

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

PAULO HENRIQUE HIDEKI ARAKI

**ADSORÇÃO DE CORANTE AZUL REATIVO 222 EM CARVÃO
ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO DA CANA-DE-
AÇÚCAR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA
2013

PAULO HENRIQUE HIDEKI ARAKI

**ADSORÇÃO DE CORANTE AZUL REATIVO 222 EM CARVÃO
ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO DA CANA-DE-
AÇÚCAR**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientadora: Profa. Me.Fernanda Lini Seixas

Co-orientadora: Profa. Dra. Franciele Rezende Barbosa Turbiani

APUCARANA
2013



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Diretoria do *Campus* Apucarana
Pró-Reitoria de Graduação e Educação Profissional
Graduação em Tecnologia em Processos Químicos

2



TERMO DE APROVAÇÃO

ADSORÇÃO DE CORANTE AZUL REATIVO 222 EM CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO DA CANA-DE- AÇÚCAR

por

PAULO HENRIQUE HIDEKI ARAKI

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentada às 16 horas do dia 05 de abril de 2013 como requisito parcial para obtenção do título de TECNÓLOGO EM PROCESSOS QUÍMICOS, Programa de Graduação em Tecnologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores: Me. Fernanda Seixas (orientadora), Dra. Ana Ueda e Dr. Márcio Eduardo Berezuk. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado desde que atendidas às recomendações mencionadas.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e, por extensão, a toda minha família, que moveram esforços para alcançar tudo aquilo que alcancei até hoje e sempre incentivaram a me tornar um ser humano melhor.

Agradeço aos meus amigos de longa data e, especialmente, a Ana Carolina, Guilherme, José Augusto, Marcela e Mariane, aqueles com que tive o prazer e a oportunidade de conviver ao longo da graduação. Que esta amizade aqui mencionada perdure ao longo de muitos outros anos.

Um agradecimento especial a Professora M.Sc. Fernanda Lini Seixas, pela paciente e sábia orientação proferida, arquitetando com maestria o presente trabalho. Uma experiência que, certamente, rendeu preciosos momentos de aprendizado.

À Professora Dra. Franciele Rezende Barbosa, por todo auxílio fornecido ao longo de toda sua orientação.

Agradeço à Universidade Estadual de Maringá, pelo auxílio na obtenção dos resultados que estão dispostos no presente trabalho.

Agradeço a todos os professores com quem tive contato ao longo desta jornada, cuja instrução e incentivo foram capazes de estimular a constante busca por conhecimento.

Por fim, mas não menos importante, agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná e, por extensão, aos servidores e funcionários, que fizeram com que o trabalho e o conhecimento aqui adquirido tornassem realidade.

Para se ter sucesso, é necessário amar de verdade o que se faz. Caso contrário, levando em conta apenas o lado racional, você simplesmente desiste. É o que acontece com a maioria das pessoas.

(JOBS, Steve, 2007)

RESUMO

ARAKI, Paulo H. H. Adsorção de corante azul reativo 222 em carvão ativado produzido a partir do bagaço da cana-de-açúcar. 2013. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2013.

A crescente demanda de produtos e serviços por parte da população traz à tona a questão da geração de efluentes e resíduos *versus* as novas técnicas de tratamento dos compostos gerados. Visando solucionar este problema, o presente trabalho apresenta um método de produção de carvão ativado a partir de resíduos provenientes de usinas de cana-de-açúcar. O material assim obtido pode ser usado para a adsorção de corante Azul Reativo 222 presente em solução aquosa, simulando um efluente real proveniente do processo de tinturaria de tecidos *jeans* das indústrias têxteis. Partindo-se do processo de ativação química do substrato, com posterior caracterização, é possível determinar a cinética da adsorção do corante, além do ajuste de isotermas de adsorção através dos métodos de Langmuir e Freundlich. A influência que os distintos valores de pH exercem sobre o processo também pode ser observada. A caracterização da matéria-prima indicou umidade de 6,9%, teor de cinzas equivalente a 1,2% e cinzas insolúveis iguais a 53,87% em massa de cinzas. Analisando-se as propriedades dos carvões, descobriu-se que o carvão ativado com NaOH possuiu maior área específica em relação ao comercial, evidenciando sua melhor eficiência na remoção de cor. Nos testes cinéticos de adsorção do corante, encontrou-se um tempo de equilíbrio correspondente a 4 horas. Nesta condição, a quantidade de corante adsorvida foi de 18,52 mg de corante por grama de adsorvente utilizado. Ao avaliar o efeito do pH para operação do sistema, descobriu-se que em meios básicos, o procedimento se mostrou ligeiramente mais eficaz. Ao analisar o tipo de isoterma que melhor ajustou os dados obtidos, definiu-se que a isoterma de Freundlich foi a que possuiu melhor representatividade. Este experimento contribuiu de maneira efetiva quanto ao entendimento do processo de adsorção no geral.

Palavras-chave: Adsorção, carvão ativado, corante reativo, indústria têxtil, resíduo agroindustrial.

ABSTRACT

ARAKI, Paulo H. H. Reactive blue 222 dye adsorption in activated carbon produced from sugar cane bagasse. 2013. 55 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Tecnologia em Processos Químicos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2013.

The increased public demand for products and services bring together the effluent and residue generation versus new treatment techniques issue. Aiming a solution to this problem, the present study proposes a method of activated carbon production from sugar cane mills residues. The obtained material can be used in the adsorption of Reactive Blue 222 in aqueous phase, simulating a real effluent from jeans fabric dyeing on textile industries. Starting with chemical and physical substrate activation processes, followed by characterization, it is possible to determinate the dye's adsorption kinetics, in addition to the adsorption isotherm adjust by the Langmuir and Freundlich methods. The influence caused by different pH values was also observed. The characterization of raw materials indicated 6,9% of humidity, ash content equivalent to 1,2% and 53,87% by ash mass of ashes insoluble in acid medium. Analyzing carbon properties, it was found that the carbon activated with NaOH had larger specific area than the commercial one, highlighting its better color removal efficiency. By dye's adsorption kinetics trials, it was found a stabilizing time corresponding to 4 hours. In this condition, the quantity of adsorbed dye was 18.52 mg of dye per gram of adsorbent. Assessing the pH effect on system operation, it was discovered that in alkaline mediums, the process showed slightly more efficiency. Analyzing the type of isotherm that showed the best fit to the experimental data, it was defined that Freundlich isotherm had the best representation. In general, this experiment contributes effectively to the understanding of adsorption processes.

Keywords: Adsorption, activated carbon, reactive dye, textile industry, sugar cane, agro-industrial waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Molécula de corante Azul Reativo 222	25
Figura 2 – Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ para diversos adsorventes	30
Figura 3 – Tipos de isotermas segundo classificação da IUPAC	30
Figura 4 – Curvas de ATG para os diversos adsorventes	32
Figura 5 – MEV para o bagaço de cana sem tratamento	33
Figura 6 – MEV para o bagaço calcinado a 500 °C e ativado com NaOH.....	34
Figura 7 – Curva de calibração do corante Azul Reativo 222.....	35
Figura 8 – Cinética de adsorção do corante sobre carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar	37
Figura 9 – Cinética de adsorção do corante sobre carvão ativado comercial	37
Figura 10 – Capacidade de adsorção do corante <i>versus</i> pH da fase aquosa	39
Figura 11 – Isoterma de Langmuir referente à adsorção de corante sobre carvão ativado de bagaço de cana, em diferentes concentrações	40
Figura 12 – Isoterma de Freundlich referente à adsorção de corante sobre carvão ativado de bagaço de cana, em diferentes concentrações	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise textural.....	29
Tabela 2 – Dados para análise cinética do carvão ativado de bagaço de cana	35
Tabela 3 – Dados para análise cinética do carvão ativado comercial	36
Tabela 4 – Dados obtidos para ensaios com variação de pH do corante	38
Tabela 5 – Dados obtidos para ensaios com variação de concentração do corante .	39
Tabela 6 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.....	41

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	12
2.1	Objetivo Geral	12
2.2	Objetivos Específicos	12
3	JUSTIFICATIVAS	13
4	REFERENCAL TEÓRICO	14
4.1	INDÚSTRIA TÊXTIL	14
4.2	CORANTES	14
4.2.1	Corantes Reativos	15
4.3	TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	15
4.3.1	Métodos Destrutivos	16
4.3.2	Métodos Não-destrutivos	17
4.4	CARVÃO ATIVADO	17
4.4.1	Produção de Carvão Ativado	17
4.4.2	Caracterização Textural dos Carvões Ativados	18
4.5	ADSORÇÃO DE CORANTE POR CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	19
4.5.1	Isotermas de Adsorção	19
4.5.1.1	Isoterma de Langmuir	20
4.5.1.2	Isoterma de Freundlich	20
5	MATERIAIS E MÉTODOS	21
5.1	MATÉRIA-PRIMA	21
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	21
5.2.1	Umidade	21
5.2.2	Conteúdo de Cinzas	22
5.2.3	Teor de Sílica	22
5.3	ATIVAÇÃO QUÍMICA DO CARVÃO	22
5.4	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	23
5.4.1	Análise Textural	23
5.4.2	Análise Termogravimétrica	24
5.4.3	pH	24
5.4.4	Morfologia	24
5.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	25
5.6	AVALIAÇÃO DO EFEITO DE VARIAÇÃO DE pH	26
5.7	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	27
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
6.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	28
6.2	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	29
6.2.1	Análise Textural	29
6.2.3	pH	32
6.2.4	Morfologia	33
6.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	34
6.4	EFEITO DE VARIAÇÃO DE pH	38
6.5	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	39
7	CONCLUSÕES	43
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
	ANEXOS	50

1 INTRODUÇÃO

A constante taxa de crescimento populacional observada ao longo das últimas décadas, aliada ao surgimento de uma enorme demanda por parte da sociedade, ocasionou em uma ampla evolução no setor das indústrias têxteis. Aliado a isso, o volume de efluente gerado foi diretamente proporcional à ampliação das atividades destas indústrias (ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).

De uma perspectiva geral, a indústria têxtil ocupa um lugar de destaque dentre os setores que mais contribuem para a emissão de poluentes ao ambiente, haja vista que são grandes emissoras de efluentes atmosféricos, resíduos sólidos e, sobretudo, efluentes líquidos em quantidades alarmantes (CHAVES, 2009).

