

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO (*SUNSET YELLOW*
INS 110) PRESENTE EM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE REFRIGERANTE:
ESTUDO EM BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO**

CURITIBA
2014

ÉRIKA DE CASTRO VASQUES

**ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO (*SUNSET YELLOW*
INS 110) PRESENTE EM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE REFRIGERANTE:
ESTUDO EM BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, como requisito exigido para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Dr^a. Agnes de Paula Scheer

CURITIBA
2014

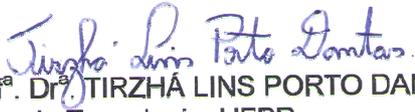
ÉRIKA DE CASTRO VASQUES

ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO (*SUNSET YELLOW* INS 110) PRESENTE EM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE REFRIGERANTE: ESTUDO EM BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO

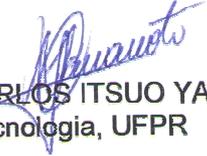
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:


Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. AGNES DE PAULA SCHEER
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. MARCELINO LUIZ GIMENES
Centro de Tecnologia UEM


Prof.^a. Dr.^a. TIRZHÁ LINS PORTO DANTAS
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof.^a. Dr.^a. LUCIANA IGARASHI MAFRA
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. CARLOS ITSUO YAMAMOTO
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 21 de fevereiro de 2014.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela certeza de que minha vida é conduzida pela sua mão poderosa e ao Espírito Santo, por me dar discernimento, paciência e persistência nos momentos mais difíceis.

A minha família; minha vó Nilda, minha mãe Rosely, meu pai Waldemar e minha irmã Ana Adélia, por me amarem incondicionalmente e me apoiarem em todos os propósitos que eu tracei em minha vida. Sem o amor de vocês, minha família, meu ninho, nada disso seria possível, pois vocês vivem em mim, assim como eu vivo por vocês.

Ao meu esposo Cláudio, pela paciência, amor e companheirismo diário. Por me ajudar a realizar desde os meus pequenos até os meus gigantescos sonhos. Por me “dar uma mãozinha” com os equipamentos que teimavam em não funcionar. Agradeço a você, meu amor, por você ser um homem completo para mim.

Aos meus cachorros Marley, Mel, Nino e Zé, meus “psicólogos naturais”, meus companheiros. Um dia difícil não é nada ao chegar em casa e ver o doce olhar deles para mim.

Aos amigos Mafra e Luciana, pela amizade concreta, pelo apoio em todos os momentos da minha vida (e foram tantos...) e por ceder o LATOS para realizar minha pesquisa. A amizade de vocês é preciosa demais para mim.

Aos amigos Danielle Carpiné, João Dagostin, Anderson Cantelli e Eriel Forville de Andrade, pela amizade, ajuda e disponibilidade sempre que eu precisei de uma palavra de incentivo: “vamos lá”, “não desanime”. Agradeço pelo carinho com que sempre me trataram, pela amizade plena, pelo apoio e participação ativa neste trabalho. Vocês fazem parte, de fato, desta tese.

Aos demais amigos da pós-graduação: Milene, Giovana, Cintia, Carol, Lizandra, Elaine, Thiago, Heron, Laís, Aline F., Cátia, Priscilla M., Ângela, Luana, Vitor e Fabiane. A amizade e companheirismo de vocês é imensurável.

À professora Agnes de Paula Scheer, minha orientadora neste trabalho.

Aos amigos Marcelo Lenzi e Andréa Ryba, pela amizade sincera, pelos conselhos e abraços carinhosos.

À professora e amiga Maria Lúcia Masson, pelos conselhos, pela companhia e pelo ombro amigo! Sua presença em minha vida é inestimável.

À professora e amiga Tirzhá Lins Porto Dantas, pela amizade, apoio, carinho e atenção que sempre demonstrou ter comigo.

Ao professor e amigo Carlos Itsuo Yamamoto, pelo carinho e atenção, pelas palavras de incentivo e pela boa energia que sempre emanou para mim.

À professora e amiga Regina Weinschutz, pela amizade e incentivo em todos os momentos desta longa jornada.

Aos amigos que conheci na Federal, e que se tornaram muito especiais para mim: Cintya Kuznharski, Danielle Wisniewski, Paulo Roberto Krainski e Sheila Slobodzian.

Ao amigo Paulo, hialotécnico da Universidade Federal do Paraná, que me ajudou na confecção das colunas de adsorção. Agradeço pela disposição e atenção que sempre teve comigo.

Aos laboratórios parceiros neste trabalho: EMULTEC, LATOS, LACAUT, LACTEC e CME.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Programa de Apoio a Planos de Reestruturação e Expansão das Universidades Federais (REUNI) pela oportunidade única de realizar esta pesquisa e por me conceder a bolsa de estudo.

Enfim, meu muito obrigada a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, nos quais pude me espelhar diariamente.

*Nossos sonhos se transformarão em vida
à medida que tivermos fé Naquele que tem o poder de transformar a vida num sonho.*

RESUMO

A indústria de refrigerantes desperdiça correntes de água provenientes da lavagem de garrafas retornáveis e equipamentos, que somado ao descarte proveniente do processamento da bebida formam o efluente industrial. Os processos convencionais de tratamento biológico não são eficientes para a degradação de corantes recalcitrantes. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de adsorção do corante amarelo crepúsculo presente em efluente sintético e efluente real, proveniente de indústria de refrigerante, a partir de experimentos em batelada e coluna de leito fixo. O efluente utilizado neste trabalho foi coletado em uma indústria de refrigerantes da região de Curitiba, e contém o corante amarelo crepúsculo (INS 110), um azocorante. Foram feitos experimentos em batelada para a escolha do adsorvente e para avaliar o efeito do pH, a massa de adsorvente, a cinética e as isotermas de adsorção. Os ensaios em coluna de leito fixo foram feitos de modo a avaliar o efeito da vazão de alimentação e da altura do leito, fixando a concentração inicial em aproximadamente 10 mg L^{-1} e a temperatura em $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Realizou-se um estudo termodinâmico com os dados de equilíbrio a fim de determinar a natureza do processo. Os resultados mostraram que a adsorção do corante amarelo crepúsculo foi mais eficiente utilizando o carvão ativado de casca de coco, na quantidade de 300 mg. O pH da solução mostrou não ter influência no processo. O tempo de equilíbrio foi de cerca de 10 h. O processo de adsorção do corante seguiu um comportamento cinético de pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,98$ e $\text{EMR} < 5\%$) para baixas concentrações de corante em solução. O estudo de equilíbrio mostrou que com o aumento da temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para $55 \text{ }^\circ\text{C}$, a adsorção do corante presente no efluente real foi semelhante ao da mistura sintética. A avaliação termodinâmica revelou que o processo de adsorção do corante amarelo crepúsculo pelo carvão ativado é exotérmico, espontâneo e favorável, confirmando os resultados obtidos pela constante da isoterma de Freundlich (n) e do fator de separação da isoterma de Langmuir (R_L). O estudo em coluna de leito fixo mostrou que a melhor vazão de alimentação foi de $4,5 \text{ mL min}^{-1}$, pois nesta o tempo de ruptura foi menor, ou seja, 95 % do corante presente no efluente é adsorvido num curto período de tempo, e o melhor ajuste dos dados foi obtido pelo modelo de Yan ($R^2 \geq 0,98$). Para os testes de altura do leito, os modelos de Thomas e Yoon-Nelson foram mais adequados aos dados experimentais. Na reprodução dos dados do efluente real na coluna de adsorção em leito fixo, verificou-se que o tempo de ruptura é menor no efluente sintético, assim como o tempo de saturação. Porém, quantidade total adsorvida por grama de adsorvente não variou significativamente. Desta maneira, os resultados obtidos no estudo de adsorção do corante amarelo crepúsculo com carvão ativado de casca de coco, em batelada e em coluna de leito fixo, presente em um efluente sintético prevê de maneira real e satisfatória o que acontece com a adsorção do corante amarelo crepúsculo presente em um efluente real, proveniente da indústria de refrigerante.

Palavras-chave: adsorção, isotermas, curva de ruptura, termodinâmica, azocorantes.

ABSTRACT

The soft drink industry waste streams from washing of returnable bottles and equipment, which added to discard from the beverage processing form the industrial effluent. The conventional biological treatment processes are not efficient for the degradation of recalcitrant dyes. The aim of this study was to evaluate the adsorption of sunset yellow dye present in real and synthetic effluent from the soft drink plant, from experiments in batch and fixed bed column. The effluent used in this study was collected in a soft drink industry in the region of Curitiba and contains a yellow sunset dye (INS 110) which is an azo dye. Batch experiments were conducted for the choice of adsorbent, the pH effect, dose of adsorbent, adsorption isotherms and kinetics. The tests in a fixed bed column were made to assess the effect of feed rate and the height of the bed, setting the initial concentration to about 10 mg L⁻¹ and temperature 25 °C. A thermodynamic study of the equilibrium data were made to determine the nature of the process. The results showed that adsorption of yellow sunset was most efficient using activated carbon from coconut shell for 300 mg and the pH of the solution does not affect the process. The equilibrium time was about 10 h and the dye absorption process followed by a kinetic behavior of the pseudo-second order ($R^2 > 0,98$ e $EMR < 5\%$) at low concentrations of dye solution. The balance study showed that with increasing temperature from 25 °C to 55 °C the adsorption of dye present in the real effluent was similar to that of the synthetic mixture. The thermodynamic assessment revealed that the adsorption process of dusk yellow sunset dye by activated carbon is exothermic, spontaneous and positive confirming the results obtained by the Freundlich isotherm constant (n) and the separation factor of the Langmuir isotherm (R_L). The study in fixed bed column showed the best feed flow rate was 4,5 mL min⁻¹ since this rupture time was shorter namely 95 % of the dye present in the wastewater is adsorbed in a short period of time and the best fit of the data was obtained by the model of Yan ($R^2 \geq 0,98$). For the testing the bed height the models of Thomas and Yoon-Nelson were suited to the experimental data. In reproduction of data in real effluent fixed bed adsorption column it was found that the breakthrough time is smaller in synthetic wastewater as well as the time of saturation. However, the total amount adsorbed per gram of adsorbent did not change significantly. Thus the results obtained in the study of adsorption of dusk sunset yellow dye with activated carbon from coconut shell batch and fixed bed column present in a synthetic wastewater provides real and satisfactory way what happens to the adsorption of the dye twilight.

Keywords: adsorption, isotherms, breakthrough curve, thermodynamics, azo dyes.

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – CORANTES SINTÉTICOS QUE POSSUEM PERMISSÃO NO BRASIL PARA SEREM INCORPORADOS NOS ALIMENTOS COM SEUS RESPECTIVOS LIMITES DE IDA.	9
TABELA 3.2 – GRUPOS CROMÓFOROS MAIS IMPORTANTES	10
TABELA 3.4 – ATRIBUIÇÃO DE ALGUNS ADITIVOS E SEUS RESPECTIVOS LIMITES MÁXIMOS PARA A CATEGORIA DE BEBIDAS NÃO ALCOÓLICAS	13
TABELA 3.5 – DIFERENÇAS ENTRE A ADSORÇÃO QUÍMICA E FÍSICA.....	24
TABELA 3.6 – CLASSIFICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO EM RELAÇÃO AO TAMANHO DOS POROS.....	25
TABELA 3.7 – COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS POR PAWLOWSKY (2003) PARA CADA PARÂMETRO E TIPO DE TRATAMENTO	47
TABELA 3.8 – PESQUISAS RECENTES DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM BATELADA DE CORANTES PRESENTES EM MISTURAS SINTÉTICAS	48
TABELA 4.1 – ADSORVENTES AVALIADOS PARA ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO	51
TABELA 4.2 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A OBTENÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA EM COLUNA DE LEITO FIXO	57
TABELA 5.1 – RESULTADO DA ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DO CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE COCO PELO MÉTODO BET	63
TABELA 5.2 – PARÂMETROS DO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA, PSEUDO-SEGUNDA ORDEM E ELOVICH.....	69
TABELA 5.3 – PARÂMETROS DO MODELO CINÉTICO DE DIFUSÃO INTRA-PARTÍCULA.	71
TABELA 5.4 – PARÂMETROS DOS MODELOS DAS ISOTERMAS DE FREUNDLICH E REDLICH-PETERSON PARA OS EFLUENTES SINTÉTICO E REAL.	78
TABELA 5.5 – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DO CORANTE AC UTILIZANDO O ADSORVENTE CAG-1.....	79
TABELA 5.6 – CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE COLETADO NA INDÚSTRIA DE REFRIGERANTE ANTES E APÓS O PROCESSO DE ADSORÇÃO....	81

TABELA 5.7 – DADOS OBTIDOS DAS CURVAS DE RUPTURA (EFEITO DA VAZÃO)	84
TABELA 5.8 – PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DOS MODELO DE THOMAS, YOON-NELSON E YAN (EFEITO DA VAZÃO).....	88
TABELA 5.9 – DADOS OBTIDOS DAS CURVAS DE RUPTURA (EFEITO DA ALTURA DO LEITO)	92
TABELA 5.10 – PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DOS MODELO DE THOMAS, YOON-NELSON E YAN (EFEITO DA ALTURA DO LEITO)	96
TABELA 5.11 – DADOS OBTIDOS DAS CURVAS DE RUPTURA (EFLUENTE SINTÉTICO X EFLUENTE REAL).....	98

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO	11
FIGURA 3.2 – CLIVAGEM REDUTIVA DE AZOCORANTE COM FORMAÇÃO DE AMINAS AROMÁTICAS.....	14
FIGURA 3.3 – AMINAS AROMÁTICAS DERIVADAS DE DEGRADAÇÃO DE AZOCORANTES.....	14
FIGURA 3.4 – CONSUMO DE TODAS AS BEBIDAS NÃO ALCOÓLICAS NO PERÍODO DE 2010 NO BRASIL.....	16
FIGURA 3.5 – FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE REFRIGERANTES.....	19
FIGURA 3.6 – TÉCNICAS PARA REMOÇÃO DE COR.....	22
FIGURA 3.7 – ETAPAS DO MECANISMO DE ADSORÇÃO.....	29
FIGURA 3.8 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	30
FIGURA 3.9 – CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	31
FIGURA 3.10 – REPRESENTAÇÃO DA SATURAÇÃO DO ADSORVENTE EM UMA COLUNA DE LEITO.....	38
FIGURA 3.11 – CURVA DE RUPTURA.....	39
FIGURA 3.12 – MOVIMENTO PROGRESSIVO DA ZONA DE TRANSFERÊNCIA NO LEITO.....	40
FIGURA 4.1 – ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS EXPERIMENTOS EM BATELADA PARA A ESCOLHA DO ADSORVENTE.....	52
FIGURA 4.2 – COLUNA DE VIDRO UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	55
FIGURA 4.3 – ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	57
FIGURA 4.4 – FLUXOGRAMA DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO EM BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO.....	58
FIGURA 5.1 – AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO UTILIZANDO DIFERENTES TIPOS DE ADSORVENTES. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v=150\text{ rpm}$, $C_0=100\text{ mg L}^{-1}$	59

FIGURA 5.2 – MICROGRAFIA DO (A) CARVÃO ATIVADO ORIGINAL E (B) CARVÃO ATIVADO APÓS PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO PRESENTE EM EFLUENTE DE REFRIGERANTE.	61
FIGURA 5.3 – MICROGRAFIA DO CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE COCO (A) COM AUMENTO DE 300X E (B) COM AUMENTO DE 1000X.	62
FIGURA 5.4 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO EM CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE COCO.....	64
FIGURA 5.4 – AVALIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO EM RELAÇÃO A DIFERENTES QUANTIDADES DO ADSORVENTE. $T = 25^{\circ}\text{C}$, $v=150$ rpm, $C_0=100$ mg L^{-1}	65
FIGURA 5.5 – EFEITO DA DOSAGEM DE ADSORVENTE APÓS 24 H DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM O CARVÃO ATIVADO CAG-1.....	66
FIGURA 5.6 – INFLUÊNCIA DO PH DA SOLUÇÃO NA ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO PELO CARVÃO ATIVADO. $T = 25^{\circ}\text{C}$, $v=150$ rpm, $C_0=100$ mg L^{-1}	67
FIGURA 5.7 – ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO EM SOLUÇÃO SINTÉTICA A 25°C , 150 rpm: (●) 100 mg L^{-1} ; (■) 1000 mg L^{-1} ; (---) MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM; (—) MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM; (···) MODELO DE ELOVICH.....	68
FIGURA 5.8 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO EM SOLUÇÃO SINTÉTICA A 25°C , 150 rpm: (A) 100 mg L^{-1} ; (B) 1000 mg L^{-1} ; (—) MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA	71
FIGURA 5.9 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO PARA OS EFLUENTES SINTÉTICO E REAL A 25°C , 35°C , 45°C E 55°C	72
FIGURA 5.10 – MODELAGEM DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO E REAL A 25°C	74
FIGURA 5.11 – MODELAGEM DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO E REAL A 35°C	75
FIGURA 5.12 – MODELAGEM DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO E REAL A 45°C	76
FIGURA 5.13 – MODELAGEM DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO E REAL A 55°C	77
FIGURA 5.14 – CURVAS DE RUPTURA: EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO PARA O EFLUENTE SINTÉTICO	83

FIGURA 5.15 – MODELAGEM DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PELO EFEITO DA VAZÃO DE ACORDO COM O MODELO DE THOMAS.....	85
FIGURA 5.16 – MODELAGEM DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PELO EFEITO DA VAZÃO DE ACORDO COM O MODELO DE YOON-NELSON.....	86
FIGURA 5.17 – MODELAGEM DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PELO EFEITO DA VAZÃO DE ACORDO COM O MODELO DE YAN.....	87
FIGURA 5.18 – VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO DA COLUNA DE ADSORÇÃO EM RELAÇÃO AO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PROPOSTO PELO MODELO DE THOMAS (K_{TH}).....	89
FIGURA 5.19 – VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO DA COLUNA DE ADSORÇÃO EM RELAÇÃO AO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PROPOSTO PELO MODELO DE YOON-NELSON (K_{YN}).....	90
FIGURA 5.20 – CURVAS DE RUPTURA: EFEITO DA ALTURA DO LEITO DE ADSORÇÃO PARA O EFLUENTE SINTÉTICO.....	91
FIGURA 5.21 – MODELAGEM DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PELO EFEITO DA ALTURA DO LEITO, DE ACORDO COM O MODELO DE THOMAS	93
FIGURA 5.22 – MODELAGEM DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PELO EFEITO DA ALTURA DO LEITO, DE ACORDO COM O MODELO DE YOON-NELSON.....	94
FIGURA 5.23 – MODELAGEM DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PELO EFEITO DA ALTURA DO LEITO, DE ACORDO COM O MODELO DE YAN	95
FIGURA 5.24 – CURVAS DE RUPTURA: EFLUENTE SINTÉTICO X EFLUENTE REAL	98

LISTA DE SÍMBOLOS

- '*a*' e '*b*' – constantes do modelo de Redlich-Peterson (adimensional);
- a*' e '*b*' – constantes do modelo de Yan (adimensional);
- Abs – absorvância medida em espectrofotômetro de varredura UV/VIS;
- C* – concentração de adsorvato na saída da coluna (mg L^{-1});
- C_e* – concentração de adsorvato na solução no equilíbrio (mg L^{-1});
- C₀* – concentração inicial de adsorvato na solução (mg L^{-1});
- C_t* – concentração do adsorvato no tempo *t* (mg L^{-1});
- COT – carbono orgânico total (mg L^{-1});
- DBO – demanda bioquímica de oxigênio (mg L^{-1});
- DQO – demanda química de oxigênio (mg L^{-1});
- EMR – erro médio relativo (%);
- g* – constante do modelo de Redlich-Peterson (adimensional);
- k₁* – constante cinética da adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});
- k₂* – constante cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);
- k_Y* – constante cinética do modelo de Yan (min^{-1});
- K_a* – constante de equilíbrio termodinâmico;
- K_F* – constante do modelo de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$);
- K_L* – constante do modelo de Langmuir (L mg^{-1});
- k_{TH}* – constante do modelo de Thomas ($\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$);
- m* – massa de adsorvente (g);
- n* – constante do modelo de Freundlich (adimensional);
- Q* – vazão de alimentação da coluna (mL min^{-1});
- q_e* – quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1});
- q_m* – quantidade máxima adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1});
- q_t* – quantidade adsorvida no tempo *t* por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1});
- q_{TH}* – quantidade máxima adsorvida por unidade de massa de adsorvente segundo o modelo de Thomas (mg g^{-1});
- q_Y* – quantidade máxima adsorvida por unidade de massa de adsorvente segundo o modelo de Yan (mg g^{-1});

R – constante dos gases ideais ($\text{atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1}$);

R^2 – coeficiente de determinação;

R_L – fator de separação da isoterma de Langmuir (adimensional);

SST – sólidos suspensos totais (mg L^{-1});

t – tempo de operação (min ou h);

t_{Bp} – tempo de ruptura (min);

t_{sat} – tempo de saturação do leito (min);

T – temperatura (K ou $^{\circ}\text{C}$);

V – volume de solução ou volume de efluente (mL);

v – velocidade de rotação (rpm);

Z – altura do leito da coluna de adsorção (cm);

ΔG – variação da energia livre de Gibbs na adsorção (kJ mol^{-1});

ΔH – variação da entalpia de adsorção (kJ mol^{-1});

ΔS – variação da energia entropia de adsorção ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$);

α – taxa adsortiva inicial do modelo de Redlich-Peterson ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$);

β – constante de dessorção do modelo de Redlich-Peterson (g mg^{-1});

T – tempo necessário para que o adsorvente atinja 50% de saturação do leito (min);

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1 ADITIVO ALIMENTAR	4
3.2 CORANTES ALIMENTÍCIOS	6
3.2.1 Corantes naturais e artificiais	8
3.2.2 Azocorantes	9
3.2.3 Corante amarelo crepúsculo	11
3.3 REFRIGERANTE – BREVE HISTÓRICO	15
3.3.1 Processo de Produção de Refrigerantes	15
3.4 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS	20
3.4.1 Níveis de tratamento de efluentes	20
3.4.2 Técnicas para tratamento de efluentes	21
3.5 ADSORÇÃO	23
3.6 ADSORVENTES	24
3.6.1 Carvão ativado	25
3.6.2 Zeólitas	26
3.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	26
3.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	30
3.8.1 Isoterma de Langmuir	32
3.8.2 Isoterma de Freundlich	34
3.8.3 Isoterma de Redlich-Peterson	35
3.9 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	35
3.10 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	37
3.10.1 Curva de Ruptura	38

3.10.2	Cálculo da capacidade de adsorção da coluna	40
3.11	MODELOS DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	41
3.11.1	Modelo de Thomas	41
3.11.2	Modelo de Yoon e Nelson.....	42
3.11.3	Modelo de Yan.....	43
3.12	SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE REFRIGERANTES	44
3.13	LEGISLAÇÃO PARA LANÇAMENTO DE EFLUENTES	45
3.14	EMPREGO DA ADSORÇÃO COMO TÉCNICA PARA REMOÇÃO DE COR.....	45
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	50
4.1	MATERIAIS.....	50
4.1.1	Efluente e adsorvato	50
4.1.2	Adsorventes.....	50
4.2	MÉTODOS.....	51
4.2.1	Escolha do adsorvente	51
4.2.2	Caracterização do adsorvente	52
4.2.3	Efeito da dosagem de adsorvente e do pH.....	53
4.2.4	Experimentos de adsorção em batelada	53
4.2.5	Caracterização do efluente real	54
4.2.6	Experimentos de adsorção em coluna de leito fixo.....	54
4.2.7	Esquema da sequência de condições experimentais	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	ESCOLHA DO ADSORVENTE.....	59
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	60
5.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	60
5.2.2	Análise da Área Superficial Específica (BET)	63
5.3	EFEITO DA DOSAGEM DE ADSORVENTE E DO PH.....	65
5.4	EXPERIMENTOS EM BATELADA.....	68
5.4.1	Cinética de adsorção	68
5.4.2	Isotermas de adsorção	72
5.4.3	Termodinâmica de adsorção	79

5.5	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE REAL.....	80
5.6	EXPERIMENTOS EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	82
5.6.1	Efeito da vazão de alimentação.....	82
5.6.2	Efeito da altura do leito.....	91
5.6.3	Adsorção em leito fixo do efluente real.....	97
6	CONCLUSÃO	100
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103
	REFERÊNCIAS.....	104
	APÊNDICE	117

1 INTRODUÇÃO

De maneira geral, os produtos alimentícios processados industrialmente apresentam uma coloração “desbotada”, pois a cor é alterada ou até mesmo perdida durante o processamento. Por essa razão, com o intuito de melhorar o aspecto visual e conferir uma aparência equivalente a de um produto natural, surge a necessidade da adição de corantes nos alimentos processados.

