



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI**  
**CAMPUS ALTO PARAÓPEBA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS**

**PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: ESTUDO SOBRE O USO DE CARVÃO  
ATIVADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS**

**Jonathan Sousa Dias**

Orientador: Edson Romano Nucci

**Ouro Branco**  
**Junho 2015**

**PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: ESTUDO SOBRE O USO DE CARVÃO  
ATIVADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS**

**Jonathan Sousa Dias**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado em cumprimento às exigências  
do Curso de Bacharelado em Engenharia de  
Bioprocessos da Universidade Federal de  
São João Del-Rei.

Orientador: Edson Romano Nucci

**Ouro Branco**  
**Junho 2015**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI**  
**CAMPUS ALTO PARAÓPEBA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS**

**PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: ESTUDO SOBRE O USO DE CARVÃO  
ATIVADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS**

**Jonathan Sousa Dias**

A Banca Examinadora, composta pelos membros abaixo, avaliou este TCC:

---

**Edson Romano Nucci - Orientador**

---

**Flávia Donária Reis – Examinadora 1**

---

**Alessandra Costa Vilaça – Examinadora 2**

Ouro Branco, 17/06/2015

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que em todos os dias da minha vida me deu forças para nunca desistir.

A minha família, especialmente minha Mãe Maria das Graças Sousa, por sempre acreditar em mim e me apoiar incondicionalmente.

Ao meu orientador, Professor Edson Nucci, por todo suporte e amizade, além de sua dedicação e competência, fatores fundamentais para a conclusão deste trabalho.

A Professora e tutora do grupo PET DPCFC Daniela Fabrino, grande Conselheira, foi a primeira pessoa a acreditar em mim na Universidade e sempre lhe serei grato por isso.

Aos meus amigos da graduação, especialmente Aline de Cássia e Anna Carolina Ameno, por auxiliar e apoiar na realização do projeto.

À Universidade Federal de São João Del Rei, pelo suporte e estrutura disponível para a realização do trabalho.

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Estrutura química de um grupo cromóforo de um azocorante.....     | 10 |
| Figura 2. Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa ..... | 15 |
| Figura 3. Solução de Azul de Metileno.....                                  | 24 |
| Figura 4. Curva de calibração do Azul de Metileno.....                      | 27 |
| Figura 5. Representação gráfica de $x/m$ versus $C_{final}$ .....           | 29 |
| Figura 6. Representação gráfica de $\ln(x/m)$ versus $\ln(C_{final})$ ..... | 30 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1. Quantidade de azul de metileno (mL) em função de quantidade fixa de carvão ativado.....         | 25 |
| Tabela 2. Quantidade de carvão ativo em função de quantidade fixa de azul de metileno.....                | 26 |
| Tabela 3. Quantidade de azul de metileno e água para os estudos de isothermas de adsorção.....            | 26 |
| Tabela 4. Valores de concentração de Azul de Metileno em função de quantidade fixa de carvão ativado..... | 28 |
| Tabela 5. Valores finais da solução em função da variação da quantidade de carvão ativado.....            | 28 |
| Tabela 6. Valores obtidos e calculados para a construção das isothermas.....                              | 29 |
| Tabela 7. Resultado de um planejamento unifatorial.....                                                   | 31 |
| Tabela 8. Resultado de um planejamento unifatorial.....                                                   | 32 |

## Sumário

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Índice de figuras.....                                                                                     | 5  |
| Índice de tabelas.....                                                                                     | 6  |
| Resumo.....                                                                                                | 7  |
| 1. Introdução.....                                                                                         | 8  |
| 2. Objetivos .....                                                                                         | 12 |
| 2.1 Objetivos específicos .....                                                                            | 12 |
| 3. Revisão Bibliográfica.....                                                                              | 12 |
| 3.1 Histórico do Uso do Carvão Ativado .....                                                               | 12 |
| 3.2 Obtenção do Carvão Ativado .....                                                                       | 14 |
| 3.3 O Carvão Ativado .....                                                                                 | 17 |
| 3.4 Tratamento de Efluentes .....                                                                          | 18 |
| 3.5 Remoção de Corantes.....                                                                               | 19 |
| 3.6 Isotermas de Adsorção.....                                                                             | 20 |
| 3.7 Planejamento Experimental de Dados .....                                                               | 22 |
| 4. Procedimentos .....                                                                                     | 24 |
| 4.1 Construção da curva de calibração .....                                                                | 24 |
| 4.2 Verificação da resposta do carvão ativado em função da variação da quantidade de azul de metileno..... | 25 |
| 4.3 Verificação da resposta do adsorvente variando-se a quantidade de carvão ativado.....                  | 25 |
| 4.4 Isotermas de Adsorção .....                                                                            | 26 |
| 5. Resultados e Discussão.....                                                                             | 27 |
| 5.1 Curva de calibração .....                                                                              | 27 |
| 5.2 Resposta do carvão ativado em função da variação da quantidade de azul de metileno.....                | 27 |
| 5.3 Resposta do adsorvente variando-se a quantidade de carvão ativado.....                                 | 28 |
| 5.4 Isotermas de Adsorção .....                                                                            | 29 |
| 5.5 Planejamento Experimental de Dados .....                                                               | 31 |
| 6. Conclusão.....                                                                                          | 33 |
| Referências Bibliográficas.....                                                                            | 34 |

## **Resumo**

A necessidade de atender os padrões de qualidade da água de acordo com a legislação ambiental tanto para o consumo humano quanto para o lançamento de efluentes levam a busca de soluções de baixo custo e eficientes para que seja viável o avanço do saneamento ambiental. Dessa forma, o carvão ativado tem sido estudado e apontado como solução alternativa para remoção de poluentes em diversas situações. O presente trabalho utilizou um tipo de carvão ativado comercial para avaliar o processo de adsorção do corante Azul de Metileno em soluções aquosas. Estudos foram realizados visando identificar qual é o mecanismo e processo de adsorção do corante em questão, além disso um planejamento de experimentos foi realizado objetivando determinar a melhor combinação entre os ensaios realizados. Como principal resultado observou-se que após os estudos de isotermas de adsorção concluiu-se que o mecanismo envolvido na adsorção deste corante segue o modelo da isoterma de Freundlich e a melhor combinação entre os planejamentos experimentais analisados foi empregar uma concentração de Azul de Metileno de 250 mL com 0,5 g de Carvão Ativado.

**Palavras-chave:** Azul de Metileno, Carvão ativado, Efluentes, Corantes, Tratamento.

## 1. Introdução

O carvão ativado é um tipo de material caracterizado por possuir alto teor de carbono e apresentar uma forma microcristalina, indicando que houve um procedimento para aumentar sua porosidade interna. Quanto a esta propriedade pode ser classificado em macroporos, mesoporos e microporos. O carvão ativado possui grande capacidade de adsorção, a qual é proveniente de suas propriedades texturais e natureza química de sua superfície. Esta característica permite a utilização deste material como adsorvente de poluentes líquidos e gasosos (Claudino, 2003).

Existem diversos precursores para obtenção do carvão ativado, os subprodutos agrícolas têm sido revelados como promissoras matérias primas por causa da grande disponibilidade a um baixo preço. Pesquisas indicam tentativas de se obter o carvão ativado a partir de resíduos de trigo, palha de milho, bagaço de cana, madeira de bétula, casca de girassol, pinha, cascas de amêndoa, sementes de uva, casca de aveia, casca de amendoim, casca de nozes, casca de arroz, sabugo e casca de milho, entre outros (Ioannidou & Zabaniotou, 2006).

A maioria dos compostos carbonáceos possui certo grau de porosidade, a taxa de variação da área superficial está entre 10 e 15 m<sup>2</sup>/g. A ativação desta área superficial ocorre devido à oxidação dos átomos de carbono. Após este processo, o carvão pode exibir um aumento na área superficial, acima de 800 m<sup>2</sup>/g (Claudino, 2003).