Beltrame (2000) define que esses efluentes líquidos têm como característica fundamental a forte coloração aparente, proveniente da presença de corantes, além da verificação de sólidos em suspensão e a capacidade de alterar as características físico-químicas do meio do qual toma parte.

Para Chaves (2009), a principal problemática encontra-se no tratamento final das peças. Após o processo de tintura é feita uma operação final de lavagem em banhos correntes para a remoção do excesso de corante que não fora fixado com sucesso às fibras. Estes efluentes gerados com altas cargas de corante são de difícil tratamento, além de serem prejudiciais para o ambiente e a saúde humana.

Existem diversos métodos para o tratamento destes efluentes líquidos, porém, o baixo rendimento observado fez com que surgissem vários estudos acerca de métodos alternativos para a remoção da cor de maneira eficaz e economicamente viável (McKAY, 1982).

Koroishi et al. (2000) explicam que uma das técnicas que vem se despontando no Brasil é a utilização de resíduos agroindustriais e florestais para a síntese de carvão ativado a ser utilizado no processo de adsorção sólido-líquido. No processamento da cana-de-açúcar, por exemplo, são gerados grandes quantidades de bagaço residual, que pode ser reaproveitado na geração de energia das próprias usinas sucroalcooleiras. Mesmo assim, sua aplicação não é total, havendo bagaço excedente com grande potencial energético.

Visando a reutilização deste material, é possível produzir carvão ativado, a

partir de um material promissor em relação à grande eficiência de adsorção e ampla aplicabilidade nas indústrias químicas.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho podem ser divididos em um objetivo geral e três objetivos específicos.

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é a determinação da eficiência da remoção de corante Azul Reativo 222, presente em uma solução sintética, por meio da adsorção em carvão ativado, obtido a partir do bagaço da cana-de-açúcar.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

- Preparar e caracterizar o carvão ativado a partir do bagaço da cana-de-açúcar;
- Analisar o comportamento da cinética de adsorção do corante reativo;
- Avaliar o efeito provocado pela variação do pH no processo de adsorção;

3 JUSTIFICATIVAS

A contaminação ambiental tem sido apontada como sendo um dos maiores problemas da sociedade moderna. Possuindo um dos setores que mais emitem efluentes perigosos ao ambiente, as indústrias têxteis necessitam de um destaque especial.

O corante azul reativo é um dos mais utilizados em processos de lavanderia em tecido *jeans*, sendo descartado nos efluentes. Todavia, por ser uma substância persistente e recalcitrante, deve ser totalmente eliminado dos efluentes. Para isso são necessárias técnicas de tratamento especial, haja vista a baixa eficiência das técnicas existentes.

Além disso, os corantes reativos em geral são altamente tóxicos, sendo potenciais substâncias carcinogênicas e mutagênicas para o ser humano. Isso faz com que o tratamento deste tipo de efluente seja de suma importância.

A adsorção em carvão ativado, produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar, residual de indústrias sucroalcooleiras, é uma alternativa de se obter um material adsorvente de forma econômica e eficiente para o tratamento dos efluentes das indústrias têxteis.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil gera quantidades significativas de efluentes contendo materiais altamente tóxicos e recalcitrantes. Seus efluentes apresentam forte coloração característica, devido à presença de corantes que não se fixam às fibras, além da grande variabilidade na faixa de pH, altas temperaturas e concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), presença de metais pesados, como cromo, níquel e cobre, além de compostos organoclorados e surfactantes, o que torna o tratamento desse tipo de efluente bastante complexo (CISNEROS; ESPINOZA; LITTER, 2002; O'NEILL et al. 1999).

Segundo dados da Associação Brasileira das Indústrias Têxteis e de Confecção, ABIT (2012), o setor têxtil no Brasil é composto por mais de 30 mil empresas formais, sendo o quarto maior parque produtivo de confecção no mundo e o quinto maior produtor têxtil. No ano de 2011, o faturamento do setor têxtil foi de US\$ 67 bilhões apresentando uma estimativa de investimento de US\$ 2,5 bilhões.

4.2 CORANTES

Corantes são compostos aromáticos e heterocíclicos, capazes de absorver ou emitir radiação no espectro de luz visível (400–700 nm) de maneira seletiva. Seu uso tem sido datado desde a Pré-História, atribuindo um vasto impacto antropológico, estético e econômico sobre a sociedade (ZOLLINGER, 2003).

Os corantes são de suma importância para a humanidade, tendo sua aplicabilidade evidenciada nas indústrias têxtil, gráfica, fotografia e como aditivos em produtos derivados de petróleo. Estima-se que existam atualmente cerca de 10.000 diferentes tipos de corantes utilizados pelas indústrias, correspondendo a um consumo de 700.000 toneladas/ano mundialmente (SPADARO; GOLD;

RENGANATHAN, 1992; BANAT et al. 1996). Deste total, cerca de 26.500 toneladas/ano são consumidos apenas no Brasil (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Vandevivere, Bianchi e Verstraete (1998) explicam que as moléculas dos corantes utilizados para o tingimento da fibra têxtil compreendem dois grupos-chave comuns a quaisquer moléculas: o grupo cromóforo, responsável pela cor do corante, e o grupo funcional, estrutura responsável pela sua fixação à fibra.

Trotman (1975) define que a classificação dos corantes têxteis é feita em nove categorias, levando em consideração suas características químicas: básicos, ácidos, diretos, azoicos, de enxofre, dispersos, mordentes, de cuba e reativos.

4.2.1 Corantes reativos

Os corantes reativos, alvos deste estudo, são aqueles com a capacidade de formar ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre proveniente da fibra, fornecendo ótimas características de tingimento (ALCANTARA; DALVIN, 1996).

Estes corantes são usados em larga escala pela indústria têxtil em substratos como as fibras celulósicas, proteicas e poliamidas (TROTMAN, 1975). Apresentam cores brilhantes e boa estabilidade química durante o processo de lavagem, sendo principalmente destinados para o tingimento de celulose e algodão (KURBUS; SLOKAR; MARECHAL, 2002).

A remoção deste tipo de corante de determinada solução aquosa é difícil, devido à sua estabilidade mediante luz, calor e agentes oxidantes, além de não serem biodegradáveis (CHOY; McKAY; PORTER, 1999).

4.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Um estudo regido por Oliveira e Von Sperling (2005) mostra uma análise feita em 166 estações de tratamento de efluentes que estão em operação em todo o

território nacional. Destas estações, todas apresentaram desempenho insatisfatório.

A presença de corantes nos efluentes afeta diretamente a sua estética, alterando a transparência da água e também a solubilidade dos gases nos corpos hídricos. Isso contribui para a diminuição da capacidade de aeração destes corpos, pois diminuem a penetração de luz solar, alterando os processos da fotossíntese (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

Braile e Cavalcanti (1993) mostram que os processos de fabricação de tecidos que mais consomem água são a mercerização, o tingimento e a estamparia.

Ass, Belgacem e Frollini (2006) definem que a mercerização consiste no tratamento de fibras com solução aquosa de hidróxido de sódio, atribuindo resistência e brilho à fibra. Todavia, como o processo de mercerização não envolve a geração direta de efluentes com cargas de corantes, sua composição torna-se irrelevante para o presente estudo.

O processo de tingimento é feito a partir de um banho constituído por corantes e outros aditivos, com o intuito de agregar cor ao tecido, sendo que a quantidade excedente de corante é removida através de posteriores lavagens com água corrente (ZANELLA et al., 2010).

Guarantini e Zanoni (2000) alertam que o despejo deste resíduo em corpos d'água, sem posterior tratamento, interfere diretamente na absorção de luz do ambiente aquático, alterando a coloração natural da água. No processo como um todo, cerca de 15% do volume total de corantes produzidos mundialmente é perdido para o ambiente, dada a incompleta fixação nas fibras.

Kunz et al. (2002) explicam que para o tratamento do efluente têxtil com alta carga de corantes, são propostos dois tipos principais de processos: métodos destrutivos e não-destrutivos da molécula de corante encontrada no efluente.

4.3.1 Métodos Destrutivos

Dentre os métodos destrutivos, destacam-se os processos biológicos, sobretudo o uso de sistemas de lodos ativados, onde o efluente é agitado na presença de microrganismos e ar, para que seja feita a floculação da matéria

orgânica. Em contrapartida, há a produção de grandes volumes de lodos com altos teores de corante adsorvidos e sem a possibilidade de reaproveitamento (BITTON, 1994).

4.3.2 Métodos Não-destrutivos

Entre os principais métodos não-destrutivos utilizados pela indústria têxtil, encontram-se os processos de coagulação e floculação ou sedimentação, além da adsorção em carvão ativado.

Al-Degs et al. (2007) explica que o sistema coagulação/floculação visa à remoção de material em suspensão, não sendo muito eficaz na remoção do corante em si.

4.4 CARVÃO ATIVADO

Claudino (2003) afirma que os carvões ativados são provenientes de materiais carbonosos que passam por um processo de aumento da porosidade interna, a partir de métodos de ativação. Essa porosidade é classificada de acordo com o tamanho dos poros observados.

O autor ainda explica que grande parte dos materiais carbonáceos apresentam certo grau de porosidade, cuja área superficial encontra-se entre 10 e 15 m² g⁻¹. Após o processo de ativação, a área superficial pode se expandir para valores acima de 800 m² g⁻¹.

4.4.1 Produção de Carvão Ativado

Segundo Claudino (2003) a obtenção dos carvões ativados é feita a partir de

duas etapas básicas: carbonização por pirólise e ativação.

A etapa de carbonização consiste na pirólise do material precursor, geralmente na presença de atmosfera inerte, a uma temperatura superior a 473 K, onde é produzida uma massa de carbono livre de compostos voláteis. É importante observar parâmetros como a temperatura final, o fluxo de gás e a taxa de aquecimento, fatores que podem determinar a qualidade e o rendimento do processo (SILVA; BRITO, 1990).

A subsequente etapa de ativação consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, de modo a aumentar a área superficial. Existem dois tipos de processo de ativação que são utilizados: ativação química e física (SOARES, 2001).

Narsrin et al. (2000) definem que a ativação química é aquela que envolve a impregnação de agentes desidratantes sobre o material precursor, com posterior carbonização a temperaturas superiores a 673 K. Logo após, esse agente desidratante é removido por extração. Já a ativação física é proveniente da reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (CO_2 , vapor de água), de modo a servirem de agentes oxidantes em uma faixa de temperatura de 1073 K a 1273 K.

