de AM em leito fixo de turfa ( $k_1=0,00132$  L/mg min).. Condições operacionais:  $C_f=60$  mg/L;  $Q=0,31$  mL/s.

As curvas de ruptura simuladas a uma concentração de 20 mg/L apresentaram maiores discrepâncias com as determinadas experimentalmente. Neste caso as capacidades de adsorção foram menores entre 40-45 %, para uma altura de 40 cm de leito, em relação as capacidades determinadas nos experimentos em batelada, assim, as capacidades de adsorção no leito fixo foram 18,4 e 17,1 mg/g para vazões de 0,31 e 0,72 mL/s, respectivamente, comparadas com 30,6 mg/g determinadas nos experimentos em batelada. Esta reduzida capacidade de adsorção poderia estar associada também a menor velocidade de difusão dos corantes até o interior dos poros, já que nestas condições o gradiente de concentração entre a fase fluida e fase sólida foi muito menor. Segundo a modelagem dos experimentos em tanque agitado, para concentrações iniciais menores que 25 mg/L predominou a transferência externa, sendo a difusão intrapartícula pouco predominante.

Nestas condições as curvas preditas pelo modelo apresentaram uma inclinação muito maior às curvas experimentais, isto indicaria que a velocidade de adsorção dos corantes no leito foi muito menor a predita pelos experimentos em tanque agitado. Além disso, pode-se observar que este comportamento foi muito mais marcante para uma velocidade do fluido menor (0,31 mL/s), apresentando portanto menor coeficiente de transferência externo.



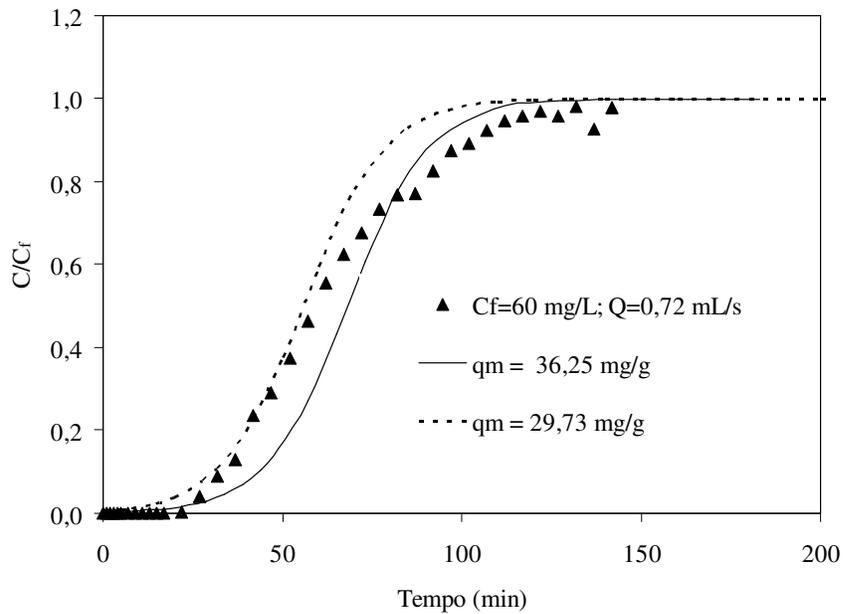
**Figura 5.51:** Curvas de rupturas predita e experimental para a adsorção de AM em leito fixo de turfa ( $k_1=0,00287$  L/mg min).. Condições operacionais:  $C_f=20$  mg/L;  $Q=0,72$  mL/s.



**Figura 5.52:** Curvas de rupturas predita e experimental para a adsorção de AM em leito fixo de turfa ( $k_1=0,00287$  L/mg min).. Condições operacionais:  $C_f= 20$  mg/L;  $Q= 0,31$  mL/s.

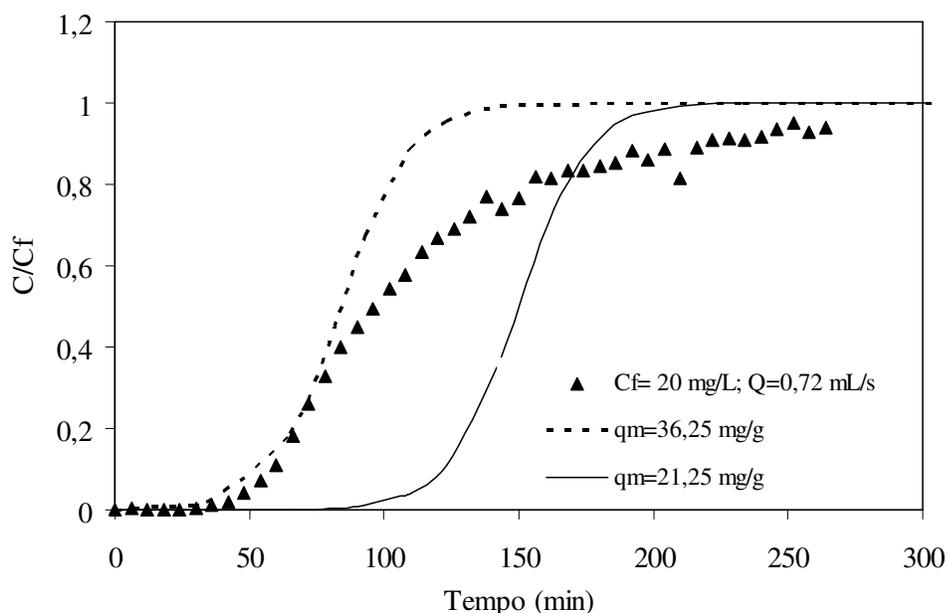
As discrepâncias entre as curvas preditas pelo modelo de THOMAS (1944) pode estar associada ao fato que foi selecionado um valor de constante cinética única ( $k_1=0,00132$  L/mg. Min), já que que apresentou uma redução com a concentração inicial nos experimentos em tanque agitado. Além disso, o modelo não considerou a difusão intrapartícula e a dispersão axial que poderiam ser relevantes na dinâmica do processo de adsorção nas condições experimentais estudadas.

As Figuras 5.53 e 5.54 mostram o efeito nas curvas de ruptura simuladas quando a capacidade de adsorção e a constante cinética do modelo de LANGMUIR foram modificadas. Pode-se observar que para uma redução de 18% da capacidade máxima de adsorção a predição do modelo foi melhor na fase inicial da curva de ruptura, embora na fase final até a condição de saturação, o modelo não se ajustou aos dados de adsorção apresentando tempos de adsorção menores. Esta falta de ajuste, segundo o relatado por ABOUDZADEH; JIAWEN; WIN (2006), está associada à difusão no interior dos poros do adsorvente e a dispersão axial. Além disso, SOUZA et al. (2008) reportou que a adsorção de corantes têxteis em leito de carvão ativado não foi bem representada na zona de saturação, por um modelo que considerou a dispersão axial e um coeficiente global de transferência de massa entre a fase fluida e o sítio de adsorção do sólido.



**Figura 5.53:** Curvas de rupturas predita e experimental para a adsorção de AM em leito fixo de turfa a diferentes capacidades máxima de adsorção ( $k_1=0,00132 \text{ L/mg min}$ ). Condições operacionais:  $C_f=60 \text{ mg/L}$ ;  $Q=0,72 \text{ mL/s}$ .

A Figura 5.54 mostra a curva de ruptura para uma redução de um 40% da capacidade máxima de adsorção ( $q_m=21,25 \text{ mg/g}$ ). Com os novos parâmetros, o modelo apresentou uma boa capacidade de predição na fase inicial da curva de ruptura. No entanto na fase após atingir o 50 % da concentração da alimentação o modelo falha na predição do comportamento do sistema.



**Figura 5.54:** Curvas de rupturas predita e experimental para a adsorção de AM em leito fixo de turfa para diferentes capacidades máxima de adsorção ( $k_1=0,00287$  L/mg min). Condições operacionais:  $C_f=20$  mg/L;  $Q=0,72$  mL/s.

A falta de predição do modelo de Thomas do processo de adsorção do corante AM em um leito fixo poderia estar associada à dispersão axial e a transferência de massa intrapartícula. Isto porque a fase da curva de ruptura depois de atingir o 50 % da concentração inicial corresponde quando a transferência intrapartícula é relevante, sendo essa fase a que o modelo não é capaz de predecir adequadamente.