Apesar desta necessidade, a presença de corantes nos efluentes industriais causa sérios impactos ao ecossistema aquático, pois reduz a capacidade de oxigenação da água, dificultando a passagem da luz e, conseqüentemente, tornando menos efetivo o processo fotossintético.

Além disso, a maioria dos corantes reativos apresenta um grupo cromóforo com ligação azo ($-N=N-$), por isso são considerados compostos recalcitrantes. Os sistemas convencionais de tratamento biológico não são efetivos para a completa remoção ou degradação desses compostos, e possivelmente contribuem para a formação de compostos intermediários tóxicos, tais como aminas aromáticas (PANSWAD, 2000). Além disso, estudos mostram que algumas classes de corantes, principalmente aqueles que apresentam o grupamento azo, podem ser altamente carcinogênicos (KUNZ *et al.*, 2002)

Muitos azocorantes estão sendo examinados por apresentar potenciais periculosidades à saúde pública (BROWN *et al.*, 2001). Conseqüentemente, a crescente pressão de normas e regulamentações ambientais aumentam a probabilidade de muitos corantes terem seu uso proibido nos próximos anos.

A indústria de refrigerantes faz uso de uma gama de corantes, grande parte deles recalcitrantes. O efluente gerado no processamento contém uma elevada carga de corantes e atualmente é despejado em lagoas de tratamento biológico. Em geral, efluentes contendo compostos como açúcar, dentre outros compostos orgânicos, são facilmente degradados nos tratamentos biológicos convencionais. Mas os corantes, mesmo que em concentrações muito baixas, ficam retidos nos efluentes, ou são parcialmente degradados, até serem descartados no corpo receptor hídrico.

O carvão ativado é o adsorvente mais empregado nos processos de adsorção para remoção de cor. Porém, não são encontrados muitos dados na literatura sobre adsorção de corantes provenientes da indústria de alimentos.

Diante deste cenário, processos tecnológicos como adsorção tem despertado grande interesse, tanto na comunidade científica como na indústria. Assim, a adsorção é um processo promissor devido seu baixo custo e simplicidade operacional.

Esta pesquisa foi desenvolvida em parceria com a empresa que forneceu o efluente de refrigerante, que optou por manter seu nome em sigilo.

Parte dos resultados desta tese foram publicados em 2014 no artigo "*Modeling studies by adsorption for the removal of sunset yellow azo dye present in effluent from a soft drinks plant*", na revista Environmental Technology (APÊNDICE).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o potencial do processo adsorptivo do corante artificial amarelo crepúsculo (*sunset yellow* INS 110) presente em efluente da indústria de refrigerantes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Alguns objetivos específicos foram definidos para alcançar o objetivo deste trabalho, a seguir:

- Caracterizar o efluente gerado após o processamento do refrigerante;
- Selecionar, escolher e caracterizar o adsorvente;
- Avaliar a influência do pH e da temperatura na remoção do corante amarelo crepúsculo por adsorção;
- Realizar o estudo cinético do processo adsorptivo;
- Realizar o estudo de equilíbrio, por meio das isotermas de adsorção, do corante amarelo crepúsculo utilizando efluente sintético e posteriormente efluente real;
- Comparar o sistema em batelada do efluente sintético e real, a fim de analisar a interferência de outros compostos presentes no efluente real, que possam vir a competir pelos sítios ativos do adsorvente;
- Modelar os dados experimentais do processo de adsorção em batelada;
- Fazer o estudo termodinâmico do processo adsorptivo;
- Realizar o estudo de adsorção em coluna de leito fixo do efluente sintético;
- Modelar os dados experimentais do processo de adsorção em coluna de leito fixo;
- Reproduzir as melhores condições encontradas nos testes de coluna em leito fixo para o efluente real.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo apresenta uma breve definição sobre aditivos alimentícios, em especial corantes. O corante alimentício amarelo crepúsculo (sunset yellow) terá papel de destaque, por estar presente no efluente proveniente da indústria de refrigerantes utilizado na elaboração desse trabalho. Um breve histórico sobre tratamento de efluentes convencionais será apresentado, em especial para indústria de refrigerantes. Será dado ênfase para o processo de adsorção na remoção de corantes presentes em efluentes industriais. Estes fundamentos serão úteis para delinear os processos que serão empregados nessa tese.

3.1 ADITIVO ALIMENTAR

No Brasil, o órgão que regulamenta o uso de aditivos alimentares é o Ministério da Saúde. A Portaria nº 540 de 1997 aprova o “Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares: definições, classificação e emprego” e a Resolução nº 386 de 1999 aprova o “Regulamento Técnico sobre Aditivos utilizados segundo as Boas Práticas de Fabricação e suas funções”.

Aditivo alimentar é definido pela *Food and Agriculture Organization* (FAO) como:

“toda substância, que não apresenta valor nutritivo, adicionada ao alimento com a finalidade de impedir alterações, manter, conferir ou intensificar seu aroma, cor e sabor; modificar ou manter seu estado físico geral, ou exercer qualquer ação exigida para uma boa tecnologia de fabricação do alimento” (FAO, 1974).

Já a definição, em outras palavras, pela legislação brasileira é a seguinte:

“é todo e qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos sem propósito de nutrir, com o objetivo de modificar suas características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante a fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação de um alimento” (BRASIL, 1997).

Os aditivos alimentares provêm de fontes diferentes, de acordo com a sua origem e tipo. Quanto à origem podem ser: naturais, obtidos por processos extrativos de matérias-primas naturais; sintéticos ou semi-sintéticos, produzidos por fracionamento ou processos de síntese. Em relação ao tipo podem ser divididos em intencionais e incidentais. Os intencionais são propositalmente colocados nos produtos, atendendo aos limites especificados por legislação específica de cada produto (alimento). Já os incidentais aparecem nos alimentos acidentalmente, por exemplo, resíduos de agrotóxicos presentes nos vegetais, medicamentos aplicados nos animais, resíduos e/ou sujidades provenientes do processo de fabricação (como detergente, lubrificante de equipamentos, poeira, etc.), substâncias presentes em embalagens, contaminação radioativa, dentre outros (EVANGELISTA, 1999).

A classificação mais significativa dos aditivos alimentares refere-se à função que desempenham nos alimentos (EVANGELISTA, 1999; FENNEMA, 2010). Nesse caso, os principais grupos de aditivos são:

- **Acidulantes:** intensificam o sabor ácido, podendo ajudar na conservação do alimento por atenuar a ação dos microrganismos.
- **Antioxidantes:** inibem ou retardam a ação de agentes oxidantes que causam a deterioração dos produtos.
- **Aromatizantes:** conferem ou intensificam o sabor e/ou aroma dos alimentos.
- **Corantes:** conferem ou intensificam a coloração dos alimentos, de forma a melhorar a sua aparência e aceitação pelo consumidor final.
- **Conservantes:** impedem ou retardam alterações causadas por microrganismos ou enzimas, responsáveis pela deterioração dos alimentos. Desse modo, aumenta-se o *shelf-life* do produto.

- **Espessantes:** aumentam a viscosidade das soluções e emulsões, melhorando a textura e a consistência dos produtos.
- **Estabilizantes:** favorecem e mantêm as características físicas de emulsões e suspensões, evitando que as fases dispersas no produto se separem ou desestabilizem, mantendo a homogeneidade dos mesmos.
- **Edulcorantes:** compostos que conferem sabor doce ao alimento e que não sejam de natureza glicídica, como os adoçantes.
- **Espumíferos / Antiespumíferos:** alteram e controlam a capacidade dos líquidos de formar espuma, de acordo com o que se deseja do produto final.
- **Geleificantes:** conferem textura a partir da formação de gel.
- **Sequestrantes:** formam complexos químicos com íons metálicos.
- **Umectantes / Antiumectantes:** os umectantes minimizam a perda de umidade do alimento e os antiumectantes são compostos absorvedores de umidade (compostos anidros) sem deixar que o alimento perca sua textura.

Neste trabalho os corantes têm papel de destaque, uma vez que fazem parte dos insumos adicionados intencionalmente nos refrigerantes para intensificar sua coloração.

3.2 CORANTES ALIMENTÍCIOS

Para a compreensão de corantes alimentícios, alguns termos devem ser definidos.

Pigmentos são substâncias naturais que conferem cor, provenientes de células e tecidos de plantas e animais.

Tinturas são substâncias que proporcionam cor aos materiais. Esse termo costuma ser muito utilizado nas indústrias têxteis. Na indústria alimentícia o termo tintura é substituído por corante alimentício, no qual a cada tipo de corante é atribuído um código específico (FENNEMA, 2010).

Por definição, corantes alimentícios são aditivos alimentares adicionados intencionalmente nos alimentos com a finalidade de proporcionar e/ou intensificar sua

coloração tornando a aparência sensorial do produto mais agradável aos olhos do consumidor final. Apesar de não serem perigosos, pesquisas realizadas desde a década de 70 demonstraram que alguns corantes alimentícios podem ser causa de reações alérgicas, asma, bronquite, rinite, náusea, urticária, eczema e dor de cabeça (ANVISA, 2007).

Na União Européia os corantes são classificados com números precedidos da letra E, distribuídos no intervalo de E100 até E 199. Esta mesma nomenclatura é encontrada nas listas de ingredientes dos produtos alimentícios comercializados e/ou produzidos no Brasil. Assim, tem-se a seguinte classificação em relação à faixa de coloração:

- E 100 - E 109: corantes amarelos;
- E 110 - E 119: corantes laranjas;
- E 120 - E 129: corantes vermelhos;
- E 130 - E 139: corantes azuis e violetas;
- E 140 - E 149: corantes verdes;
- E 150 - E 159: corantes castanhos e pretos;
- E 160 - E 199: outros.

No Brasil o órgão que controla e fiscaliza o uso de corantes em alimentos é a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) que publicou em 1999 Resoluções estabelecendo os limites máximos permitidos dos aditivos para as diferentes categorias de alimentos, com a finalidade de minimizar os riscos à saúde pública. No âmbito mundial a dieta segura de produtos que contenham corantes é baseada no controle do IDA (Ingestão Diária Aceitável), desenvolvida pelo JECFA (*Joint Committee on Food Additives*) órgão ligado a FAO (*Food and Agriculture Organization*).

Desse modo, a legislação preconiza que o uso de aditivos seja limitado ao menor nível para alcançar o efeito desejado para que, assim, a ingestão do aditivo não supere os valores da IDA.

3.2.1 Corantes naturais e artificiais

De maneira geral os corantes são classificados como naturais ou artificiais, de acordo com a sua procedência.

Corantes naturais são aqueles que ocorrem em frutas e vegetais, tais como o β -caroteno, encontrado na cenoura; as antocianinas, provenientes da beterraba; o colorau, pó avermelhado extraído da semente do urucum; a cúrcuma, o açafrão, dentre outros. Os corantes naturais também podem ter origem animal, como a cochonilha, que se refere ao corante cor carmim, e é extraído de um pequeno inseto chamado *Dactylopius coccus*.

A pouca utilização dos corantes naturais é decorrente de algumas desvantagens: baixa solubilidade em água; baixo poder calorífico; instabilidade à luz solar (facilidade de descoloração); dificuldade de obtenção; alto custo e necessidade de maiores concentrações para obter o mesmo efeito que os corantes artificiais (VENTURINI FILHO, 2005; FENNEMA, 2010).

O emprego de materiais sintetizados para colorir teve início em 1856, com a síntese do primeiro corante derivado da hulha. Desde então, os Estados Unidos e a Europa desenvolveram e lançaram diversos outros materiais sintetizados com poder corante que receberam o nome de corantes artificiais ou sintéticos. Os corantes artificiais são mais eficientes do ponto de vista tecnológico, devido à alta estabilidade no produto final e seu alto poder tintorial. São extraídos por meio de processos físicos ou químicos e seu uso é limitado e controlado por órgãos governamentais (VENTURINI FILHO, 2005).

Como para todos os tipos de aditivos, vários órgãos regulam o limite de uso dos corantes nos alimentos, a fim de garantir a segurança dos produtos bem como da saúde pública. No Brasil, a legislação para os corantes segue as recomendações da FAO (*Food and Agriculture Organization*).

Pela legislação atual, através das Resoluções n° 382 a 388, de 9 de agosto de 1999, da ANVISA, são permitidos no Brasil para alimentos e bebidas o uso de apenas 11 corantes artificiais, como mostra a Tabela 3.1. O uso desses é padronizado devido à necessidade de harmonização da legislação entre os países membros do Mercosul para o uso de corantes em alimentos.

TABELA 3.1 - CORANTES SINTÉTICOS QUE POSSUEM PERMISSÃO NO BRASIL PARA SEREM INCORPORADOS NOS ALIMENTOS COM SEUS RESPECTIVOS LIMITES DE IDA.

NOME	INS	COR CONFERIDA	IDA* (mg/kg)
Amarelo Tartrazina	102	Amarelo limão	7,5
Amarelo Crepúsculo	110	Amarelo alaranjado	2,5
Azorrubina	122	Avermelhado	4,0
Vermelho Amaranto (bourdeaux)	123	Magenta	0,5
Vermelho Ponceau 4R	124	Cereja	4,0
Vermelho Eritrosina	127	Pink	0,1
Vermelho 40	129	Vermelho	7,0
Azul Patente V	131	Azul escuro	15,0
Azul Indigotina	132	Azul royal	5,0
Azul Brilhante	133	Azul turquesa	10,0
Verde Rápido	143	Verde	10,0

IDA*: Ingestão Diária Aceitável (mg/kg de peso corporal).
 FONTE: ANVISA (2013)

O termo INS (*International Numbering System*) ou, em português, Sistema Internacional de Numeração, é um código elaborado pelo Comitê do Codex sobre Aditivos Alimentares e Contaminantes de Alimentos (CCFAC) para estabelecer um sistema numérico internacional de identificação dos aditivos alimentares na lista de ingredientes como alternativa à declaração do nome específico daquele aditivo (FENNEMA, 2010).

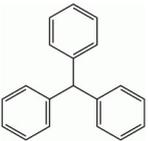
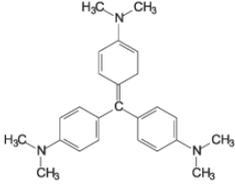
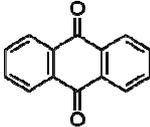
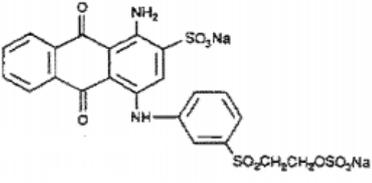
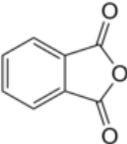
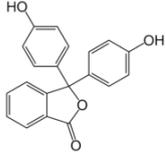
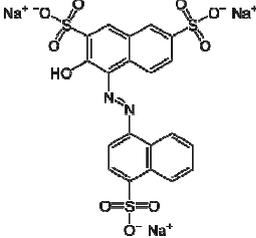
3.2.2 Azocorantes

Os azocorantes representam uma família de corantes que tem como característica principal um ou mais grupamentos azo (-N=N-) ligados a sistemas aromáticos. Eles representam cerca de 60 % dos corantes utilizados atualmente no mundo (VANDEVIVERE *et al.*, 1998). Compostos com esse tipo de ligação são considerados recalcitrantes, portanto não são facilmente biodegradáveis (FERREIRA, 1998; STYLIDY *et al.*, 2003).

Uma vez que corantes desse tipo são de difícil degradação microbiana, os efluentes de processos industriais em que estes estão presentes permanecem com quantidades significativas após o tradicional tratamento biológico. Assim, são necessários outros tipos de tratamento para a descontaminação destas águas residuais antes de serem descartadas no corpo receptor (FERREIRA, 1998; MARTINS *et al.*, 2001, 2002, 2003).

Os grupos azo, tais como antraquinona, ftaleína e trifenilmetano são os cromóforos mais importantes, e estão apresentados na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 - GRUPOS CROMÓFOROS MAIS IMPORTANTES

CLASSE	GRUPO CROMÓFORO	EXEMPLO
Trifenilmetano		 Corante violeta
Antraquinona		 Corante azul reativo 19
Ftaleína		 Fenolftaleína
Azo	-N=N-	 Corante vermelho amaranto

O trifenilmetano é um composto orgânico solúvel em água. É encontrado em muitos corantes como o verde bromocresol, verde malaquita e violeta 3. A antraquinona é estável e resistente à degradação, devido as suas estruturas aromáticas (BANAT *et al.*, 1996). As ftaleínas produzem um composto fluorescente chamado fluoresceína, largamente utilizado como corante. Os corantes com ligação azo são considerados a classe química mais utilizada nas formulações comerciais (CHUNG e STEVENS, 1993). Além de serem os mais utilizados na indústria têxtil, esta classe de corantes também é muito empregada nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosmética (RAFII e CERNIGLIA, 1990).

3.2.3 Corante amarelo crepúsculo

O corante amarelo crepúsculo (AC), também conhecido como *sunset yellow*, é um corante sintético (INS 110) comumente adicionado nos alimentos, proporcionando uma coloração amarelo-alaranjado intensa aos produtos. Sua fórmula estrutural é mostrada na Figura 3.1.

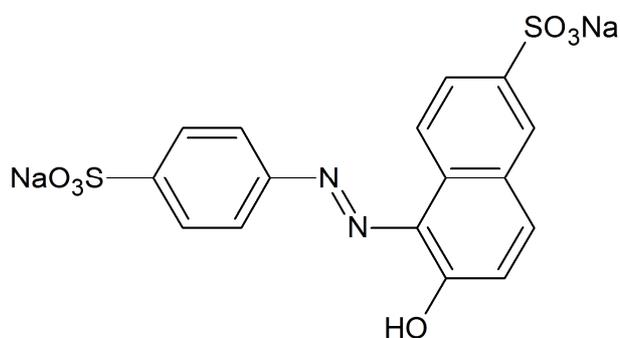


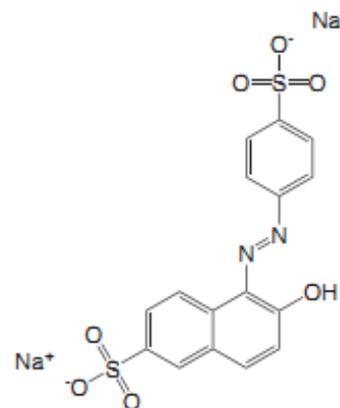
FIGURA 3.1 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO

Visualizando a fórmula estrutural do corante amarelo crepúsculo percebe-se uma ligação azo ($-\text{N}=\text{N}-$) ligando um anel benzênico a um naftalênico, responsável pela coloração conferida por este corante. Estes anéis aromáticos podem possuir um, dois ou três grupos sulfônicos.

A Tabela 3.3 apresenta a composição do corante amarelo crepúsculo.

TABELA 3.3 - COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE CORANTE AMARELO CREPÚSCULO

CORANTE AMARELO CREPÚSCULO	
Nome comercial	Amarelo crepúsculo ou Yellow sunset
Nome químico	Sal dissódico de ácido 6-hidróxi – 5-[(4-sulfofenil) azo]- 2-naftaleno sulfônico
CAS	2783-94-0
Fórmula Molecular	$C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2$
Massa Molecular	452,37 g mol ⁻¹
Coloração	Vermelho tijolo
Ponto de decomposição	> 360 °C
Toxicidade	2000 mg kg ⁻¹ (DL ₅₀ em Camundongos)
Biodegradabilidade	Não biodegradável
Estabilidade	Diminui com exposição excessiva ao calor e luz solar



FONTE: COSMO QUÍMICA (2009)

A Portaria n.º. 1003, de 11 de dezembro de 1998 da ANVISA divide os alimentos em categorias e subcategorias. Em cada categoria, ou classe de alimento, é possível observar os limites máximos permitidos para cada tipo de aditivo.

A Tabela 3.4 mostra a especificação da quantidade de corantes estabelecidos exclusivamente para a categoria de bebidas não alcoólicas.

TABELA 3.4 - ATRIBUIÇÃO DE ALGUNS ADITIVOS E SEUS RESPECTIVOS LIMITES MÁXIMOS PARA A CATEGORIA DE BEBIDAS NÃO ALCOÓLICAS

BEBIDAS NÃO ALCOÓLICAS GASEIFICADAS E NÃO GASEIFICADAS		
CORANTE	INS	LIMITE MÁXIMO (g/100g ou g/100mL)
Curcumina, cúrcuma	100	0,01
Riboflavina	101	<i>quantum satis</i>
Amarelo Tartrazina	102	0,01
Amarelo de Quinoleína	104	0,01
Amarelo Crepúsculo	110	0,01
Vermelho Ponceau 4R	124	0,005
Vermelho 40	129	0,01
Azul Brilhante	133	0,01

FONTE: ANVISA

Por meio da Tabela 3.4 é possível verificar que o limite máximo permitido para o corante amarelo crepúsculo é de 0,01 g para cada 100 mL de bebida gaseificada. O termo *quantum satis* significa que o aditivo pode ser utilizado na quantidade suficiente para obter o efeito desejado, sempre que o aditivo não afetar a genuinidade do alimento (ANVISA).

A problemática de um azocorante está no fato dele não ser completamente degradado pelos microrganismos (PASZCZYNSKI e CRAWFORD, 1995). Ocorre uma clivagem redutiva, como mostra a Figura 3.2, com geração de compostos intermediários como aminas aromáticas, que podem ser carcinogênicos (BAUGHMAN e WEBER, 1994).

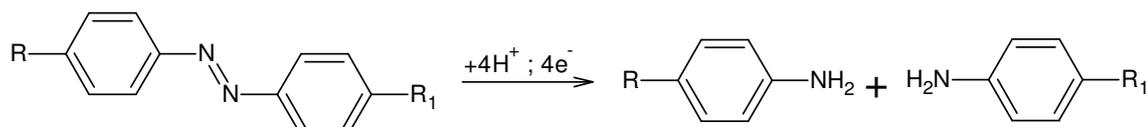


FIGURA 3.2 – CLIVAGEM REDUTIVA DE AZOCORANTE COM FORMAÇÃO DE AMINAS AROMÁTICAS

Aminas aromáticas são compostos químicos que apresentam em sua estrutura um ou mais anéis aromáticos, ligados a um ou mais radicais do tipo amino, formando desde uma molécula simples como a anilina até uma molécula de estrutura mais complexa, com anéis aromáticos conjugados, conforme apresenta a Figura 3.3 (SOLOMONS, 2002).