Existem dois passos principais para a obtenção dos carvões ativados (Ioannidou & Zabaniotou, 2006). A primeira etapa é denominada carbonização, na qual ocorre a decomposição térmica (pirólise) do material carbonáceo na ausência parcial ou total de um agente oxidante. Este processo resulta na produção de uma massa de carbono fixa. A segunda etapa é denominada ativação, na qual acontece o aumento do diâmetro dos poros formados e, conseqüente+ ampliação da área superficial (Borges *et al.*, 2005).

O processo de ativação pode ser físico ou químico. O processo utilizado na ativação física envolve a reação do carvão com gases contendo oxigênio, tais como, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. A ligação entre as moléculas e o carvão ativado é fraca, o que não altera as características físicas do adsorvente. O processo empregado na ativação química consiste na utilização de agentes desidratantes, como cloreto de zinco, ácido sulfúrico, ácido fosfórico e hidróxidos de metais alcalinos (Borges *et al.*, 2005). Neste

tipo de ativação os agentes citados anteriormente impregnam sobre o precursor ainda não carbonizado com posterior carbonização. Em seguida o reagente químico é removido expondo a estrutura porosa do carvão ativado (Claudino, 2003).

Todo adsorvente possui uma capacidade de adsorção, a qual é quantificada em função da pressão (gases) ou da concentração (líquido) e da temperatura. Quando em um processo tem-se uma temperatura constante e a capacidade de adsorção variando com a pressão, é possível obter as isotermas (curvas) do sistema. Estas isotermas auxiliam no projeto de sistemas de adsorção, pois em geral, os leitos de adsorção são analisados a uma temperatura constante, enquanto a pressão e a quantidade de gases adsorvidos variam (Claudino, 2003).

As isotermas podem ser representadas por equações que provêm de modelos teóricos que relacionam o volume adsorvido em função da pressão do gás, isto é, descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados, pois apresentam uma boa correlação com os dados obtidos e proporcionam um desvio relativo menor se comparado com outros modelos (Claudino, 2003); (Kula *et al.*, 2007).

O modelo de Langmuir possui como principal características um processo de adsorção em monocamadas na superfície, além da existência de sítios ativos homogêneos. A equação (1) representa a isoterma de Langmuir (Claudino, 2003):

$$\frac{V}{V_m} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (1)$$

onde:

V = volume de gás adsorvido (m<sup>3</sup>) a uma pressão P (Pa);

V<sub>m</sub> = volume de gás requerido para formar monocamada, em metros cúbicos;

K = é a constante de adsorção, em miligramas/grama.

Através da isoterma de Freundlich pode-se descrever um sistema em que a adsorção ocorre em multicamadas. Normalmente, em casos em que a pressão apresenta um valor médio, os carvões ativados exibem isotermas que se adequam ao modelo de Freundlich. A equação (2) representa esta isoterma (Claudino, 2003):

$$\ln V = \ln K + \frac{1}{n} \ln P \quad (2)$$

onde:

x = diferença da concentração inicial pela concentração final, em mol/L;

m = massa, em gramas;

k = é a constante de adsorção, em miligramas/grama;

n = avalia a intensidade de adsorção (adimensional).

A isoterma de Freundlich possui como principais características a adsorção em polícamadas e sítios ativos bastante heterogêneos.

Como citado anteriormente o carvão ativado pode ser obtido a partir de matérias com alto teor orgânico. O carvão assim produzido pode ser empregado nas estações de tratamento de efluentes industriais para diminuição de custos e, principalmente, diminuição dos diferentes tipos de resíduos têxteis, geralmente, descartados de formas inadequadas (Nogueira, 2010).

Atualmente, os problemas ambientais tem se tornado mais críticos e frequentes. E, devido ao aumento na conscientização e rigidez das regras ambientais, tem-se grande interesse em desenvolver tecnologias adequadas para o tratamento de efluentes. A contaminação das águas naturais é um grande desafio a ser superado pela sociedade moderna. Nesse contexto, um dos problemas é os efluentes têxteis que são caracterizados por serem extremamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento (Rutz, 2007); (Kunz, 2001).

A molécula dos corantes utilizados pode ser dividida em duas partes, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra. O grupo de cromóforo mais utilizado na síntese de corantes, geralmente empregados no tingimento de fibras têxteis, pertence à família dos azocorantes, apresentado na Figura 1, os quais são considerados muito prejudiciais, devido ao seu caráter mutagênico e carcinogênico. A família dos azocorantes se caracteriza pela presença de um ou mais grupamentos  $-N=N-$  ligados a sistemas aromáticos (Rutz, 2007).

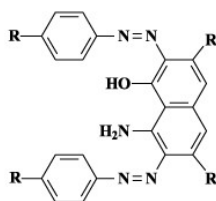


**Figura 1.** Estrutura química de um grupo cromóforo de um azocorante (Kunz, 2001).

Os resíduos orgânicos coloridos produzidos nas indústrias, inclusive nas indústrias têxteis, e liberados nos recursos hídricos da Terra, mesmo em pequenas quantidades, podem afetar a vida aquática e também os alimentos para consumo humano, além de causar dermatite alérgica e irritação da pele (Ugurlu *et al.*, 2007).

A capacidade do carvão na remoção de contaminantes e elevação da qualidade da água é conhecida há muitos anos. Os antigos egípcios, por exemplo, usavam recipientes revestidos de carvão para armazenar a água que usavam para o próprio consumo. A remoção de contaminantes através do carvão ativado é um processo de adsorção física, por isso, caso seja necessário, é possível reverter o processo aplicando energia suficiente (Baird, 2002).

Quando uma amostra do carvão ativado está próxima do seu ponto de saturação em termos de produtos orgânicos adsorvidos, existem três alternativas para prolongar sua vida útil. Primeiro, pode ser disposto em um aterro sanitário. Segundo, pode-se realizar a incineração para ser destruído junto com os contaminantes adsorvidos, ou terceiro, pode-se aquecer para regenerar a superfície expelindo os poluentes que podem ser incinerados ou oxidados por via catalítica (Baird, 2002).

Se aplicado simultaneamente a outros processos de tratamento de efluentes o carvão ativado maximiza seus efeitos adsorptivos. Também pode ser empregado no pré-tratamento da osmose inversa, na remoção de carga orgânica refratária aos processos biológicos e na redução da toxicidade crônica decorrente da presença de substâncias orgânicas não biodegradáveis. Quando aplicado em conjunto com o tratamento biológico, o processo agrega a vantagem de poder regenerar biologicamente o carvão através da metabolização das substâncias adsorvidas, sendo assim torna-se possível utilizar o carvão em nova adsorção (Baird, 2002).

Porém existem alguns fatores que podem influenciar na adsorção, dentre eles: temperatura e pH. O aumento da temperatura provoca a redução da quantidade de substância adsorvida na superfície, já que todos os processos de adsorção são exotérmicos. Se a temperatura for mantida constante, a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorvato tanto em solução como na fase gasosa. A relação entre a quantidade adsorvida e a concentração é conhecida como a isoterma de adsorção. A quantidade adsorvida é proporcional à concentração, somente se esta última for muito baixa (Baird, 2002).

Do ponto de vista ambiental a remoção dos corantes provenientes de efluentes têxteis é de grande preocupação, pois são altamente tóxicos e alguns são cancerígenos, por isso não devem depender da biodegradação natural. A questão ambiental tem sido um grande desafio em todos os processos envolvidos na coloração de tecidos. Atualmente existem muitos estudos em andamento sobre a toxicidade dos corantes e seu impacto em ecossistemas, bem como as questões envolvidas no processo de fabricação.

O tratamento de corantes de efluentes industriais em algumas situações pode-se tornar complexo, como por exemplo, quando se tem corantes de difícil biodegradação. Inúmeros processos de tratamento biológico da água são amplamente utilizados para remover sólidos em suspensão, mas estes são ineficazes na remoção de cor dos resíduos depositados em água. Dentre todos os métodos já conhecidos, a adsorção mostrou ser uma técnica bastante eficiente e econômica para remover pigmentos e outros corantes (Ioannidou & Zabaniotou, 2006).

## **2. Objetivos**

O objetivo deste trabalho consiste em analisar a capacidade de adsorção do carvão ativado no tratamento de efluentes residuais de indústrias têxteis, empregando como molécula modelo o Azul de Metileno.