#### 5.3.4.2 Corante Naftol Azul Preto

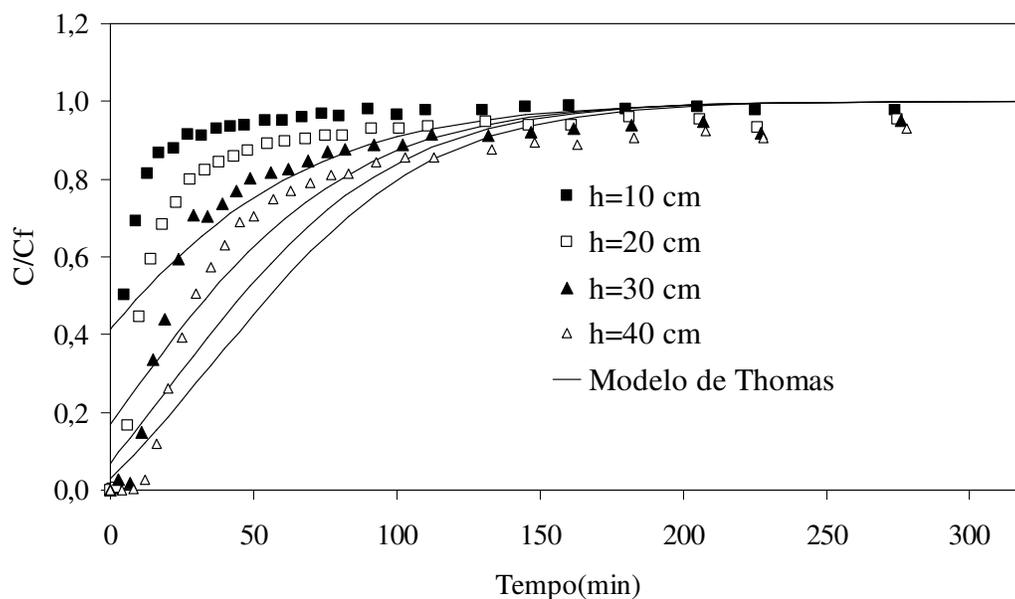
A Tabela 5.27 mostra os parâmetros da isoterma de Langmuir do corante NAP determinadas dos experimentos em batelada realizados a 30 °C e pH 2,6. O parâmetro cinético selecionado foi determinado no experimento em tanque agitado realizado a uma concentração inicial de corante de 42 mg/L e uma concentração de turfa de 8 g/L, que corresponde a menor concentração de trabalho. No entanto é superior aos níveis de concentração usados nos experimentos em leito fixo.

**Tabela 5.27:** Parâmetros usados na simulação das curvas de ruptura do corante NAP.

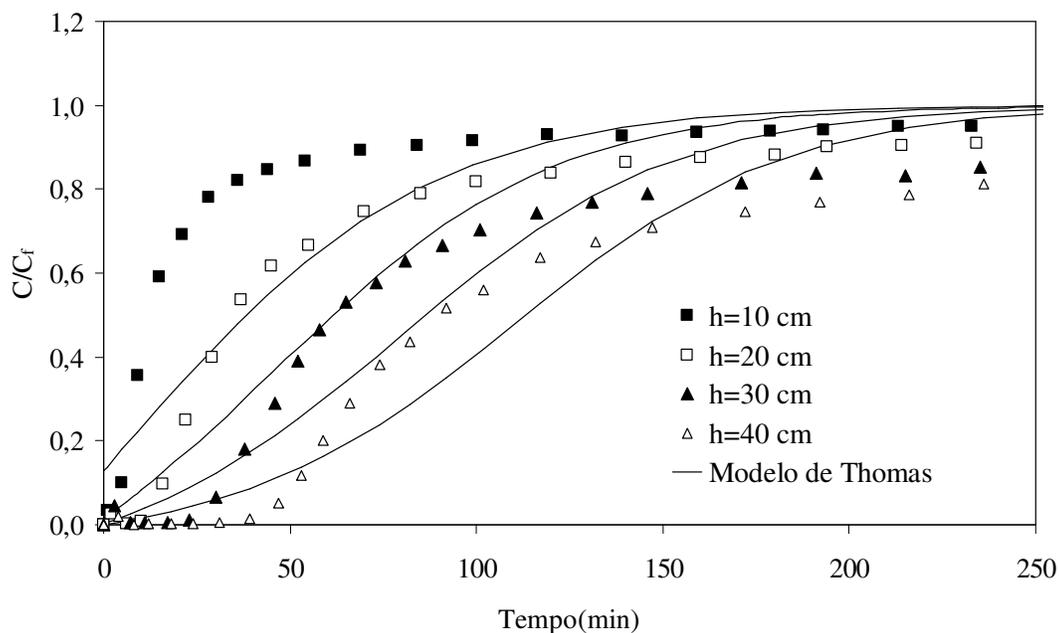
Parâmetro	Valores
$q_m$ (mg/g)	33,14
$K_d$ (mg/L)	31,87
$k_1$ (L/ mg.min)	0,00033/0,00097
$m$ (g)	4,965

As Figuras 5.55, 5.56 e 5.57 mostram as curvas de rupturas experimentais e preditas pelo modelo para uma constante cinética de 0,00033 L/mg. min. Pode-se observar a baixa capacidade de predição do modelo em quase todas as condições experimentais, onde para uma concentração de alimentação de 20 mg/L o modelo sobrestima os tempos de ruptura, só o tempo para atingir a saturação foi razoavelmente bem predito. No entanto, para uma concentração inicial de 10 mg/L o modelo subestima os tempos de ruptura para as alturas de leito de 30 e 40 cm.

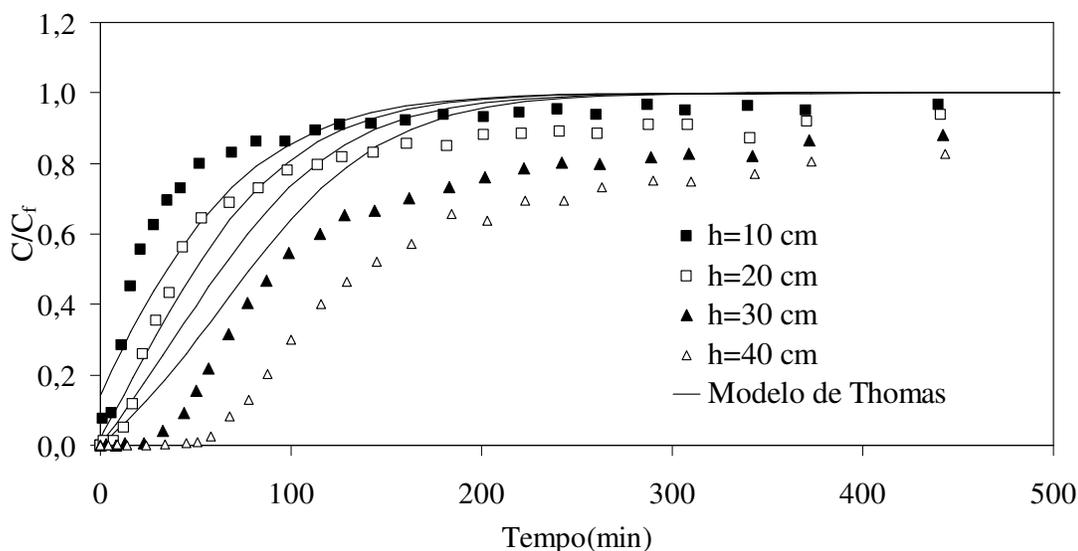
A falta de ajuste do modelo na fase inicial do processo de adsorção poderia estar associada a uma suposição errada da constante cinética, já que a concentração de alimentação foi a metade do valor usado no experimento cinético.



**Figura 5.55:** Curvas de rupturas previstas e experimentais para a adsorção de NAP em leito fixo de turfa ( $k_1=0,0033$  L/mg min). Condições operacionais:  $C_f=20$  mg/L;  $Q=0,25$  mL/s.



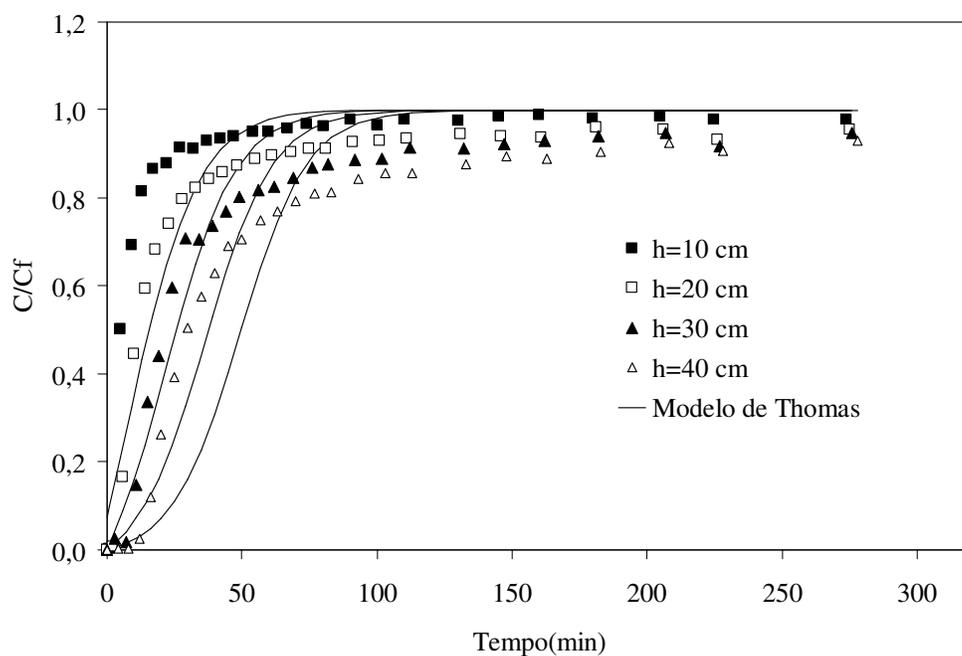
**Figura 5.56:** Curvas de rupturas previstas e experimentais para a adsorção de NAP em leito fixo de turfa ( $k_1=0,0033$  L/mg min). Condições operacionais:  $C_f=20$  mg/L;  $Q=0,11$  mL/s.