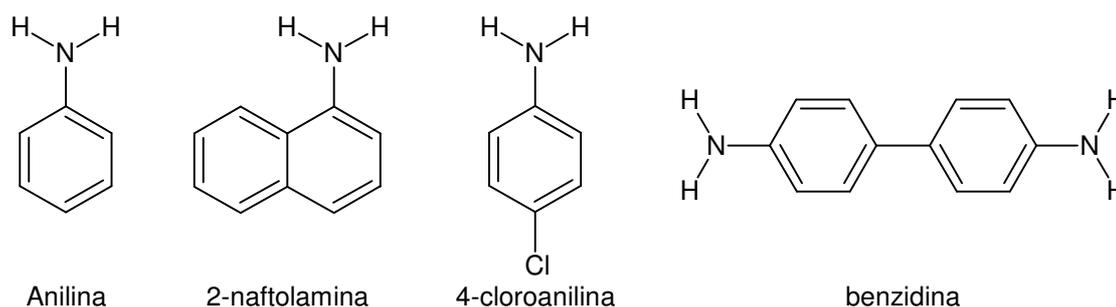


FIGURA 3.3 – AMINAS AROMÁTICAS DERIVADAS DE DEGRADAÇÃO DE AZOCORANTES

O processo de redução dos azocorantes a aminas aromáticas é uma das formas de degradação. Outros processos como foto-degradação e biodegradação por meio de hidroxilação, oxidação e hidrólise também podem ser empregados (PIELESZ, 1999). As aminas aromáticas formadas em condições anaeróbicas podem ser posteriormente degradadas sob condições aeróbicas (O'NEILL *et al.*, 2000; MUSTAFÁ e SPONZA, 2003). Nas indústrias de bebidas, apesar de não degradarem totalmente os azocorantes, os tratamentos biológicos são indicados para a redução da DBO e DQO dos efluentes (YU *et al.*, 2000).

3.3 REFRIGERANTE – BREVE HISTÓRICO

De acordo com dados transcritos por Venturini Filho (2005), os precursores das bebidas carbonatadas, em particular os refrigerantes, foram as águas minerais gasosas provenientes de fontes naturais da Europa. Antes da manufatura dos refrigerantes, a população percorria grandes distâncias em direção às estâncias hidrominerais em busca do famoso conceito terapêutico atribuído a essas águas.

Em 1750, Gabriel Venel obteve gás carbônico por meio da reação do ácido clorídrico com o carbonato de sódio, e a partir deste experimento foi o precursor da produção de “água gasosa artificial”. Pouco mais adiante, em 1775, Nooth desenvolveu o primeiro equipamento para produção de água mineral e derivados em escala industrial, que mais tarde foi aperfeiçoado por Thomas Henry. Assim, ainda que de forma incipiente, nasceu o precursor das bebidas carbonatadas.

Registros comprovam que em 1767, David McBride produzira uma bebida carbonatada à base de frutas, adicionando sais alcalinos ao suco de limão e Townseed Speakman, em 1870, adicionara flavorizantes e suco de frutas à água carbonatadas. Esses registros são marcos do berço histórico dos refrigerantes.

O histórico dos refrigerantes provém de um enlace com a indústria farmacêutica, devido aos efeitos terapêuticos associados aos refrigerantes. No entanto, a aparente simplicidade da formulação do produto envolve formulações secretas de cada fabricante.

No Brasil a primeira grande fábrica de refrigerante foi montada na cidade de São Paulo em 1921, pela Companhia Antártica Paulista, embora indústrias de pequeno porte já fabricassem o produto em menor escala (VENTURINI FILHO, 2005).

3.3.1 Processo de Produção de Refrigerantes

Para caracterizar o efluente industrial é importante conhecer o processo industrial, para detectar as correntes do processamento onde são gerados esses efluentes.

O Brasil é o terceiro produtor mundial de refrigerantes, ficando atrás dos Estados Unidos e do México. Águas saborizadas e outras bebidas não alcoólicas prontas para consumo estão conquistando cada vez mais espaço no mercado consumidor e também estão incluídas na categoria dos refrigerantes, porém são produtos de baixa gaseificação (PALHA, 2005; ROSA *et al.*, 2006; ABIR, 2011).

Segundo dados da ABIR (Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e Bebidas Não Alcoólicas) em 2010 as bebidas não alcoólicas dominaram o mercado consumidor com 65,7% na preferência das bebidas comerciais não alcoólicas, dos quais 27,2% são refrigerantes, como mostra a Figura 3.4.

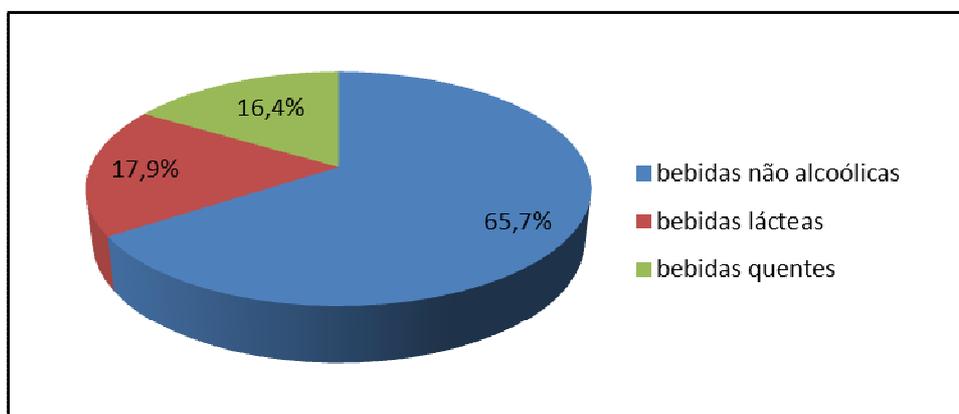


FIGURA 3.4 – CONSUMO DE TODAS AS BEBIDAS NÃO ALCOÓLICAS NO PERÍODO DE 2010 NO BRASIL

FONTE: ABIR (2011)

De acordo com Tocchini e Nisida (1995) refrigerantes são fluidos não alcoólicos gaseificados com gás carbônico, com alto poder refrescante, e compostos basicamente por água, açúcar, corantes, acidulantes e conservantes. Para entender como ocorre a geração de efluentes na indústria de refrigerantes faz-se necessário primeiramente descrever o processamento do mesmo.

A água é o ingrediente majoritário do refrigerante, constituindo cerca de 88 % (m/m) do produto final. Em seguida vem o açúcar com aproximadamente 11 % da formulação, exceto nas versões diet e light. O sabor de cada refrigerante depende do corante, aromatizante, frutas ou extratos que fazem parte do concentrado. A carbonatação é a “essência” do produto, realçando o paladar e a aparência da bebida.

A ação refrescante está associada à solubilidade do gás no líquido, que diminui com o aumento da temperatura (PALHA, 2005; LIMA e AFONSO, 2009).

Segundo Santos e Ribeiro (2005) o processo de produção dos refrigerantes é basicamente composto por três etapas: preparo do xarope simples, obtenção do xarope final e etapa de fabricação do refrigerante propriamente dita como apresenta o fluxograma da Figura 3.5.

O xarope simples é o produto da diluição do açúcar em água quente a aproximadamente 80 °C. A concentração varia de 55 a 64 % (m/m) (RODRIGUES *et al.*, 2000). Essa mistura passa por um processo de adsorção com carvão ativado para remover compostos responsáveis por paladares e odores indesejáveis (LIMA e AFONSO, 2009).

Em seguida, é elaborado o xarope composto, que consiste na mistura e homogeneização do xarope simples com sucos naturais, corantes, aromatizantes, acidulantes, conservantes e outros concentrados próprios da formulação de cada refrigerante. A adição dos ingredientes deve ser feita lenta e cuidadosamente. O conservante (geralmente benzoato de sódio e sorbato de potássio) é o primeiro aditivo a ser adicionado, pois se este for acrescido após o acidulante ocorre uma floculação irreversível com a precipitação do conservante (PALHA, 2005; SANTOS e RIBEIRO, 2005).

As garrafas retornáveis devem ser pré-lavadas com água e em seguida imersas em solução de soda cáustica para retirada de impurezas e esterilização. Logo após passam pelo enxágue final com água. Antes do envase é feita uma inspeção para seleção das garrafas. As embalagens descartáveis não passam pelo processo de pré-lavagem, apenas pelo soprador de ar quente para moldagem das mesmas de acordo com o tipo de refrigerante (LIMA e AFONSO, 2009).

Por fim, o xarope composto é enviado por meio de tubulações de aço inox até o ponto de envase (enchedora) na qual são adicionados água e dióxido de carbono em proporções adequadas a cada tipo de produto. Só após a etapa de carbonatação o produto recebe o nome de refrigerante (PALHA, 2005).

A etapa de carbonatação é de suma importância no processamento de refrigerantes, uma vez que o dióxido de carbono deve estar em equilíbrio com o xarope para tornarem-se uma mistura homogênea gás-líquido. O dióxido de carbono

reage com a água formando o ácido carbônico, altamente instável a altas temperaturas. Por isso a etapa de carbonatação é feita com o xarope gelado e logo em seguida o produto é envasado a baixas temperaturas (na faixa de 3 a 12 °C) e sob pressão, para garantir uma elevada concentração de gás (PALHA, 2005).

Como a carbonatação é uma reação reversível, o ácido carbônico volta a se transformar em dióxido de carbono e água quando a pressão diminui, ou seja, quando as garrafas ou latas que contêm o refrigerante são abertas. Após a total liberação do gás carbônico o produto volta a ser um xarope, com aspecto sensorial gustativo parecido com um suco extremamente doce.

As linhas de fluxo de CO₂ têm um filtro microbiológico e são esterilizadas a vapor. Após o enchimento, as garrafas são imediatamente arrolhadas e identificadas. O ar é considerado um contaminante nas bebidas carbonatadas, por isso a água desse tipo de processamento deve ser desclorada e desaerada (PALHA, 2005). A última etapa contempla o envase, lacragem e rotulagem do refrigerante.

Neste trabalho, o ponto de coleta foi localizado na corrente de “efluente do processamento”, que consiste na junção das correntes de resíduo do processamento, água de lavagem das garrafas retornáveis e água utilizada na etapa de clarificação e desodorização do xarope simples. Na junção destas correntes, o efluente sai na temperatura de aproximadamente 22 °C.

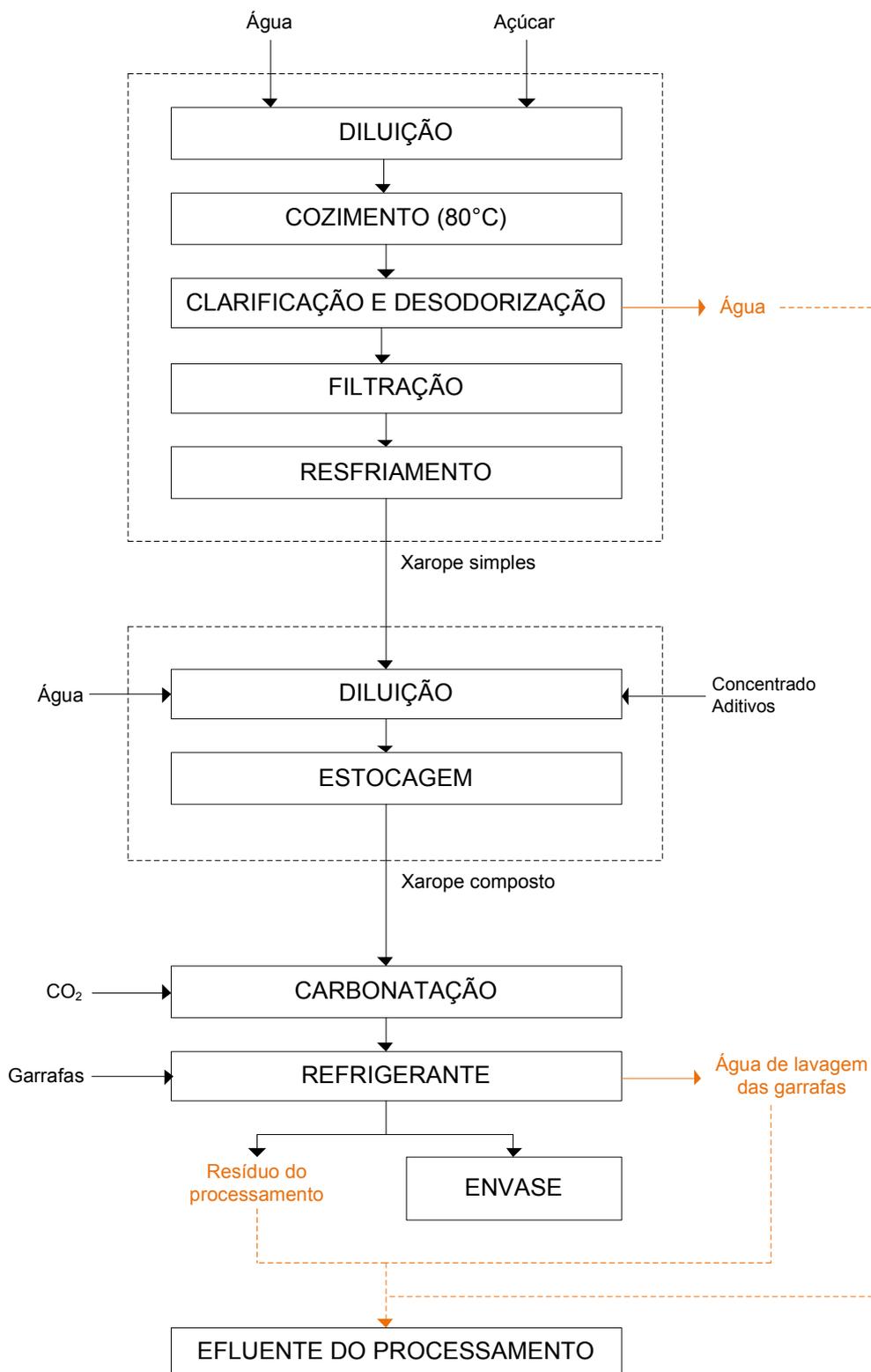


FIGURA 3.5 – FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE REFRIGERANTES

FONTE: Adaptado de SANTOS e RIBEIRO (2005).

3.4 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

Os sistemas de tratamento são constituídos por níveis (preliminar, primário, secundário e terciário), que objetivam a remoção dos poluentes, e técnicas (operações unitárias), que devem ser adequadas para cada tipo de efluente que se deseja tratar (GIORDANO, 1999).

3.4.1 Níveis de tratamento de efluentes

A seguir são descritos os níveis de tratamento (preliminar, primário, secundário e terciário) e suas aplicações (GIORDANO, 1999).

a) Preliminar

Tem o objetivo de remover sólidos sedimentáveis grosseiros (areia, terra diatomácea, carvão, pó de pedra e similares) em caixas de areia; sólidos com diâmetros superiores a 1 mm (penas, plásticos, fios e similares) em peneiras; sólidos com diâmetros superiores a 10 mm em grades. O nível preliminar compreende também a remoção por diferença de densidade dos óleos e graxas livres em separadores de água e óleo (caixas separadoras).

b) Primário

Destinado à remoção de sólidos por sedimentação ou flotação (utilizando-se sedimentadores ou flotadores), ou pela associação de coagulação e floculação química (clarificação físico-química para a remoção de matéria orgânica coloidal ou óleos e gorduras emulsionados). Nesta etapa normalmente são removidos componentes tóxicos (como excesso de detergentes, por exemplo), matéria orgânica, gorduras e metais pesados (dissolvidos).

c) Secundário

Tipo de tratamento largamente utilizado para a remoção de matéria orgânica biodegradável dissolvida ou coloidal. Nesta etapa podem ser também removidos os nutrientes: nitrogênio e/ou fósforo.

d) Terciário

Empregado quando se deseja a melhoria da qualidade dos efluentes tratados pelas remoções de cor residual; turbidez (remoção de colóides, metais pesados, nitrogênio, fósforo, compostos orgânicos refratários aos níveis de tratamento anteriores) e também quando se objetiva a desinfecção do efluente tratado.

3.4.2 Técnicas para tratamento de efluentes

A opção por determinada técnica de tratamento ou por uma combinação delas é o que define um sistema de tratamento, e deve-se fundamentar no conhecimento do potencial de cada técnica e nos mecanismos envolvidos na redução do contaminante de interesse. Contudo, o arranjo deve considerar a otimização do uso dos recursos disponíveis e a minimização de efluentes e resíduos. Isso porque a maioria dos processos de tratamento não é 100 % efetivo para todas as substâncias presentes em um efluente, assim transfere algumas substâncias para uma etapa posterior (MIERZWA e HESPANHOL, 2005).

As técnicas mais empregadas para o tratamento de efluentes líquidos são: coagulação/floculação, degradação química, degradação fotoquímica, tratamento biológico e adsorção (GIORDANO, 1999).

Segundo Fernández *et al.* (2010) as técnicas para remoção de cor se dividem em duas categorias, destrutivas e não destrutivas. Os métodos não destrutivos contemplam as operações de adsorção, sedimentação, filtração, coagulação e eletrocoagulação. Os métodos destrutivos podem ser biodegradáveis ou oxidativos. Os processos oxidativos fazem ou não o uso de radiação, sendo que os que não

fazem uso de radiação são os processos fenton, ozonização, oxidação eletroquímica e ionização e os que utilizam radiação são os processos foto-fenton, fotocatalise e fotólise. A Figura 3.6 mostra a distribuição das técnicas mais utilizadas para remoção de cor em águas residuárias.

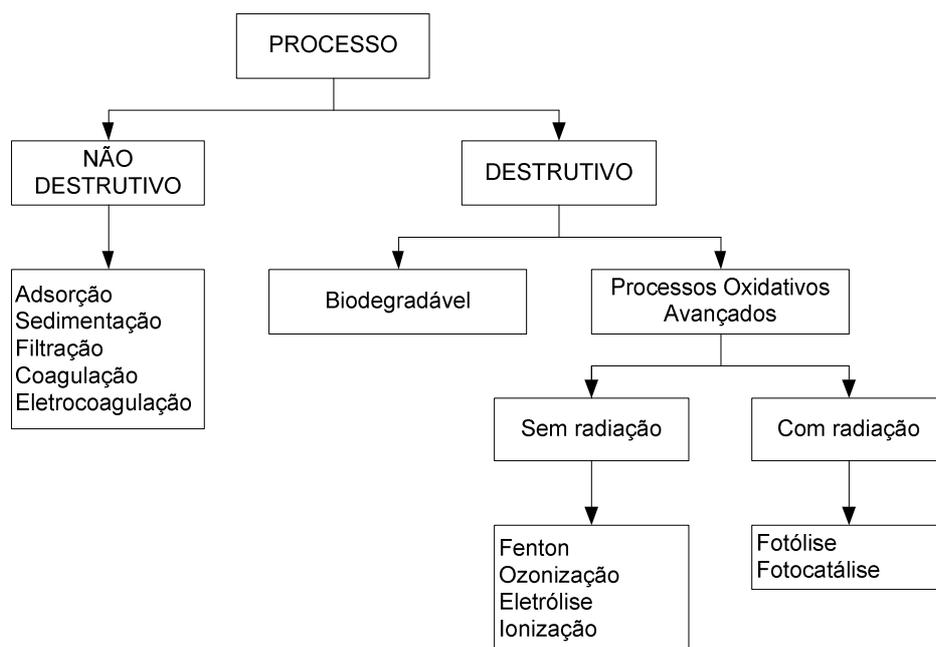


FIGURA 3.6 – TÉCNICAS PARA REMOÇÃO DE COR
FONTE: FERNANDEZ *et al.* (2010).

O processo de adsorção com carvão ativado tem como vantagem a eficiência para a remoção de compostos orgânicos que não podem ser tratados pelos processos biológicos. Porém, essa eficiência pode ser reduzida pelos sólidos em suspensão, óleos e graxas presentes no efluente a ser tratado (MIERZWA e HESPANHOL, 2005). Por este motivo, a implantação de sistemas de tratamento baseados neste processo requer ensaios de laboratório e em escala piloto (IDAHO, 1992).

3.5 ADSORÇÃO

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida (gás ou líquido) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente) (RUTHVEN, 1984).

Quando as moléculas do adsorvato entram em contato com o adsorvente, existe uma força de atração que pode provocar a fixação do adsorvato na superfície do adsorvente. De acordo com Haghseresht *et al.* (2002), o processo de adsorção é afetado por três principais fatores:

- Natureza do adsorvente (matéria-prima utilizada na produção, grupos funcionais, área superficial, porosidade e processo de ativação);
- Natureza do adsorvato (grupos funcionais, polaridade e massa molar);
- Condições da solução e do processo (temperatura, pH, agitação, concentração do adsorvato e tempo de contato).

A adsorção pode ser de natureza química ou física. Na adsorção química (quimissorção) a energia de ligação envolvida é da mesma ordem de grandeza das ligações químicas de formação das substâncias. Por esse motivo, a adsorção química é quase sempre irreversível. Já as forças envolvidas na adsorção física (fisissorção) incluem forças de Van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização e dipolo.

A Tabela 3.5 apresenta as características gerais que diferenciam a adsorção física da química (RUTHVEN, 1984).

TABELA 3.5 - DIFERENÇAS ENTRE A ADSORÇÃO QUÍMICA E FÍSICA.

	ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Tipo de forças	Van der Waals	Comparáveis às ligações químicas
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Número de camadas	Multicamadas	Monocamada
Dissociação	Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Calor de adsorção ($-\Delta H_{ads}$)	$\cong 40$ a 10 kJ/mol	$\cong 40$ a 1000 kJ/mol
Temperatura	Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Reatividade química	Rápida, não ativada, reversível	Ativada; pode ser lenta e irreversível

FONTE: RUTHVEN (1984).

As interações de Van der Waals estão sempre presentes enquanto as interações eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes como as zeólitas, que possuem estrutura iônica. Por este motivo, a adsorção física é um fenômeno reversível, de modo a tornar possível a recuperação do adsorvente e, conseqüentemente, liberando a substância adsorvida (RUTHVEN, 1984).

A seletividade é o princípio que determina o processo de adsorção. É definida como a razão entre a capacidade de adsorção de um adsorvente a um componente e a capacidade em relação a outro componente, para uma dada concentração de fluido (RUTHVEN, 1984).

3.6 ADSORVENTES

Adsorventes são partículas sólidas porosas utilizadas no processo de adsorção. Existem vários tipos de adsorventes, dentre os quais podem ser citados os adsorventes microporosos tradicionais como o carvão ativado, aluminossilicatos cristalinos (zeólitas), sílica gel e alumina ativada (RUTHVEN, 1984).

3.6.1 Carvão ativado

Para que ocorra o processo de adsorção é necessário que se use um adsorvente adequado, que tenha alta seletividade e capacidade de adsorção (RUTHVEN, 1984).

O carvão ativado é um adsorvente proveniente da decomposição térmica de material carbonáceo, seguido por ativação com vapor ou dióxido de carbono a altas temperaturas (700 a 1100°C). O processo de ativação envolve essencialmente a remoção dos produtos formados durante a pirólise, e serve para aumentar o número de poros deste material. Desta forma, a estrutura do carvão ativado consiste de microcristais elementares de grafite que se aglomeram em uma orientação aleatória, formando macro, meso e microporos (RUTHVEN, 1984).

Segundo Ruthven (1984), o carvão ativado pode ser classificado de acordo com o tamanho de seus poros, conforme mostra a Tabela 3.6. É fundamental conhecer as diferenças entre esses materiais, pois são elas que determinam o processo de adsorção.

TABELA 3.6 - CLASSIFICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO EM RELAÇÃO AO TAMANHO DOS POROS.