4.4.2 Caracterização Textural dos Carvões Ativados

A caracterização da estrutura do carvão ativado é estritamente importante, por uma questão de controle do processo e otimização do processo de produção, além de possibilitar a adequação do material obtido às condições para a ótima adsorção de determinado componente (CAMPOS, 1996).

A velocidade de adsorção representa a combinação dos efeitos de difusão através da camada laminar de fluido que acerca o constituinte, da difusão interfacial e da adsorção no interior dos poros.

Claudino (2003) menciona a importância do controle sobre a distribuição do tamanho dos poros, assim como a afinidade superficial do carvão ativado, em sua preparação. Para tanto, a caracterização da estrutura porosa do carvão ativado conta com diversas técnicas, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das

mais utilizadas.

4.5 ADSORÇÃO DE CORANTE POR CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Derbyshire, Jagtoyen e Patrick (1995) definem o carvão ativado, que é uma forma microcristalina de uma estrutura de carbono, como sendo um produto bastante versátil, cuja maior empregabilidade está inerente à remoção de poluentes em meios gasosos e líquidos através do processo de adsorção.

Ahmedna, Marshall e Rao (2000) explicam que os resíduos provenientes da agricultura são ótimas fontes de carvão ativado devido à abundância e baixo valor econômico, além de possuírem dureza ideal e reduzida quantidade de cinzas.

Várias pesquisas feitas sobre materiais alternativos para a obtenção de carvão ativado determinaram o uso de cascas de amêndoas (OMGBU; IWEANYA, 1990) e cebola (KUMAR; DARA, 1981), além de espigas de milho (HAWTHORNE-COSTA; HECHENLEITNER; GÓMEZ-PINEDA, 1995).

No Brasil, uma das opções observadas para a produção de carvão ativado é o bagaço da cana-de-açúcar. Estimativas apontam que a quantidade de cana-de-açúcar processada por usinas da macrorregião Centro-Sul, maior produtora no país, totaliza 349,5 milhões de toneladas entre os meses de Janeiro e Setembro de 2012 (BOCCHINI, 2012).

4.5.1 Isotermas de Adsorção

Para análises quantitativas de processos de adsorção utilizando carvão ativado, é necessária a determinação das isotermas de adsorção. Essas isotermas possibilitam determinar a quantidade mínima de adsorvente a ser utilizado em determinado processo (SONTHEIMER; CRITTENDEN; SUMMERS, 1988).

As isotermas podem ser representadas por equações que relacionam o

volume adsorvido em função da pressão do gás. Dentre as equações mais utilizadas, encontram-se os modelos de Langmuir e Freundlich (SOARES, 2001).

4.5.1.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é utilizada para a adsorção em monocamada da superfície, contendo determinado número de sítios, e segue a hipótese de que as moléculas a serem adsorvidas aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados. Cada sítio ativo pode acomodar uma monocamada, sendo que a energia de adsorção da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície (CIOLA, 1981).

A equação para a isoterma de Langmuir é representada pela Equação (1):

$$q_e = \frac{(q_m \cdot K_L \cdot C_e)}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (1)$$

na qual C_e representa a concentração de determinado composto adsorvido no tempo de equilíbrio, q_e é a quantidade deste composto dado o tempo de equilíbrio, q_m é a quantidade máxima adsorvida do composto e K_L é a constante de equilíbrio de adsorção.

4.5.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é utilizada para energias superficiais heterogêneas, onde a pressão do sistema seja moderada, haja vista que para altas ou baixas pressões não há bom ajuste (ROUQUEIROL; ROUQUEIROL; SING, 1998).

A equação que representa a isoterma de Freundlich está representada pela Equação 2.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

na qual K_F representa uma constante relacionada com a capacidade de adsorção e n , a intensidade de adsorção.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATÉRIAS-PRIMAS

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado no presente trabalho foi fornecido por uma usina de álcool e açúcar situada no município de Iguatemi/PR. O bagaço foi seco em estufa de circulação de ar, a 40 °C, por 24 horas.

Este bagaço foi posteriormente peneirado, utilizando-se peneiras com abertura variando entre 3,5 e 16 *mesh*. Calcinou-se cerca de 60 g de bagaço em mufla (modelo Jung, N1100) por 2 horas com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até a temperatura de 500 °C.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A caracterização do bagaço utilizado para a síntese do carvão ativado foi realizada a partir de análise de teor de umidade, cinzas e cinzas solúveis. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Química Analítica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana.

5.2.1 Umidade

O conteúdo de umidade do bagaço de cana-de-açúcar foi medido aferindo-se em balança analítica 10 g da amostra em cápsula de porcelana, cuja massa foi previamente tarada. Seguiu para aquecimento em estufa a 105 °C durante 3 horas e, após este período, foram reservadas em dessecador até que fosse atingida temperatura ambiente. A massa final foi aferida e através da diferença de massa, foi possível obter o percentual de umidade presente no carvão.

5.2.2 Conteúdo de Cinzas

O conteúdo inorgânico do bagaço obtido foi determinado através do método proposto em ASTM (1996). A amostra passa por uma etapa de pré-secagem a 105 °C e submetida à mufla em cadinhos de porcelana, cujas massas foram aferidas previamente, em temperatura de 650 °C por 4 horas. A amostra foi resfriada em dessecador e calculou-se o conteúdo de cinzas através da relação do resíduo obtido pela combustão e a massa inicial.

5.2.3 Teor de Sílica

Utilizou-se ácido clorídrico 10% (v/v) para a estimativa da quantidade de sílica presente na amostra previamente calcinada. O teste foi realizado segundo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985). Com auxílio de um bastão de vidro, agitaram-se 20 mL de ácido clorídrico juntamente com as cinzas obtidas pelo processo descrito no Item 5.2.2. As cinzas foram lavadas com água quente até a ausência de reação ácida, resultado confirmado pelo monitoramento com indicadores de pH.

Ao término da lavagem, o material obtido foi transferido para papéis filtro, secos em estufa a 105 °C e submetidos à carbonização em mufla a 600 °C, de modo a observar a degradação térmica do papel e obtenção da sílica.

5.3 ATIVAÇÃO QUÍMICA DO CARVÃO

Submeteu-se o material calcinado à ativação química com hidróxido de sódio, de acordo com a metodologia proposta por Schettino Jr. (2004). A amostra do bagaço carbonizado foi impregnada com solução de hidróxido de sódio (7,5 mol L⁻¹) com proporção mássica de 3:1 (NaOH:bagaço).

Manteve-se a mistura em repouso por cerca de 1 hora, seguido por secagem

a 110 °C por 18 horas. Após isso, a mistura foi ativada em um reator, com rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, até uma temperatura de 400 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Após este período, elevou-se a temperatura até 600 °C, com uma rampa de 5 °C min⁻¹ por mais uma hora.

Após a ativação, enxaguou-se o material, imergindo-o em água destilada sob agitação por 20 minutos. A suspensão foi filtrada em papel quantitativo, cujo tamanho do poro foi 25 µm, e lavada com água destilada.

Os carbonatos, silicatos e demais produtos de ativação foram removidos da matriz carbonácea através da lavagem, restando no material, os poros livres. Após isso, o carvão foi seco a 110 °C por 18 horas.

Esta etapa de ativação do carvão foi realizada no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Fez-se a caracterização do carvão ativado obtido através da análise textural,, análise de pH e microscopia eletrônica de varredura.

5.4.1 Análise Textural

A análise textural do carvão somente calcinado em mufla e do carvão ativado quimicamente foi realizada através das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, através do equipamento Quantachrome, modelo NOVA-1200.

A área superficial específica dos materiais foi estimada pelo método BET, conforme metodologia aplicada por Brunauer, Emmet e Teller (1938). As áreas de meso e microporos foram determinadas pelos métodos BJH e t-plot, respectivamente. Os modelos foram realizados mediante metodologia aplicada por Barrett, Joyner e Halenda (1951) e Lippens e de Boer (1965), respectivamente. Estimou-se o diâmetro médio dos poros pelo método BJH. Inicialmente, aproximadamente 0,1 g das amostras foram degaseificadas a 300 °C por um período

de 12 horas.

Esta análise foi realizada no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

5.4.2 Análise Termogravimétrica

Foram realizadas três análises termogravimétricas distintas: para a amostra de bagaço de cana-de-açúcar sem quaisquer tipos de tratamento, para o bagaço calcinado em mufla a 500 °C e a última para o carvão ativado com NaOH.

Para a execução desta análise, foi utilizado o equipamento Netzsch STA 409 PC/PG, conduzido em atmosfera inerte de N₂, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até uma temperatura de 900 °C.

Esta análise foi realizada no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) na Universidade Estadual de Maringá.

5.4.3 pH

Segundo a metodologia proposta por Pendyal et al. (1999), 0,5 g de carvão (em base seca) foi disposta em um *erlenmeyer*, submergido-a em 20 mL de água destilada. A suspensão foi mantida em chapa aquecedora por 15 minutos.

A mistura foi filtrada em papel filtro qualitativo e analisou-se o pH da solução filtrada através de um pHmetro digital Digimed.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Química Analítica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana.

5.4.4 Morfologia

A verificação da morfologia da superfície das amostras de bagaço de cana e

carvão ativado foi feita com um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS – 550, Superscan, *software* Superscan SS-550. Aderiram-se as amostras em um suporte, com auxílio de uma fita dupla-face condutora de carbono. Posteriormente as amostras foram metalizadas com ouro para a garantia da condutividade elétrica da superfície de observação.

Esta análise foi realizada no COMCAP na Universidade Estadual de Maringá.

5.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção foi feita a temperatura de 30 °C, utilizando-se 50 mg de carvão ativado aplicados em 20 mL de solução contendo o corante Azul Reativo 222, cuja estrutura pode ser observada na Figura 1.

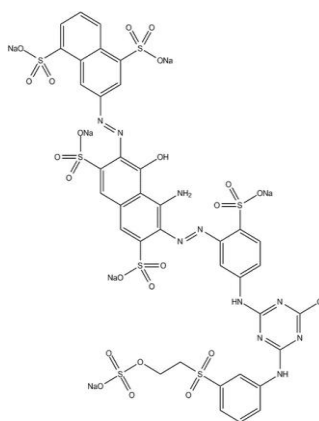


Figura 1 – Molécula de Corante Azul Reativo 222.