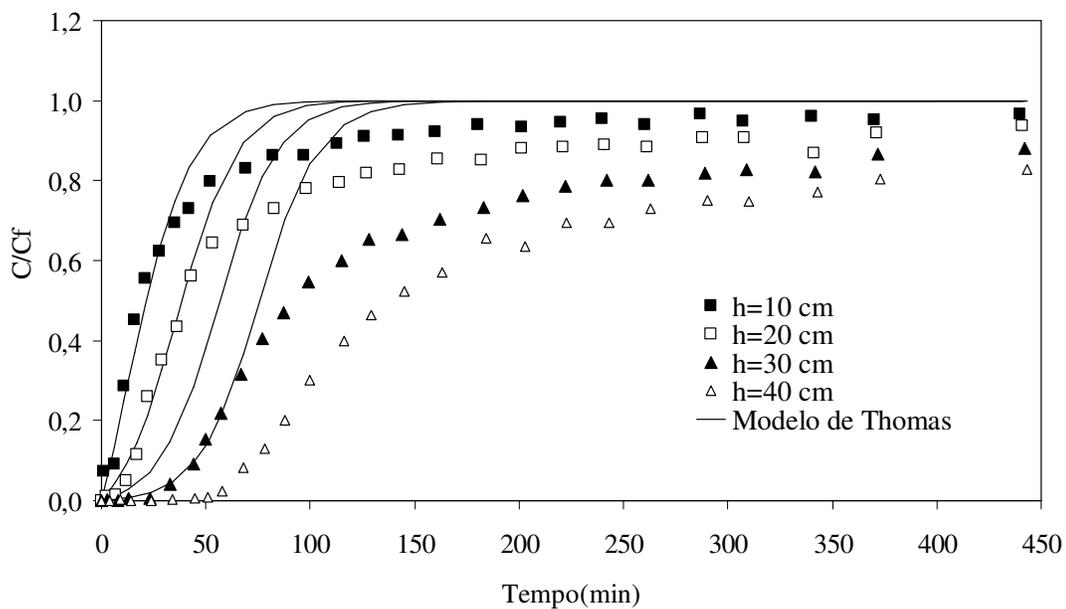
**Figura 5.57:** Curvas de rupturas preditas e experimentais para a adsorção de NAP em leito fixo de turfa ( $k_1=0,0033$  L/mg min). Condições operacionais:  $C_f=10$  mg/L;  $Q=0,11$  mL/s.

As Figuras 5.58 e 5.59 mostram as curvas de rupturas preditas pelo modelo para uma constante cinética três vezes superior ( $0,0097$  L/mg min). Pode-se observar que para as duas concentrações estudadas (10 e 20 mg/L), o modelo manteve o mesmo comportamento, sendo a diferença mais marcante na forma dos perfis, no entanto a predição na fase inicial da curva de ruptura não melhorou. A dificuldade na predição do modelo das curvas de rupturas poderia estar nas baixas concentrações da alimentação do corante e na forte influência da difusão intrapartícula. A qual foi mais relevante devido à baixa interação entre os corantes ácidos e os grupos funcionais da turfa. Nesse sentido, o modelo que considera a difusão superficial como mecanismo de transporte no interior da partícula apresentou boas capacidades de predição para este tipo de adsorvato em carvão ativado (LEE *et al.*, 2005).

Outro aspecto que se deve ter presente neste caso é a capacidade de agregação que apresentam os corantes de origem sulfônicos, a qual reduz os coeficientes de difusão intrapartícula, como foi reportado por MAEKAWA; TANAKA; YOSHIDA (1995) e MAEKAWA; KASAI; NANGO (1998) para adsorção de corantes sulfônicos em membranas de celulose.



**Figura 5.58:** Curvas de rupturas previstas e experimentais para a adsorção de NAP em leito fixo de turfa ( $k_1=0,0097$  L/mg min). Condições operacionais:  $C_f= 20$  mg/L;  $Q= 0,25$  mL/s.



**Figura 5.59:** Curvas de rupturas previstas e experimentais para a adsorção de NAP em leito fixo de turfa ( $k_1=0,0097$  L/mg min). Condições operacionais:  $C_f= 10$  mg/L;  $Q= 0,11$  mL/s.

Finalmente, é reconhecido que o modelo de THOMAS (1944) é uma simplificação do processo de adsorção em relação ao processo real, o qual poderia ser útil só para a predição da adsorção de corantes em circunstâncias onde não sejam necessárias altas precisões. A utilização de modelos mais complexos que consideram a difusão nos poros das partículas de adsorvente e a dispersão axial, na adsorção de corantes e íons metálicos em adsorventes como turfa e carvão ativado, têm mostrado boa representação do processo real, o que deveria ser estudado em uma seguinte fase (KO; PORTER; McKAY, 2003; LEE et al., 2005; SINGH; PANT, 2006; QUEK; AL-DURI, 2007).

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No presente estudo alcançou-se o objetivo inicialmente proposto de estudar a adsorção de corantes têxteis em turfa de origem Magalhânica em sistemas de batelada, tanque agitado e leito fixo.

#### 6.1 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados no Capítulo 5, a turfa de origem magalhânica selecionada para adsorver corantes de águas residuais apresentou um baixo nível de decomposição, já que foi classificada como H3 segundo a metodologia de VON POST. A análise elementar e o DRX mostraram que a turfa apresenta um baixo nível de aromaticidade, sem a presença de matéria amorfa. As microscopias eletrônicas mostraram que as partículas de turfa apresentam diferentes geometrias com uma aparência esponjosa e cavidades externas cujos diâmetros atingem 10  $\mu\text{m}$ , com uma área superficial determinada pelo método BET de 136  $\text{m}^2/\text{g}$ . As determinações tanto de área superficial como volume de poro apresentaram alta incertezas devido a que as paredes das partículas de turfa são deformável o que impide sua medição.

Segundo a análise na região do infravermelho, as intensidades mais fortes de adsorção foram próximas de 3431, 2920, 1627 e 1031  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem ao estiramento O-H dos grupos carboxílicos e fenólicos, aos grupos C-H das ligações alifáticas, às vibrações C=C de aromáticos e aos C-O dos polissacarídeos, o que indica que os grupos funcionais da turfa poderiam ser grupos carboxílicos e fenólicos associados à presença de substâncias húmicas principalmente. A concentração destes grupos foi de 0,91 meq/g, segundo o método de titulação de BOEHM. Eles proporcionaram uma carga superficial preferencialmente negativa ao adsorvente para pH acima do PCZ de 3,68. Abaixo do pH 3,68, a carga superficial da turfa pode se tornar neutra ou com uma leve carga positiva.

A adsorção dos corantes NAP e ABRR em turfa foi fortemente influenciada pelas variáveis pH e força iônica. O pH modificou a carga superficial do adsorvente de positiva para

negativa e a força iônica reduziu as interações eletrostáticas. Neste sentido, as condições mais favoráveis para adsorver os corantes aniônicos NAP e ABRR foram em pH 2,6, abaixo do pH de PCZ da turfa e alta força iônica, onde foram favorecidas quando as interações eletrostáticas foram atrativas ou quando as interações eletrostáticas de repulsão foram reduzidas. No caso do corante AM, o pH e a força iônica não afetaram significativamente a adsorção deste corante em turfa. Os mecanismos de interação entre os corantes aniônicos e catiônicos com os grupos funcionais da turfa podem ser de natureza eletrostática, seja repulsiva ou atrativa, e de natureza não eletrostática como as interações hidrofóbicas.

As isotermas de adsorção dos corantes NAP e AM foram classificadas como tipo L, favoráveis e com tendência à saturação, devido à natureza heterogênea da superfície da turfa e às interações corante-corante que favoreceriam a formação de multicamadas. Por isto, os dados experimentais foram melhores correlacionados pelo modelo de Sips de três parâmetros do que pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

As capacidades máximas de adsorção dos corantes AM e NAP foram de 35,1 e 33,1 mg/g, respectivamente, nas condições mais favoráveis de cada corante.

Segundo os resultados dos estudos cinéticos da adsorção do corante AM em tanques agitados, a etapa que controla o transporte das moléculas de corante desde o seio do fluido até os sítios ativos da turfa foi à difusão no interior dos poros da partícula, já que tanto o diâmetro como a velocidade de agitação apresentaram um efeito pouco significativo na velocidade de transporte das moléculas dos corantes. A velocidade de transporte decresce com o aumento da concentração inicial devido à penetração das moléculas de corante no interior das partículas.

Para o corante AM, os modelos cinéticos de parâmetros globais de segunda ordem e Langmuir apresentaram um melhor ajuste aos dados experimentais em baixas concentrações de corante, em que a etapa de transporte predominante no processo cinético e adsorção no sítio ativo ou transferência externa (adsorção de soluções diluídas). No entanto, a cinética de adsorção em concentrações maiores que 50 mg/L, os modelos apresentaram menores capacidades de ajuste, provavelmente pela difusão no interior dos poros das partículas (soluções concentradas).