### **2.1. Objetivos Específicos**

- Avaliar a influência da concentração inicial de Azul de Metileno e da massa de carvão ativado no processo de adsorção, utilizando-se de planejamento experimental;
- Estudar a eficiência do processo de adsorção de Azul de Metileno em carvão ativado através da análise do teor residual;
- Construir Isotermas de adsorção para estabelecer o mecanismo de adsorção do Azul de Metileno em carvão ativado.

## **3. Revisão Bibliográfica**

### **3.1. Histórico do Uso de Carvão Ativado**

O carvão ativado já era descrito por diversos povos da antiguidade, como egípcios e gregos. Seu primeiro uso registrado conhecido é datado em 3750 a.C. Os egípcios e sumérios produziram carvão vegetal para a redução de cobre, zinco e estanho mineral na fabricação de bronze. Mas, foi durante esse tempo que os egípcios também descobriram um aspecto completamente independente do carvão – a de conservante. Quando utilizado para a construção ao longo do rio Nilo, não foram encontrados indícios de apodrecimento quando enterrado em solos úmidos e/ou molhados. Sem perceber, os egípcios começaram a capitalizar, propriedades anti-fúngicas e anti-bacterianas do carvão. Esta precoce inovação para preservar a madeira de podridão em situações molhadas continuou ao longo dos séculos, como outros usos foram descobertos (Charcoal, 2015).

Séculos mais tarde, alcatrões de madeira produzidos a partir de carvão vegetal foram usados para navios de calafetagem. Estudos recentes sobre os destroços de navios mercantes fenícios sugerem que a água potável foi armazenada em barris de madeira carbonizados em torno de 450 a.C. Esta prática ainda estava em uso no século XVIII para maximizar a utilização de água potável em longas viagens marítimas. Neste período os barris eram queimados para preservá-los, e a água ou outros itens armazenados neles. Como era engenhoso, um conservante completamente natural, orgânico e ambientalmente amigável. Atualmente há centenas de filtros de água com tecnologias refinadas e o carvão ativado é na maioria das vezes é o principal componente (Charcoal, 2015).

Percebendo que o carvão vegetal de alguma forma promovia a inibição do apodrecimento, os primeiros egípcios viram outra aplicação que se adapte às suas suspeitas sobre a vida após a morte. Eles envolveram os mortos em pano. Então foram enterrados em camadas de carvão e areia para preservar os corpos. Posteriormente este processo foi melhorado através da recolha de subprodutos do carvão vegetal para uso na indústria de embalsamamento. Por volta de 1500 a.C. o primeiro registro do uso de carvão vegetal para fins medicinais foi obtido a partir de papiros egípcios. O principal uso parece ter sido para absorver os odores desagradáveis de ferimentos em putrefação e de dentro do trato intestinal. (Charcoal, 2015).

Em meados de 1800 o carvão, como um medicamento, de repente, tornou-se um tratamento bem conhecido para certo número de condições de saúde. Após o desenvolvimento do processo de ativação do carvão (1870-1920), muitos relatos

apareceram em revistas médicas sobre carvão ativado como um antídoto para venenos e como uma cura para distúrbios intestinais (Charcoal, 2015).

Hoje, o carvão vegetal é classificado na categoria 1, "seguro e eficaz", pela *American Food and Drug Administration* (FDA). Também está listado na farmacopeia homeopática dos EUA como tendo "expressivo poder de absorção de gases". Um estudo de 1981, relatado na revista *Prevention*, confirmou o que os nativos americanos têm conhecimento desta substância há centenas de anos. O carvão ativado reduz a quantidade de gás produzido por feijões e outros alimentos produtores de gás, e absorve o excesso de gás, bem como as bactérias que formam gás (Charcoal, 2015).

Remédios que, tradicionalmente, contêm carvão estão sendo reembalados na atualidade em embalagens atrativas, mas o carvão no interior ainda é o mesmo de milênios atrás - ainda desprezível, preto, empoeirado, relativamente barato e ridicularizado se não for ignorado. Mas, em centenas, se não milhares de maneiras o carvão toca nossas vidas todos os dias e dificilmente sabe-se disso (Charcoal, 2015).

Desde o início da civilização, o homem teve um relacionamento íntimo com carvão ativado. Como uma ferramenta indispensável de tecnologia e como um medicamento, o carvão ativado é usado de várias maneiras para tornar nossa vida mais saudável. Ela purifica a água, o ar, e desintoxica a terra. Como ferramenta medicinal, carvão ativado é usado em praticamente todos os hospitais do mundo em uma base diária, uma vez que desempenha um papel cada vez mais significativo na manutenção, restabelecimento e reforço no nível da saúde do homem (Charcoal, 2015).

### **3.2. Obtenção do Carvão Ativado**

O carvão ativado é obtido a partir da queima controlada com baixo teor de oxigênio de certas madeiras, a uma temperatura de 800 °C a 1000 °C, tomando-se o cuidado de evitar que ocorra a queima total do material de forma a manter sua porosidade (Freitas *et. al.*, 2014).

A matéria-prima utilizada na produção deste material é bastante ampla. Como fonte de carbono, é economicamente importante usar resíduos agrícolas prontamente disponíveis na maioria dos países em todo o mundo. Há várias alternativas para escolher, incluindo cascas e bagaço de cana de açúcar, espigas e

palhas de milho, cascas e fibras de coco e cascas em geral. Resíduo do coco, por exemplo, é comumente usado em todo o mundo como um material fonte de carbono ativado, principalmente devido a seu elevado teor carbonáceo (Cobb *et al.*, 2012).

O carvão vegetal pode ser produzido em qualquer lugar do mundo. A madeira é o material utilizado na maioria das vezes a produção de carvão vegetal, uma das muitas causas para a rápida taxa de desmatamento global. Em vez de árvores, muitos subprodutos residuais agrícolas são utilizados para substituir a madeira como fonte de carbono. O carvão ativado pode ser desenvolvido a partir de muitas fontes, tais como cascas de amendoim, resíduos de algodão, palhas de arroz e trigo, dentre outros. A fonte e qualidade do carbono podem desempenhar um papel na qualidade e consistência de carvão ativado produzido, mas para reduzir o impacto ecológico, subprodutos residuais agrícolas residuais podem ser utilizados como um substituto no processo de produção de carvão ativado (Cobb *et al.*, 2012).

O método de produção de carvão vegetal mais difundido pelo mundo é a pirólise. A Figura 2 sintetiza os tipos de produtos formados durante a pirólise dos principais componentes da biomassa. Esta mistura de compostos, com diferentes graus de polaridade e solubilidade não apresenta nenhum produto principal, e por isso, só é possível seu aproveitamento na forma de famílias de compostos (ácidos carboxílicos, fenóis, compostos neutrais, etc.). A família de compostos são mostrados na Figura 2 (Rocha *et al.*, 2004).

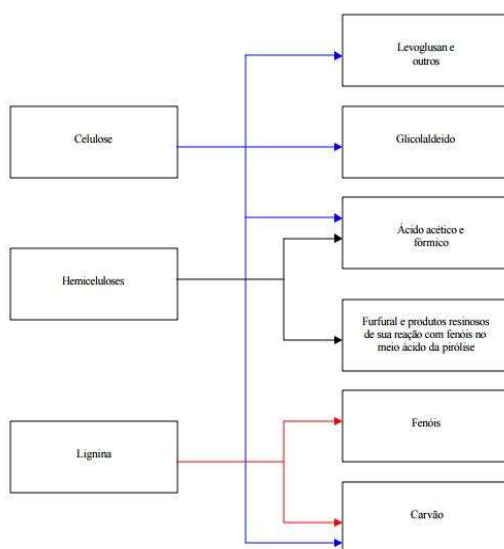


**Figura 2.** Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa (Rocha *et al.*, 2004).

Em cada uns dos processos termoquímicos a que pode ser submetida à biomassa, e em particular a pirólise, ressaltam-se dois aspectos gerais altamente significativos: as transformações de massa e de energia, e os fenômenos de transferência associados a estas transformações (Rocha *et al.*, 2004).