Fonte: CHEMDATAS, 2012

A concentração de corante utilizado no ensaio foi de 50 mg L⁻¹ e manteve-se o sistema a 30 °C em banho termostático durante intervalos de tempo pré-estabelecidos. A solução remanescente foi filtrada em papel filtro qualitativo e a solução filtrada foi submetida à análise por espectrofotômetro UV-Visível Rayleigh UV-9200, no comprimento de onda de $\lambda_{\text{max}} = 614 \text{ nm}$, conforme proposto por Araújo,

Yokoyama e Teixeira (2006). Uma curva de calibração, na faixa de 0 a 100 mg L⁻¹ foi construída para transformar a absorbância obtida em concentração residual de corante.

Durante esta etapa, foi realizada uma análise simultânea, correlacionando os dados obtidos por adsorção em carvão ativado granulado comercial Carbomafra (20-40 mesh) com os dados obtidos pela adsorção por carvão ativado fabricado a partir do bagaço da cana-de-açúcar, de modo a averiguar a eficiência de ambos no processo de remoção de cor da amostra.

A determinação da capacidade de adsorção do corante sobre o carvão ativado foi determinado a partir da Equação 3.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3)$$

sendo que q_t é a capacidade de adsorção do corante sobre meio adsorvente em um tempo t , C_0 representa a concentração inicial da solução de corante, C_t é a concentração do corante no tempo t , V o volume de adsorbato e m a massa de adsorvente.

5.6 AVALIAÇÃO DO EFEITO DE VARIAÇÃO DE pH NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A partir de uma solução de 50 mg L⁻¹ de corante reativo, o pH destas soluções foi previamente ajustado, utilizando-se, para isto, soluções de HCl e NaOH (ambas 0,5 M). Os *erlenmeyers* utilizados na amostragem foram recobertos de modo a não haver alterações provocadas pelo meio externo, por um período de 4 horas. Avaliaram-se 5 soluções, cujos valores de pH ajustados inicialmente foram: 2, 4, 6, 8 e 10.

Ao final deste período, fez-se a leitura em espectrofotômetro UV-Visível de modo a plotar um gráfico de quantidade de corante adsorvida *versus* pH ao final do processo para efeito de apuração do melhor valor obtido.

5.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Obtiveram-se as isotermas de adsorção utilizando 50 mg de carvão ativado em contato com um volume de 20 mL das soluções de corante com diferentes concentrações, em pH fixo de 5,8, correspondente ao pH do corante sem ajuste prévio.

A quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente nas condições de equilíbrio pode ser calculada através da Equação 4.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4)$$

sendo que q_e é a capacidade de adsorção do corante sobre determinado material adsorvente nas condições de equilíbrio e C_e é a concentração do corante no equilíbrio.

Para cada teste, foi verificada a eficiência de adsorção, expressa através da Equação 5.

$$Eficiência = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

As isotermas obtidas foram ajustadas através das equações de Langmuir e Freundlich, de modo a descobrir qual possuía melhor ajuste.

As análises laboratoriais para obtenção da isoterma foram realizadas no Laboratório de Processos II da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Após o tratamento térmico, pode-se determinar que a percentagem de umidade presente na amostra de bagaço de cana correspondeu a 6,9 % e a percentagem de cinzas estabeleceu-se em 1,2 %. O baixo valor de umidade, proveniente do processo de secagem em estufa de circulação de ar, garante a estabilidade físico-química do bagaço até o momento de uso.

Ao avaliar a umidade presente no bagaço seco ao ar, Pitarelo (2007) obteve que a umidade presente na amostra correspondeu a 8%. Para a verificação do teor de cinzas, a autora determinou sua quantidade para os processos de colheita de cana mecanizada (3,1%) e manual (2,4%). Infere-se que, ao se dispor de um processo de corte mecanizado, frações de materiais inorgânicos provenientes do solo acabam sendo transportados junto com a cana-de-açúcar, interferindo o resultado final.

Através do tratamento ácido em conjunto com a posterior pirólise das cinzas da cana, foi possível determinar um valor de 53,87% em massa de cinzas, este valor representa uma estimativa do teor de SiO_2 presente na amostra, haja vista a predominância deste composto na composição da cinza.

Cordeiro et al. (2009) obtiveram um teor de sílica correspondente a 60,96% em massa de cinzas provenientes de bagaço de cana. Evidenciou-se, a partir de um ensaio de difração de raios X, que o SiO_2 presente não se encontrava no estado cristalino, o que confere às cinzas atividade pozolânica, isto é, capacidade de reação com hidróxido de cálcio para formação de compostos estáveis e com poder aglomerante.

Entretanto, os autores ressaltam que a composição química da cinza é função de diversos fatores (e.g. clima, composição do solo, tipo de cana-de-açúcar cultivada, uso de defensivos agrícolas).

6.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

6.2.1 ANÁLISE TEXTURAL

Os resultados obtidos a partir da análise textural do bagaço de cana calcinado a 500 °C, seguido ou não de ativação química, assim como para o carvão ativado comercial estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Análise textural dos carvões ativados

Amostra	S_{Total} ($m^2 g^{-1}$)	S_{Meso} ($m^2 g^{-1}$)	S_{Micro} ($m^2 g^{-1}$)	raio _{Médio} (Å)
Calcinada a 500 °C	386	97	104	16
Calcinada a 500 °C e ativada com NaOH	1328	120	827	20
CA comercial	763	39	529	10

Avaliando-se todas as variáveis determinadas, é possível observar a superioridade das características do carvão ativado que fora ativado com NaOH frente às demais amostras.

A área superficial específica determinada para a amostra de carvão ativado quimicamente ($1328 m^2 g^{-1}$) foi praticamente o dobro daquela encontrada para o carvão ativado comercial ($763 m^2 g^{-1}$). Observa-se também o significativo aumento do valor da área específica apresentada pela amostra calcinada sem tratamento prévio ($386 m^2 g^{-1}$), em comparação com a amostra ativada quimicamente. É possível notar que o processo de ativação química promove um significativo aumento da microporosidade do material.

Através do método de BJH, descobriu-se que a área superficial de mesoporos das amostras de carvão ativado proveniente do bagaço de cana foram superiores em relação ao carvão ativado comercial granular, caracterizado por ser um material tipicamente microporoso.

Na Figura 2 são representadas as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 encontradas para as amostras de bagaço calcinado, com e sem tratamento posterior com NaOH, assim como para o carvão ativado comercial.

Para a análise de classificação do tipo de isoterma encontrada, fez-se necessário correlaciona-la com uma descrição proposta pela IUPAC, conforme pode ser observada na Figura 3.

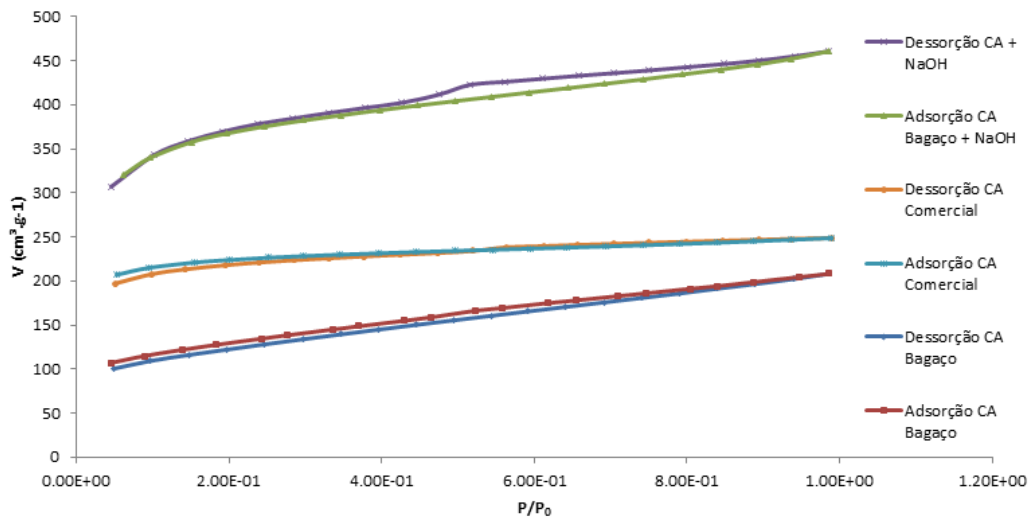


Figura 2 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para diversos adsorventes.

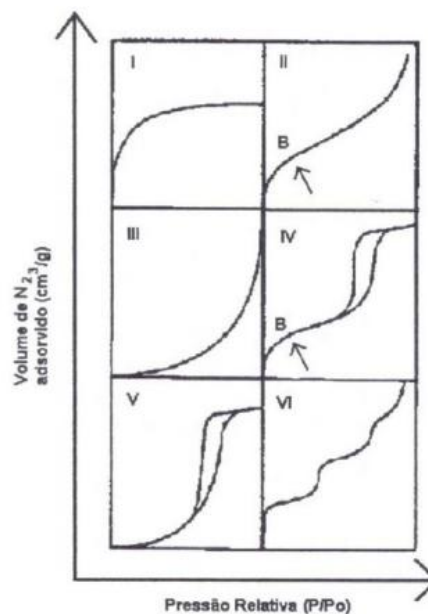


Figura 3 – Tipos de isotermas segundo classificação da IUPAC.

Fonte: AMGARTEN, 2006

Observa-se que a tendência para as isotermas apresentadas para o carvão comercial e para o bagaço de cana *in natura* é a obtenção de um platô horizontal, característica corresponde às isotermas do grupo I, típica de materiais sólidos microporosos. Neste caso, a superfície externa do sólido é consideravelmente pequena e, conseqüentemente, o processo de adsorção ocorre pela formação de uma monocamada.

Em contrapartida, observa-se que para as isotermas do carvão quimicamente ativado, existe a formação de uma isoterma do tipo IV, indicando a presença significativa de mesoporos em sua estrutura.

Nota-se que, para esta isoterma, há a presença do fenômeno de histerese. Este fenômeno da adsorção está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Verifica-se então que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, isto é, não há reversibilidade no processo de adsorção (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

A variação da massa em função da temperatura, em uma atmosfera controlada, pode ser obtida a partir do método da análise termogravimétrica. As curvas de ATG para o bagaço *in natura* e para o bagaço calcinado a 500 °C, com e sem ativação com NaOH são representadas na Figura 4.