No caso do corante NAP, a cinética de adsorção para pH ácido de 2,6 foi afetada não somente pelas interações adsorvato-adsorvente, mas também pelas interações adsorvato-adsorvato. O modelo de segunda ordem apresenta uma boa correlação aos dados experimentais somente em baixas concentrações de corante, onde o nível de agregação dos corantes foi menor.

A modelagem da cinética de adsorção dos corantes em um sistema de tanque agitado, mostrou que a difusão paralela espaço ocupado pelo líquido e a superfície do poro foram importantes no transporte das moléculas de corante até os sítios ativos da turfa. Sendo estimados coeficientes de difusão no poro entre  $1,08-3,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  e de coeficientes de difusão na superfície entre  $0,2-1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . Resistência externa a transferência só foi controlante a baixas concentrações iniciais de corante ( 12,5 mg/L).

Segundo os ensaios de caracterização fluidodinâmicos, o leito fixo de turfa apresentou uma porosidade total entre 93-96 % e uma porosidade do leito de 46 %.

A adsorção do corante AM no leito de turfa teve um bom desempenho, com capacidades de adsorção entre 17 e 30 mg/g e zonas de transferência de massa entre 14 e 23 cm nas condições de trabalho selecionadas. No entanto, a adsorção do corante NAP apresentou um baixo nível de desempenho, com capacidade de adsorção entre 2-3 mg/g, devido às interações do corante com os grupos funcionais da turfa serem muito fracas.

O modelo de THOMAS para ambos corantes AM e NAP não apresentou uma predição satisfatória dos dados experimentais, isto porque tanto a dispersão axial como a difusão são relevantes no processo de adsorção de corantes em leito fixo. Além disso, no caso do corante NAP a agregação dos corantes influencia o transporte das moléculas da fase líquida até a superfície do adsorvente.

Finalmente, pode-se concluir que a turfa poderia ser usada para adsorção de corantes catiônicos como Azul Maxilon 5G, já que apresentou boas capacidades de adsorção em todos os sistemas estudados e um desempenho aceitável nas colunas de leito fixo. Mas, os corantes aniônicos, como Naftol Azul Preto, apresentam um baixo desempenho nas colunas de leito fixo o que não garante a utilização da turfa para sua remoção em efluentes têxteis.

## 6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

.Diante das conclusões obtidas, propõem algumas sugestões para a continuidade deste trabalho. São elas:

- Estudo da adsorção de mixtura de corantes sejam estes ácidos, básicos e reativos para avaliar a competição pelos sítios ativos da turfa.
- Avaliação dos interferentes presentes em efluentes têxteis na adsorção dos corantes em turfa.
- Estudos da desorção dos corantes ácidos, básicos e reativos em turfa para avaliar a regeneração do adsorvente e a recuperação dos corantes para uma possível reutilização deles no processo de tingimento.
- Avaliar a modelagem do processo de adsorção de corantes em colunas de leito fixo que envolva a dispersão axial e difusão dos corantes no interior dos poros.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUDZADEH, M. R.; JIAWEN, Z.; BIN, W. Modeling of protein adsorption to DEAE sepharose FF: Comparison of data with model simulation. **Korean Journal Chemical Engineering**. v. 23, p. 124-130, 2006.

ADAK, A. ; BANDYOPADHYAY, M. ; PAL, A. Fixed bed column study for the removal of crystal violet (C.I: Basic Violet 3) dye from aquatic environmental by surfactant-modified alumina. **Dyes and Pigments**. v. 69, p. 245-251, 2006.

AKKAYA, G.; UZUN, I.; GUZEL, F. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin. **Dyes and Pigments**. v. 73, p. 168-177, 2007.

AKMIL-BASAR, C. *et al.* Adsorption of high concentration malachite green by two activated carbons having different porous structures. **Journal of Hazardous Materials**. v. B 127, p. 73-80, 2005.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. **Process Biochemistry**. v. 40, p. 997-1026, 2005.

ASKU, Z.; CAGATAY, S. S.; GONEN, F. Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity. **Journal of Hazardous Material**. v. 143, p. 362-371, 2007.

AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Bioprocess Biochemistry**. v. 40, p. 1347-1361, 2005.

ALBERTI, M. Consideraciones generales sobre las turberas de la cordillera pelada. **Boletín de la Universidad de Chile**. n. 65, p. 52-53, 1966.

ALBERGHINA G. *et al.* Dimerization of Cibacron Blue F3GA and other dyes: Influence of salts and temperature. **Dyes and Pigments**. v. 46, p.129-137, 2000.

AL-DEGS, Y. *et al.* Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**. v. 34, p. 927-935, 2000.

AL-DEGS, Y. *et al.* Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems. **Chemical Engineering Journal**. v. 128, 163-167, 2007.

AL-DEGS, Y. S. *et al.* Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**. v. 77, p. 16-23, 2008.

AL-FAQIH, L.; JHONSON, P. D.; ALLEN, S. J. Evaluation of a new peat-based sorbent for metals capture. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 1394-1402, 2008.

ALKAN, M. *et al.* Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**. v.139, p. 213-223, 2008.

ALLEN, S. J. *et al.* Adsorption of acid dye onto peat from aqueous solution-solid diffusion model. **Journal Colloid and Interface Science**. v.126, p. 517-524, 1988.

ALLEN, S. J. *et al.* Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**. v. 88, p. 143-152, 2003.

ALLEN, S. J.; McKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 280, p. 322-333, 2004.

ALLEN, S. J. *et al.* Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 286, p. 101-109, 2005a.

ALLEN, S. J. *et al.* Mass transfer processes in the adsorption of basic dyes by peanut. **Chemical Engineering Chemical Research**. v. 44, p. 1942-1949, 2005b.

ALVAREZ-HORNOS, F.J. A. *et al.* Biofiltration of ethylbenzene vapours: Influence of the packing materials. **Bioresource Technology**. v.99, p. 269-276, 2008.

ALVES DE LIMA, R. O. *et al.* Mutagenic and carcinogenic potencial of a textile dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. **Mutation Research**. v. 626, p. 53-60, 2007.

ANNADURAI, G.; LING L.; LEE J. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: Isotherm, kinetics and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**. v. 152, p. 337-346, 2008.

ANTONOV, L. *et al.* UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water. **Talanta**. v. 49, p. 99-106, 1999.

BAILEY, S. E. *et al.* A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**. v. 11, p. 2469-2479, 1999.

BAKSHI, D. K.; SHARMA, P. Genotoxicidade of textile dyes evaluated with Ames test and *rec*-assay, Journal of Environmental Pathology. **Toxicology and Oncology**. v. 22, p. 101-109, 2003.

BARBIE, B.M *et al.* Point of zero and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. **Carbon**. v. 37, p. 477-481, 1999.

BATISTA, A. P. S.; ROMAO, L. P. C.; ARGUELHO, M. L. P. M. Biosorption of Cr(III) using in *natura* and chemical treated tropical peats. **Journal of Hazardous Materials**. v. 163, p. 517-523, 2009.

BAYLEY, S. E. *et al.*, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**. v. 33, p. 2469-2479, 1999.

BAYNES, R. E. *et al.* Cutaneous toxicity of the benzidine dye direct red 28 applied as mechanistically-defined chemical mixtures (MDCM) in perfused porcine skin. **Toxicology Letters**. v. 93, p. 159–169, 1997.

BELLAMY, L. J. The infrared spectro of complex molecules, 1966.

BISWAS, S. J.; KHUDA-BUKHSH, A. R. Cytotoxic and genotoxic effects of the azo-dye *p*-dimethylaminoazobencene in mice: A time-course study. **Mutation Research**. v. 587, p.1-8, 2005.

BESINELLA, E. *et al.* Efeito da temperatura e do tamanho de partícula na adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em carvão ativado. **Acta Scientiarum Technology**. v. 31, p. 185-193, 2009.

BOEHM, H. P. Chemical identification of surface groups. **Advanced in Catalysis**. v. 16, p. 179-274, 1966.

BOEHM, H. P. Surface oxidos on carbon and their analysis: A critical assessment. **Carbon**. v. 40, p.145-149, 2002.

BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavoir of charcoal with respect to chloride. **Journal of American Chemical Society**. v. 42, p. 523-544, 1920.

BORBA, C. E. *et al.* Prediction of the copper(II) íons dynamic removal from a médium by using mathematical models with analytical solution. **Journal of Hazardous materials**. v. 152, p. 366-372, 2008.

BROWN, P.A.; GILL, S. A.; ALLEN, S. J. Metal removal from wastewater using peat. **Water Research**. v. 34, p. 3907-3916, 2000.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemical Society**. v. 60, p. 309-319, 1938.

BULUT, E.; OZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetics studies and process design. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 115, p. 234-246, 2008.

CAPITELLI, P. A.; VELASCO, M. I.; CEPPI, S. B. Chemical and physicochemical characteristics of humic acids extracted from compost, soil and amended soil. **Talanta**. v. 69, p. 1234-1239, 2006.

CARVALHO, P. H. V. Tropical as a versatile material for solid-phase extraction of pesticides from medicinal plant *Cordia salicifolia*. **Journal Brazilian Chemical Society**. v. 21, p. 659-664, 2010.