As variações das condições de reação e de projeto do processo estão estreitamente relacionadas e são pesquisadas, geralmente, para definir as condições ótimas que proporcionam altos rendimentos e eficácia operacional. Por isso, é importante entender o mecanismo e a cinética da reação de pirólise, assim como sua relação com os rendimentos esperados e a eficiência do processo de conversão (Rocha *et al.*, 2004).

A carbonização de madeira é o mais antigo dos processos de pirólise de biomassa. A madeira, queimada em ambientes fechados, tornava-se preta e friável, produzindo um combustível que liberava pouca fumaça e gerava um calor mais intenso que a própria madeira. Começou-se assim, a produção de carvão vegetal para utilização como fonte de energia nas habitações sem enchê-las de fumaça (Rocha *et al.*, 2004).

No Brasil, destacam-se os fornos de alvenaria, os quais são amplamente difundidos na produção de carvão vegetal. Geralmente estes fornos são construídos de tijolos comuns rejuntados com barro, o corpo possui um formato cilíndrico e o topo um formato de abóboda. Neste tipo de forno não é possível obter um controle rigoroso dos parâmetros de operação. A energia necessária para o processo é obtida através da queima parcial da madeira e o aquecimento se realiza internamente (Rocha *et al.*, 2004).

O carvão ativado é produzido em praticamente todo o mundo. É um dos mais fortes adsorventes conhecidos e tem áreas de superfície que podem chegar a  $1500\text{m}^2/\text{g}$ . O carbono altamente poroso produzido comercialmente no mundo é desenvolvido através de um processo de ativação de vapor tradicional. Infelizmente, tal carbono de alta qualidade ativado requer temperaturas de pirólise de entre 800 e  $1000^\circ\text{C}$ . Este intervalo de temperatura é inviável utilizando as tecnologias disponíveis no mundo em pequena escala. Alternativamente, o carbono ativado pode ser produzido através da ativação química do carvão. Este processo envolve a imersão do carvão em um forte agente de desidratação tal como cloreto de cálcio

( $\text{CaCl}_2$ ) ou cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ), depois de ter sido carbonizado a temperaturas que variam entre 500 a 800°C (Cobb *et al.*, 2012).

Depois de produzido o carvão, os produtos são divididos em pedaços menores sem esmagá-los até a obtenção de um pó fino. Embora o pó tenha uma área de superfície muito mais elevada por unidade de massa do que o carvão granulado (e, assim, uma maior capacidade de remoção), é difícil para os filtros de areia separar o pó de carbono a partir da água tratada. Os pedaços de carvão vegetal devem ser de aproximadamente 1,0 a 5,0mm de tamanho, que corresponde a peneiras padrão. Uma vez que este passo foi completado, as peças são embebidas numa solução a 25% de  $\text{CaCl}_2$  ou  $\text{ZnCl}_2$  durante 24 horas. Em seguida, o carvão é cuidadosamente enxaguado e ou deixa-se secar em o sol ou coloca-se num forno a aproximadamente 100°C (Cobb *et al.*, 2012).

### **3.3. O Carvão Ativado**

O carvão ativado é um material carbonáceo de estrutura porosa, apresentando uma pequena presença de heteroátomos, principalmente oxigênio, ligados aos átomos de carbono. É caracterizado por possuir uma elevada área superficial específica e porosidade altamente desenvolvida, o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas presentes tanto em fase líquida quanto gasosa (Macedo, 2005).

A estrutura do carvão ativado é basicamente constituída por uma base grafitica, em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos, tais quais, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos funcionais. A estrutura de um carvão ativado pode ser visualizada como faixas de compostos aromáticos, ligadas entre si, assemelhando-se a uma mistura de “raspas de madeira” com espaços vazios de dimensões variáveis entre as camadas, constituindo os poros (Couto, 2009).

Atualmente, os carvões ativados têm sido utilizados em tratamentos como purificação, desodorização, desintoxicação, filtração, descoloração, desclorificação, remoção de substâncias orgânicas e inorgânicas etc. Essas aplicações fazem do carvão ativado um produto de grande interesse para muitos setores econômicos nas mais diversas áreas, como alimentícia, farmacêutica, química, petrolífera, nuclear, automobilística, mineração, tratamento de água potável, água industrial e do ar atmosférico (Couto, 2009).

Devido a sua alta porosidade, o carvão ativado é largamente utilizado na separação de gases, tratamento de efluentes, recuperação de solventes, entre outras funções. Com o aumento da preocupação em torno da poluição ambiental e conservação do ar e dos recursos hídricos, ao longo dos anos, vem crescendo a utilização do carvão ativado como método de adsorção em sistemas de tratamento de efluentes (Hayashi, 2000).

Os carvões ativados podem ser do tipo granular ou em pó, de acordo com o tamanho e a forma dos poros, e cada um tem uma aplicação específica. Ambos são utilizados no tratamento de água e efluentes, especialmente na remoção de moléculas de alto peso molecular. No entanto, muitas vezes surgem dificuldades no processo de adsorção devido à baixa difusão das partículas nos poros, principalmente no caso de adsorventes granulares (Phan *et al*, 2006).

### **3.4. Tratamento de Efluentes**

A falta de tratamento de esgotos, de efluentes industriais e o desperdício de água na irrigação agrícola contribuem para o cenário de escassez de água. A demanda por água potável e conflitos pelos usos múltiplos da água, especialmente na região Sudeste do Brasil, vem pressionando a tomada de decisões que envolvam o tratamento de água, esgoto e resíduos, assim como o aproveitamento dos efluentes tratados. O resultado é um rápido crescimento na demanda por recursos hídricos não convencionais e abordagens sofisticadas para tratamento de águas residuais. Por isso, são necessárias novas abordagens para o tratamento destes efluentes. Desta forma, pode-se destacar o uso do carvão ativado que tem sido apontado como o melhor meio filtrante para remoção de contaminantes e patógenos (Globo, 2014).

Diante da eminente crise dos recursos hídricos brasileiros, novas técnicas e produtos, mostram-se essenciais a fim de suprir as necessidades humanas básicas e para que o desenvolvimento econômico nacional não seja afetado por barreiras que podem ser superadas com a adoção de novas tecnologias.

Os grupos de compostos orgânicos que são normalmente passíveis de adsorção em carvão ativado incluem pesticidas, herbicidas, solventes aromáticos, aromáticos polinucleares, clorados compostos aromáticos, compostos fenólicos, os solventes clorados, de alta peso molecular ácidos alifáticos e ácidos aromáticos,

aminas aromáticas, combustíveis, ésteres, éteres, álcoois, tensoativos e corantes orgânicos solúveis (Çeçen, 2011).

Muitos compostos que cabem nessas categorias são encontrados nos efluentes de várias indústrias e, em certa medida, também em águas residuais municipais e abastecimento de água potável. O carvão ativado ganhou importância especialmente desde os meados dos anos 1960 como um material de adsorção no tratamento de resíduos urbanos e efluentes industriais (Çeçen, 2011).

O carvão ativado remove materiais radioativos da água da torneira, onde está sendo um produto muito procurado pelos japoneses depois da descoberta de contaminação radioativa da água tratada. A estação de tratamento de água de Kanamachi (Tokyo), por exemplo, aumentou em quatro vezes a quantidade de carvão ativado utilizado no processo de purificação. Após a detecção do iodo radioativo na água tratada na região de Kanto, o Ministério da Saúde enviou um comunicado às estações de tratamento de água, orientando para utilizar o carvão ativado para reduzir o nível de radiação. O comunicado confirma o efeito desse tipo de carvão na remoção do iodo radioativo. O resultado dos testes mostrou que um litro de água misturado com 5mg de carvão ativado teve 22% do iodo radioativo removido. Ao elevar a quantidade de carvão para 30mg e 200mg, o índice subiu para 39% e 47%, respectivamente (Freitas *et. al.*, 2014).