A partir dessas curvas, é possível observar a presença de dois estágios de perda de massa em comum para as três amostras: o primeiro estágio, em temperatura próxima a 100 °C, inerente à evaporação de água livre presente no bagaço de cana; o segundo estágio, cujo início varia de acordo com a amostra analisada (bagaço *in natura*: 250 °C; bagaço calcinado: 400 °C e; bagaço calcinado ativado com NaOH: 320 °C), está relacionada com o processo de decomposição da matéria orgânica presente.

É interessante salientar a presença de um terceiro estágio de perda de massa para o bagaço *in natura* em temperaturas na faixa de 350 °C. Comparado com os demais estágios, observa-se uma menor perda de massa, o que pode ser caracterizado pela decomposição de compostos, tais como a lignina.

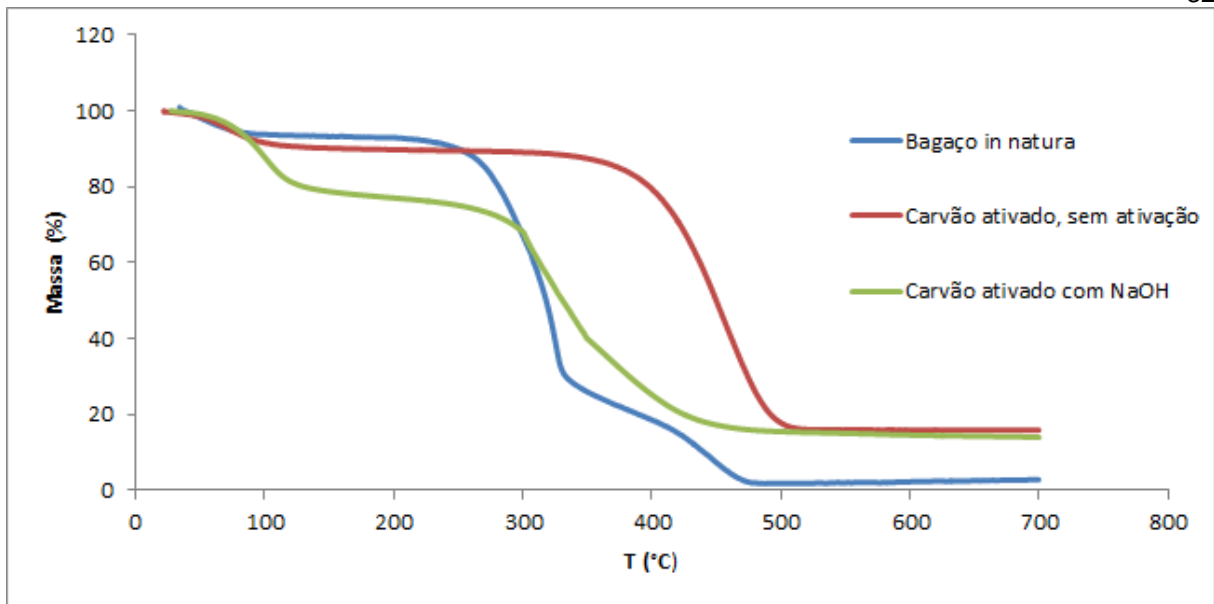


Figura 4 – Curvas de ATG para os diversos adsorventes

Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Seye, Cortez e Gomez (2003), que observaram a decomposição da hemicelulose e da celulose de bagaço de cana entre 250 °C e 350 °C e a decomposição da lignina entre 320 e 470 °C.

Quanto à análise de cinzas, observa-se que ao final do processo, tanto para o carvão ativado quimicamente, quanto para o sem ativação química, restam 20% em massa, correspondente ao próprio carvão formado. Já para a análise do bagaço *in natura*, observa-se que apenas 2% de toda a massa utilizada permanecem após calcinação, valor atribuído aos materiais inorgânicos presentes.

6.2.2 pH

O pH superficial obtido para o carvão quimicamente obtido foi de 9,2. Este resultado está de acordo com o valor obtido por Gonçalves et al. (2006), correspondente à 10,4. Os autores utilizaram uma mistura de bagaço de cana-de-açúcar e melaço para a síntese do carvão ativado.

Claudino (2003) explica que a característica alcalina da superfície do carvão

ativado pode ser atribuída aos grupos superficiais ligados à sua estrutura. Em geral, a basicidade pode ser adquirida a partir de altas concentrações de funções hidroxila, pirano, éter e carboxila.

6.2.3 MORFOLOGIA

A Figura 5 exibe o que foi verificado a partir da MEV para o bagaço de cana não tratado, isto é, sem quaisquer tipos de ativação prévios. Já a Figura 6 corresponde ao bagaço calcinado e ativado quimicamente com NaOH.

Em nível microscópico evidencia-se a formação de novos poros, a partir da estrutura compacta do bagaço de cana.

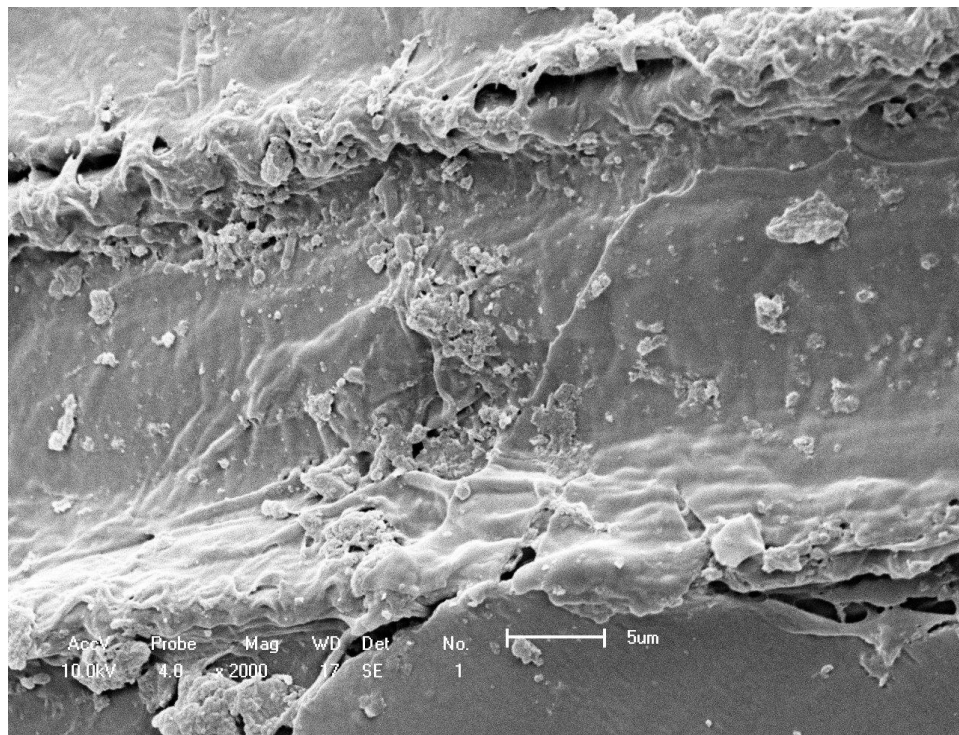


Figura 5 – MEV para o bagaço de cana sem tratamento.

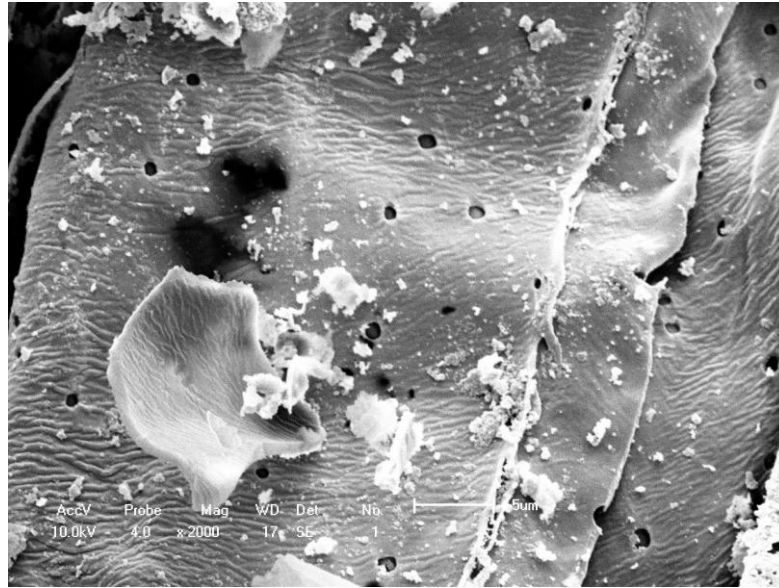


Figura 6 – MEV para o bagaço calcinado a 500 °C e ativado com NaOH.

6.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Através das leituras espectrofotométricas de absorvância para os ensaios de adsorção em diferentes concentrações, que se encontram no Anexo A, foi possível construir a curva de calibração para o corante, conforme demonstrado na Figura 7. A curva obtida foi utilizada para converter os valores de absorvância em concentração de corante. Por apresentar característica linear, ajustou-se aos dados uma equação da reta. A reta ajustada apresentou um elevado coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9997$), de modo a ser atribuída uma ótima representatividade dos futuros valores de concentração a serem determinados a partir desta curva.

Os valores de absorvância obtidos na análise da cinética de adsorção em função do tempo de reação, tanto para o carvão ativado produzido a partir do bagaço quanto para o comercial, estão dispostos nos Anexos B e C, respectivamente.