CEPPI, S. B.; VELASCO, M. I.; DE PAULI, C. P. Differential scanning potentiometry: Surface charge development and apparent dissociation constants of natural humic acids. **Talanta**. v. 50, p. 1057-1063, 1999.

CHASE, H. A. Prediction of the performance of preparative affinity chromatography. **Journal Chromatography**. v. 297, p. 179-202, 1984.

CHAKRABORTY, S. *et al.* Adsorption study for the removal of a basic dye: experimental and modeling. **Chemosphere**. v. 58, p. 1079-1086, 2005.

CHATTERJEE, S. *et al.* Adsorption removal of Congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**. v. 299, p. 146-152, 2007.

CHEN, B.; HUI, C. W.; MCKAY, G. Film-pore diffusion modeling for the sorption of metal ions from aqueous effluents onto peat. **Chemical Engineering Journal**. v. 84, p. 77-94, 2001a.

CHEN, B.; HUI, C. W.; MCKAY, G. Film-pore diffusion modeling and contact optimization for the adsorption of dyestuff on pith. **Water Research**. v. 14, p. 3345-3356, 2001b.

CHERN, J.-M.; WU, C.-Y. Desorption of dye activated carbon beds: Effects of temperature, pH, and alcohol. **Water research**. v. 35, p. 4159-4165, 2001.

CHIOU; M.-S.; HO, P.-Y.; LI, H.-Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemical cross-linked chitosan beads. **Dyes Pigments**. v. 60, p. 69-84, 2004.

CHIOU, M.-S.; CHUANG, G.-S. Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemical cross-linked chitosan beads. **Chemosphere**. v. 62, p. 731-740, 2006.

CHONG, M. N. *et al.* Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**. v. 44, p. 2997-3027, 2010.

CHOONG, T. S. Y. *et al.* Film-pore-concentration surface diffusion model for the adsorption of dye onto palm kernel shell activated carbon. **Journal Colloid and Interface Science**. v. 301, p. 436-440, 2006.

CHOUDHARY, G. Human health perspectives on environmental exposure to benzidine: A review. **Chemosphere**. v. 32, p. 267-291, 1996.

CHOY, K. K. H.; PORTER, F. J.; McKAY, G. Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon. **Journal Chemical Engineering Data**. v. 45, p. 575-584, 2000.

CHOY, K. K. H.; PORTER, J. F.; McKAY, G. A film-pore-surface diffusion model for the adsorption of acid dyes on activated carbon. **Adsorption**. v. 7, p. 305-317, 2001.

CHOY, K. K. H.; PORTER, F. J.; McKAY, G. Single and multicomponent equilibrium studies for the adsorption of acidic dyes on carbon from effluents. **Langmuir**. v. 20, p. 9646-9656, 2004.

CHUNG, K-T.; CHEN, S-C.; CLAXTON, L. D. Review of the *Salmonella typhimurium* mutagenicity of benzidine, benzidine analogues, and benzidine-based dyes. **Mutation Research**. v. 612, p. 58-76, 2006.

ÇIÇEK, F. *et al.* Low cost removal of reactive dyes using wheat bran. **Journal of Hazardous Materials**. v. 146, p. 408-416, 2007.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003, 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal Santa Catarina, Florianópolis.

CLEUVERS, M.; RATTE, H. Phytotoxicity of coloured substances: is Lemna Duckweed an alternative to the algal growth inhibition test?. **Chemosphere**. v. 42, p. 9-15, 2002.

CLOUTIER, J.; LEDUY, A.; RAMALHO, R. S. Peat adsorption of herbicide 2,4-D from wastewaters. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 63, p. 250-257, 1985.

COCOZZAA, C. *et al.* Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties. **Organic Geochemistry**. v. 34, p. 49-60, 2003.

COLMENAREJO, M. F. *et al.* Evaluation of municipal wastewater treatment plants with different technologies at Las Rozas, Madrid (Spain). **Journal of Environmental Management**. v. 81, p. 399-404, 2006.

COUILLARD, D. The use of peat in water treatment. **Water Research**. v. 28, p. 1261-1274, 1994.

COUPAL, B.; LALANCETTE, J-M. The treatment of waste waters with peat moss. **Water Research**. v. 10, p. 1071-1076, 1976.

CRECÊNCIO, F. J. **Estudo de turfas em laboratório como barreira relative na remediação de aquíferos**. 2008, 173 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) -Universidade Federal de Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro.

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

CRINI, G. *et al.* The removal of Basic Blue 3 from aqueous solution by chitosan-based adsorbent: batch studies. **Journal of Hazardous Materials**. v. 153, p. 96-106, 2008.

CUSSLER, E. L. Diffusion of interacting species In: **Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems**. 2nd. Ed. Cambridge University Press. USA, 2007, chap. 6, p.142-183.

DA FONÇECA, H. A. A. **Estudo in vitro da toxicidade de corantes têxteis azo em *Tetrahymena pyriformis***. 2006, 70f. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aplicada)-Faculdade de Ciências da Universidade de Porto. Porto, Portugal.

DAKIKYA, M.; NEMCOVA, I. Aggregation of o,o'-Dihydroxyazo dyes-1. Concentration, temperature, and solvent effect. **Dyes and Pigments**. v. 40, p. 141-150, 1999.

DÁVILA-JIMÉNEZ, M. M.; ELIZALDE-GONZÁLES, M. P.; PELÁEZ-CID, A. A. Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 254, p. 107-114, 2005.

D'AVILA, J. S. *et al.* A new methodology to obtain a reduction of the heavy metal concentration in waste originated in solid residues "Chorume". **Water Science Technology**. v. 24, p. 159-164, 1991.

D'AVILA; MATOS, C. M.; CAVALCANTI, M. R. Heavy metals removal from wastewater by using activated peat. **Water Science Technology**. v. 26, p.2309-2312, 1992.

DE WIT, J. C. M.; VAN RIEMSDIJK, W. H.; KOOPAL, L. K. Proton binding to humic substances. 1. Electrostatic effects. **Environmental Science Technology**. v. 27, p. 2005-2014, 1993.

DO, D. Practical approaches of pure component adsorption equilibria. In: **Adsorption analysis: Equilibria and kinetics**, First ed. London. Imperial College do Inglaterra, 1998. cap. 3, p. 49-148.

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

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; LIER, J. B. Review paper on current Technologies for decolourisation of textile wasterwaters: Perspectives for anaerobic biotecnology. **Bioresource Technology**. v. 98, p. 2369-2385, 2007.

EL-SAYED, M. M. H.; CHASE, H. A. Confocal microscopy study of uptake kinetics of  $\alpha$ -lactalbumin and  $\beta$ -lactoglobulin onto the cation-exchanger SP Sepharose FF. **Journal Separations Science**. 32, p. 3246-3256, 2009.

EL-SAYED, M. M. H.; CHASE, H. H. Simulation of the breakthrough curves for the adsorption of  $\alpha$ -lactalbumin and  $\beta$ -lactoglobulin to SP Sepharose FF cation-exchanger. **Biochemical Engineering Journal**. v. 49, p. 221-228, 2010.

EREN, E.; AFSIN, B. Investigation of a basic dyes adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treatment bentonite surfaces. **Dyes Pigments**. v. 76, p. 220-225, 2008.

ESPATALÉON, A. G. *et al.* Used of activated clays in the removal of dyes and surfactantes from tannery waste waters. **Applied Clay Science**. v. 24, p. 105-110 (2003).

FARAH, J.Y.; EL-GENDY, N.; FARAHAT, L.A. Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aquous solution using dried biomass of Baker's yeast. **Journal of Hazardous**. v.148, n.1-2, p. 402-408, 2007.

FARIA, P. C. C.; ORFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**. V. 38, p. 2043-2052, 2004.

FERNANDES, A. N. *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution by peat. **Journal of Hazardous Materials**. v. 144, p. 412-419, 2007.

FERRO-GARCIA, M. A. *et al.* Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) ions. **Langmuir**. v. 14, p.1880-1886, 1998.

FREUNLICH, H. Of the adsorption of gases. section II. Kinetics and energetics of gas adsorption. **Transaction Faraday Society**. v. 28, p.195 - 201, 1932.

FILIPKOWSKA, U. *et al.* Adsorption of reactive dyes by modified chitin from aqueous solutions. **Polish Journal of Enviromental Studies**. v. 11, p. 315-323, 2002.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. **Enviromental International**. v. 30, p. 953-971, 2004.

FRANCHI, J. G.; SÍGOLO, J. B.; LIMA, J. R. B. Turfa utilizada na recuperação ambiental de áreas mineras: Metodología para avaliação laboratorial. **Revista Brasileira de Geociências**. v. 3, p. 255-262, 2003.

FURUSAWA, T.; SMITH, J. M. Intraparticle mass transport in slurries by dynamic adsorption studies. **American Institution Chemical Engineering Journal**. v. 20, p. 88-93, 1974.

GADEA-TORRESDEY, J. L.; TANG, L.; SALVADOR, J. M. Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of Sphagnum peat moss and its different humic substances. **Journal of Hazardous Materials**. v. 48, p. 192-206, 1996.