	MICROPOROS	MESOPOROS	MACROPOROS
Diâmetro (Å)	< 20	20 a 500	500
Volume (cm ³ /g)	0,15 – 0,50	0,02 – 0,1	0,2 – 0,5
Área de superfície (m ² /g)	100 -1000	10 – 100	0,5 - 2

FONTE: RUTHVEN (1984).

A fim de aumentar a capacidade de adsorção do carvão ativado é possível realizar modificações químicas ou físicas no mesmo. Estas modificações visam a produção de carvões para aplicações específicas. O tratamento químico pode ser realizado por oxidação em fase líquida, usando HNO₃ ou H₂O₂ ou em fase gasosa usando O₂ ou N₂O, com diferentes concentrações e/ou temperaturas e/ou tempos de contato (LIU *et al.*, 2009; PEREIRA *et al.*, 2004).

3.6.2 Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos porosos cuja estrutura é composta por uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 e Al_2O_3 ligados entre si por átomos de oxigênio compartilhados. O tamanho dos poros das zeólitas é uniforme, diferente dos demais tipos de adsorventes, com tamanhos que variam de 3 a 10 Å (GEANKOPLIS, 1999).

A razão Si/Al na zeólita nunca é menor que 1, porém não existe um limite máximo. O poder de adsorção das zeólitas depende da proporção Si/Al. Zeólitas ricas em alumínio apresentam alta afinidade por água e outras moléculas polares. As sílicas microporosas, como as silicalites, são essencialmente hidrofóbicas e têm mais afinidade por *n*-parafinas. A transição de propriedades hidrofílicas para hidrofóbicas normalmente ocorre a uma razão Si/Al entre 8 e 10. Zeólitas com diferentes aplicações podem ser produzidas, dependendo da razão Si/Al e da sua forma catiônica (RUTHVEN, 1984).

Existem zeólitas naturais e sintéticas. Mais de 30 tipos de cristais de zeólitas já foram encontrados em minas naturais. Muitos tipos podem ser sintetizados industrialmente (SUZUKI, 1990).

Diferente de outros materiais inorgânicos cristalinos, as zeólitas apresentam várias propriedades que as tornam importantes, como: caráter microporoso com dimensão de poro uniforme, seletividade de adsorção pelo tamanho molecular, propriedades de troca iônica, acidez, estabilidade térmica (acima de 500 °C) e facilidade de ser regenerada (BURKERT, 2003).

3.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção determina a influência do tempo de contato entre adsorvato e adsorvente sobre a quantidade adsorvida.

Segundo Ho e Mckay (1998), os modelos cinéticos incluem as equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren (1898) e a equação

de Elovich, proposta por Roginsky e Zeldovich em 1934. A equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren (Eq. 1) é muito utilizada para a cinética de adsorção de soluções aquosas.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

em que q_e e q_t são as quantidades de soluto por massa de adsorvente (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e k_1 (min^{-1}) representa a constante cinética de primeira ordem.

Integrando a Eq. (1) e considerando as condições de contorno $t = 0$, $t = t$ e $q_t = q_t$, obtém-se a Eq. (2).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2)$$

Dividindo a Eq. (2) por $\ln 10$, obtém-se a Eq. de pseudo-primeira ordem (3).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

A Eq. (4) apresenta o modelo de pseudo-segunda ordem de Lagergren.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

em que q_e e q_t (mg g^{-1}) são a capacidade adsortiva no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante cinética da adsorção de segunda ordem.

A Eq. (5) representa a equação de Elovich, que é uma equação largamente utilizada para descrever a cinética de quimiossorção de gases em sólidos. No entanto, tem sido utilizada para descrever a adsorção de poluentes em meio aquoso (RANJANA, TALAT e HASANA, 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta \cdot q_t) \quad (5)$$

em que,

q_t : capacidade adsortiva no tempo t , em (mg.g^{-1});

α : taxa adsortiva inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

β : constante de dessorção (g.mg^{-1}).

Aplicando as condições $q_t = 0$ a $t = 0$ e $q_t = q_t$ a $t = t$ na Eq. (5) e integrando para os limites destas condições, obtém-se a Equação de Elovich (6).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (6)$$

Segundo Doğan *et al.* (2004), o mecanismo da remoção do soluto presente em solução aquosa por adsorção (Figura 3.7) pode ser proposto das seguintes etapas:

- (1) Transporte do soluto do “seio” da solução para a superfície do adsorvente.
- (2) Difusão do soluto através da película de fluido que envolve a superfície do adsorvente.
- (3) Difusão intrapartícula do soluto no interior dos poros do adsorvente.
- (4) Adsorção do soluto em um sítio ativo sobre a superfície do adsorvente.

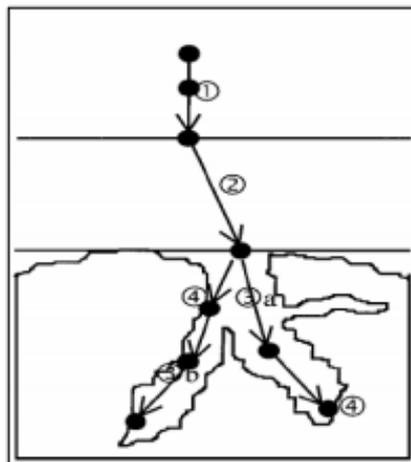


FIGURA 3.7 – ETAPAS DO MECANISMO DE ADSORÇÃO
 FONTE: WEBER E SMITH (1987)

A resistência provocada pela película de fluido que envolve a superfície do adsorvente é reduzida com o aumento do tempo de contato, logo, ocorrerá um aumento na mobilidade do soluto durante a adsorção (DOĞAN *et al.*, 2004).

A adsorção do soluto pelos sítios ativos do adsorvente pode ser governado ou pela taxa de transferência de massa na fase líquida, ou pela taxa de transferência de massa intrapartícula. A Equação 7 apresenta o modelo da difusão intrapartícula (KHALED *et al.*, 2009).

$$q_t = K_{dif} \sqrt{t} + C \quad (7)$$

em que K_{dif} é a taxa da difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0,5}$), C é a constante da equação (mg g^{-1}). O valor de C fornece uma ideia sobre a espessura da película de fluido que envolve a superfície do sólido.

Caso a difusão intrapartícula esteja envolvida no processo de adsorção, a relação entre q_t versus $t^{0,5}$ resultará em uma relação linear. A difusão intrapartícula será a etapa controladora do processo caso o coeficiente linear da reta (q_t versus $t^{0,5}$) seja nulo (KHALED *et al.*, 2009).

A dessorção ocorre no sentido inverso das quatro etapas do mecanismo de adsorção.

3.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Segundo Castilla (2004) isotermas de adsorção geralmente são desenvolvidas para avaliar a capacidade de adsorção do adsorvente por uma determinada molécula. Elas são imprescindíveis para discriminar, entre diferentes adsorventes, qual é o mais adequado para uma aplicação em particular.

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração no adsorvente a uma dada temperatura. A concentração do adsorvato no sólido é expressa como massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente (MCCABE, SMITH, HARRIOT, 1993).

No equilíbrio, alguns tipos de isotermas de adsorção podem ser observadas, as quais são apresentados na Figura 3.8, onde q_e refere-se à massa adsorvida por unidade de massa do sólido, no equilíbrio, e C_e refere-se à concentração da solução, no equilíbrio. Na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. Isotermas convexas são consideradas favoráveis, pois uma quantidade relativamente grande de adsorvato pode ser adsorvida a baixas concentrações no fluido. Isotermas côncavas são consideradas não favoráveis, uma vez que quantidades relativamente baixas de soluto são adsorvidas. Estas isotermas são raras, mas auxiliam no entendimento do processo de dessorção (MCCABE, SMITH, HARRIOT, 1993).

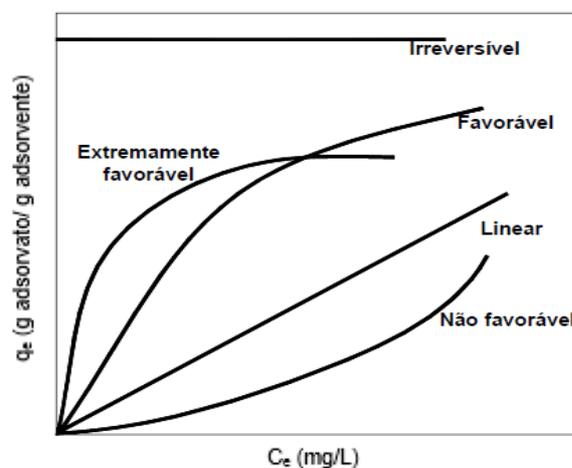


FIGURA 3.8 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 1985) as isotermas de adsorção podem ser classificadas em seis diferentes tipos, como mostra a Figura 3.9.

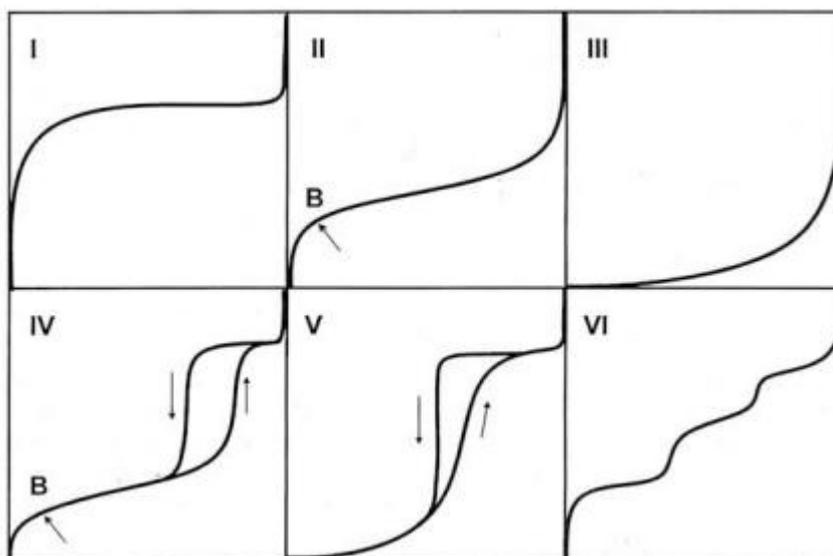


FIGURA 3.9 – CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO
 FONTE: IUPAC (1985).

A isoterma reversível do *Tipo I* geralmente ocorre em sólidos microporosos como carvão ativado, zeólitas e alguns óxidos porosos. É o tipo de isoterma típica, no qual o estado de equilíbrio, ou saturação, corresponde à formação de uma monocamada no adsorvente. A isoterma reversível do *Tipo II* é obtida em adsorventes não-porosos ou macroporosos, e não se restringe à adsorção em monocamada. O ponto indicado por “B” indica que a superfície da monocamada está saturada, ou seja, a partir deste ponto inicia-se a formação de multicamadas (IUPAC, 1985).

Isotermas do *Tipo III* são raras, a adsorção inicial é lenta em função das baixas intensidades das forças de atração entre o adsorvente e o adsorvato. Os *Tipos IV e V* são isotermas comuns em materiais mesoporosos e o *Tipo VI* é característica de sistemas onde a adsorção ocorre em camadas, cada degrau representa a saturação de uma monocamada (HINES e MADDOX, 1985; IUPAC, 1985).

Dentre os modelos de isotermas de adsorção mais encontrados na literatura, destacam-se os modelos de Freundlich e de Langmuir. Além destes, a isoterma de Redlich-Peterson incorpora algumas características dos modelos de Freundlich e

Langmuir. Outros modelos, como Radke e Prausnitz, Tempkin e Toth são muito utilizados por diversos autores na interpretação de dados de adsorção.

3.8.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir tem uma fundamentação teórica, pois considera que o processo de adsorção ocorre como se fosse uma reação química entre o adsorvato (gás ou líquido) e os sítios ativos do adsorvente.

Segundo Ruthven (1984), as principais considerações nas quais o modelo se baseia são:

- As moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios bem definidos (a superfície é completamente uniforme);
- Cada sítio pode reter uma única molécula de adsorvato;
- Todos os sítios são equivalentes energeticamente;
- Não há interação entre as moléculas adsorvidas;
- A probabilidade de adsorção em um sítio independe de sítios vizinhos estarem ou não ocupados.

Dessa forma, a adsorção máxima corresponde a uma monocamada completa.

Considerando um fluido A com concentração C_A , que é adsorvido em uma superfície, e θ_A a fração de sítios ocupados, temos que a taxa de adsorção (dn_A/dt) é proporcional à taxa de colisões moleculares com os sítios desocupados ($1 - \theta_A$). Assim:

$$\left(\frac{dn_A}{dt} \right)_{ads} = k_a \cdot (1 - \theta_A) \cdot C_A \quad (8)$$

A taxa de dessorção é proporcional ao número de moléculas adsorvidas:

$$\left(\frac{dn_A}{dt} \right)_{des} = k_d \cdot \theta_A \quad (9)$$

No equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção são iguais. Portanto, temos das relações anteriores:

$$k_a \cdot C_A (1 - \theta_A) = k_d \cdot \theta_A \quad (10)$$

A fração de sítios ocupados (θ_A) é igual a:

$$\theta_A = \frac{q_A}{q_{mA}} \quad (11)$$

em que:

q_A : quantidade de adsorvato A adsorvido no equilíbrio em relação à quantidade de sólido (adsorvente);

q_{mA} : quantidade de adsorvato A adsorvido em relação à quantidade de sólido (adsorvente), que corresponde à cobertura completa da monocamada;

C_A : concentração do soluto na fase fluida em equilíbrio com a concentração do adsorvato no sólido (adsorvente), dada em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

Rearranjando a Equação (10) temos:

$$\frac{\theta_A}{(1 - \theta_A)} = \frac{k_a}{k_d} \cdot C_A = K \cdot C_A \quad (12)$$

onde:

$K = (k_a/k_d)$: constante de equilíbrio de adsorção (coeficiente de sorção relacionado à entalpia de adsorção), volume por quantidade mássica ou molar.

Isolando θ_A obtemos:

$$\theta_A = \frac{K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A} \quad (13)$$

Considerando que $\theta_A = q_e/q_{mA}$, substituindo essa relação na Equação (13) e considerando que o sistema está em equilíbrio, obtemos a equação do modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (14)$$

em que C_e (mg L^{-1}) a concentração do soluto presente na solução em equilíbrio com q_e (mg g^{-1}) a quantidade adsorvida no equilíbrio, por unidade de massa de adsorvente.

Valores elevados da constante de Langmuir (K) indicam forte afinidade do adsorvato pelos sítios ativos do adsorvente.

As características da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos do fator de separação R_L , que é uma constante adimensional definida conforme Eq. 15 (MALIK, 2004).

$$R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_0) \quad (15)$$

em que C_0 é a maior concentração inicial do soluto. Os valores de R_L indicam a natureza da isoterma. Se $R_L > 1$ a adsorção é desfavorável; se $R_L = 1$ a adsorção é linear; se $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável e se $R_L = 0$ a adsorção é irreversível.

3.8.2 Isotherma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (Eq. 16) é um modelo empírico. Da mesma forma que o modelo de Langmuir, também pode ser adequado para uma adsorção em monocamada. Porém, é falho quando a concentração (ou pressão) do adsorvato é muito alta (RUTHVEN, 1984),

$$q_e = K_F \cdot C_E^{1/n} \quad (16)$$

em que K_F ($L g^{-1}$) e n são as constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. O parâmetro adimensional n indica que a adsorção é favorável quando $1 < n < 10$ (CIOLA, 1981).

A desvantagem do modelo de Freundlich reside no fato dele não prever o estado de saturação do processo de adsorção, ou seja, a fase sólida pode adsorver infinitamente. Por este motivo é indicado quando se deseja modelar segmentos limitados de dados experimentais (REED e MATSUMOTO, 1993).

3.8.3 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson contém três parâmetros (Eq. 17) e incorpora características das isotermas de Freundlich e Langmuir.

$$q_e = \frac{a \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e^g} \quad (17)$$

em que a , b são as constantes da equação e g é um parâmetro de heterogeneidade. Assim, a constante g pode caracterizar a isoterma da seguinte maneira: se $g = 1$, a isoterma de Langmuir será a predominante, se $g = 0$ a isoterma de Freundlich é retomada.

3.9 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

No estudo do processo de adsorção, fatores como energia livre de Gibbs, entalpia e entropia devem ser avaliados visando determinar quão espontâneo é o formato das isotermas (HO *et al.*, 2003).

A constante de equilíbrio termodinâmica de adsorção, K_a , em que $K_a = K_a(T)$, é utilizada nos cálculos da termodinâmica de adsorção (Eq. 18).

$$K_a = \frac{q_e}{C_e} \quad (18)$$

sendo que q_e é a concentração de equilíbrio na fase sólida (mg g^{-1}) e C_e é a concentração de equilíbrio na solução (mg L^{-1}).

A constante de equilíbrio é obtida por meio de um gráfico de q_e/C_e , ou $\ln(q_e/C_e)$ em função de q_e . A partir da equação da reta obtida deve-se extrapolar o valor de q_e para zero, o que resultará no valor de K_a .

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é o critério fundamental da espontaneidade. As reações ocorrem espontaneamente a uma dada temperatura se ΔG é uma quantidade negativa. Para cada temperatura em que é realizado o processo de adsorção haverá uma constante de equilíbrio e, conseqüentemente, um valor para ΔG (Eq. 19).

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K_a \quad (19)$$

onde R é a constante universal dos gases ideais, cujo valor é $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, e T é a temperatura em Kelvin.

A equação fundamental da termodinâmica (Eq. 20) fornece a relação entre ΔG , ΔH e ΔS .

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (20)$$

A Equação de Van't Hoff (Eq. 21) utilizada para o cálculo de ΔH° e ΔS° é obtida por meio da combinação das equações (19) e (20).

$$\ln(K_a) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (21)$$

Os valores de ΔH° e ΔS° são obtidos por meio do coeficiente angular e coeficiente linear da relação entre $\ln K_a$ versus $1/T$.

3.10 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

No processo de adsorção em coluna de leito fixo, o adsorvato a ser tratado passa através de um leito empacotado a uma vazão constante, se não houver nenhuma outra força envolvida no processo. Parâmetros como a velocidade de escoamento do líquido pela coluna, a capacidade de adsorção do leito e o tempo de residência são avaliados, a fim de determinar as melhores condições operacionais que garantam a máxima eficiência do processo de separação (TREYBAL, 1980; GEANKOPLIS, 1998).

As vantagens estão na simplicidade de operação, na alta eficiência de remoção e no fácil dimensionado e aumento de escala a partir de dados em escala de bancada (BORBA *et al.*, 2008).

Um dos elementos mais importantes associados ao projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo é pré-determinar quando esta coluna alcançará o ponto de saturação para um dado conjunto de concentrações da solução.

A natureza do processo de adsorção é transiente e uma zona de transferência de massa começa a ser formada, a partir do instante em que a alimentação é estabelecida e toma forma definitiva a partir do instante em que o adsorvente da entrada do leito alcança o equilíbrio com o fluido que entra. As concentrações na fase fluida e na fase sólida variam de acordo com o tempo e com a posição no leito (GEANKOPLIS, 1998).

Inicialmente o fenômeno de transferência de massa é predominante na entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o adsorvente, conforme pode ser visualizado na Figura 3.10.

Se inicialmente o sólido não contém o adsorvato, a concentração do adsorvato na fase fluida decresce exponencialmente com a distância, até chegar a praticamente zero antes de alcançar o final do leito.

Dependendo do sistema, após poucos minutos, o sólido próximo à entrada da coluna se encontra saturado, e a maior parte da transferência de massa ocorre no interior do leito.

A região com maior gradiente de concentração é chamada de região de transferência de massa (TREYBAL,1980; McCABE *et al*, 1993).

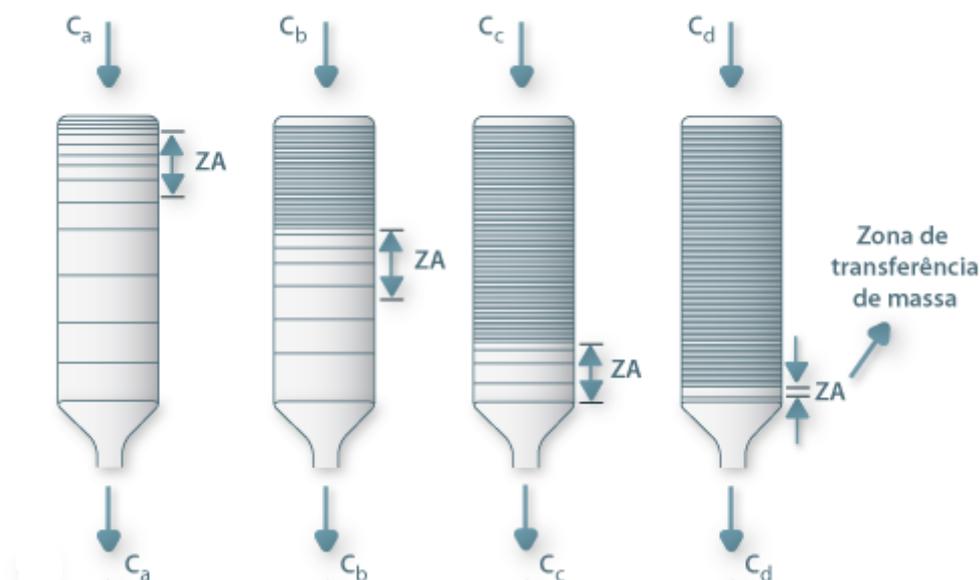


FIGURA 3.10 – REPRESENTAÇÃO DA SATURAÇÃO DO ADSORVENTE EM UMA COLUNA DE LEITO

FONTE: Adaptado de GEANKOPLIS (1998).

3.10.1 Curva de Ruptura

A determinação da curva de ruptura, na coluna de adsorção em leito fixo, tem como objetivo o projeto de colunas por meio da avaliação da zona de transferência de massa (ZTM) e das curvas de equilíbrio.

O acompanhamento da forma das ZTM é realizado através do monitoramento da concentração do adsorvato na saída da coluna de adsorção. A chamada curva de ruptura ou de efluência representa o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito, conforme pode ser visualizado na Figura 3.11. A ordenada

corresponde à concentração do efluente (C/C_0) e a abcissa corresponde à duração de fluxo através da coluna, ou seja, o tempo (t).

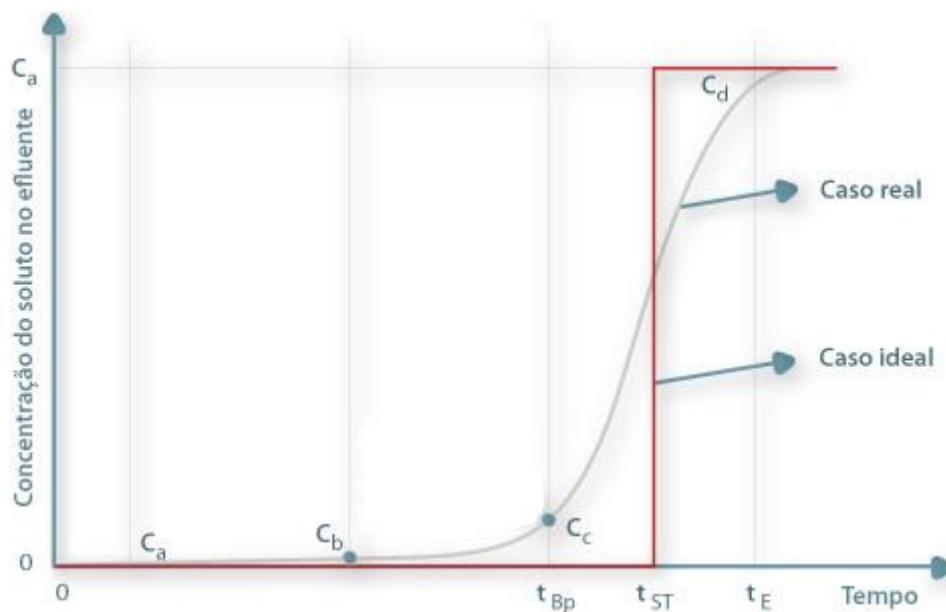


FIGURA 3.11 – CURVA DE RUPTURA
 FONTE: Adaptado de GEANKOPLIS (1998).