Os valores de concentração, assim como os dados necessários para a avaliação da cinética da reação, tanto para o carvão ativado produzido a partir de bagaço de cana quanto para o carvão ativado comercial, encontram-se nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

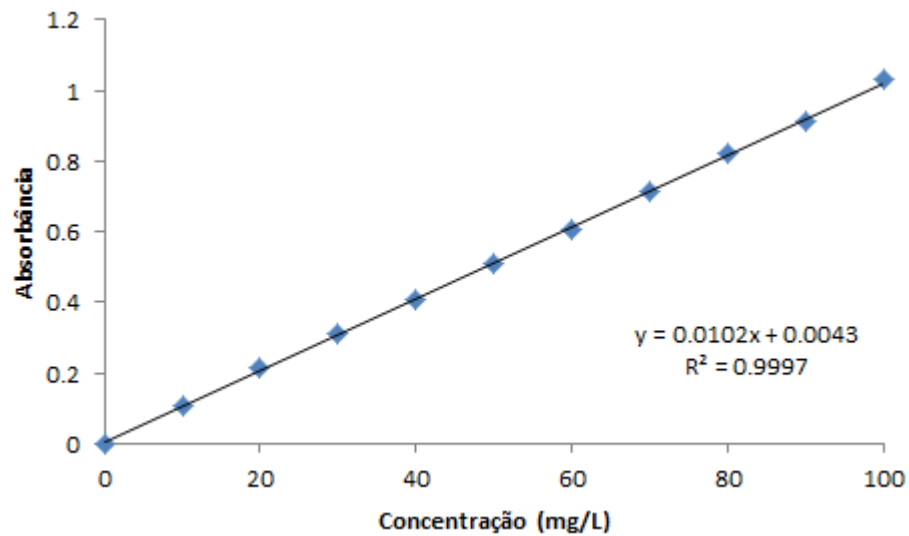


Figura 7 – Curva de calibração do corante Azul Reativo 222.

Tabela 2 – Dados para análise cinética do carvão ativado de bagaço de cana.

Tempo (min)	C_t (mg L ⁻¹)	q_t (mg g ⁻¹)
1	45,39	1,844
2	42,07	3,172
3	40,31	3,876
4	39,04	4,383
5	37,97	4,812
6	36,21	5,516
7	36,02	5,592
8	35,24	5,904
9	34,36	6,256
10	33,38	6,648
15	27,82	8,872
20	20,69	11,724
25	14,54	14,184
30	8,88	16,448
45	8,10	16,760
60	7,42	17,032
90	6,83	17,268
120	6,15	17,540
180	3,90	18,440
240	3,80	18,480
360	3,70	18,520
720	3,80	18,480
1440	3,70	18,520

Tabela 3 – Dados para análise cinética do carvão ativado comercial.

Tempo (min)	C_t (mg L ⁻¹)	q_t (mg g ⁻¹)
1	49,78	0,088
2	49,49	0,204
3	49,39	0,244
4	48,80	0,480
5	48,51	0,596
6	48,02	0,792
7	47,83	0,868
8	47,44	1,024
9	46,75	1,300
10	46,46	1,416
15	45,00	2,000
20	43,73	2,508
25	42,65	2,940
30	41,97	3,212
45	40,90	3,650
60	40,21	3,916
90	39,14	4,344
120	38,36	4,656
180	37,00	5,200
240	35,72	5,712
360	35,00	6,000
720	22,16	11,136
1440	16,20	13,520

Com estes dados, é possível plotar um gráfico da quantidade de corante adsorvido por grama de material adsorvente (q_t) em função do tempo de contato e, com isto, analisar a cinética de adsorção do corante, conforme observado nas Figuras 8 e 9.

Após um período de 4 horas de reação, observa-se que, para os ensaios envolvendo o carvão proveniente do bagaço de cana, atingiu-se o equilíbrio. Com relação ao carvão ativado comercial, o mesmo não pode ser observado durante o período de tempo analisado.

A capacidade máxima de adsorção apresentada pelo carvão ativado obtido a partir do bagaço de cana foi de 18,52 mg de corante por g de carvão utilizado e para os ensaios com o carvão ativado comercial, a massa de corante adsorvido correspondeu a 13,52 mg de corante por g de carvão.

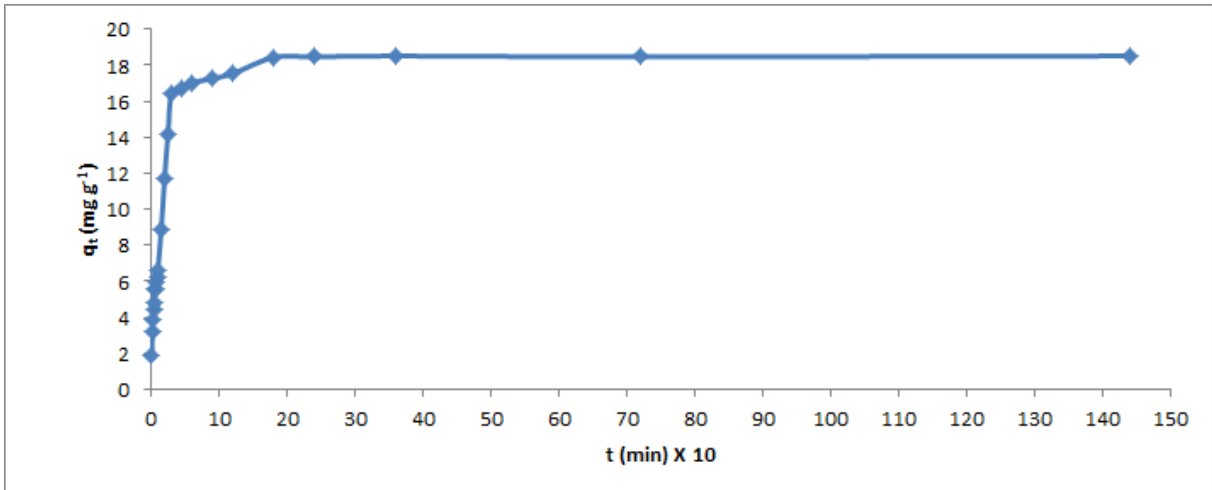


Figura 8 – Cinética de adsorção do corante sobre carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar.

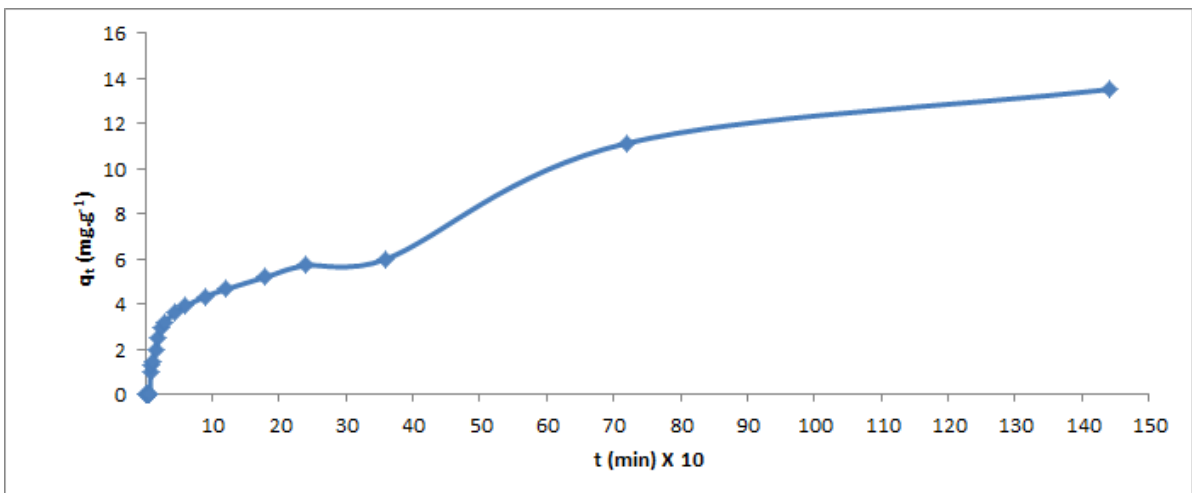


Figura 9 – Cinética de adsorção do corante sobre carvão ativado comercial.

Observa-se que em tempos menores, logo ao início do processo, a velocidade de adsorção é elevada, evidenciando a difusão do corante na camada limite do carvão ativado. Conforme o processo vai ocorrendo, observa-se a desaceleração no processo de adsorção, fator explicado pela difusão interna nos poros e capilares da estrutura do carvão ativado.

Durante a realização dos ensaios de adsorção utilizando o carvão ativado comercial foi possível verificar a menor eficiência deste método para a remoção da cor do substrato, evidenciando a presença de uma coloração azul predominante mesmo após 24 horas de adsorção. Essa disparidade pode ser explicada pela falta de afinidade do corante utilizado com o carvão comercial.

Outra explicação à baixa eficiência observada para o carvão comercial vem a ser o fato de se tratar de um material com área específica inferior àquela apresentada pelo carvão ativado produzido a partir de bagaço de cana.

6.4 EFEITO DE VARIAÇÃO DE pH

Para a avaliação do efeito de diferentes faixas de pH sobre a capacidade de adsorção dos materiais analisados foram realizados ensaios de adsorção e os valores de absorvância obtidos são demonstrados no Anexo D.

A partir destes valores foi possível determinar C_e e q_e para cada pH utilizado, conforme observado na Tabela 4, e plotar um gráfico utilizando estas variáveis, demonstrado na Figura 10.

Observa-se que a tendência mostrada por esta análise sugere meios alcalinos como sendo condição ótima de adsorção. O ensaio que atingiu melhor capacidade de adsorção do corante ($18,676 \text{ mg g}^{-1}$) corresponde ao pH igual a 10.

Tabela 4 – Dados obtidos para ensaios com variação de pH do corante.

pH	C_e (mg L^{-1})	q_e (mg g^{-1})
2	5,56	17,776
4	4,98	18,008
6	4,39	18,244
8	3,61	18,556
10	3,31	18,676
12	3,42	18,632

Em um estudo proposto por Namasivayam e Sumithra (2005), observou-se que os testes de adsorção de corante azul de metileno adquiriram maior eficiência mediante meios básicos, sendo o pH ótimo equivalente a 10, estando de acordo com o valor encontrado no presente trabalho. Este fenômeno é observado devido à presença de cargas negativas na superfície do adsorvato.