GEANKOPLIS, C. J. ----- in: **Transport process and Unit operations**. 3rd ed. 1993, Prentice Hall PTR. cap. 12, p. 701-709.

GHANADZADEH, A.; ZANJANCHI, M. A. Self-association of Rhodamine dyes in different host materials. **Spectrochimica Acta Part A**. v. 57, p. 1865-1871, 2001.

GHANADZADEH, A. *et al.* Concentration effect on the adsorption spectra of oxazine 1 and methylen blue in aqueous and alcoholic solutions. **Journal of Molecular Liquids**. v. 138, p. 100-106, 2008.

GILES, C. H., D`SILVA, A. P.; HUISTON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. **Journal colloid interface science**. v.47, n.3, p.766-768, 1974.

GREGORY P., *Dyes and Pigments*, v. 7, p. 45, 1986

GREGORY, A. R. The carcinogenic potential of benzidine-based dyes. **Journal Environmental Pathology Toxicology**. v. 5, p. 243-259, 1984.

GOLKA, K.; KOPPS, S.; MISLAK, Z. W. Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. **Toxicology Letters**, v. 151, p.203-210, 2004.

GONDAR, D. *et al.* Characterization and acid-base properties of fulvic and humic acids isolated from two horizons of an ombrotrophic peat bog. **Geoderma**. v. 126, p.367-374, 2005.

GOSSET, T.; TRANCART, J.; THÉVENOT, D. R. Batch metal removal by peat: Kinetics and thermodynamics. **Water Research**. v. 20, p. 21-26, 1986.

GOU, Y. *et al.* Adsorption of malachite green on micro and mesoporous rice husk-based active carbon. **Dyes and Pigments**. v. 56, p. 219-229, 2003.

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

GUIBAL, E.; McCARRICK, P.; TOBIN J. M. Comparison of the Sorption of Anionic Dyes on Activated Carbon and Chitosan Derivatives from Dilute Solutions. **Separation Science and Technology**. v. 38 , n. 12 & 13 , p. 3049–3073, 2003.

GULNAZ, O. *et al.* Sorption of basic dyes aqueous solution by activated sludge. **Journal of Hazardous Materials**. v. B108, p. 183-188, 2004.

GURSES, A. *et al.* The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. **Journal of Hazardous Materials**. v. B131, p. 217-228, 2006.

GUPTA, B. S. *et al.* Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss. **Journal of Environmental Management**. v. 90, p. 954-960, 2009.

GUPTA, V. K.; SUHAS, Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review. **Journal of Environmental Management**. v. 90, p. 2313-2342, 2009.

HABIBI, M. H.; HASSANZADEH, A.; ZEINI-ISFAHANI, A. Effect of dye aggregation and azo-hydrazone tautomerism on the photocatalytic degradation of solophenyl red 3BL azo dye using aqueous TiO<sub>2</sub> suspension. **Dyes and Pigments**. v. 69, p. 111-117, 2006.

HALEY, T. J. Benzidine revisited: a review of the literature and problems associated with the use of benzidine and its congeners. **Clinical Toxicology**. v. 8, p.13-42, 1975.

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 A: Physicochemical Engineering Aspects**. v. 316, p. 78-84, 2008a.

HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD A. L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. **Journal of Hazardous Materials**. v. 158, p. 499–506, 2008b.

HAMLIN, J. D.; PHILLIPS, D. A. S.; WHITING, A. UV/Visible spectroscopic studies of the effects of common salt and urea upon reactive dye solutions. **Dyes and Pigments**. v. 41, p. 137-142, 1999.

HAN, R. *et al.* Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for Methylene Blue adsorption on natural zeolite in fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**. v. 145, p. 331-335, 2007.

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG P-C. Decolorization of Wasterwater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 30, p. 449-505 (2000).

HASHIM, M. A.; CHU, K. H. Prediction of protein breakthrough behavior using simplified analytical solutions. **Separations and Purifications Technology**. v. 53, p. 189-197, 2007.

HASHIM, M. A.; CHU, K. H.; TSAN, P.S. Determination of lumped rate coefficients of proteins: effect of adsorption. **Chemical Engineering Technology**. v. 19, p.137-142, 1996.

HAUSER, A. Los Depósitos de turba en Chile y sus perspectivas de utilización. **Revista Geológica de Chile**. v. 23, n. 2, p. 217-229, 1996.

HIESTIER, N. K.; VERMEULEN, T. Saturation performance of ion-exchange and adsorption columns. **Chemical Engineering Progress**. v. 48, p. 505-516, 1952.

HO, Y. S.; McKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 76, p. 822-827, 1998a.

HO, Y. S.; McKAY, G., Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**. v. 70, p. 115-124, 1998b.

\_\_\_\_\_. The sorption of lead (II) ions on peat. **Water Research**. v.33, p. 578-584, 1999.

\_\_\_\_\_. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. **Process Biochemistry**. v. 38, p. 1047-1061, 2003.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Batch nickel removal from aqueous solution by Sphagnum moss peat. **Water Research**. v. 29, p. 1327-1332, 1995. (procurer)

HORWÁTH, G.; KAWAZOE, K. Method for the calculation of effective pore size. **Journal Chemical Engineering of Japan**. v. 16, n. 6, p. 470-475, 1983.

HUANG, T-CH.; LI, K-Y. Ion-exchange kinetics for calcium radiotracer in a batch system. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**. v. 12, p. 50-55, 1973.

IARC, 1982, Some industrial chemical and dyestuff. IARC monographs on the evaluation of cancerigenic risk of chemical to human. Vol. 29, Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 418 pp.

\_\_\_\_\_. 1987, Some industrial chemical and dyestuff. IARC monographs on the evaluation of cancerigenic risk of chemical to human. Supplement 7, Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 440 pp.

IP, A.W.M.; BARFORD, J.P.; Mc KAY, G. Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 337, p.32–38, 2009.

KALE; K. M.; CUSSLER, E. L.; EVANS, D. F. Characterization of micellar solutions using surfactant ion electrodes. **Journal of Physical Chemistry**. v. 84, p. 593-598, 1980.

KALMIKOVA, Y.; STRÖMVALL, A.; STEENARI, B. Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn on sphagnum peat from solutions with low metal concentrations. **Journal of Hazardous Material**. v. 152, p. 885-891, 2008.

KALMYKOVA, Y. *et al.* Peat filter performance under changing environmental conditions. **Journal of Hazardous Materials**. 166, p.389-393, 2009.

KANNAN, N.; SUNDARAN, M. M. Kinetics and mechanics of removal of methylene blue by adsorption on various carbons- A comparative study. **Dyes and Pigments**. v. 51, p. 25-40, 2001.

KARACA, S. *et al.* Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon. **Microporous and Mesoporous Material**. v. 115, p. 376-382, 2008.

KARCHER, S.; KORNMULLER, A.; JEKEL, M. Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes. **Dyes and Pigments**. v. 51, p. 111-125, 2001.

KHRAISSHEH, M. A. M. *et al.* Effect of pH, temperature, and molecular size on the removal of dyes from textile effluent using manganese oxides-modified diatomite. **Water Environmental Research**. v. 76, p. 2655-2663, 2004.

KO, D. C. K.; PORTER J. F.; Mc KAY, G. Fixed bed studies for the sorption of metal ions onto peat. **Transactions of the Institute of Chemical Engineering**. v. 81, Part B, p. 73-86, 2003.

KOYUNCU, I.; TOPACIK, D.; YUKSEL, E. Reuse of reactive dye house wastes water by nanofiltration: Process water quality and economical implications. **Separations and Purification Technology**. v. 36, p. 77-85, 2004.

LAMIM, A. P. B. Caracterização química e física de turfa litorânea e avaliação da adsorção competitiva por Cobre e Zinco. **Química Nova**. v. 24, n. 1, p. 18-23, 2001.

LANGMUIR I., The sorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. **Journal American Chemical Society**. v. 40, n. 9, p.1361-1403, 1918.

LEE, V. K. C.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Modified design model for the adsorption of dye onto peat. **Transactions of the Institute of Chemical Engineering**. v. 79, p. 21-26, 2001.

LEE, V. K. C.; PORTER, J. F.; McKAY, G.; MATHEWS, A. P. Applications of solid-phase concentrations-dependent HSDM to the acid dye adsorption system. **AIChE Journal**. v. 51, p. 323-332, 2005.

LEVENSPIEL, O. In: **Chemical Reaction Engineering**. New York Wiley, 1962.

LEVINS, D. M.; GLASTONBURY, J. R. Particle-liquid hydrodynamics and mass transfer in a stirred vessel. Part II- Mass transfer. **Transactions of the Institute of Chemical Engineering**. V. 50, p. 132-146, 1972.

LEYVA-RAMOS, R.; GEANKOPLIS, C. J. Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. **Chemical Engineering Science**. v. 40, p.799-807, 1985.

LEYVA-RAMOS, R.; GEANKOPLIS, C. J. Diffusion in liquid-filled pores of activated carbon. I. Pore volume diffusion. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 72, p. 262-271, 1994.

LEYVA-RAMOS, R. et al. Kinetics modeling of pentachlorophenol adsorption onto granular activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineering**. v. 40, p. 622-629, 2009.