Antes de atingir o tempo de ruptura, as concentrações na saída da coluna (C_a e C_b) são praticamente zero. O ponto de ruptura, ou tempo t_{Bp} é definido como instante em que o soluto é detectado na saída da coluna. Esse ponto corresponde à concentração máxima permitida na corrente de saída, pois acima dela a saturação pode ocorrer em tempos e velocidades variáveis. Segundo McCabe *et al.* (1985), o ponto de ruptura geralmente é alcançado com uma concentração de 5 a 10% da solução inicial, dependendo do adsorvato. O tempo de exaustão t_{sat} ocorre quando a concentração C_d corresponde a 95% da concentração inicial, neste tempo o leito está saturado e deve passar pela regeneração (McCABE *et al.*, 1993; HINES e MADDOX, 1985).

3.10.2 Cálculo da capacidade de adsorção da coluna

Na Figura 3.12 as curvas de ruptura são apresentadas em termos de concentração de soluto na fase fluida em função do volume, em vazão e temperatura constante.

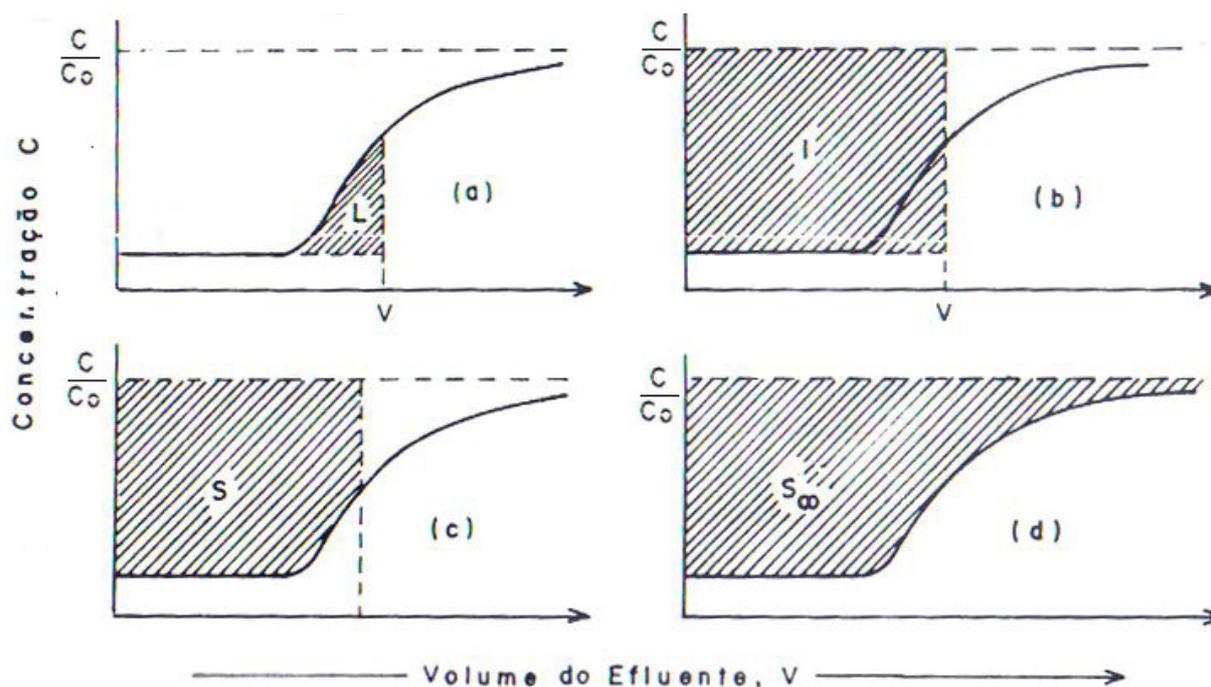


FIGURA 3.12 - MOVIMENTO PROGRESSIVO DA ZONA DE TRANSFERÊNCIA NO LEITO
 FONTE: GUBULIN (1990).

A Figura 3.12(a) representa a quantidade de adsorvato que entra no leito, mas que não é adsorvida, quando um determinado volume de solução percola o leito. A Figura 3.12(b) indica a quantidade de adsorvato que efetivamente entra no leito. Em 3.12(c) tem-se a quantidade de adsorvato retida no leito até o ponto de ruptura (GUBULIN, 1990).

Por meio de um balanço de massa, é possível demonstrar que a área limitada pela curva e pela ordenada C/C_0 de 0 a 1 é proporcional à quantidade total de soluto adsorvido, se todo leito alcança o equilíbrio com a alimentação (McCABE *et al.*, 1993).

A quantidade total adsorvida (q_{total}) na coluna em uma dada concentração e vazão é dada pelas Eq. 22 e 23 (McCABE *et al*, 1993; OZTURK e KAVAC, 2005).

$$q_{total} = Q \cdot C_0 \cdot t_{sat} \quad (22)$$

$$t_{sat} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt \quad (23)$$

onde Q é vazão de alimentação (mL min^{-1}) e C_0 é a concentração inicial de adsorvato na fase fluida (mg L^{-1})

3.11 MODELOS DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os modelos com solução analítica são utilizados para a representação do comportamento das curvas de ruptura. A limitação destes modelos é que eles descrevem apenas sistemas monocomponentes (BORBA, 2006).

3.11.1 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas (1944) é um dos modelos mais gerais e tem sido amplamente utilizado para representar o desempenho das colunas de adsorção e assume as seguintes considerações:

- A difusão intrapartícula e a resistência externa a transferência de massa são desprezíveis;
- A adsorção é descrita pelo princípio da reação de pseudo-segunda ordem;
- Propriedades físicas constantes do adsorvato e do adsorvente;

- Condições isobáricas e isotérmicas no processo;
- A dispersão axial e radial é insignificante na coluna de leito fixo (BORBA *et al.*, 2008)

O modelo tem solução analítica e está representado na Equação 24 (MALKOK e NIHOGLU, 2006, JUANG *et al.*, 2006; HAN *et al.*, 2007).

$$\left(\frac{C}{C_0} \right) = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{k_{TH}}{Q} (q_{TH} \cdot m - C_0 \cdot V) \right]} \quad (24)$$

em que, C_0 é a concentração do adsorvato na solução de entrada (mg L^{-1}), C é a concentração do adsorvato na saída da coluna (mg L^{-1}), Q é a vazão volumétrica (mL min^{-1}), m é a massa de adsorvente (g), V é o volume do efluente (mL) e k_{TH} é a constante de Thomas ($\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$). O parâmetro q_{TH} representa capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}).

Thomas assume um fator de separação constante, o qual é aplicado tanto para isotermas favoráveis quanto para as desfavoráveis. A desvantagem deste modelo é sua derivação com base apenas na cinética de reação de segunda ordem. Geralmente a adsorção é limitada pela cinética, mas também é controlada pela transferência de massa na interface (AKSU e GONEN, 2004).

3.11.2 Modelo de Yoon e Nelson

O modelo de Yoon e Nelson (1984) não requer dados detalhados do sistema de adsorção, como porosidade do leito, características do adsorvato e do adsorvente e propriedades físicas do leito de adsorção (AKSU e GONEN, 2004).

Este modelo permite determinar o tempo necessário para que o adsorvente atinja 50% da saturação do leito, que corresponde à constante T da equação do modelo, a constante cinética do processo (k_{YN}) e a capacidade máxima de adsorção (q_{YN}), a partir de uma relação de C/C_0 em função do tempo de adsorção, de acordo com a Equação (25):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[k_{YV}(\tau - t)]} \quad (25)$$

3.11.3 Modelo de Yan

O modelo de Yan (2001) minimiza o erro do modelo de Thomas, especialmente para tempos de operação curtos e longos (CHIVOLA *et al.*, 2012). É representado pela Equação 26.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q \cdot t}{b}\right)^a} \quad (26)$$

onde Q é a vazão de alimentação (mL min^{-1}); t é o tempo de operação da coluna (min); a é o parâmetro do modelo de Yan e b é definido pela Equação 27.

$$b = \frac{q_Y \cdot m}{C_0} \quad (27)$$

em que q_Y é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); m é a massa de adsorvente (g) relacionada com a altura da coluna e C_0 é a concentração inicial da solução.

Assim, substituindo o termo b na Equação 26, obtém-se a Equação geral do modelo de Yan, Eq.(28):

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q \cdot t \cdot C_0}{q_Y \cdot m}\right)^a} \quad (28)$$

3.12 SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE REFRIGERANTES

Segundo Santos e Ribeiro (2005), a disponibilidade de informações específicas sobre o consumo de insumos e a geração de rejeitos pela indústria de refrigerantes é bastante escasso.

De modo geral, pode-se dizer que os principais impactos ambientais da fabricação de refrigerantes são similares a alguns da indústria cervejeira, como por exemplo: a elevada carga orgânica, a presença de sólidos em suspensão nos efluentes ou a geração de resíduos de rótulos e vasilhames danificados (SANTOS e RIBEIRO, 2005).

Geralmente o efluente líquido gerado nas indústrias de refrigerantes provém das lavagens das salas da xaroparia, linhas de enchimento de latas e garrafas, pisos, descartes de produtos retornados do mercado e esgotos sanitários. O efluente do processamento pode conter açúcares, corantes e outros componentes da bebida. Apresentam também partículas de carvão provenientes da xaroparia e óleos minerais oriundos de vazamentos das máquinas de processo e das oficinas de manutenção.

O processo mais usual de no tratamento de efluente de refrigerante é constituído por três etapas:

- Preliminar (remoção de areia, separação de água e óleo e peneiramento);
- Primário (correção de pH);
- Secundário (reator anaeróbio seguido de lodos ativados).

Embora a oxidação da matéria orgânica feita por microrganismos seja a maneira mais barata e usual de diminuir os impactos dos componentes presentes em um efluente, nem sempre o uso deste método é totalmente eficaz. Para um determinado efluente, se a relação DQO/DBO $< 2,5$ o mesmo é facilmente biodegradável; se $2,5 < \text{DQO/DBO} < 5,0$ o efluente exigirá cuidados na escolha do processo biológico para que se obtenha uma remoção desejável da carga orgânica, e se $\text{DQO/DBO} > 5,0$ o processo biológico tem pouquíssima chance de sucesso (JARDIM e CANELA, 2004).

3.13 LEGISLAÇÃO PARA LANÇAMENTO DE EFLUENTES

Os itens referentes à legislação brasileira para refrigerantes foram fundamentados em normas publicadas pelo Ministério da Agricultura (Decreto-Lei n° 2314, de 4 de setembro de 1997; Portaria n° 544, de 16 de novembro de 1998) e pelo Ministério da Saúde (Resolução n° 389, de 4 de agosto de 1999) (VENTURINI FILHO, 2005).

No Brasil, o órgão que controla o lançamento de efluentes é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio da Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011, estabelecendo que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

Esta norma não fixa valores máximos para o parâmetro cor, apenas indica que o efluente deve estar “virtualmente ausente” de cor.

3.14 EMPREGO DA ADSORÇÃO COMO TÉCNICA PARA REMOÇÃO DE COR

O emprego do processo adsorptivo vem sendo estudado amplamente em indústrias têxteis, onde a utilização de corantes é largamente aplicada (LUCAS, 2006). No ramo alimentício, a indústria de bebidas tem papel de destaque no consumo de insumos como corantes, em seguida aparecem as indústrias de doces em geral (BRANEN *et al.*, 2002). Apesar disso, a indústria de alimentos ainda está em processo de ascensão para novas tecnologias destinadas ao tratamento de efluentes que não sejam os tratamentos biológicos convencionais.

Cada vez mais estudos comprovam que a adsorção é um dos métodos mais eficiente para a rápida redução da concentração de corantes dissolvidos em efluentes. Em relação aos tipos de adsorventes empregados no processo, o carvão

ativado é o mais utilizado na remoção de corantes em soluções aquosas. Por isso, vários estudos são encontrados em relação à adsorção de pigmentos têxteis utilizando carvão ativado (DONG *et al.*, 2010).

Dois estudos se destacam no emprego da adsorção como método de tratamento de efluentes provenientes de indústrias de alimentos, o de Silva Filho em 2009 e o de Pawlowsky em 2003.

Silva Filho (2009) avaliou a sequência de tratamento composta por coagulação/floculação seguida de filtração e troca iônica num efluente da indústria de refrigerante, a fim de verificar a possibilidade de reuso do efluente pós-tratado em caldeiras e torres de resfriamento. O efluente foi coletado no final da estação de tratamento de efluentes. Como resultados, foi verificado que todos os parâmetros avaliados, como sólidos suspensos totais, sólidos totais dissolvidos, turbidez, DQO, DBO, alumínio, alcalinidade total, ferro, fosfato, cobre, condutividade e nitrogênio amoniacal ficaram abaixo dos limites máximos permitidos para fins de reuso. Assim, concluiu-se que o efluente pós-tratado atendia aos padrões exigidos para reuso tanto na alimentação de torres de resfriamento como na produção de vapor em caldeiras.

Além disso, a redução no volume de efluente descartado no corpo receptor é outro fator muito relevante para a implantação de um sistema de reuso com tratamento terciário.

Pawlowsky (2003) avaliou quatro processos de tratamento para melhorar a qualidade de um efluente proveniente de uma indústria de café, tendo como ponto de coleta a corrente de saída do efluente após passar pela estação de tratamento de efluentes de lodos ativados da indústria. Os processos terciários de tratamento avaliados foram adsorção com carvão ativado, separação por membranas, coagulação/floculação e ozonização. Os parâmetros avaliados e os valores médios da eficiência de cada processo estão apresentados na Tabela 3.7. Os resultados mostram que o processo de adsorção foi o mais eficiente. Porém, neste estudo a adsorção foi utilizada como um processo complementar ao tratamento convencional já existente na indústria.

TABELA 3.7 - COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS POR PAWLOWSKY (2003) PARA CADA PARÂMETRO E TIPO DE TRATAMENTO

TECNOLOGIAS AVALIADAS		ADSORÇÃO	NANOFILTRAÇÃO	COAG./ FLOC.	OZONIZAÇÃO
PARÂMETROS	ENTRADA (*)				
T (°C)	22,5	22,5	50,0	22,5	22,5
pH	5,3	6,8	5,6	7,0	3,8
Cor (Hazen)	127,5	23,0	23,0	70,0	160,0
DQO (mg L ⁻¹)	104,5	36,0	38,0	120,0	100,0
SST (m ·L ⁻¹)	100,0	7,0	10,0	s/análise	s/análise
Col. totais (UFC / mL)	1300,0	1,0	0,0	s/análise	0,0
Col. fecais (UFC / mL)	7,6	1,0	0,0	s/análise	0,0

(*) refere-se ao efluente proveniente da estação de tratamento da indústria de café no ponto de coleta, ou seja, ao término da estação de tratamento de efluentes.

FONTE: PAWLOWSKI (2003)

Trabalhos envolvendo a adsorção como método de tratamento para remoção de corantes são encontrados na literatura. Porém poucos, como os de Silva Filho (2009) e Pawlowsky (2003) utilizam efluentes reais, genuínos da indústria de alimentos, como matriz para avaliar a capacidade adsorptiva de algum componente específico.

A Tabela 3.8 apresenta as pesquisas mais recentes e suas considerações sobre o emprego do método de adsorção em batelada para a remoção de corantes presentes em misturas sintéticas, alguns deles muito empregados na indústria alimentícia.

TABELA 3.8 - PESQUISAS RECENTES DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM BATELADA DE CORANTES PRESENTES EM MISTURAS SINTÉTICAS

PESQUISADORES	ESPÉCIES ADSORVENTES	ESPÉCIES REMOVIDAS	CAPACIDADE DE ADSORÇÃO
FUNGARO <i>et al.</i> (2010)	- Zeólita (sintetizada a partir de cinzas finas de carvão mineral)	Laranja 16	A capacidade máxima de adsorção do corante sobre o adsorvente em pH 5,0 foi de 1,14 mg g ⁻¹ a 25°C.
BERTOLINI e FUNGARO (2011)	- Zeólita (sintetizada a partir de cinzas finas de carvão-ZCF) - Zeólita (sintetizada a partir de cinzas pesadas de carvão- ZCP)	Cristal violeta	A capacidade máxima de adsorção do corante sobre os adsorventes a 25°C foram: 19,6 mg g ⁻¹ para ZCL e 17,6 mg g ⁻¹ para ZCP
DOTTO <i>et al.</i> (2011)	- Carvão ativado - Terra ativada - Terra diatomácea - Quitina - Quitosana	- Azul brilhante - Amarelo crepúsculo - Amarelo tartrazina	Em pH 3,0 a quitosana foi o melhor adsorvente para os 3 corantes estudados, seguido pelo carvão ativado. A capacidade de adsorção do carvão ativado não foi influenciada pela alteração do pH.
OLIVEIRA <i>et al.</i> (2011)	- Carvão ativado de caroços de pêssego	Amarelo crepúsculo	A capacidade máxima de adsorção do corante pelo carvão ativado foi de 177,9 mg g ⁻¹ a 25°C e pH 7,0. A % remoção do corante diminuiu com o aumento do pH da solução.
OLIVEIRA <i>et al.</i> (2011)	- Carvão ativado de caroços de pêssego	Azul de metileno	A capacidade máxima de adsorção do corante pelo carvão ativado foi de 106 mg g ⁻¹ a 25°C
WU <i>et al.</i> (2012)	Mesoporos: - MCM (carvão ativado) - MCA (carvão aerogel)	Amarelo 87	A adsorção do MCM 41 indicou um processo exotérmico, enquanto MCA foi endotérmico. Ambos foram efetivos na remoção do corante, MCM (203 mg g ⁻¹) e MCA (169 mg g ⁻¹) a 22°C.
IGARASHI-MAFRA <i>et al.</i> (2013)	- Adsorvente de casca de laranja	Azul de metileno	A adsorção do corante diminuiu com o aumento da temperatura do processo. A capacidade máxima de adsorção é de 11,62 mg g ⁻¹ a 20°C. o processo é termodinamicamente exotérmico e favorável.

Poucos trabalhos são encontrados na literatura sobre o processo de adsorção em coluna de leito fixo para recuperar/remover compostos presentes em produtos alimentícios.

Oliveira *et al.* (2009) utilizaram um adsorvente proveniente de casca de noz carbonizada para remover o corante azul de metileno em coluna de adsorção. Os resultados mostraram que a adsorção do corante aumentou com o aumento da altura do leito e diminuiu com o aumento da vazão de alimentação.

Carpiné *et al.* (2011) avaliaram a recuperação de um aroma presente no processamento do café solúvel, o álcool feniletílico, por adsorção em batelada e coluna de leito fixo. Os resultados foram satisfatórios na vazão mais baixa e na altura do leito mais alta. O processo de dessorção foi avaliado empregando álcool etílico como solvente, obtendo um percentual de recuperação do adsorvato equivalente a 30 %.

Canteli *et al.* (2013) avaliaram a recuperação de outro aroma presente no processamento do café solúvel, o benzaldeído, por meio de adsorção em coluna de leito fixo utilizando carvão ativado. Os modelos de Yan e Yoon-Nelson foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais deste estudo.

Os próximos capítulos desta tese apresentam os materiais e métodos, bem como os resultados e discussão que defendem e comprovam a eficiência do processo de adsorção do corante amarelo crepúsculo presente em efluente de refrigerante.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Efluente e adsorvato

O efluente utilizado neste trabalho foi coletado em uma indústria de refrigerantes da região de Curitiba, em um único ponto de coleta localizado no final do processo de produção e antes de ser despejado no tanque de equalização junto ao esgoto industrial. Coletou-se 20 L de efluente, os quais foram divididos em galões de 5 L e congelados. Todo o efluente utilizado neste trabalho foi do mesmo lote.

Para a solução de efluente sintético foi utilizada uma solução de água destilada contendo o corante sintético amarelo crepúsculo (INS 110) fornecido pela empresa Duas Rodas Industrial®. Os reagentes utilizados foram de grau de pureza analítica.

4.1.2 Adsorventes

Como materiais adsorventes foram avaliados nos testes preliminares 5 tipos de adsorventes (3 zeólitas e 2 carvões ativados) obtidos comercialmente e utilizados na forma original, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento adicional físico ou químico. A Tabela 4.1 apresenta os adsorventes avaliados nos testes preliminares em batelada.

TABELA 4.1 – ADSORVENTES AVALIADOS PARA ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO

ADSORVENTE	MATÉRIA PRIMA	TAMANHO	FORMA
Zeólita ZLT - 1	Alumino : Silicato	0,4 a 1,0 mm	Granular
Zeólita ZLT - 2	Alumino : Silicato	0,4 a 1,0 mm	Granular
Zeólita ZLT - 3	Alumino : Silicato	0,4 a 1,0 mm	Granular
Carvão ativado CAG - 1	Casca de coco	12 x 25 mesh	Granular
Carvão ativado CAG - 2	Material fossilizado	12 x 40 mesh	Granular

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Escolha do adsorvente

Para avaliar a eficiência dos adsorvente na remoção do corante alimentício foram realizados testes em batelada com solução sintética de 100 mg L⁻¹ do corante amarelo crepúsculo em água destilada. Foram colocados 30 mL desta solução em erlenmeyers de 125 mL contendo 0,300 g de adsorvente previamente pesado. A mistura sintética foi escolhida para a realização destes experimentos para eliminar a interferência de quaisquer outros compostos presentes no efluente real, pois estes poderiam competir pelos sítios ativos do adsorvente.

As amostras foram acondicionadas em um agitador com controle de temperatura (*shaker*) da marca Tecnal, modelo TE-421, com agitação de 150 rpm e temperatura controlada de 25 °C (simulando a temperatura ambiente). As alíquotas foram retiradas a cada 10 minutos na primeira hora, em seguida de hora em hora, até atingir 24 horas. Após retiradas, as alíquotas foram filtradas em filtro qualitativo, da marca Qualy, e a quantidade de corante adsorvido foi verificada através de espectrofotometria, como ilustra a Figura 4.1.

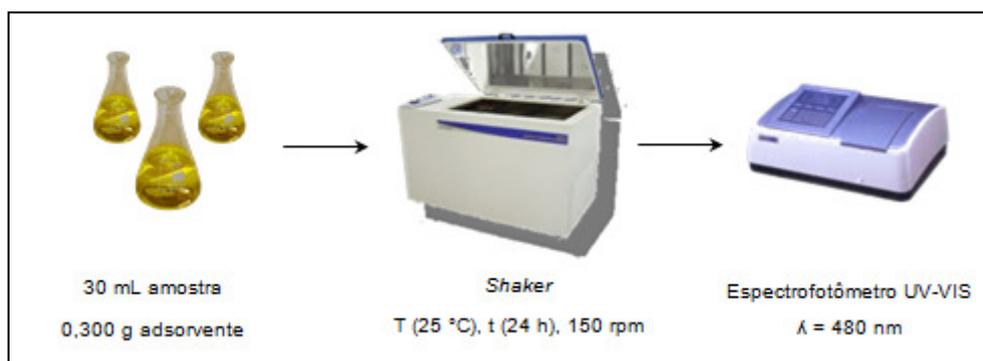


FIGURA 4.1 – ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS EXPERIMENTOS EM BATELADA PARA A ESCOLHA DO ADSORVENTE

Para o monitoramento da quantidade de corante adsorvido, fez-se a leitura das alíquotas em espectrofotômetro (modelo UV-VIS 1100) no comprimento de onda de 480 nm, que é o comprimento de onda de máxima absorção deste corante. Foram utilizadas cubetas de vidro de 1 cm². Foram construídas 2 curvas de calibração, variando a concentração de 1 até 100 mg L⁻¹, uma para a mistura binária de água e corante do efluente sintético e outra para a mistura multicomponente do efluente real.