### **3.5. Remoção de Corantes**

Cerca de 15% da produção mundial total de corantes é perdida durante o processo de tingimento e é liberado como efluente líquido. A remoção de cor de tais resíduos é um dos requisitos mais difíceis, enfrentado pelas indústrias de acabamento têxtil, fabricação de corantes, papel e celulose. Entre os vários tipos de corantes, vários corantes catiônicos, incluindo azul de metileno, são utilizados na tintura, produção de tintas e tingimento de lã. O azul de metileno é também utilizado em microbiologia, cirurgia, diagnóstico e como sensibilizador na foto-oxidação de poluentes orgânicos, este último pode ser classificado como corante reativo.

Corantes reativos são compostos que contêm um ou dois grupos químicos capazes de formar ligações covalentes entre um carbono ou fósforo de sua estrutura e um oxigênio, nitrogênio ou enxofre de uma hidroxila, amina ou mercaptana, respectivamente, do substrato. Estes compostos são conhecidos no ramo têxtil

devido às suas excelentes propriedades de brilho e solidez e dominam o mercado de corantes para o tingimento e estamparia do algodão.

Os corantes reativos apresentam um problema fundamental durante o processo de tingimento: a reação do grupo eletrofílico do corante reativo com a água (hidrólise) compete com a reação de fixação (formação de ligação covalente entre o corante e o substrato têxtil). Isso implica na não reação do corante hidrolisado com a fibra. Consequentemente, esta substância é ejetada na natureza.

O problema da hidrólise do corante reativo tem merecido destaque nos últimos anos devido à contaminação do meio ambiente, de forma que inúmeros autores têm publicado trabalhos no sentido de oferecer alternativas para a eliminação do corante reativo hidrolisado dos efluentes das indústrias que utilizam este corante, e ainda melhorar a fixação do corante reativo, diminuindo sua carga no efluente (Rhaman *et al.*, 2012).

Os efluentes contendo corantes são altamente coloridos, resultando nos principais problemas ambientais. Como padrões ambientais internacionais estão se tornando mais rigorosos, estes resíduos coloridos precisam de tratamento antes do descarte. Vários métodos para a remoção de corantes tem sido desenvolvidos (Rhaman *et al.*, 2012).

O tratamento de efluente convencional, que depende de biodegradação aeróbica tem baixa eficiência de remoção para reativos aniônicos e outros corantes solúveis. Devido à baixa biodegradação dos corantes, um processo convencional de tratamento biológico não é muito eficaz no tratamento de um efluente contendo corantes. Geralmente estes rejeitos tem sido tratados com processos físicos ou químicos. No entanto, estes processos são muito dispendiosos e não podem ser eficazmente utilizado para tratar uma vasta gama de substâncias cromóforas. O processo de adsorção é um dos métodos mais eficazes para remoção de corantes de resíduos. O processo de adsorção tem uma vantagem sobre os outros métodos devido à sua operação de limpeza e completa remoção de corantes, mesmo a partir de uma solução diluída. O carvão ativado (em pó ou granular) é o mais amplamente utilizado adsorvente porque tem excelente eficácia da adsorção para o composto orgânico (Kanawade, 2011).

### **3.6. Isotermas de Adsorção**

A adsorção é um processo que ocorre quando um gás ou soluto líquido se acumula na superfície de um sólido ou um líquido (adsorvente), formando uma película molecular ou atômica (adsorvato).

Em geral, uma isoterma de adsorção é uma curva de valor inestimável descrevendo o fenômeno que rege a retenção (ou liberação) ou a mobilidade de uma substância a partir dos meios porosos aquosos ou ambientes aquáticos a uma fase sólida a uma temperatura e pH constantes. O equilíbrio de adsorção (razão entre a quantidade adsorvida com o restante da solução) é estabelecido quando um adsorvato contendo a fase é posto em contato com o adsorvente durante o tempo necessário. Ao longo dos anos, uma grande variedade de modelos de isotermas de equilíbrio foram formuladas em termos de três abordagens fundamentais, com destaque a consideração cinética. Por meio deste instrumento, equilíbrio de adsorção é definido sendo um estado de equilíbrio dinâmico, onde as taxas de adsorção e dessorção são iguais. A segunda abordagem, pode fornecer um quadro onde as derivadas fornecem inúmeras formas de modelos de isotermas de adsorção, e teoria do potencial, como a terceira abordagem, geralmente transmite a ideia principal na geração de curva característica (Foo *et al.*, 2010).

Isoterma de adsorção de Langmuir, originalmente desenvolvida para descrever adsorção gás-sólido em carvão ativado, tradicionalmente foi empregada para quantificar e contrastar o desempenho de diferentes bio-absorventes. Em sua formulação, este modelo empírico assume a adsorção em monocamada (a camada adsorvida é uma molécula de espessura), e só pode ocorrer em um número finito de sítios, que são idênticos e equivalentes, sem nenhuma interação lateral e impedimento estereoquímico entre as moléculas adsorvidas, mesmo em locais adjacentes. Na sua derivação, Langmuir refere-se a isoterma de adsorção homogênea, onde cada molécula possui entalpia e energia de ativação de sorção constantes (todos os sites possuem igual afinidade para o adsorbato), sem transmigração do adsorvato no plano da superfície (Foo *et al.*, 2010).

A Isoterma de Freundlich é a mais antiga conhecida relação que descreve a adsorção não-ideal e reversível. Este modelo empírico pode ser aplicado a adsorção de camadas múltiplas, com uma distribuição não uniforme do calor de adsorção e afinidades sobre a superfície heterogênea. Historicamente, foi desenvolvida para a adsorção de carvão animal, demonstrando que a razão entre o adsorbato para uma

dada massa de adsorvente para o soluto não foi uma constante em diferentes concentrações da solução. Nesta perspectiva, a quantidade adsorvida é o somatório da adsorção em todos os sítios. Nesta situação, os locais de ligação mais fortes são ocupados em primeiro lugar, até que a energia de adsorção decresça exponencialmente até a conclusão do processo de adsorção (Foo *et al.*, 2010).

Atualmente, a Isoterma de Freundlich é amplamente aplicada em sistemas heterogêneos especialmente para compostos orgânicos ou espécies altamente interativas de carvão ativado. A inclinação, que varia entre 0 e 1, é uma medida da intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície, tornando-se mais heterogênea com seu valor se aproximando de zero. Considerando que, um valor inferior a unidade implica em um processo de quimissorção onde  $1/n$  acima é um indicativo de adsorção cooperativa. Recentemente, a Isoterma de Freundlich é criticada por sua limitação em relação a base termodinâmica fundamental, não se aproximar lei do Henry em concentrações muito baixas (Foo *et al.*, 2010).

### 3.7. Planejamento Experimental de Dados

Em trabalhos de pesquisa, muitas vezes as decisões devem ser tomadas baseadas em observações do fenômeno que se está estudando. Tem-se que decidir se um novo método que está sendo proposto é melhor do que métodos já utilizados. Deve-se escolher entre um conjunto de alternativas quais devem continuar ou devem ser desprezadas. Para tomar tais decisões, é necessário estabelecer critérios. Então surgem as técnicas estatísticas como um suporte à tomada de decisão. E através do uso de técnicas estatísticas que busca-se tirar conclusões de experiências e fatos novos em trabalhos do dia-a-dia (Anjos, 2005).

O planejamento experimental é uma ferramenta de engenharia criticamente importante para melhorar um processo de fabricação. Tem, também, aplicação extensiva no desenvolvimento de novos processos. A aplicação dessas técnicas no desenvolvimento do processo podem resultar em (Montgomery, 1997):

1. Produção melhorada;
2. Variabilidade reduzida e conformidade mais próxima do nominal;
3. Tempo de desenvolvimento reduzido;
4. Custos totais reduzidos.

Os experimentos planejados são uma poderosa ferramenta para melhoria de processo onde o resultado depende de diversas variáveis ou da combinação destas.

O sucesso de um planejamento de experimentos dependerá em grande parte da forma com que este é estruturado e como será realizado, entender claramente quais são os objetivos de realizar um experimento é necessário antes de qualquer ação para executá-lo (Montgomery, 1997).