LONGHINOTTI, E. *et al.* Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. **Journal Brazilian Chemical Society**. v.9, p. 435-440, 1998.

LOPES, W.A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**. v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LOPEZ-RAMON, M. V. *et al.* On the characterization of acid and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**. v. 37, p.1215-1221, 1999.

LORENC-GRABOWSKA, E.; GRYGLEWICZ, G. Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. **Dyes and Pigments**. 74, p.34-40, 2007.

LYKLEMA, J., *Fundamentals of interface and colloid science*. V II: Solid-liquid interface, London, Academic Press, Inglaterra, 2001. (reviser)

MA, W.; TOBIN, J. M. Determination and modeling of effects of peat biosorption of chromium, copper and cadmium. **Biochemical Engineering Journal**. v. 18, p. 33-40, 2004.

MAESTRE, J. P. et al. Fungal biofilters for toluene biofiltration: Evaluation of the performance with four packing materials under different operating conditions. **Chemosphere**. v. 67 , p. 684–692, 2007.

MALIK, P. K. Used 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.

MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Material**. v. B113, p. 81-88, 2004.

MAURYA, N. S. *et al.* Biosorption of dyes using dead macro fungi: Effect of dye structure, ionic strength and pH. **Bioresource Technology**. v. 97, p. 512-521, 2006.

MAZZO, T. M.; SACZ, A. A. Analysis of aromatics amines in surface waters receiving wasterwaters from a textile industry by liquid chromatography with electrochemica detection. **Analytica Leters**. v. 39, p. 2671-2685, 2006. MAEKAWA, M.; TANAKA, M; YOSHIDA, H. Parallel difusión of a sulfonated monoazo dye in water-swollen porous cellulose membranas. **Journal Colloid and Interface Science**. v. 170, p.146-153, 1995.

MAEKAWA, M.; TANAKA, M; YOSHIDA, H. Parallel difusión of a sulfonated monoazo dye in water-swollen porous cellulose membranas. **Journal Colloid and Interface Science**. v. 170, p.146-153, 1995.

MAEKAWA, M.; KASAI, K.; NANGO, M. Transport phenomena of sulfonated dyes into cellulose membranes: parallel diffusion of a sulfonated dye with a high affinity onto cellulose. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 132, p. 173-179, 1998.

McCABE, W. L.; SMITTH, J. C.; HARRIOTT, P. Fixed-bed Separations. In: **Unit Operations of Chemical Engineering**. 6th ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 2001. cap. 25, p. 812-856.

McKAY, G. Two-resistance mass transfer models for the adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon. **Journal Chemical Technology Biotechnology**. V. 34A, p. 294-310, 1984.

McKAY, G. Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith. **Adsorption**. v. 4, p. 361-372, 1998.

McKAY, G. Solution to the homogeneous surface diffusion model for batch system using orthogonal collocation. **Chemical Engineering Journal**. v. 81, p. 213-221, 2001.

McKAY, G.; ALLEN, S. J. Surface mass transfer processes using peat as an adsorbent for dyestuffs. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 58, p. 521-526, 1980.

McKAY, G.; AL-DURI, B. Study of the mechanism of pore diffusion in batch adsorption systems. **Journal Chemical Technology Biotechnology**. v. 48, p. 269-285, 1990.

McKAY, G. *et al.* Transport processes in the sorption of colored ions by peat particles. **Journal Colloid and Interface Science**. v. 80, p. 323-339, 1981.

MESHKO, V. *et al.* Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. **Water Research**. v. 35, n. 14, p. 3357-3366, 2001.

MISIC, D. M. *et al.* Liquid to particle mass transfer in a stirred batch absorption tank with non-linear isotherm. **Journal of Chemical Engineering of Japan**. v. 15, p. 67-70, 1982.

MISIC, D. M. *et al.* Liquid to particle mass transfer in a stirred batch absorption tank with non-linear isotherm. **Journal of Chemical Engineering of Japan**. v. 15, p. 67-70, 1982.

MITTAL, A.; GAJBE, V.; MITTAL, J. Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dyes, Methyl Violet through adsorption over granulated waste materials. **Journal of Hazardous Materials**. v. 150, p. 364-375, 2008.

MITTAL, A.; KRISHNAN, L.; GUPTA, V. K. Removal and recovery of malachite green from wastewater using an agricultural waste material, de-oiled soya. **Separation and Purification Technology**. 43, p. 125-133, 2005.

MITTAL, A. Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers. **Journal of Hazardous Materials**. B133, p. 196-202, 2006.

MORAIS, W.A. *et al.* Sorption studies of a model anionic dye on crosslinked chitosan. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 310, n. , p.20-31, 2007.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**. v. 42, p. 83-94, 2004.

MORGAN, L. Summary of the National Toxicology Program Benzidine Dye Initiative. *Environmental Health Perspectives*, p. 63-77.

MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização de madeira de *E. globulus*. **Silva Lusitana**. v. 10, n. 2, p. 207-216, 2002.

MUNZ, G. *et al.* Characterization of tannery wastewater and biomass in membrane bioreactor using respirometric analysis. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 8612-8618, 2008.

MYSLAK, Z. W.; BOLT, H. M.; BROCKMANN, W. Tumors of the urinary bladder in painters: a case-control study. **American Journal of Industrial Medicine**. v. 19, p. 705-713, 1991.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. **Dyes and Pigments**. v. 54, p. 47-58, 2002.

NAVARRO, A.; SANZ, F. Dye aggregation in solution: study of C.I. direct red I. **Dyes and Pigments**. v. 40, p. 131-139, 1999.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Evaluation of metal sludge for reactive dye adsorption in a fixed column system. **Water Research**. v. 38, p. 71-78, 2004.

NEWCOMBE, G.; DRINKAS M. Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects. **Carbon**. v. 35, p. 1239-1250, 1997.

NEWCOMBE, G.; HAYES, R.; DRINKAS, M. Granular activated carbon: importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.78, p. 65-71, 1993.

NEWMANN, M. G. *et al.* Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**. v. 23, p. 818-824, 2000.

NOROOZI, B. *et al.* Equilibrium and kinetics adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbente-silkworm pupa. **Journal of Hazardous Materials**. B139, p.167-174, 2007.

NOROOZI, B. *et al.* Adsorption of binary mixtures of cationic dyes. **Dyes and Pigments**. v. 76, p. 784-791, 2008.

NOVOTNY, C. K. *et al.* Comparative use bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo and anthraquinone dyes. **Chemosphere**. v. 63, p. 1436-1442, 2006.

OFOMAJA, A. E. Sorption dynamic and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre. **Chemical Engineering Journal**. v. 126, p. 35-43, 2007.

OLSSON, M. Wheat straw and peat for fuel pellets-organic compounds from combustion. **Biomass Bioenergy**. v. 30, p. 555-564, 2006.

OZACAR, M.; SENGIL, A. I. Adsorption of metal complexo dyes from aqueous solution by pine sawdust. **Bioresource Technology**. v. 96, p. 791-795, 2005.

PADMESH, T. V. N. *et al.* Batch and column studies on bioadsorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*. **Journal of Hazardous Material**. v. B125, p. 121-129, 2005.

PAN, B. C. *et al.* Applications of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**. v. B124, p. 74-80, 2005.

PARFITT, G. D.; ROCHESTER, C. H. adsorption de small molecules. in: **Adsorption from solution at the solid/liquid interface**. First ed. Academic Press INC. UK, 1983. cap.1, p.3-47.

PARFITT, G. D.; ROCHESTER, C. H. Adsorption dyes: in: **Adsorption from solution at the solid/liquid interface**. First ed. Academic Press INC. UK, 1983. cap.7, p.321-375.

PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. Adsorção de zinc e cádmio em colunas de turfa. **Química Nova**. v. 23, p.477-481, 2000.

PERTUSATTI, J. **Aspectos físico-químicos da protonação e desprotonação da superfície do ácido húmico**. 2000. 48 f. tese (Mestrado em Química)-Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília, 2000.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatics amines from azo reduction: Status review with emphasis on direct UV espectral photometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**. v. 61, p.121-139, 2004.

POLLETO, I. et al. Uso de diferentes qualidades da turfa para produção de mudas de canafístula (*Peltrophorum dubium* ( Spregel) Taubert. **Revista Brasileira Agroecologia**. v. 2, p. 1122-1125, 2007.

POOTS, V. J.; McKAY, G.; HEALY, J. J. The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents-I: peat. **Water Research**. v. 10, p. 1061-1066, 1976.

PRADO, G. S. A. *et al.* Desenvolvimento de um sistema de filtração e titulação para determinação da acidez de ácidos húmicos. **Química Nova**. v. 22, p. 894-896, 1999.

PRATT M.; TARASKA V. Blue dyes 106 and 124 are common causes of textile dermatitis and should serve as screening allergens for this condition. **American Journal of Contact Dermatitis**. v. 11, v. 1, p. 30-41, 2000.

QIU, Y.; LING, F. Role of surface functionality in the adsorption of anionic dyes on modified polymeric sorbents. **Chemosphere**. 64, p. 963-971, 2006.

QIN, F. *et al.* Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat. **Environmental Pollution**. v. 144, p. 669-680, 2006.