4.2.2 Caracterização do adsorvente

O adsorvente escolhido foi caracterizado pelos métodos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e área superficial específica (BET). O MEV foi feito utilizando microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol, modelo JSM-6360LV, onde foi possível observar a morfologia da superfície do adsorvente.

Esta análise foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. A análise BET foi feita no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) da UFPR.

4.2.3 Efeito da dosagem de adsorvente e do pH

Foi realizado um experimento variando-se a dosagem de adsorvente em 100, 200 e 300 mg. Desta maneira, foi possível aperfeiçoar o estudo do processo de adsorção do corante amarelo crepúsculo com a menor massa de carvão que oferecesse o melhor rendimento para a remoção de cor em relação ao tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente.

Para verificar o efeito do pH da solução na adsorção do corante, variou-se o pH da solução contendo o corante na faixa de 1 a 12, adicionando HCl para diminuir o pH da solução ou NaOH para aumentar o pH da solução.

O procedimento experimental foi o mesmo descrito no item 4.2.1.

4.2.4 Experimentos de adsorção em batelada

Após a escolha do adsorvente e das demais condições operacionais, foram feitos os experimentos para determinar a cinética e as isotermas de adsorção.

Os experimentos para a cinética de adsorção foram conduzidos com o efluente sintético em duas concentrações 100 mg L^{-1} e 1000 mg L^{-1} a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Já os experimentos das isotermas de adsorção foram feitos com ambos os efluentes, sintético e real, nas temperaturas de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$. O procedimento experimental para a realização destes experimentos foi o mesmo descrito no item 4.2.1.

4.2.5 Caracterização do efluente real

O efluente real, proveniente da indústria de refrigerantes, foi caracterizado em relação a parâmetros como DQO, DBO, COT, cor verdadeira, cor aparente, pH e porcentagem de corante amarelo crepúsculo. Os métodos analíticos empregados para a estas análises foram conduzidos de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995), a leitura do pH foi feita em medidor de pH de bancada, digital, da marca Thermo Scientific.

A porcentagem de corante amarelo crepúsculo presente no efluente real foi determinada através de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em cromatógrafo da marca Agilent 1200 series, com coluna tipo Zorbax Eclipse XDB-C (4,6 x 150 mm).

O efluente foi caracterizado antes e após o processo de adsorção, por meio do processo em batelada.

4.2.6 Experimentos de adsorção em coluna de leito fixo

A coluna utilizada foi construída especialmente para este trabalho. Esta coluna foi feita em vidro, com diâmetro interno de 1 cm, altura de 30 cm e encamisada para controle de temperatura. A Figura 4.2 mostra o esquema da coluna de leito fixo com recheio de carvão ativado.

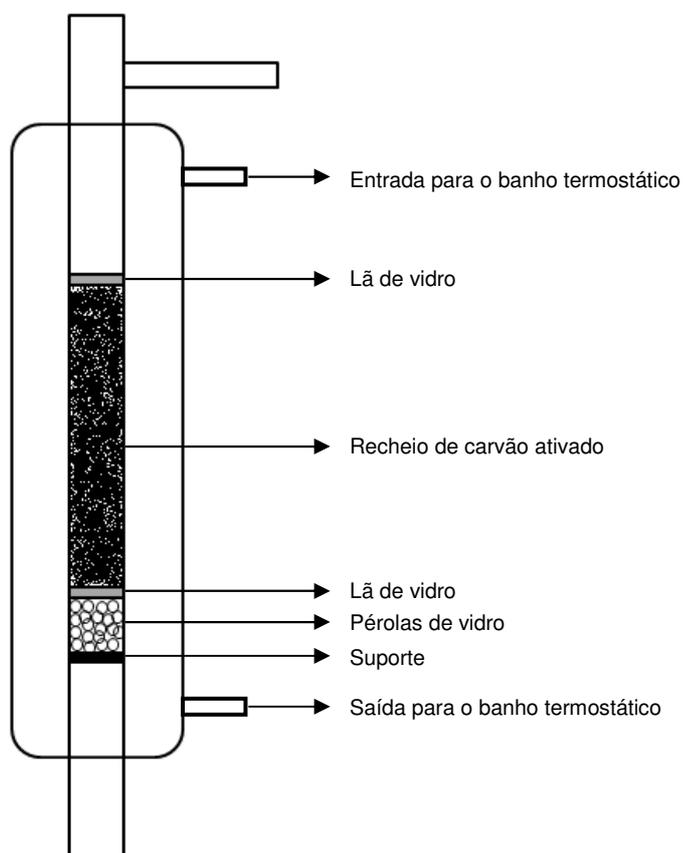


FIGURA 4.2 – COLUNA DE VIDRO UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.

As pérolas de vidro e a lâ de vidro, além de ajudar no suporte do adsorvente, servem para evitar a formação de caminhos preferenciais no leito.

O empacotamento da coluna é uma etapa muito importante no processo de adsorção em leito fixo. O preenchimento da coluna foi feito seguindo a ordem mostrada na Figura 4.2, onde na base foram colocadas pérolas de vidro para auxiliar na distribuição uniforme do fluxo no leito. Em seguida foi colocada uma pequena camada de lã de vidro, para servir de suporte para o carvão ativado. Logo após, a coluna foi preenchida com água osmolizada e, então, o carvão ativado foi adicionado cuidadosamente dentro da coluna de forma a evitar a formação de bolhas de ar no interior do leito. A passagem de água osmolizada foi mantida por aproximadamente 1 hora, para que todo ar presente no interior dos poros fosse removido. Por fim, o empacotamento da coluna foi feito colocando novamente uma pequena quantidade de lã de vidro, selando o leito de carvão e iniciando a passagem do efluente.

Os experimentos foram conduzidos de modo a avaliar o efeito da vazão de alimentação em $2,5 \text{ mL min}^{-1}$, $3,5 \text{ mL min}^{-1}$ e $4,5 \text{ mL min}^{-1}$ e o efeito da altura do leito (Z) de adsorção em $4 \pm 0,1 \text{ cm}$, $5 \pm 0,1 \text{ cm}$ e $6 \pm 0,1 \text{ cm}$, que corresponde a 1,3 g; 1,9 g e 2,5 g, respectivamente. A concentração inicial foi mantida em 10 mg L^{-1} e a temperatura dentro da coluna encamisada foi mantida em $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pelo acoplamento de um banho termostatizado da marca Lab. Companion RW-1025G. A alimentação foi feita em fluxo ascendente para controlar tão somente o fluxo decorrente da ação da bomba de pistão da marca Sykam (modelo S1122/HPLC) e, conseqüentemente, a vazão com que o efluente permeia na coluna, desprezando desta forma o fluxo decorrente da força gravitacional.

Após passar pela coluna, as alíquotas foram retiradas em intervalos regulares de tempo por um coletor de fração automático da marca Gilson (modelo FC 203B). Em seguida, fez-se a leitura da absorbância das amostras em espectrofotômetro UV/VIS no comprimento de onda de 480 nm . Todo procedimento experimental está esquematizado na Figura 4.3.

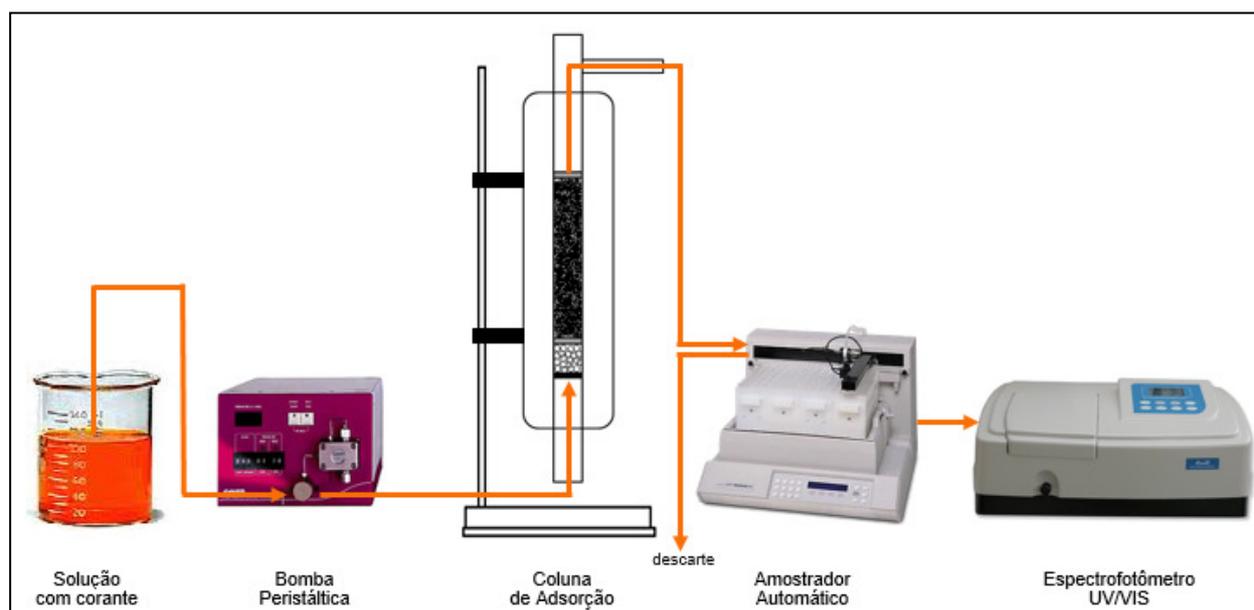


FIGURA 4.3 – ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Nestes experimentos foram mantidas constantes a concentração inicial de corante no efluente ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$) e a temperatura da coluna encamisada ($T = 25^\circ\text{C}$). A Tabela 4.2 mostra os parâmetros experimentais avaliados para obter as curvas de ruptura.

TABELA 4.2 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A OBTENÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA EM COLUNA DE LEITO FIXO

Ensaio	Parâmetros				
	Concentração inicial (mg L^{-1})	Matriz (efluente)	Temperatura de operação ($^\circ\text{C}$)	Altura do leito (cm)	Vazão de alimentação (mL min^{-1})
Exp. 1	10	Sintético	25°C	4	2,5
Exp. 2	10	Sintético	25°C	4	3,5
Exp. 3	10	Sintético	25°C	4	4,5
Exp. 4	10	Sintético	25°C	5	4,5
Exp. 5	10	Sintético	25°C	6	4,5
Exp. 6	10	Real	25°C	4	4,5

Após a obtenção dos dados experimentais foram construídos os gráficos referentes às curvas de ruptura (C/C_0 x tempo). A modelagem dos dados experimentais foi realizada empregando o modelo de Thomas, Yoon-Nelson e Yan.

4.2.7 Esquema da sequência de condições experimentais

O fluxograma apresentado na Figura 4.4 apresenta de maneira sucinta o esquema seguido nos experimentos de adsorção do corante amarelo crepúsculo, sendo que a condição 1 representa o método estático do sistema de adsorção do efluente sintético (mistura binária de água e corante), a condição 2 representa o método estático do sistema de adsorção do efluente real (mistura multicomponente) e a condição 3 apresenta o método dinâmico do sistema de adsorção em leito fixo.

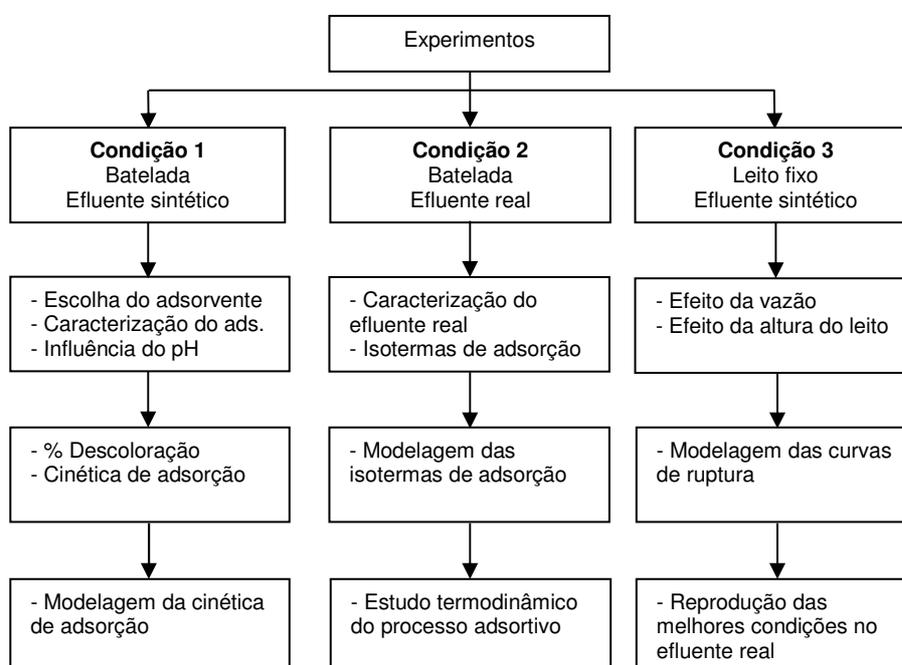


FIGURA 4.4 – FLUXOGRAMA DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO EM BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nesse trabalho. Primeiramente apresenta-se a caracterização do efluente real da indústria de refrigerante contendo o corante amarelo crepúsculo. Em seguida são apresentados os resultados da escolha e caracterização do adsorvente. Na sequência são discutidos os dados experimentais, bem como o estudo cinético, o estudo de equilíbrio, a avaliação termodinâmica, os ensaios em coluna de leito fixo e a modelagem dos dados experimentais.

5.1 ESCOLHA DO ADSORVENTE

A Figura 5.1 apresenta os resultados dos testes para a escolha do adsorvente. O parâmetro avaliado foi a porcentagem de adsorção do corante amarelo crepúsculo por diferentes tipos de adsorventes com concentração inicial de 100 mg L^{-1} .

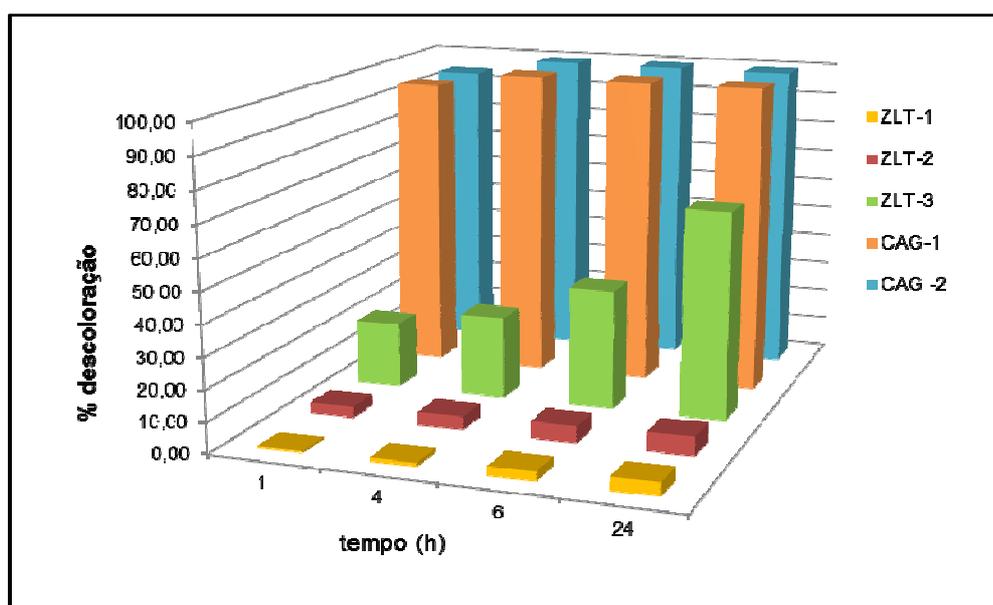


FIGURA 5.1 – AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO UTILIZANDO DIFERENTES TIPOS DE ADSORVENTES. $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $v=150 \text{ rpm}$, $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$

Os resultados obtidos mostraram que os dois carvões ativados avaliados, CAG-1 e CAG-2, tiveram uma considerável quantidade de corante adsorvido no curto período de 1 hora, alcançando níveis de 95% e 94%, respectivamente. Nos períodos subsequentes de 4, 6 e 24 horas a taxa de descoloração desses carvões alcançou cerca de 100%.

As zeólita ZLT-1 e ZLT-2 apresentaram uma baixíssima taxa de adsorção e a zeólita ZLT-3 mostrou uma taxa de descoloração crescente, alcançando 66,65% em 24 horas, o que é corroborado pelos resultados obtidos por Carvalho *et al.* (2005), no qual concluiu-se que, diferente do que acontece com outros sólidos adsorventes, as zeólitas demoram muito para alcançar o tempo de equilíbrio.

A vantagem das zeólitas, além do alto poder de regeneração, é o custo. Enquanto o quilo da zeólita custa R\$ 3,00 o quilo do carvão ativado custa R\$ 6,00. Logo, seria mais vantajoso tecnicamente e economicamente utilizar um adsorvente como a zeólita.

Porém, o carvão ativado comercial feito de casca de coco, CAG-1, foi escolhido para dar seguimento aos demais experimentos cinéticos e termodinâmicos da adsorção do corante amarelo crepúsculo (AC), devido a sua alta capacidade de adsorção.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia do adsorvente foi caracterizada pela análise de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 5.2 mostra as micrografias desta análise para o carvão ativado original (antes da adsorção) e o carvão ativado após o processo de adsorção do corante amarelo crepúsculo presente em efluente real.

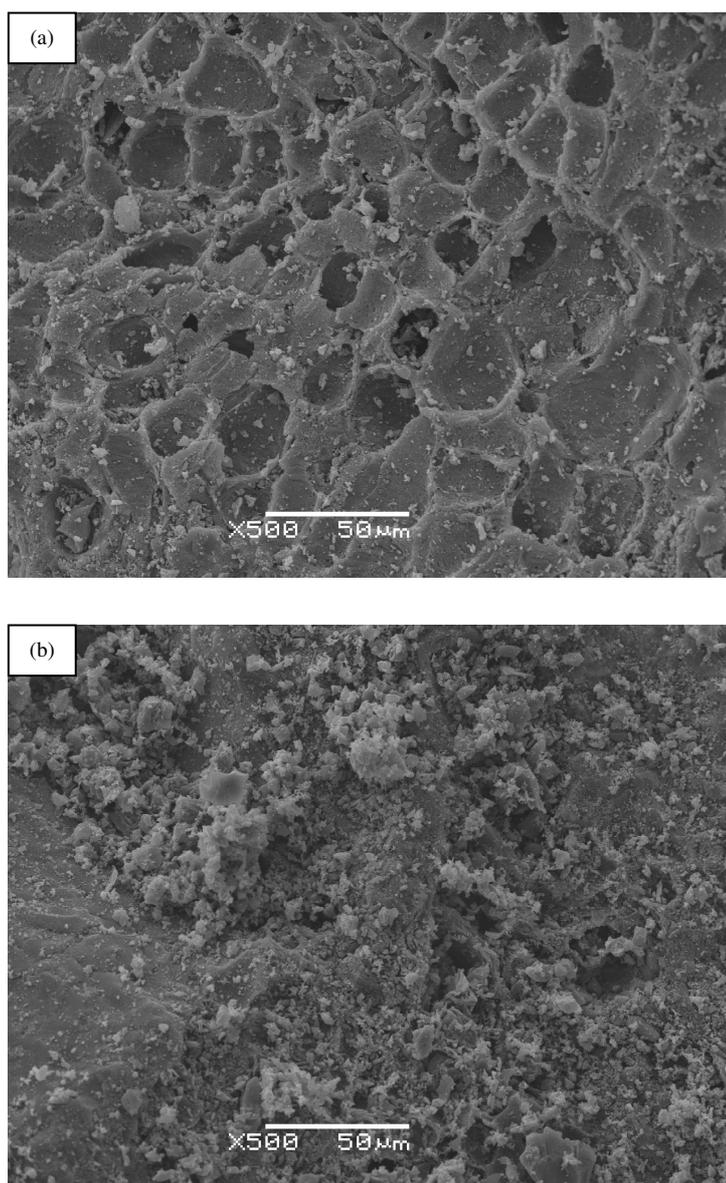


FIGURA 5.2 - MICROGRAFIA DO (A) CARVÃO ATIVADO ORIGINAL E (B) CARVÃO ATIVADO APÓS PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO PRESENTE EM EFLUENTE DE REFRIGERANTE.

Na Figura 5.2(a), observa-se uma estrutura irregular, heterogênea e altamente porosa, típica de adsorventes como o carvão ativado. A Figura 5.2(b) apresenta o carvão ativado após o processo de adsorção do corante AC presente em efluente de refrigerante. É possível observar um aglomerado superficial que cobre completamente a superfície do adsorvente, indicando que possivelmente a superfície do adsorvente foi coberta pelos sólidos suspensos presentes na solução do efluente real.

Além disso, foi possível observar a presença de corpos globulares e pontiagudos, como mostram as Figuras 5.3(a) e 5.3(b). Ahmad *et al.* (2007) observaram essas mesmas aglomerações na morfologia do carvão ativado de madeira de palma.

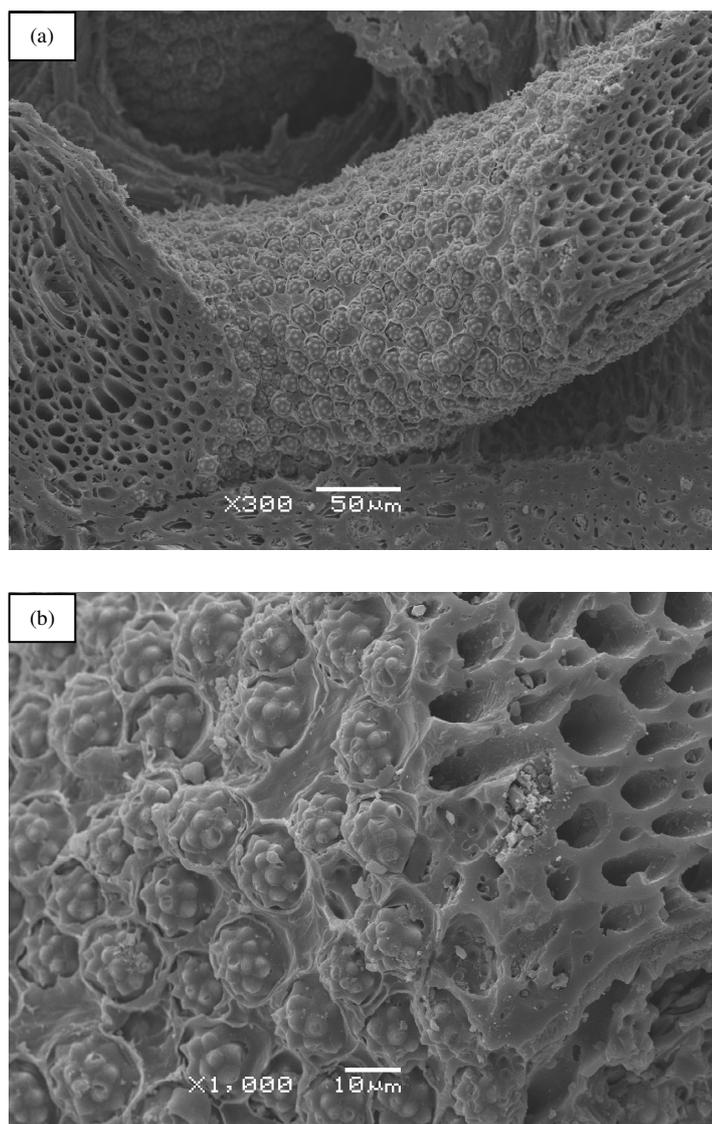


FIGURA 5.3 - MICROGRAFIA DO CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE COCO (A) COM AUMENTO DE 300X E (B) COM AUMENTO DE 1000X.