Devem ser levados em conta os intervalos sobre os quais esses fatores irão variar, e os níveis específicos em que cada rodada será realizada. É importante investigar todos os fatores que possam ser importantes e não deixar ser influenciado por experiências passadas. Quando o objetivo é a varredura dos fatores ou caracterização do processo, é, em geral, melhor manter baixo o número de níveis de fatores (Montgomery, 1997).

Deve-se então selecionar a variável resposta, muitas vezes, a média ou o desvio padrão (ou ambos) da característica medida será a variável resposta. Respostas múltiplas não são raras (Montgomery, 1997).

A escolha do planejamento envolve consideração pelo tamanho da amostra (número de replicações), seleção de uma ordem adequada de rodadas para as tentativas experimentais, ou se a formação de blocos ou outras restrições de aleatorização estão envolvidas. O planejamento recomendável para o experimento é o baseado em experimentos fatoriais. Nesse tipo de experimentos, os fatores variam juntos, de um teste para outro. Eles têm propriedades que permitem, entre outros objetivos desejáveis, a construção de modelos que se ajustam bem aos dados e que reduzem ao mínimo as probabilidades de erros dos testes de significância dos parâmetros do modelo (Montgomery, 1997).

Quando da realização do experimento, é de vital importância monitorar o processo, para garantir que tudo esteja sendo feito de acordo com o planejamento. Erros no procedimento experimental neste estágio, em geral, destruirão a validade do experimento (Montgomery, 1997).

Os métodos estatísticos devem ser usados para analisar os dados, de modo que os resultados e conclusões sejam objetivos. Se o experimento foi planejado corretamente e se foi realizado de acordo com o planejamento, então os tipos de métodos estatísticos exigidos não são complicados (Montgomery, 1997).

Uma vez analisados os dados, o experimento deve acarretar conclusões práticas sobre os resultados e recomendar um curso de ação. Métodos gráficos são, em geral, usados neste estágio, particularmente na apresentação dos resultados para outras pessoas. Sequências de acompanhamento e testes de confirmação

devem ser também realizados para validar as conclusões do experimento (Montgomery, 1997).

#### 4. Procedimentos

Os seguintes procedimentos experimentais foram realizados nos laboratórios de Química Geral e Química Analítica e Orgânica da Universidade Federal de São João Del-Rei – *Campus* Alto Paraopeba:

Os reagentes utilizados foram disponibilizados pelo docente responsável pelos laboratórios.

##### 4.1. Construção da curva de calibração

O corante Azul de Metileno pode ser adequadamente avaliado através da espectroscopia UV-VIS por ser uma molécula com diversos grupamentos cromóforos. Estes, por sua vez, conferem a estrutura uma coloração azul intensa (Figura 3), que responde muito bem a esta técnica de monitoramento. Esta etapa teve, portanto, o objetivo de construir uma curva de calibração onde a concentração do corante foi condicionada aos limites mensuráveis do equipamento, para que a quantidade de corante absorvida em função do tempo, nos testes posteriores de adsorção em carvão ativado, pudesse ser realizada. O intervalo de concentração de Azul de Metileno para a curva de calibração variou de  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  até  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , sendo o comprimento de onda ajustado em 660 nm. O equipamento utilizado foi o Biospectro Espectrofotômetro SP-220.



**Figura 3.** Solução de Azul de Metileno.

**4.2.** Verificação da resposta do carvão ativado em função da variação da quantidade de azul de metileno.

Nesta etapa manteve-se a quantidade de carvão fixa e adicionaram-se diferentes quantidades de azul de metileno, de acordo com a Tabela 1:

**Tabela 1.** Quantidade de azul de metileno (mL) em função de quantidade fixa de carvão ativado.

| Amostra | Volume de azul de metileno (mL) | Massa de carvão ativo (g) | Concentração de Azul de Metileno (mol L <sup>-1</sup> ) |
|---------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1       | 50                              | 0,5                       | $8 \times 10^{-6}$                                      |
| 2       | 100                             |                           |                                                         |
| 3       | 150                             |                           |                                                         |
| 4       | 200                             |                           |                                                         |
| 5       | 250                             |                           |                                                         |

Os béqueres foram agitados e as soluções mantidas em contato com o carvão ativo por cinco minutos à temperatura ambiente, aproximadamente 28°C. Após a adsorção, as soluções foram filtradas e os valores de concentração final de azul de metileno foram medidos via espectroscopia UV-VIS.

**4.3.** Verificação da resposta do adsorvente variando-se a quantidade de carvão ativado.

Nesta etapa a massa de carvão ativo foi variada, e o volume de azul de metileno mantida constante em 250mL, conforme tabela 2:

**Tabela 2.** Quantidade de carvão ativo em função de quantidade fixa de azul de metileno.

| Amostra | Quantidade de carvão ativo (g) | Concentração de Azul de Metileno ( $\text{mol L}^{-1}$ ) | Quantidade de azul de metileno (mL) |
|---------|--------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 1       | 0,5                            | $2,74 \times 10^{-6}$                                    | 250                                 |
| 2       | 1,0                            | $5,48 \times 10^{-6}$                                    |                                     |
| 3       | 1,5                            | $5,61 \times 10^{-6}$                                    |                                     |
| 4       | 2,0                            | $5,48 \times 10^{-6}$                                    |                                     |
| 5       | 2,5                            | $8,21 \times 10^{-6}$                                    |                                     |

Os béqueres foram agitados e as soluções mantidas em contato com o carvão ativado por cinco minutos à temperatura ambiente, aproximadamente 28°C. Após a adsorção, as soluções foram filtradas e os valores de concentração final de azul de metileno foram medidos via espectroscopia UV-VIS.

#### 4.4. Isotermas de adsorção

Foram preparadas seis amostras com quantidade fixa de carvão ativado (4,0 g) e adicionaram-se, em erlenmeyers, diferentes volumes de água e azul de metileno (concentração  $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ), conforme tabela 3:

**Tabela 3.** Quantidade de azul de metileno e água para os estudos de isotermas de adsorção.

| Amostra | Volume de azul de metileno (mL) | Volume de água (mL) |
|---------|---------------------------------|---------------------|
| 1       | 60                              | 0                   |
| 2       | 40                              | 20                  |
| 3       | 30                              | 30                  |
| 4       | 20                              | 40                  |
| 5       | 10                              | 50                  |
| 6       | 5                               | 55                  |

Agitou-se por cinco minutos e logo em seguida estas soluções foram filtradas à temperatura ambiente, aproximadamente 28°C.. Retirou-se uma alíquota de cada solução para realizar a leitura de absorvância no UV-VIS.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Curva de calibração

A figura 4 apresenta a curva de calibração do azul de metileno no equipamento de espectroscopia UV-VIS. A elaboração de uma curva analítica da solução do corante Azul de Metileno é importante para a escolha da concentração a ser trabalhada, afim de que esta esteja dentro da região do espectro em que o equipamento UV-VIS é capaz de fazer a leitura da absorvância da solução.

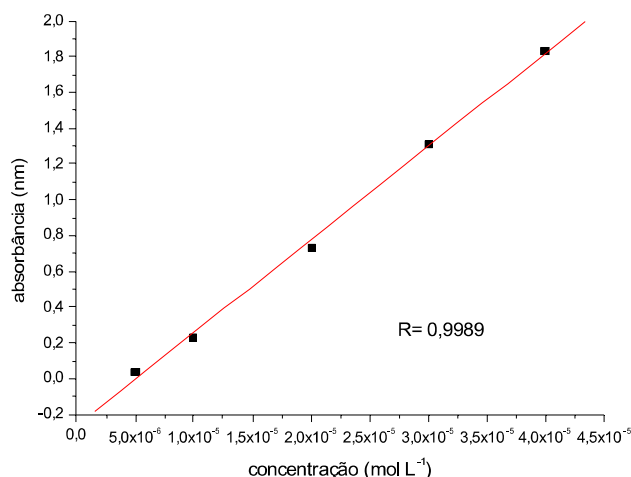


**Figura 4.** Curva de calibração do Azul de Metileno.

Como se pode observar, a curva de calibração é bastante confiável, possuindo um índice de correlação de 0,9989.