QUEK, S. Y.; AL-DURI, B. Application of film-pore diffusion model for adsorption of metal ions on coir in a fixed-bed column. **Chemical Engineering and Processing**. v. 46, p. 477-485, 2007.

RAI, H. S. *et al.* Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 35, p. 219-238, 2005.

RAJAGURU, P. *et al.* Genotoxicity studies on the azo dye Direct Red 2 using the in vivo mouse boné marrow micronucleus test. **Mutation Research**. v. 444, p. 175-180, 1999.

RAMAKRISHNA; K. R.; VIRARAGHAVAN, T. Dye removal using peat. **American Dyestuff Reporter**. p. 28-34, October 1996.

RIVERA-UTRILLA, J. *et al.* Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 76, p. 1209-1215, 2001.

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

ROMÃO, L. P. C. *et al.* Structure and properties of Brazilian peat : Analysis by spectroscopy and microscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.18, p. 714-720, 2007.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: Estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**. v. 23, p. 472-476, 2000.

ROBERTS, J. D.; CASEIRO, M.C. Basic principles of organic chemistry, Second edition W.A, Bejamin Incorporation, London, 1977.

ROZADA, F. *et al.* Applications in fixed-bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discarded tyres. **Dyes and Pigments**. v. 72, p. 47-56, 2007.

RUTHERFOR, L. *et al.* The aquatic environmental and textile mill effluents-An ecological risk assessment. **Human and Ecological Risk Assessment**. v. 9, p. 589-606, 2003.

RUTHVEN, D. M. Physical adsorption and the characterization of porous adsorbents. In: **Principles of adsorption and adsorption process**. 1st ed. John Wiley & Sons, New York, 1984, cap. 2, p. 29-61.

SCHULTEN, H. R.; PLAGE, B.; SCHNITZER, M. A chemical structure for humic substances. **Naturwissenschaften**. v. 78, p. 311-312, 1991.

SHARMA, D. C.; FORSTER, C. F. Column studies into the adsorption of Cr (VI) using sphagnum moss peat. **Bioresource Technology**. v. 52, p. 261-267, 1995.

SEPÚLVEDA, L. *et al.* Uso de Turba Magallánica en el Tratamiento de Aguas: Caracterización Morfológica y Decoloración. **Afinidad**. v. 61, p. 204 – 211, 2004a,

SEPÚLVEDA, L. *et al.* Adsorption of dyes using peat: Equilibrium and kinetics studies. **Environmental Technology**. v. 25, p. 987-996, 2004b.

SEPÚLVEDA, L. *et al.* Competitive adsorption of textile dyes using peat: adsorption equilibrium and kinetic studies in mono and bisolute system. **Environmental Technology**. v. 29, p. 947-957, 2008.

SHARMA, D. C.; FORSTER, C. F. Column studies into the adsorption of Cr (VI) using sphagnum moss peat. **Bioresource Technology**. v. 52, p. 261-267, 1995.

SIMÕES, M. L. **Estudos de interações hidrofóbicas em substâncias húmicas e compostos do solo utilizando análises espectroscópicas**. 2005. 165 f. Faculdade de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, São Carlos.

SINGH, T. S.; PANT, K.K. Experimental and modeling studies on fixed bed adsorption of As(III) ions from aqueous solution. **Separations and Purifications Technology**. v. 48, p. 288-296, 2006.

SIPS R. On structure of a catalysis surface. **The Journal of Chemical physics**. v.16, n.5 , p. 490-495, 1948.

SMITH H. R.; WAKELIN S. H.; RYCROFT R. J. Azo dyes as allergens in carbonless copy paper manufacturing. **Contact Dermatitis**, v. 40, p. 214–215, 1999.

SOUZA, S. M. A.; PERUZZO, L. C.; SOUSA, A. A. Numerical study of the adsorption of dyes from textile effluents. **Applied Mathematical Modelling**. v. 32, p. 1711-1718, 2008.

SPAHN, H.; SCHULUNDER, E. U. The scale-up of activated carbon columns for water purification, I: based on results from batch tests. **Chemical Engineering Science**. v. 36, p. 731-741, 1975.

SULAK, M. T.; DEMIRBAS, E.; KOBYA, M. Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. **Bioresource Technology**. v. 98, p. 2590–2598, 2007.

SUN, Q.; YANG, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. **Water Research**. v. 37, p. 1535-1544, 2003.

TAN, K. H. Principles of soil chemistry, 2ed Merceel Dekker, New York, 1993.

TERASHIMA, M.; FUKUSHIMA, M.; TANAKA, S. Influence of pH on the surface activity of humic acid: micelle-like aggregate formation and interfacial adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 247, p. 77–83, 2004.

THOMAS, H. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of American Chemical Society**. v. 66, p. 1664-1666, 1944.

TIEN, C. Adsorbate transport: Its adsorption and rates. in: **Adsorption calculations and modeling**. 1st ed. 1994 Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering Boston, Cap. 5, p. 71-85.

UMBUZEIRO, G. A. *et al.* Investigating the sources of the mutagenic activity found in a river using the Salmonella assay and different water extraction procedures. **Chemosphere**. v. 54, p. 1589-1596, 2004.

UMBUZEIRO, G. A. *et al.* The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. **Chemosphere**. v. 60, p. 55-64, 2005.

UZUN, I. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. **Dyes and Pigments**. v. 70, p. 76-83, 2006.

VAN DE STEEG, H. G. M. *et al.* Adsorption of cationic amylopectin on microcrystalline cellulose. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**. 70, p.77-89, 1993.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y-S. Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria sp.* **Dyes and Pigments**. v.76 , p. 726-732, 2008a.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y-S. Research review paper: Bacterial bioadsorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**. v. 26, p. 266-291, 2008b.

VON POST, L., Das Genetische System der Organogenen Bildugen Shwedens, Memoires sur la nomentwe et la: Classification des sols. Int. Committee Soil Sci., p. 287-304, 1924.

WALSH, G. E.; BAHNER, L. H.; HORNING, W. B. Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes. **Environmental Pollution**. A, v. 21, p. 169-179, 1980. procurer

WANG, J. *et al.* Adsorption characteristics of dyes onto sludge particulates. **Journal colloids and interface science**. v. 208, p. 518-528, 1998.

WANG, S.; LI, H. Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon Dyes and Pigments v.72 , p. 308-314, 2007.

WON, S. W.; YUN, Y-S. Biosorptive removal of Reactive Yellow 2 using waste biomass from lysim fermentation process. **Dyes and Pigments**. v. 76, p. 502-507, 2008

WON, S. W. *et al.* Reinforcement of carboxyl groups in the surface of *Corynebacterium glutamicum* biomass for effective removal of basic dyes. **Bioresource Technology**. v. 100, p.6301-6306, 2009.

WONG, Y. C. *et al.* Adsorption of acid dyes on chitosan-Equilibrium isotherm analysis. **Process Biochemistry**. v. 39, p. 693-702, 2004.

WU, F.; TSENG, R-L.; JUANG, R-S. Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization. **Journal of Hazardous Materials**. B81, p. 167-177, 2001.

WONG, S. W.; YUN, Y-S. Biosorption removal of reactive yellow 2 using waste biomass from lysine fermentation process. **Dyes and Pigments**. v. 76, p. 502-507, 2008.

XU, S. *et al.* Adsorption behaviors of acid and basic dyes on crosslinked amphoteric starch. **Chemical Engineering Journal**. 117, p.161-167, 2006.

YANG, R. T. Activated carbon in: **Adsorbents: Fundamentals and applications**. First ed., Wiley-Interscience, John Wiley & Sons Inc.\*\*\*\*\*, 2003, p.79-130.

ZACCONE, C.; MIANO, T. M.; SHOTYK W. Qualitative comparison between raw peat and related humic acids in an ombrotrophic bog profile. **Organic Geochemistry**. v. 38, n. , p. 51-160, 2007.

ZILLI, M. *et al.* Toluene and styrene removal from air in biofilters. **Process Biochemistry**. v. 37, p. 423-429, 2001.

ZOLLIGER, H. Introduction. in: **Color Chemistry: Syntheses, properties, and Applications of organic dyes and pigments**. Third ed. Wiley-VCH, Switzerland, 2003, cap.1, p. 1-14.

\_\_\_\_\_. Di- and triarylmethine dyes and their azo analogs. in: **Color Chemistry: Syntheses, properties, and Applications of organic dyes and pigments**. Third ed. Wiley-VCH, Switzerland, 2003, cap.4, p. 101-122.

\_\_\_\_\_. Azo dyes and pigments. in: **Color Chemistry: Syntheses, properties, and Applications of organic dyes and pigments**. Third ed. Wiley-VCH, Switzerland, 2003, cap.7, p. 165-253.

\_\_\_\_\_. Analysis, ecology, and toxicology of colorants. in: **Color Chemistry: Syntheses, properties, and Applications of organic dyes and pigments**. Third ed. Wiley-VCH, Switzerland, 2003, cap.16, p. 577-592.

\_\_\_\_\_. Introduction. in: **Color Chemistry: Syntheses, properties, and Applications of organic dyes and pigments**. Third ed. Wiley-VCH, Switzerland, 2003, cap.1, p. 1-14.