Segundo Valência (2007) esses corpos globulares são resíduos de sílica. A sílica é o resíduo predominante da produção de carvão, produto da natureza da casca de coco, as quais ficam expostas após o processo de ativação. Em quantidades elevadas, isso pode afetar a eficiência da adsorção devido a obstrução dos poros do adsorvente.

Zuim *et al.* (2011) e Carpiné *et al.* (2013) observaram a mesma morfologia para o carvão ativado de casca de coco após o processo de adsorção de aromas presentes no processamento do café solúvel.

5.2.2 Análise da Área Superficial Específica (BET)

A Tabela 5.1 apresenta as características de superfície e de granulometria do carvão ativado de casca de coco utilizado neste trabalho, obtidos a partir do método BET.

TABELA 5.1 – RESULTADO DA ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DO CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE COCO PELO MÉTODO BET

PARÂMETROS	UNIDADE	VALORES
Área Superficial BET	m ² g ⁻¹	749
Área dos microporos	m ² g ⁻¹	717
Área dos mesoporos	m ² g ⁻¹	32
Diâmetro médio dos poros	Å	23,4
Volume total dos poros	cm ³ g ⁻¹	0,439
Volume dos microporos	cm ³ g ⁻¹	0,388
Volume dos mesoporos	cm ³ g ⁻¹	0,051

Verifica-se que o carvão ativado de casca de coco apresentou uma elevada área superficial (749 m² g⁻¹). A predominância de microporos (95,7 %) indica uma área extensa para a adsorção de moléculas e, conseqüentemente, pequenas zonas de estagnação.

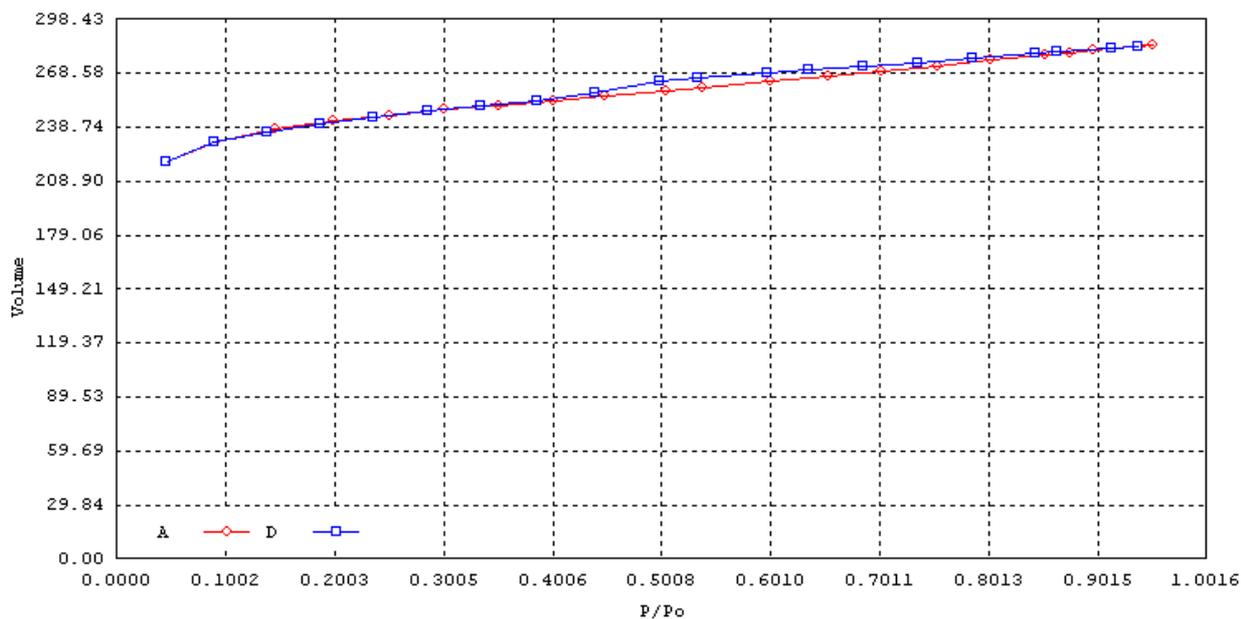


FIGURA 5.4 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO EM CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE COCO.

A Figura 5.4 mostra a isoterma de adsorção/dessorção do N₂ obtida pelo método BET, demonstrando uma isoterma reversível do *Tipo I* (IUPAC, 1985), o que indica que o carvão ativado é um sólido microporoso.

5.3 EFEITO DA DOSAGEM DE ADSORVENTE E DO pH

Foram avaliadas as quantidades de 100, 200 e 300 mg de CAG-1 na adsorção do corante amarelo crepúsculo. Os resultados (Figura 5.5) mostraram que, em apenas 2 h, a condição experimental na qual foram utilizados 300 mg de CAG-1 removeu mais de 60 % do corante AC presente na solução; uma vez que quanto maior a massa de adsorvente maior o número de sítios ativos disponíveis na etapa inicial. Já, nas condições de 100 e 200 mg, foram removidos cerca de 20 e 40 %, respectivamente. Após 4 h, a remoção de corante foi de aproximadamente 40 %, 70 % e 80 % para as quantidades de CAG-1 relativas a 100, 200 e 300 mg, respectivamente, como apresenta a Figura 5.4. Neste experimento o pH da solução sintética foi de 7,32 e não foi feito ajuste deste.

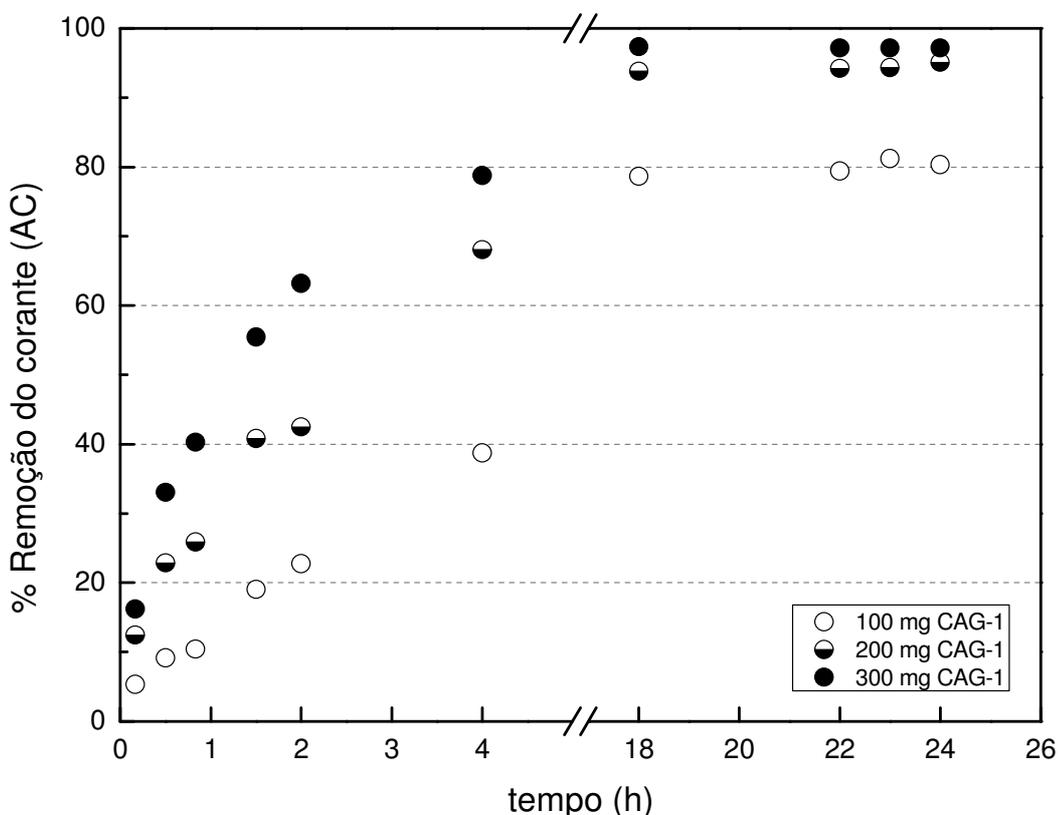


FIGURA 5.4 – AVALIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO EM RELAÇÃO A DIFERENTES QUANTIDADES DO ADSORVENTE. T = 25°C, v=150 rpm, C₀=100 mg L⁻¹

A partir de 18 h, houve mais de 90 % de remoção do corante quando se utilizou 200 e 300 mg de CAG-1, e o estado de equilíbrio foi atingido.

A Figura 5.5 mostra a foto das soluções após 24 h do processo de adsorção do corante AC. É visível que as condições que utilizaram 100 e 200 mg de adsorvente ainda apresentaram uma coloração mais intensa do que 300 mg.

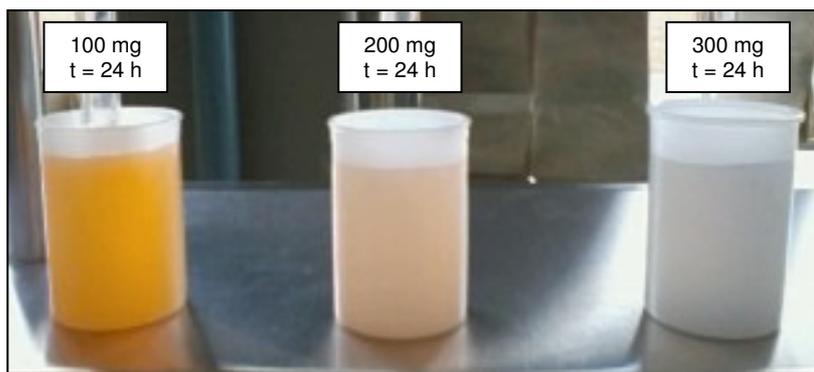


FIGURA 5.5 – EFEITO DA DOSAGEM DE ADSORVENTE APÓS 24 h DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM O CARVÃO ATIVADO CAG-1.

Podemos dizer que, provavelmente, as condições de 100 e 200 mg de CAG-1 tiveram seus sítios ativos completamente preenchidos. Por apresentar uma grande capacidade de remoção do corante AC (99 %) a quantidade de 300 mg foi eleita para dar continuidade aos demais experimentos.

Com a intenção de avaliar o efeito do pH da solução na capacidade de adsorção do corante AC pelo carvão ativado, foi feito um teste utilizando 300 mg de CAG-1 e variando-se o pH da solução na faixa de 1 a 12, adicionando HCl para diminuir o pH da solução ou NaOH para aumentar o pH da solução. A Figura 5.6 apresenta os resultados deste experimento.

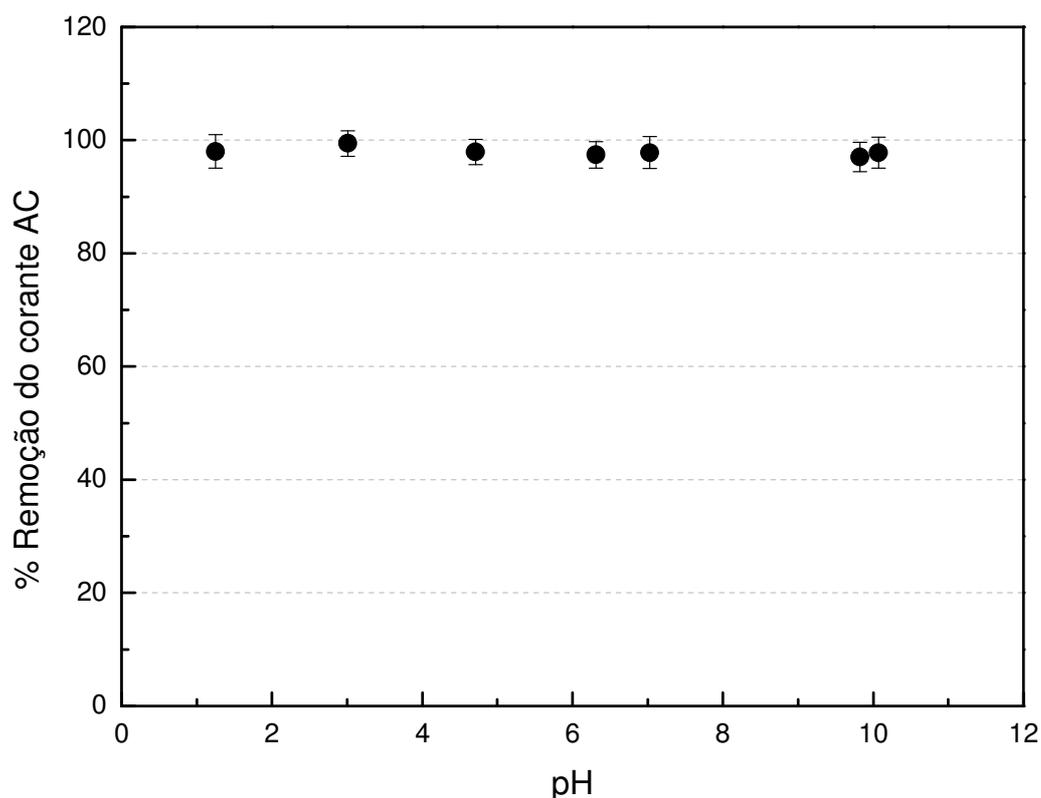


FIGURA 5.6 – INFLUÊNCIA DO PH DA SOLUÇÃO NA ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO PELO CARVÃO ATIVADO. T = 25 °C, v=150 rpm, C₀=100 mg L⁻¹

Na Figura 5.6, observa-se que o pH do meio reacional não influencia na capacidade de adsorção do corante amarelo crepúsculo pelo carvão ativado. Esse resultado corrobora o estudo de Dotto *et al.* (2011), no qual constatou-se que a remoção dos corantes estudados utilizando carvão ativado e terra diatomácea não foi influenciada pela alteração do pH do meio.

Segundo Erdem *et al.* (2005) e Demirbas (2009) é possível que esse comportamento seja observado devido à estrutura inerte com ausência de grupos reativos do carvão ativado, sendo a adsorção independente do pH.

Deste modo, não foi preciso alterar o pH do efluente sintético, nem tampouco do efluente real para dar sequência aos experimentos.

5.4 EXPERIMENTOS EM BATELADA

5.4.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção do corante amarelo crepúsculo em função do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato escolhido foi conduzida em duas concentrações diferentes, 100 mg L^{-1} e 1000 mg L^{-1} para o efluente sintético, nas condições de 25°C e 150 rpm . O ajuste dos dados experimentais foram feitos de acordo com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo de Elovich, como apresenta a Figura 5.7.

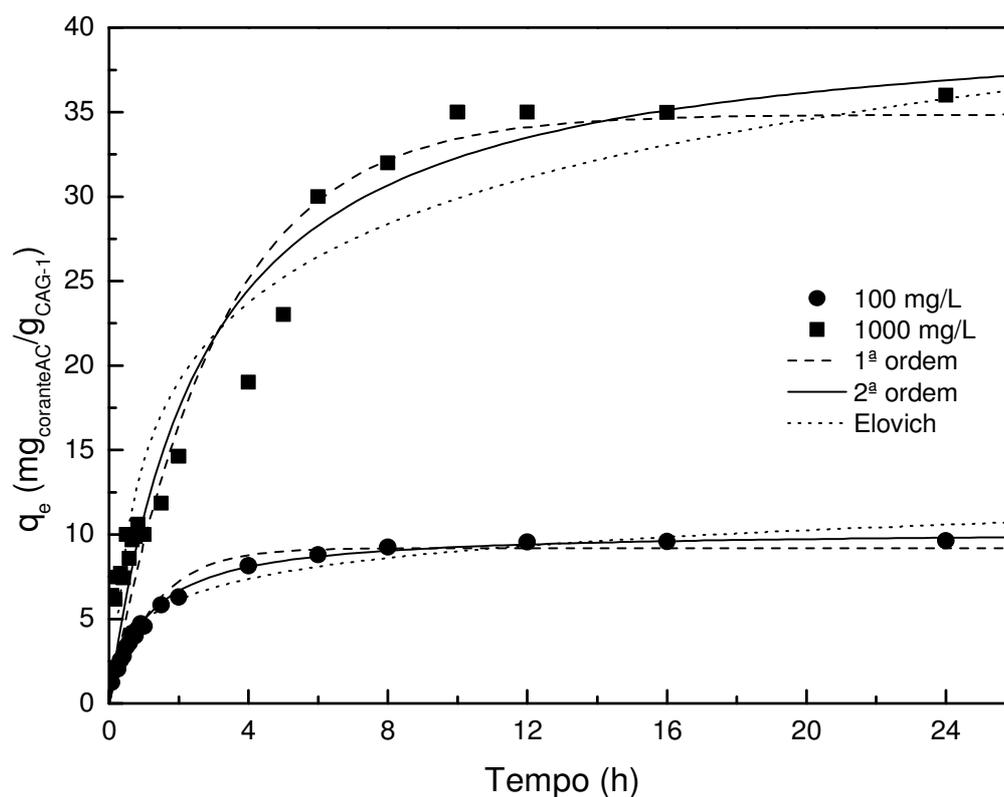


FIGURA 5.7 – ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO EM SOLUÇÃO SINTÉTICA A 25°C , 150 rpm : (●) 100 mg L^{-1} ; (■) 1000 mg L^{-1} ; (---) MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM; (—) MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM; (⋯) MODELO DE ELOVICH

No estudo de equilíbrio foi verificado que até a concentração de 100 mg L⁻¹ a temperatura não influencia no processo adsorvivo. Por este motivo, no estudo cinético, foi avaliada a faixa de concentração utilizada no estudo de equilíbrio

Observando a Figura 5.7, verifica-se que a cinética do corante é rápida no estágio inicial para a concentração de 100 mg L⁻¹, na qual em 2h mais de 50% do corante presente na solução é adsorvido. Para ambas as concentrações o sistema atingiu o equilíbrio a partir de 10h.

A Tabela 5.2 compara os parâmetros dos modelos cinéticos, bem como apresenta os valores da quantidade de corante AC adsorvido no equilíbrio calculado q_e (calc) e experimental q_e (exp), para as condições operacionais utilizadas para o efluente sintético.

TABELA 5.2 – PARÂMETROS DO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA, PSEUDO-SEGUNDA ORDEM E ELOVICH

C ₀ (mg L ⁻¹)	q _e (exp) (mg g ⁻¹)	PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM				PSEUDO-SEGUNDA ORDEM				MODELO DE ELOVICH			
		k ₁	q _e (calc)	R ²	EMR (%)	k ₂	q _e (calc)	R ²	EMR (%)	β	α	R ²	EMR (%)
100	9,63	0,77	9,19	0,98	9,32	0,09	10,25	0,99	4,11	0,55	27,51	0,98	8,67
1000	36,02	0,32	34,86	0,95	12,75	0,01	41,03	0,96	13,54	0,14	57,09	0,94	21,61

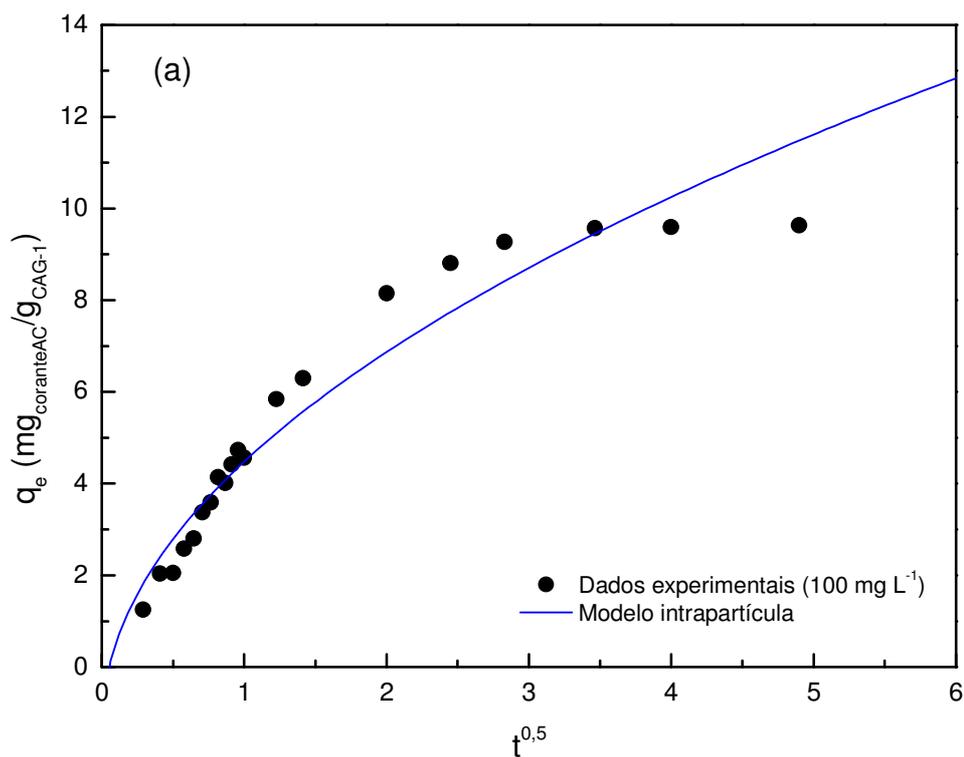
Os valores teóricos obtidos tanto pelo modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, q_e (calc), tiveram uma boa concordância com os valores de q_e experimental. Os dados experimentais da concentração de 100 mg L⁻¹ se ajustou melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem (R² = 0,99 e EMR < 5%). Apesar dos coeficientes de determinação serem altos para a concentração de 1000 mg L⁻¹, os modelos não foram favoráveis para descrever o fenômeno, apresentando um EMR > 10%. Observa-se também que as constantes cinéticas diminuem com o aumento da concentração no sistema, indicando que a adsorção é mais rápida em baixas concentrações.

O modelo proposto por Elovich considera um aumento exponencial da taxa de adsorção com o tempo. Apesar de ser usualmente utilizado para determinar a cinética de quimiossorção de gases em sólidos heterogêneos, o modelo ajustou-se adequadamente aos dados experimentais cinéticos de adsorção do corante amarelo

crepúsculo em baixas concentrações, apresentando coeficiente de determinação $R^2 = 0,98$ e um EMR $< 10\%$.

De maneira geral, conclui-se que o sistema adsorptivo obedece a uma cinética de reação de pseudo-segunda ordem para baixas concentrações de corante na solução apresentando um coeficiente de determinação $R^2 > 0,98$ e um EMR $< 5\%$.

Porém, para uma avaliação mais detalhada do comportamento cinético é possível identificar o estágio que controla o processo de adsorção. Assim, fez-se um estudo com o modelo de difusão intrapartícula. As Figuras 5.8 (a) e 5.8 (b) apresentam esse comportamento e a Tabela 5.6 traz os parâmetros do modelo de difusão intrapartícula.