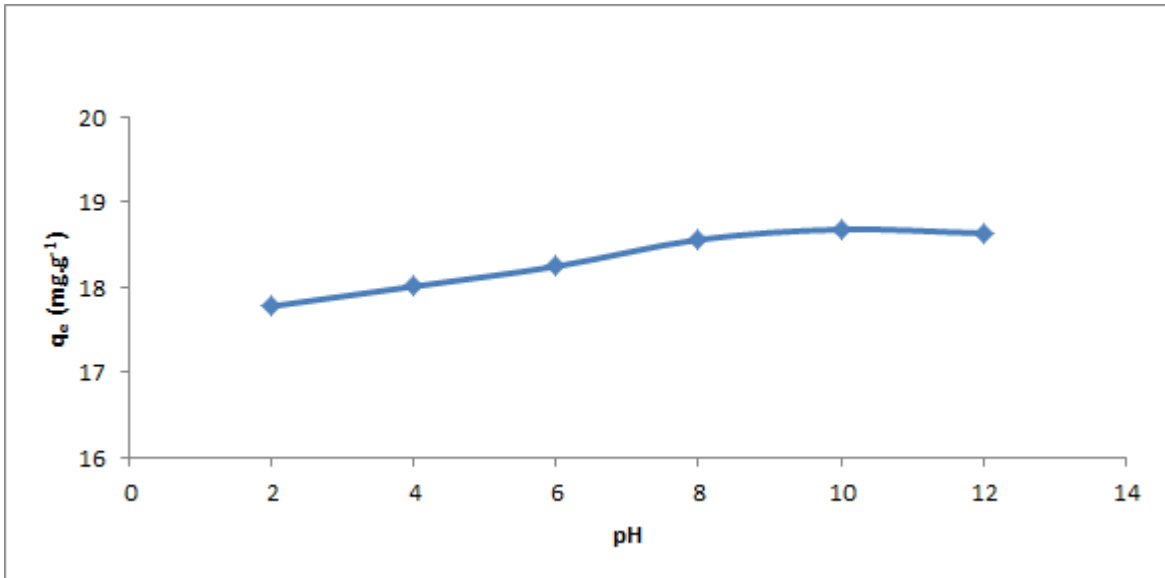


Figura 10 – Capacidade de adsorção do corante versus pH da fase aquosa

6.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

No Anexo E, encontram-se os valores de absorvância obtidos, a partir dos testes de adsorção realizados com diferentes concentrações iniciais de corante, mantidos em um valor de pH igual a 5,8, correspondente ao valor inicial de pH apresentado pela solução de corante.

A Tabela 5 apresenta os valores de concentração residual obtido a partir do tratamento dos dados através da curva de calibração, assim como os valores da massa de corante adsorvida por grama de carvão ativado quimicamente e a eficiência apresentado para cada caso.

Tabela 5 – Dados obtidos para ensaios com variação de concentração do corante

Concentração (ppm)	Concentração residual (ppm)	q _e (mg g ⁻¹)	Eficiência (%)
20	1,37	7,452	93,15
40	2,24	15,104	94,40
50	3,70	18,52	92,60
60	5,08	21,968	91,53
80	6,64	29,344	91,70
100	8,49	36,604	91,51

Observa-se que, mesmo com a variação da concentração inicial do corante, todos os testes analisados corresponderam a ótimas capacidades de adsorção, sendo um percentual mínimo de 90% de remoção de cor foi obtido para todos os casos.

Para o ajuste da isoterma de Langmuir aos dados experimentais, é necessário realizar a linearização da Equação 1, de modo a se obter uma equação de reta, como pode ser observado na Equação 6.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \left(\frac{1}{q_m}\right)C_e \quad (6)$$

Para a obtenção dos parâmetros, é necessário plotar um gráfico correlacionando os valores de C_e no eixo x e a razão C_e/q_e no eixo y, conforme observado na Figura 11.

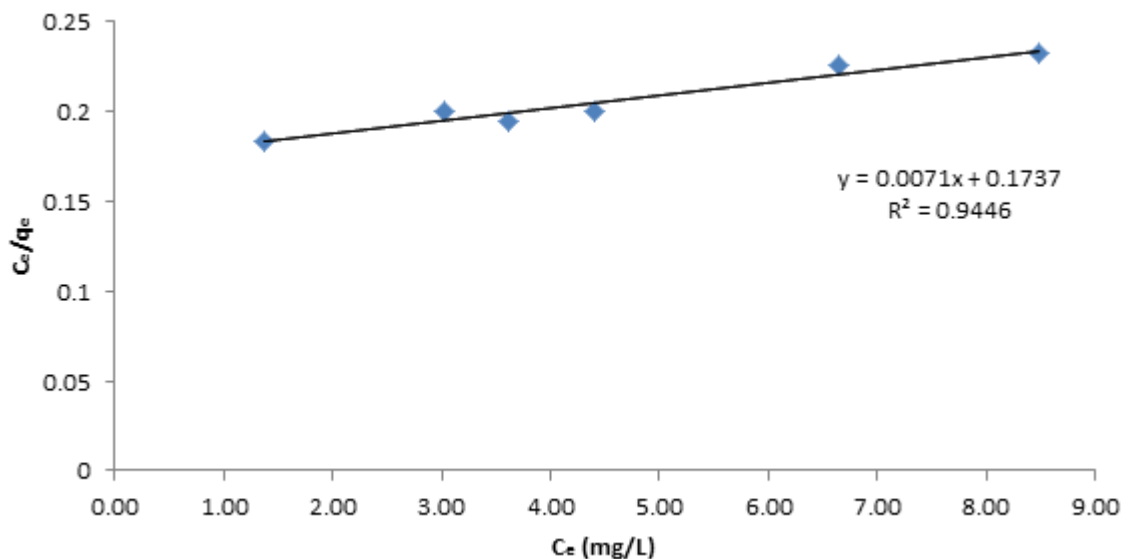


Figura 41 – Isotherma de Langmuir referente à adsorção de corante sobre carvão ativado de bagaço de cana, em diferentes concentrações

O ajuste da isoterma de Freundlich segue o mesmo princípio abordado na linearização da isoterma de Langmuir. Primeiramente, fez-se a linearização da Equação 2 para a determinação dos parâmetros, conforme disposto na Equação 7.

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right)\log C_e \quad (7)$$

Com isso, obteve-se o gráfico demonstrado na Figura 11, com respectivos valores para a equação da reta proposta e coeficiente de determinação.

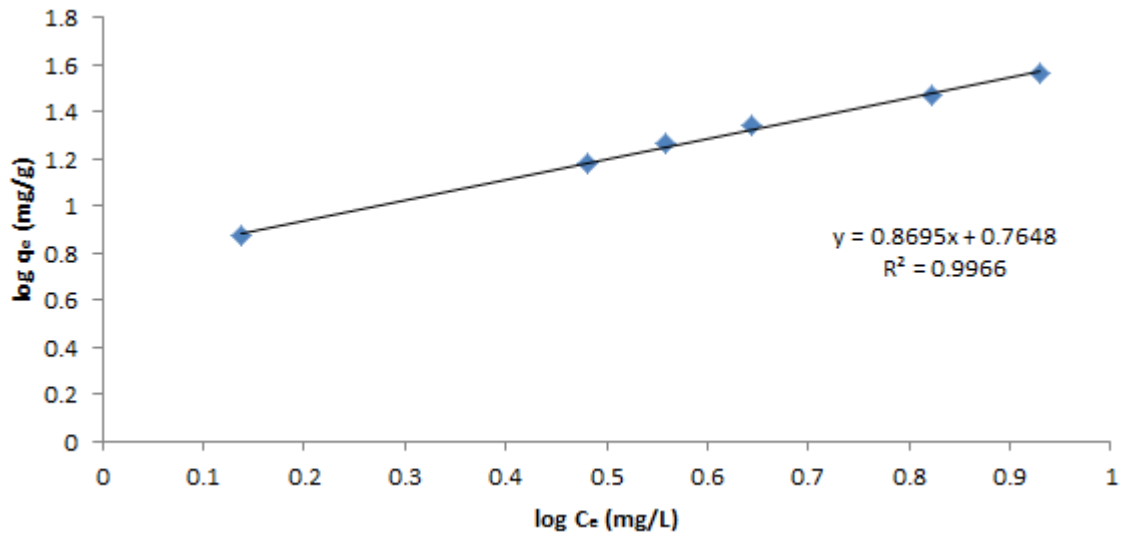


Figura 52 – Isoterma de Freundlich referente à adsorção de corante sobre carvão ativado de bagaço de cana, em diferentes concentrações

Deste modo, os parâmetros encontrados para ambas as isotermas, a partir dos coeficientes angulares e lineares de suas respectivas isotermas, estão dispostos na Tabela 6.

Ao avaliar os coeficientes de determinação para os processos de adsorção em diferentes concentrações, descobre-se que a isoterma de Freundlich obteve melhor ajuste que a isoterma de Langmuir, devido ao maior coeficiente de determinação, portanto, esta isoterma é a que possui melhor ajuste aos dados experimentais obtidos.

Tabela 6 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich

Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	K _F	n	R ²
140,85	0,0409	0,9446	5,82	1,15	0,9966

Observa-se que o parâmetro n encontrado para a isoterma de Freundlich, parâmetro responsável pela determinação da intensidade de adsorção, indica que houve a interação adsorvente/adsorbato de modo favorável, ou seja, o carvão ativado adsorveu o corante reativo em proporções significativas.

7 CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi possível avaliar a capacidade de adsorção de um material proveniente de uma técnica de produção de carvão ativado que aproveita um resíduo agroindustrial.

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado possuiu umidade de 6,9%, teor de cinzas correspondente a 1,2 % e cinzas insolúveis na faixa de 53,87%, em massa de cinzas totais. As cinzas insolúveis em ácido correspondem, majoritariamente, ao teor de sílica presente na amostra.

Através da análise textural, é possível observar que o carvão proveniente do bagaço calcinado a 500 °C com posterior ativação com NaOH, possuiu maior elevada área específica ($1328 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), valor superior à área apresentada pelo carvão ativado comercial.

Ao avaliar a cinética da reação, em diferentes intervalos de tempo, descobriu-se que o tempo de equilíbrio para o processo de adsorção foi de 4 horas para o carvão ativado produzido a partir de bagaço de cana e para o carvão ativado comercial não foi possível ser determinado, visto que o processo não atingiu o equilíbrio mesmo depois do tempo de 24 horas utilizado no presente estudo.

Em relação à influência gerada mediante o uso de diferentes valores de pH, sob concentração constante, ficou evidenciado a melhor capacidade de adsorção em pH alcalinos encontrado, equivalente a 10.

Quanto às isotermas de adsorção obtidas ao longo do trabalho, foi proposto que o modelo de Freundlich foi o que melhor ajustou aos dados experimentais.