### 5.2. Resposta da adsorção do carvão ativado em função da variação da quantidade de Azul de Metileno

Os dados da Tabela 4 apresentam a variação da quantidade de Azul de Metileno mantendo-se fixa a quantidade de carvão ativado, inclusive mostrando os valores de concentração finais após cada ensaio de adsorção.

**Tabela 4.** Valores de concentração de Azul de Metileno em função de quantidade fixa de carvão ativado.

| Amostra | Volume da solução de Azul de Metileno (mL) | Massa do carvão (g) | Concentração final de Azul de Metileno ( $\text{mol L}^{-1}$ ) |
|---------|--------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|
| 1       | 50                                         | 0,5001              | $6,9 \times 10^{-7}$                                           |
| 2       | 100                                        | 0,5009              | $3,82 \times 10^{-7}$                                          |
| 3       | 150                                        | 0,5000              | $4,55 \times 10^{-7}$                                          |
| 4       | 200                                        | 0,5000              | $2,93 \times 10^{-7}$                                          |
| 5       | 250                                        | 0,5007              | $1,91 \times 10^{-7}$                                          |

Dentro do intervalo estudado, pode-se notar que um aumento na concentração inicial de Azul de Metileno foi acompanhado por um aumento na adsorção. Dentro do intervalo investigado, não foi possível estabelecer um valor limite de adsorção, que é alcançado quando todos os poros do adsorvente são preenchidos. De fato, carvões comerciais possuem elevadas áreas superficiais, da ordem de  $700 \text{ m}^2 \text{ g}$  ou mais (Nogueira, 2010).

### 5.3. Variação da quantidade de carvão ativado

A Tabela 5 apresenta os resultados referentes a variação da quantidade de carvão em função de uma quantidade fixa de Azul de Metileno  $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ :

**Tabela 5.** Valores finais da solução em função da variação da quantidade de carvão ativado.

| Amostra | Volume da solução de Azul de Metileno (mL) | Massa do carvão (g) | Concentração final de Azul de Metileno ( $\text{mol L}^{-1}$ ) |
|---------|--------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|
| 1       | 250                                        | 0,5                 | $2,79 \times 10^{-6}$                                          |
| 2       |                                            | 1,0                 | $5,54 \times 10^{-6}$                                          |
| 3       |                                            | 1,5                 | $5,40 \times 10^{-6}$                                          |
| 4       |                                            | 2,0                 | $5,54 \times 10^{-6}$                                          |
| 5       |                                            | 2,5                 | $8,28 \times 10^{-6}$                                          |

Como se pode observar através da Tabela 5, ao aumentarmos a quantidade de carvão ativado aumenta-se também a adsorção. No entanto, é interessante notar que em valores intermediários (1,0; 1,5 e 2,0 g) os valores referentes a adsorção se mantêm constantes.

#### 5.4. Isotermas de adsorção

Os estudos para a construção das isotermas foram realizados conforme descrito no item 4.5. Os dados obtidos estão na Tabela 6.

**Tabela 6.** Valores obtidos e calculados para a construção das isotermas.

| Amostra | Abs (Inicial) | Abs (Final) | Massa  | X      | x/m    | ln(x/m) | ln (C <sub>final</sub> ) |
|---------|---------------|-------------|--------|--------|--------|---------|--------------------------|
| 1       | 1,9840        | 0,0360      | 4,0000 | 1,9480 | 0,4870 | -0,7195 | -3,3242                  |
| 2       | 0,9840        | 0,0280      | 3,9990 | 0,9560 | 0,2391 | -1,4310 | -3,5756                  |
| 3       | 0,3330        | 0,0210      | 4,0000 | 0,3120 | 0,0780 | -2,5510 | -3,8632                  |
| 4       | 0,1480        | 0,0180      | 3,9999 | 0,1300 | 0,0325 | -3,4265 | -4,0174                  |

Onde,

$x$  = diferença da concentração inicial pela concentração final, em mol.L<sup>-1</sup>;

$m$  = massa do carvão ativado, em gramas.

De posse de todos os dados foram traçados dois gráficos (Figuras 5 e 6), para verificação do processo de adsorção em termos do modelo de Freundlich, ou seja,  $x/m$  vs  $C_{\text{final}}$  e  $\ln(x/m)$  vs.  $\ln C_{\text{final}}$ .

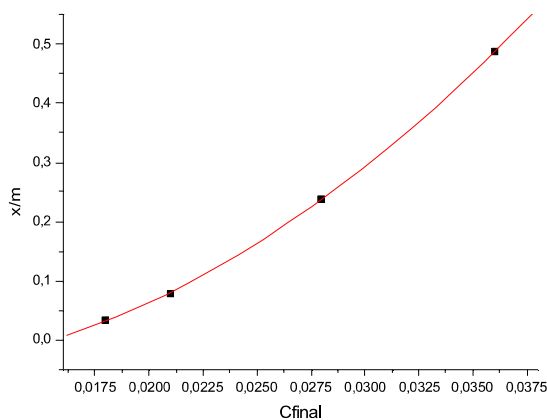


**Figura 5.** Representação gráfica de  $x/m$  versus  $C_{\text{final}}$ .

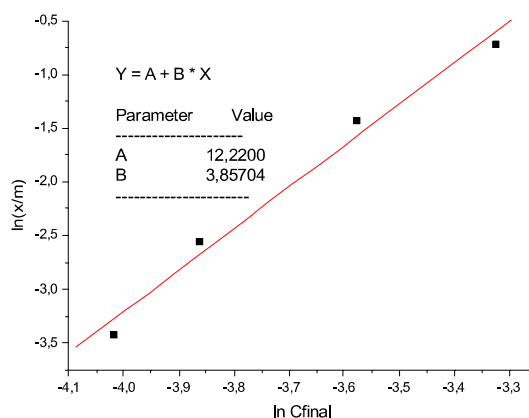


**Figura 6.** Representação gráfica de  $\ln(x/m)$  versus  $\ln(C_{\text{final}})$ .

Como se pode observar a partir da Figura 5, temos um comportamento crescente quando é plotado  $x/m$  vs.  $C_{\text{final}}$ . Este comportamento não apenas é condizente com o modelo de Freundlich como também corrobora os demais estudos realizados até esta etapa. Pode-se agora inferir que o processo de adsorção ocorre em policamadas, e que os sítios ativos da superfície do carvão ativo são heterogêneos.

O gráfico exibido na Figura 6, ainda, obedece linearmente a equação da isoterma de Freundlich apresentada abaixo,

$$\ln\left(\frac{x}{m}\right) = \ln k + \frac{1}{n} \ln C$$

Onde,

- $x$  é a diferença das concentrações, em  $\text{mol.L}^{-1}$ ;
- $m$  é massa de carvão ativado, em gramas;
- $k$  é o coeficiente de equilíbrio; está relacionado também com a área total de poros na superfície que propiciam a adsorção, em miligramas por grama;
- $C$  é a concentração final, em  $\text{mol.L}^{-1}$ ;
- $n$  é um coeficiente que está relacionado com a intensidade de adsorção, adimensional.

Desta forma, graficamente, pode-se obter dois importantes parâmetros para avaliação do processo de adsorção:  $k$  e  $n$ . De acordo com o gráfico, os valores quantitativos para estes coeficientes são:

$$k = 2,42 \text{ e } n = 0,259.$$

O valor de  $n$  (adimensional) foi distante de 10, o que indica tratar-se de um processo reversível. Dessa forma, muito provavelmente tem-se aqui um processo de adsorção física, ou seja, uma interação fraca.

O valor de  $k$  significa que a capacidade de adsorção aproximada deste carvão ativo é de  $2,42 \text{ mg g}^{-1}$ , um valor considerado insatisfatório se comparado a outros tipos de carvão comercial ( $232,6 \text{ mg g}^{-1}$ ) (Brum *et al.*, 2008).

### 5.5. Planejamento Experimental de Dados

Utilizando os dados expostos na Tabela 4 foi construído o planejamento de experimentos unifatorial em etapas. Duas variáveis quantitativas foram empregadas: na primeira etapa o volume Azul de Metileno (mL) e na segunda a quantidade de Carvão Ativado (g).

Foram analisados os níveis em 50mL, 100mL, 150mL, 200mL e 250mL para o Azul de Metileno, com a manutenção da massa de carvão ativado (0,5g). A listagem dessas combinações, que é chamada de matriz de planejamento, juntamente com a concentração final obtida é apresentada na Tabela 7.

**Tabela 7.** Resultado de um planejamento unifatorial.

| Fatores | 1: Volume de Azul de Metileno(mL). | Limite Inferior (-)                                  | Limite Superior (+) |
|---------|------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------|
|         |                                    | 50                                                   | 250                 |
| Ensaio  | Volume Azul de Metileno (QAM)      | Concentração Final da Solução (mol.L <sup>-1</sup> ) |                     |
| 1       | -                                  | $6,9 \times 10^{-7}$                                 |                     |
| 2       | -                                  | $3,82 \times 10^{-7}$                                |                     |
| 3       | -                                  | $4,55 \times 10^{-7}$                                |                     |
| 4       | +                                  | $2,93 \times 10^{-7}$                                |                     |
| 5       | +                                  | $1,91 \times 10^{-7}$                                |                     |

Como a intenção é a remoção do corante Azul de Metileno, a melhor combinação para este experimento é aquela na qual observa-se onde houve a maior redução na concentração final da solução. Neste caso específico no ensaio 5, o que é coerente para o processo de adsorção conforme Freundlich.

Então o volume de Azul de Metileno foi fixado em 250mL e um segundo planejamento unifatorial elaborado. Foram analisados os níveis em 0,5g, 1,0g, 1,5g, 2,0g e 2,5g para o Carvão Ativado. A listagem dessas combinações, juntamente com a concentração final obtida é apresentada na Tabela 8.

**Tabela 8.** Resultado de um planejamento unifatorial.

| Fatores | 1: Massa de Carvão<br>Ativado(mL). | Limite Inferior (-)                                     | Limite Superior (+) |
|---------|------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------|
|         |                                    | 0,5                                                     | 2,5                 |
| Ensaio  | Volume Azul de<br>Metileno (QAM)   | Concentração Final da Solução (mol<br>L <sup>-1</sup> ) |                     |
| 1       | -                                  | 2,79 x 10 <sup>-6</sup>                                 |                     |
| 2       | +                                  | 5,54 x 10 <sup>-6</sup>                                 |                     |
| 3       | +                                  | 5,40 x 10 <sup>-6</sup>                                 |                     |
| 4       | +                                  | 5,54 x 10 <sup>-6</sup>                                 |                     |
| 5       | -                                  | 8,28 x 10 <sup>-6</sup>                                 |                     |

Portanto a melhor combinação para este experimento é aquela na qual observa-se onde houve a maior redução na concentração final da solução. Neste caso específico no ensaio 1.

Logo a melhor combinação entre os planejamentos experimentais analisados é empregar a maior quantidade de Azul de Metileno com a menor quantidade de Carvão Ativado.

## **6. Conclusão**

Ao variar-se a quantidade de Azul de Metileno mantendo-se a massa de carvão fixa, não se observou, dentro do intervalo de concentração utilizado, um limite máximo de adsorção. Além disso, o aumento na quantidade de carvão ativo proporciona, dentro do intervalo investigado, um aumento na adsorção.

As isothermas evidenciaram um modelo que segue a isoterma de Freundlich, com valores de  $k$  e  $n$  iguais a  $2,42 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $0,259$ .

Após as análises realizadas pode-se inferir que o planejamento fatorial é importante para atingir resultados exatos e precisos. A melhor combinação entre os planejamentos experimentais analisados foi empregar uma concentração de Azul de Metileno de 250 mL com 0,5 g de Carvão Ativado. Apesar de usar um número pequeno de experimentos por fator, esses planejamentos podem indicar tendências e direções da pesquisa.

## Referências

ANJOS, A. **CURSO: PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS I**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1-98, 2005.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BORGES, F.; SILVA, F.; CARVALHO, M.; FILHO, A. **Desenvolvimento e criação de uma unidade produtiva de carvão ativado**. Enegep, XII SIMPEP, 2005.

Brum, S.; Bianchi, M.; Silva, V.; Gonçalves, M.; Guerreiro, M.; Oliveira, L. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE RESÍDUOS DO BENEFICIAMENTO DO CAFÉ**. Química Nova, Vol. 31, No. 5, 1048-1052, 2008.

ÇEÇEN, F. **Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment**. Weinheim: Verlag GmbH & Co, 1ª Ed., 1-12, 2011.

CHARCOAL. **The History of Activated Charcoal**. Disponível em: <[http://www.buyactivatedcharcoal.com/activated\\_charcoal\\_history](http://www.buyactivatedcharcoal.com/activated_charcoal_history)>. Acesso em: 5 mai. 2015.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Programa de pós-graduação em Engenharia Química, 2003.

COBB, A.; Warms, M.; MAURER, E.; CHIESA, S. **Low-Tech Coconut Shell Activated Charcoal Production**. International Journal for Service Learning in Engineering: Vol. 7, No. 1, p. 93-104, 2012.

COUTO, G. **Utilização da serragem de Eucalyptus sp. na preparação de carvões ativados**. Dissertação em Ciência e Tecnologia da Madeira. Universidade Federal de Lavras, 2009.

FOO, K.; HAMEED, B. **Insights into the modeling of adsorption isotherm systems**. Elsevier: Chemical Engineering Journal, No 156, p. 2-10, 2010.

FREITAS, L.; BUENO, S. **CARVÃO ATIVO: BREVE HISTÓRICO E ESTUDO DE SUA EFICIÊNCIA NA RETENÇÃO DE FÁRMACOS**. UNILAGO, 2014.

GLOBO. **Bagaço de cana para purificar água poluída.** Disponível em: <<http://g1.globo.com/sp/santos-regiao/noticia/2013/04/estudo-aponta-que-bagaco-da-cana-podeajudar-purificar-agua-poluida.html>>. Acesso em: 08 jul. 2014.

HAYASHI, J.; KAZEHAHA, A.; MUROYAMA, K.; WATKINSON, A. **Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation.** Carbon. Vol. 38, 1873-1878, 2000.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. **Agricultural residues as precursors for activated Carbon production - A review.** ScienceDirect, Vol. 11, No. 9, 1966-2005, 2006.

KANAWADE, S.; GAIKWAD, R. **Removal of Methylene Blue from Effluent by Using Activated Carbon and Water Hyacinth as Adsorbent.** International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 2 , No. 5 , 2011.

KULA, I.; UGURLU, M.; KARAOGLU, H.; ÇELİK, A. **Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation.** ScienceDirect, Vol. 99, No. 3, 492-501, 2007.

KUNZ, P.; MORAES, S.; DÚRAN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química Nova, Vol. 25, No. 1, 78-82, 2001.

MACEDO, J. **Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso.** Dissertação em Química. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 73 p. 2005.

MONTGOMERY, D. **Design and Analysis of Experiments.** John Wiley and Sons: New York, 1997.

NOGUEIRA, M. W. **O uso do carvão ativado produzido a partir da casca da *Moringa oleifera*, como adsorvente na remoção de metais pesados presentes na água.** Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental, 2010.

PHAN, N.; RIO, S.; FAUR, C.; LE COQ, L.; LE CLOIREC, P.; NGUYEN, T. **Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications.** Carbon. Vol. 44, 2569-2577, 2006.

RHAMAN, M.; AMIN, S.; ALAM, A. **Removal of Methylene Blue from Waste Water Using Activated Carbon Prepared from Rice Husk.** Bangladesh: Dhaka Univ. J. Sci., 185-189, 2012.

ROCHA, J.; PÉREZ, J.; CORTEZ, L. **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa.** UNIFEI, Itajubá, 2004.

RUTZ, E. G. **Estudo da adsorção de corantes da indústria têxtil usando carvão ativado e o pó retido no filtro eletrostático da fabricação da alumina como adsorventes.** Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental, 2007.

UGURLU, M.; GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M. **Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by  $ZnCl_2$  activation.** ScienceDirect, Vol. 111, No. 1-3, 228-235, 2007.