Com relação à perspectiva de futuros trabalhos envolvendo a mesma temática, seria interessante estender a avaliação da adsorção para outros tipos de corante, sejam eles sintéticos ou naturais, ou ainda o uso de efluentes reais, de modo a avaliar a viabilidade de se aplicar um *scale up* para nível industrial, até mesmo por se tratar de um resíduo que é encontrado com abundância em algumas regiões do país.

Assim como proposto por outros autores, todavia para resíduos distintos, seria interessante o uso do próprio bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente primário, sem a necessidade de ativação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMEDNA, Mohamed; MARSHALL, Wayne E.; RAO, Ramu M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Bioresource Technology**, New York, v. 71, n. 2, p. 113–123, jan. 2000.

AL-DEGS, Yahya; EL-BARGHOUTHI, Musa I.; EL-SHEIKH, Amjad H.; WALKER, Gavin M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, p. 1-8, 2007.

ALCANTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, São Paulo, v. 1, n. 3, p. 320-340, 1996.

ARAÚJO, Fabiana V. F.; YOKOYAMA, Lidia; TEIXEIRA, Luiz A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com UV/H₂O₂. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

AMGARTEN, Dione R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. 2006. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

ASS, Beatriz A. P.; BELGACEM, Mohamed N.; FROLLINI Elisabete. Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 1, p. 19-29, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Dados gerais do setor atualizados em 2012, referentes ao ano de 2011**. Disponível em: <http://www.abit.org.br/site/navegacao.asp?id_menu=1&id_sub=4&idioma=PT>. Acesso em: 25 set. 2012.

BANAT, Ibrahim M.; NIGAM, Poonam; SINGH, Dattel; MERCHANT, Roger. Microbial decolorization of textile dye containing effluents: a review. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 217-227, 1996.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, 1951.

BELTRAME, Leocácia T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. 2000. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BITTON, Gabel. **Wastewater Microbiology**, New York: Editora Willey-Liss, 1994.

BOCCHINI, Bruno. Moagem de cana-de-açúcar tem redução de 7,2%. **Revista Exame**, São Paulo, set. 2012. Disponível em: <<http://exame.abril.com.br/economia/noticias/moagem-de-cana-de-acucar-tem-reducao-de-7-2>>. Acesso em: 25 set. 2012.

BRAILE, Pedro M.; CAVALCANTI, José E. W. A. Manual **de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, Paul H.; TELLER, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CAMPOS, P. R. F. **Ativação de carvão em reator de leito fluidizado**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 1996.

CHAVES, João A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização**. 2009. 96 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

CHEMDATAS. **C.I. Reactive Blue 222**. Disponível em: <<http://chemdatas.com/Product/PID107980CAS93051-44-6E.html>>. Acesso em: 17 mai. 2012.

CHOY, Keith K. H.; McKAY, Gordon; PORTER, John F.; Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 27, p. 57-71, 1999.

CIOLA, Remolo. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Editora Moderna, p. 377, 1981

CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, n. 4, p. 393-399, jul. 2002.

CLAUDINO, Andréia. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement and Concrete Composites**. v. 3, n. 5, p. 410-418, mai. 2008.

DERBYSHIRE, F.; JAGTOYEN, M.; PATRICK, J. W. **Activated Carbons Production and Applications. In Porosity in Carbons**. Ed.; John Wiley and Sons Inc.: London, GB, 1995

ERNESTO, Vívian A. R. T. **Caracterização térmica do bagaço da cana-de-açúcar visando aproveitamento energético**. 2009. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

GONÇALVES, Gilberto C.; MENDES, Elisabete S.; PEREIRA, Nehemias C.; SOUSA, José C. de. Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melaço de cana-de-açúcar. **Acta Scientiarum Technology**. Maringá, v. 34, n. 3, p. 21-27, jan./jun. 2006.

GUARANTINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria V. B.. Corantes têxteis. **Química Nova**. São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, jan./fev. 2000.

HAWTHORNE-COSTA, Eliana T.; HECHENLEITNER, Ana A. W.; GÓMEZ-PINEDA, Edgardo A. Removal of cupric ions from aqueous solutions by contact with corn cobs. **Separation Science and Technology**, v. 30, n. 12, p. 2593-2602, 1995.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3 ed. São Paulo: IMESP, v.1, p.21-22 e 27-28, 1985.

KOROISHI, Érika T.; BONAN, Andréia A.; ANDRADE, C. B.; SILVA, Aracélis F.; SANTOS, Washington L. F.; SILVA, Claussius F. Determinação de isothermas de adsorção de corante têxtil em carvão ativo, serragem e algas marinhas arribadas. **Acta Scientiarum**. V. 54, n. 5, p. 1185-1188, 2000.

KUMAR, Pavan; DARA, S. S. Binding heavy metal ions with polymerized onion skin. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 19, p. 397-402, 1981.

KUNZ, Airton; PERALTA-ZAMORA, Patricio, MORAES, Sandra G. de; DURÁN, Nelson. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan. 2002.

KUNZ, Airton. **Remediação de Efluente Têxtil: Combinação entre processo químico (ozônio) e biológico (*P. chrysosporium*)**. 1999. Tese (Doutorado em química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

KURBUS, Tanja; SLOKAR, Yness M.; MARECHAL, Alenka M. The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. **Dyes and Pigments**. v. 54, p. 67-78, 2002.

LIPPENS, B. C.; de BOER, J. H. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 3, p. 319-413, 1965.

MCKAY, Gordon. Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I: Equilibrium and batch contract-time studies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. New York, v. 32, n. 7-12, p. 759-772, 1982.

NAMASIVAYAM, C.; SUMITHRA, S. Removal of direct red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe (III)/Cr (III) hydroxide, an industrial solid waste. **Journal of Environmental Management**, v. 74, n. 3, p. 207-215, fev. 2005.

NARSRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAZ, J. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge. **Carbon**, Chicago. v. 38, p. 1905-1915, 2000.

O'NEILL, Cliona; HAWKES, Freda R.; HAWKES, Dennis L.; LOURENÇO, Nidia D.; PINHEIRO, Helena M.; DELEE, Wouter; Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and a simulation: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 74, n. 11, p. 1009-1018, nov. 1999.

OLIVEIRA, S. M. A. C.; VON SPERLING, M. Avaliação de 166 ETEs em operação no país, compreendendo diversas tecnologias. Parte 2 – influência de fatores de projeto e operação. **Engenharia Sanitária Ambiental**. v. 10, n. 4, p. 358-368, out/dez. 2005.

OMGBU, J.A.; IWEANYA, V.I. Dynamic sorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} with Palm (*Elaeis guineensis*) kernel husk. **Journal of Chemical Education**, v. 67, n. 19, p. 800-801, 1990.

PENDYAL, B.; JOHNS, M. M.; MARSHALL Wayne E.; AHMEDNA, Mohamed; RAO, Ramu M. Removal of sugar colorants by granular activated carbons made from binders and agricultural by-products, **Bioresource Technology**. Kidlington, v. 69, p. 45-51, 1999.

PITARELO, Ana P. **Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha de cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

ROUQUEROL, Jean; ROUQUEROL, Françoise; SING, Kenneth S. W. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. New York: Elsevier Science, 1998.

SCHETTINO Jr., Miguel, A. **Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GOMEZ, E. O. **Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos**. Campinas, 2003.

SILVA, D. A.; BRITO, J. O. **Pirólise de turfa e análise do seu carvão**. Acta Amazônica 20, p. 284-303, 1990.

SOARES, Álvaro. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. 2001. 136f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SONTHEIMER, Heinrich; CRITTENDEN, John C., SUMMERS, R. Scott; **Activated Carbon for Water Treatment**. 2 ed. Karlsruhe: DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe, 1988.

SPADARO, J. T.; GOLD, M. H.; RENGANATHAN, V.; Degradation of azo dyes by the lignin-degrading fungus *Phanerochaete chrysosporium*. **Applied and Environmental Microbiology**. v. 58, n. 8, p. 2397-2401, ago. 1992.

TROTMAN, Edward R. **Dyeing and chemical technology of textile fibres**. 5 ed. London: Charles Griffin & Company Ltda., 1975.

VANDEVIVERE, P.C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 72, p. 289-302, 1998.

ZANELLA, Geovani; SCHARF, Mauro; PERALTA-ZAMORA, Giovana A. V. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 5, p. 1039-1043, abr. 2010.

ZOLLINGER, Heinrich. **Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Application of Organic Dyes and Pigments**. 3 ed. Zurich: Wiley-VCH, 2003.

ANEXOS

ANEXO A – Absorbância para ensaios com carvão ativado de bagaço de cana em diferentes tempos

Tempo (min)	Absorbância
1	0,465
2	0,431
3	0,413
4	0,400
5	0,389
6	0,371
7	0,369
8	0,361
9	0,352
10	0,342
15	0,285
20	0,212
25	0,149
30	0,091
45	0,083
60	0,076
90	0,070
120	0,063
180	0,040
240	0,039
360	0,038
720	0,039
1440	0,038

ANEXO B – Absorbância para ensaios com carvão ativado de bagaço de cana em diferentes tempos

Tempo (min)	Absorbância
1	0,465
2	0,431
3	0,413
4	0,400
5	0,389
6	0,371
7	0,369
8	0,361
9	0,352
10	0,342
15	0,285
20	0,212
25	0,149
30	0,091
45	0,083
60	0,076
90	0,070
120	0,063
180	0,040
240	0,039
360	0,038
720	0,039
1440	0,038

ANEXO C – Valores de absorvância para ensaios com carvão ativado comercial em diferentes tempos

Tempo (min)	Absorvância
1	0,510
2	0,507
3	0,506
4	0,500
5	0,497
6	0,492
7	0,490
8	0,486
9	0,479
10	0,476
15	0,461
20	0,448
25	0,437
30	0,430
45	0,419
60	0,412
90	0,401
120	0,393
180	0,379
240	0,366
360	0,359
720	0,227
1440	0,166

ANEXO D – Absorbância para ensaios com variação na concentração de corante, a pH variável.

pH	Absorbância
2	0,057
4	0,051
6	0,045
8	0,037
10	0,034
12	0,035

ANEXO E – Absorbância para ensaios com variação na concentração de corante, a pH fixo.

Concentração (ppm)	Absorbância
20	0,014
40	0,031
50	0,037
60	0,052
80	0,068
100	0,087