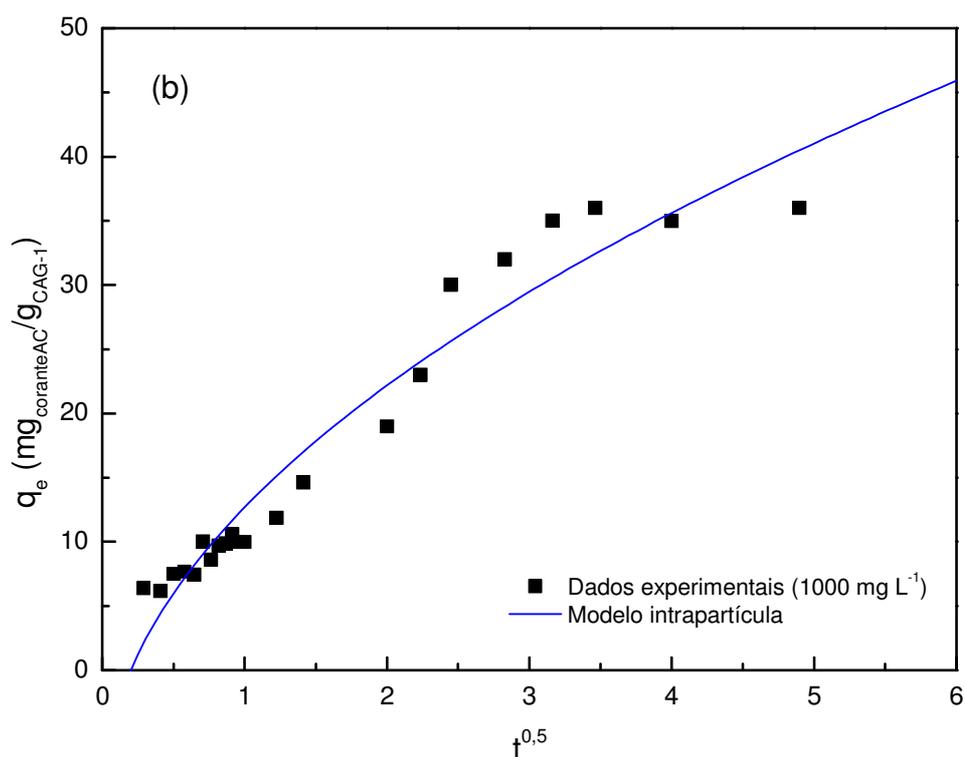


FIGURA 5.8 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO EM SOLUÇÃO SINTÉTICA A 25 °C, 150 rpm: (A) 100 mg L⁻¹; (B) 1000 mg L⁻¹; (—) MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA

A Tabela 5.3 demonstra a influência da difusão intrapartícula no processo de adsorção do corante amarelo crepúsculo pelo carvão ativado. Porém, não é possível afirmar que esta seria a etapa que controla o processo (KHALED *et al.*, 2009).

TABELA 5.3 – PARÂMETROS DO MODELO CINÉTICO DE DIFUSÃO INTRA-PARTÍCULA.

CONCENTRAÇÃO (mg L ⁻¹)	PARÂMETROS		
	K_{dif} (g _{corante} g _{CAG} ⁻¹ h ^{0,5})	R ²	EMR (%)
100	5,76	0,96	11,59
1000	22,92	0,97	22,71

A taxa de difusão intrapartícula (K_{dif}) é maior para soluções com maiores concentrações de corante amarelo crepúsculo.

Tendo em vista que o tempo de equilíbrio cinético foi de aproximadamente 10 h para a faixa de concentração avaliada neste experimento, prosseguiu-se com os experimentos para obtenção das isothermas de adsorção.

5.4.2 Isothermas de adsorção

O estudo de equilíbrio foi conduzido na faixa de concentração de 0 a 1000 mg L⁻¹, para os efluentes sintético e real, nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C. A Figura 5.9 apresenta a relação entre a quantidade de corante AC adsorvido por unidade de massa do adsorvente CAG-1 (q_e) e a quantidade de corante AC em equilíbrio presente na solução (C_e) nas condições experimentais do sistema em batelada.

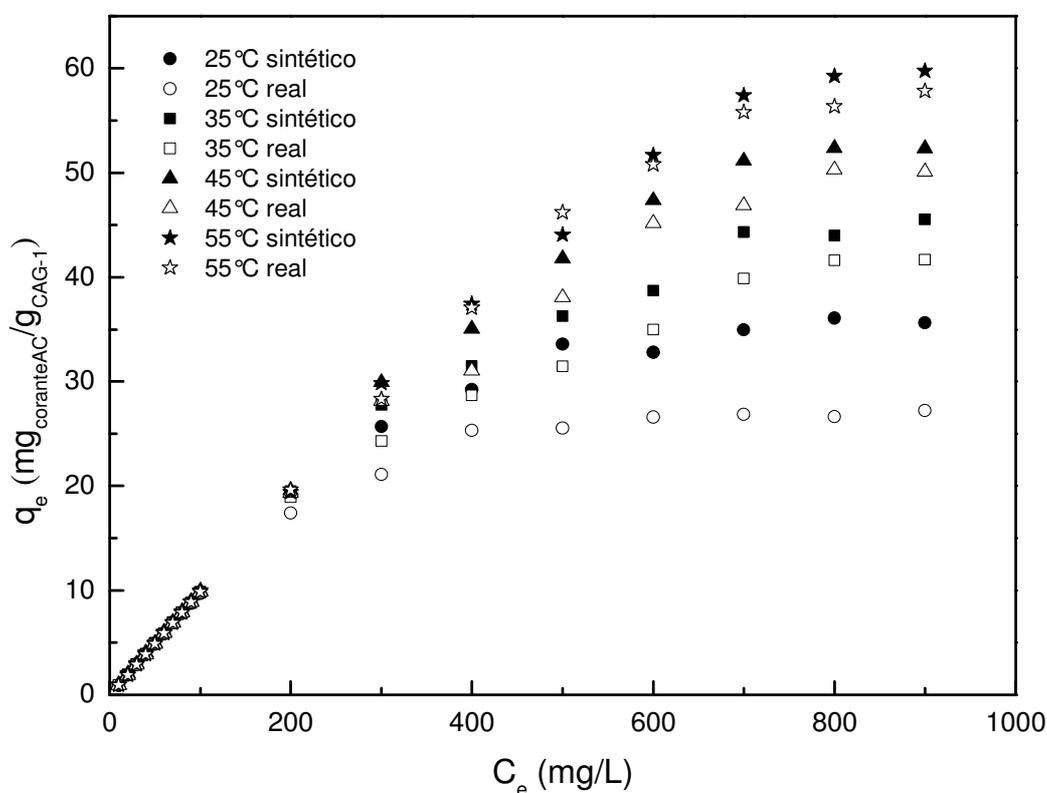


FIGURA 5.9 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO PARA OS EFLUENTES SINTÉTICO E REAL A 25 °C, 35 °C, 45 °C E 55 °C.

Analisando as isotermas de adsorção, verifica-se que até a concentração de 100 mg L^{-1} , o formato obtido indica uma isoterma linear, não havendo influência da temperatura na quantidade máxima de corante AC adsorvido, que permaneceu em cerca de 10 mg g^{-1} , tanto para o efluente sintético quanto para o efluente real.

Para concentrações maiores que 100 mg L^{-1} , o formato obtido pelas isotermas indicou adsorção favorável e o aumento da temperatura causou um aumento na capacidade de adsorção.

Para estabelecer uma correlação mais refinada e estimar os parâmetros das isotermas, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Freundlich e Redlich-Peterson, por meio de regressão não linear utilizando o software Statistic® 7.0.

As Figuras 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13 apresentam os ajustes dos modelos de Freundlich e Redlich-Peterson aos dados experimentais da adsorção do corante AC presente em efluente sintético e real pelo adsorvente CAG-1.

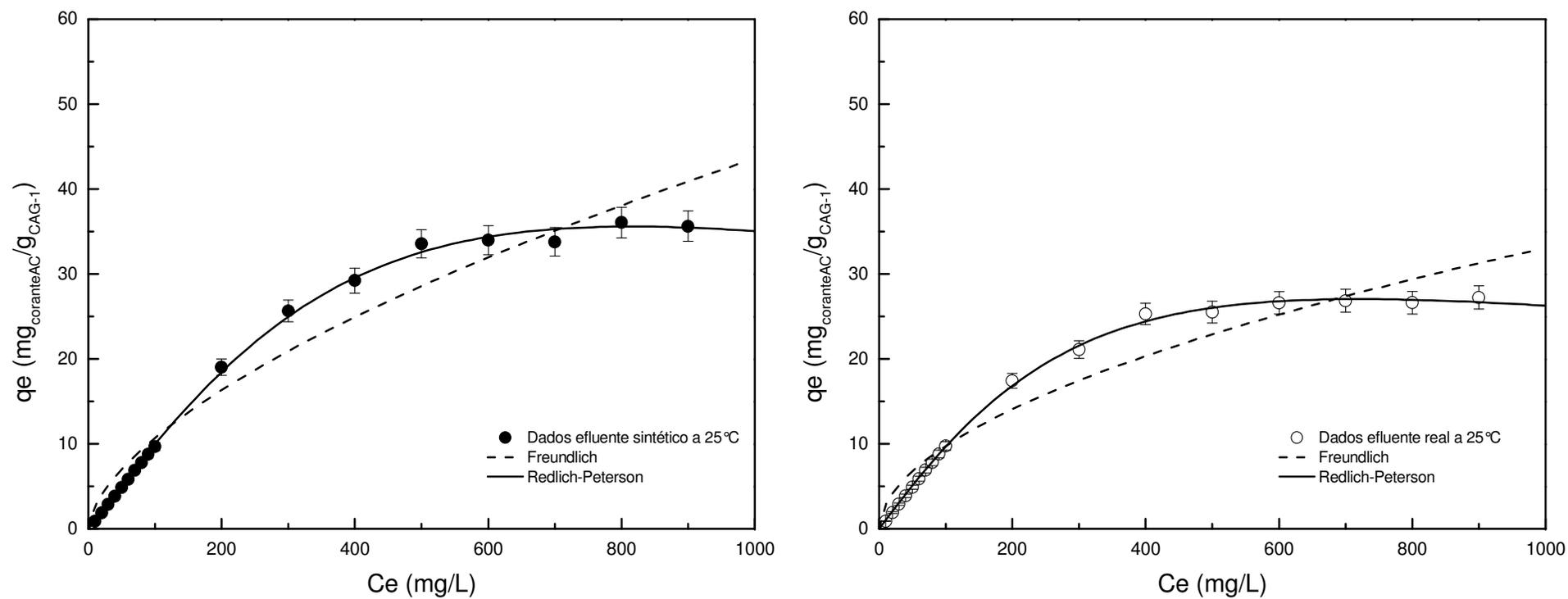


FIGURA 5.10 - MODELAGEM DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO E REAL A 25°C

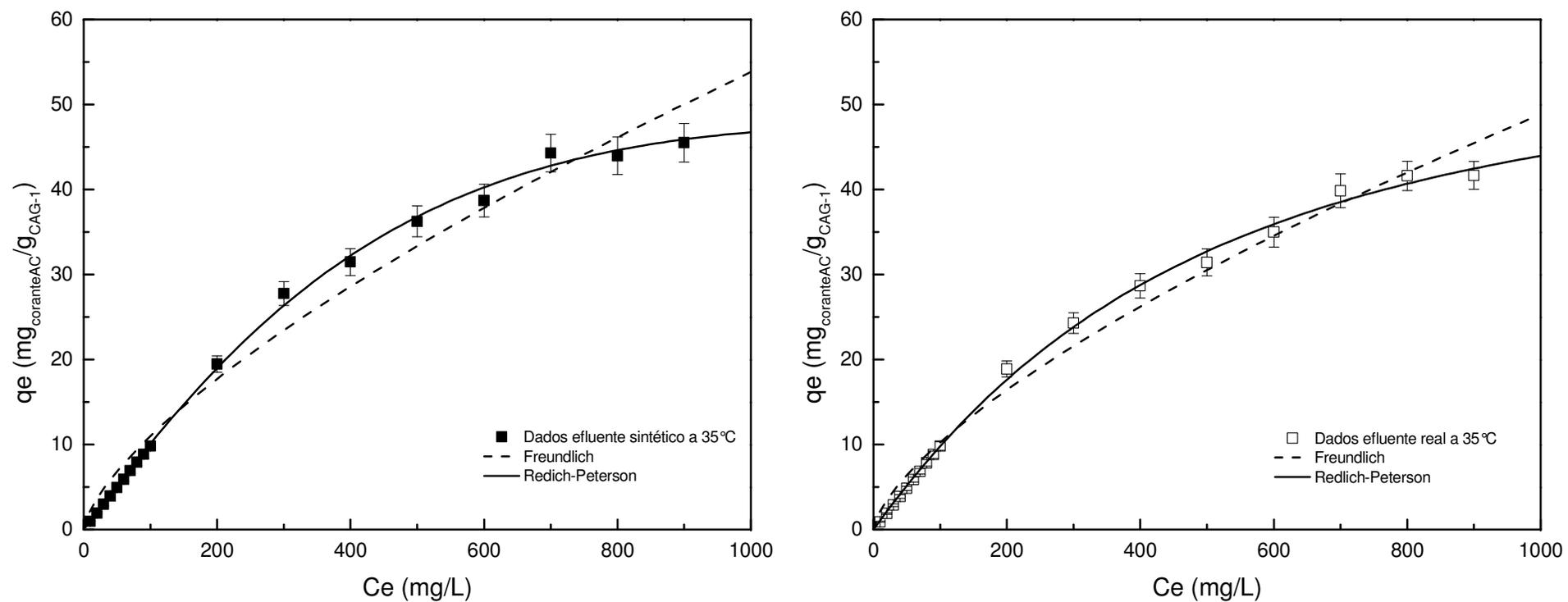


FIGURA 5.11 – MODELAGEM DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO E REAL A 35°C

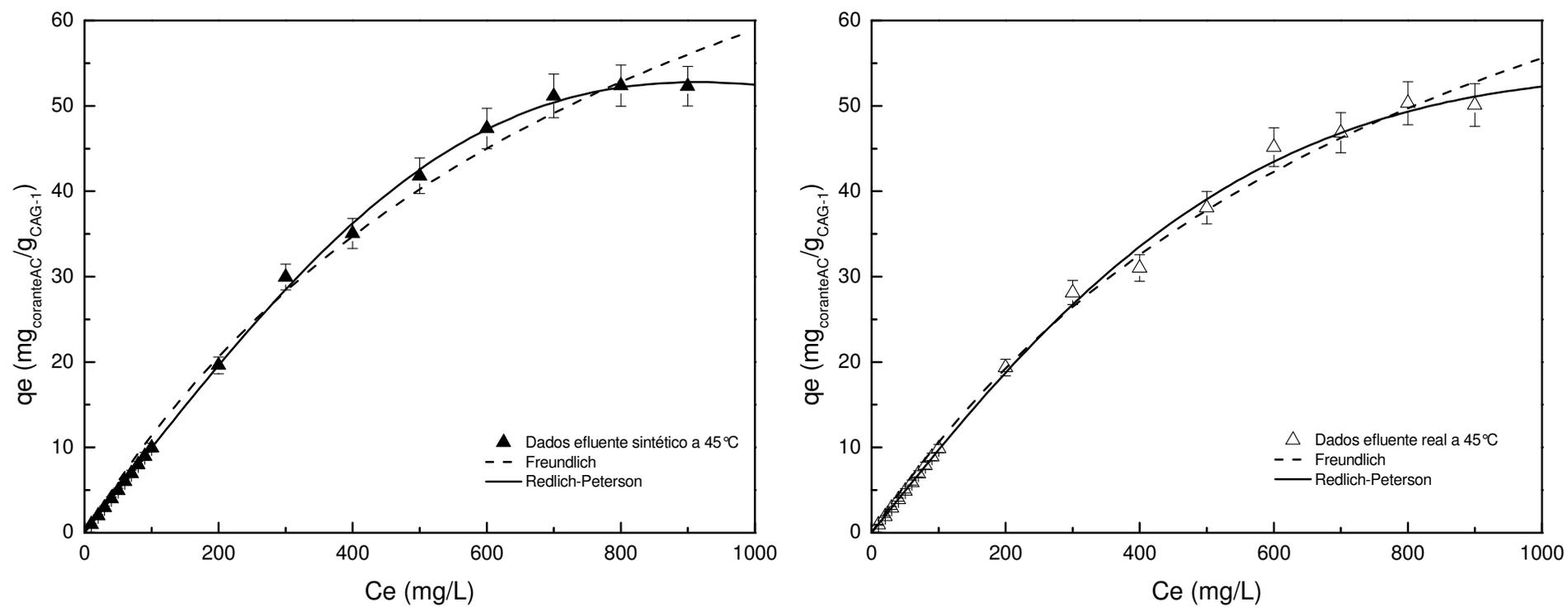


FIGURA 5.12 - MODELAGEM DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO E REAL A 45°C

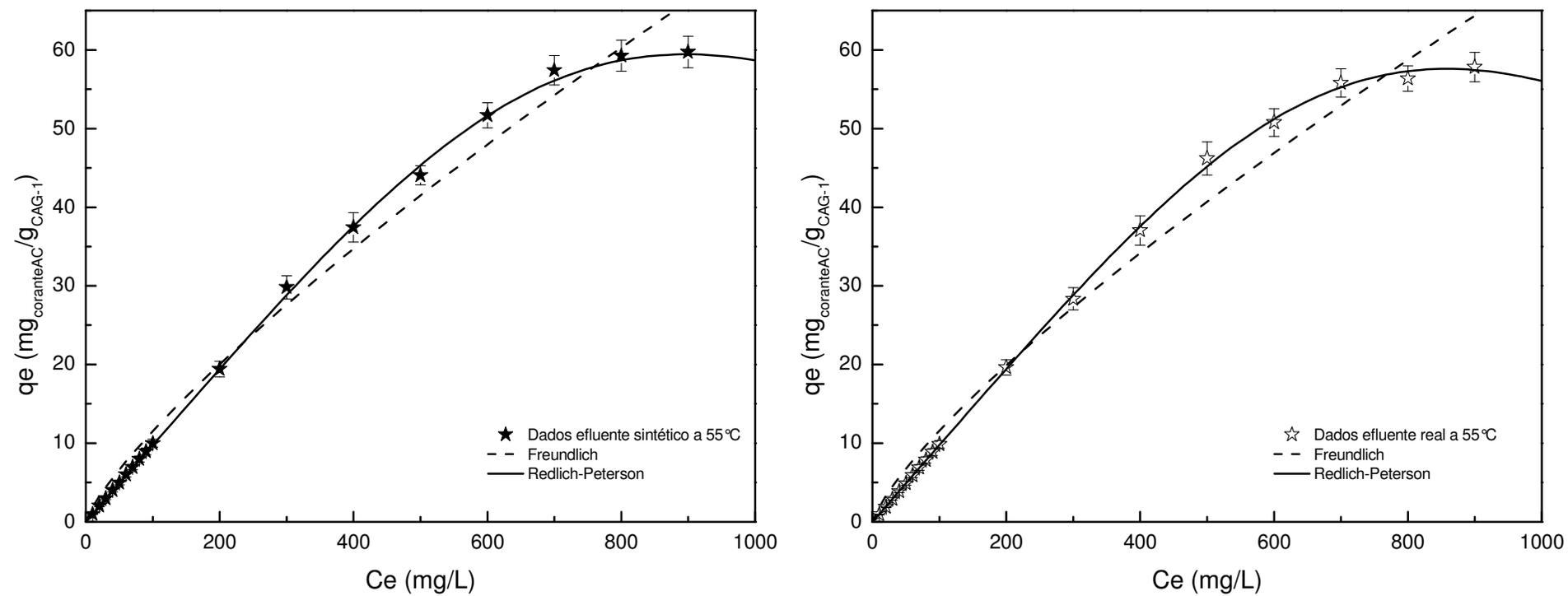


FIGURA 5.13 - MODELAGEM DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO E REAL A 55°C

Tabela 5.4 mostra os valores estimados dos parâmetros das isotermas de Freundlich e Redlich-Peterson, tanto para o efluente sintético quanto para o real.

TABELA 5.4 – PARÂMETROS DOS MODELOS DAS ISOTERMAS DE FREUNDLICH E REDLICH-PETERSON PARA OS EFLUENTES SINTÉTICO E REAL.

T (°C)	ISOTERMA DE FREUNDLICH				ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON				
	K _F	n	R ²	EMR (%)	a	b	g	R ²	EMR (%)
25	0,64	1,63	0,978	12,19	0,1034	0,125 e ⁻⁴	1,73	0,999	3,95
35	0,45	1,45	0,989	6,43	0,1046	0,274 e ⁻⁴	1,55	0,999	1,07
45	0,38	1,35	0,991	18,22	0,1001	0,714 e ⁻⁷	2,36	0,999	2,26
55	0,29	1,25	0,993	17,14	0,0975	0,282 e ⁻⁹	3,11	0,999	1,68
T (°C)	ISOTERMA DE FREUNDLICH				ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON				
	K _F	n	R ²	EMR (%)	a	b	g	R ²	EMR (%)
25	0,8488	1,88	0,969	21,61	0,1046	0,620 e ⁻⁴	1,56	0,999	3,30
35	0,4516	1,47	0,993	17,47	0,1077	0,456 e ⁻³	1,16	0,998	2,46
45	0,3641	1,35	0,992	16,88	0,0988	0,497 e ⁻⁵	1,72	0,998	4,51
55	0,3182	1,28	0,991	18,90	0,0976	0,187 e ⁻⁹	3,19	0,999	1,42

Comparando o coeficiente de determinação e o erro médio relativo dos modelos de Freundlich e Redlich-Peterson, observa-se que a isoterma de Redlich-Peterson foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio do corante AC ($R^2 > 0,99$ e $EMR < 5\%$) na faixa de concentração avaliada neste trabalho, pois este modelo prevê a heterogeneidade.

O parâmetro 'n' do modelo de Freundlich, para todas as temperaturas, indicam uma adsorção favorável, resultado que confirma o formato apresentado pelas isotermas.

Observa-se que o formato das isotermas segue a mesma tendência, tanto para o efluente sintético quanto para o efluente real. Porém, no efluente real, possivelmente alguns interferentes podem competir ou impedir a adsorção do corante amarelo crepúsculo.

5.4.3 Termodinâmica de adsorção

O fator de separação R_L da isoterma de Langmuir variou de 0,32 a 0,55 para o efluente sintético e de 0,24 a 0,52 para o efluente real, mostrando que a adsorção do corante amarelo crepúsculo pelo carvão ativado CAG-1 é um processo favorável. Tendo em vista esse resultado, o comportamento termodinâmico da adsorção do corante AC utilizando o adsorvente CAG-1 foi avaliado de acordo com a entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) de adsorção.

Os parâmetros termodinâmicos obtidos neste estudo estão apresentados na Tabela 5.5.

TABELA 5.5 – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DO CORANTE AC UTILIZANDO O ADSORVENTE CAG-1.

EFLUENTE SINTÉTICO			
TEMPERATURA (K)	PARÂMETRO TERMODINÂMICO		
	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	-259,29		
308	-267,23		
318	-275,64	-31,27	+0,76
328	-282,38		
EFLUENTE REAL			
TEMPERATURA (K)	PARÂMETRO TERMODINÂMICO		
	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	-258,55		
308	-270,34		
318	-270,37	-70,88	+0,64
328	-278,02		

Os valores negativos de ΔG indicam que a adsorção do corante AC sobre o adsorvente CAG-1 é um processo espontâneo e termodinamicamente favorável. Menores valores de ΔG implicam em uma maior força motriz para o processo de adsorção.

Valores negativos de ΔH confirmam a natureza exotérmica do processo de adsorção, tanto para o efluente sintético quanto para o efluente real. A exotermicidade do processo adsorptivo também foi observado por Freitas *et al.* (2005) no estudo termodinâmico de ácidos carboxílicos em carvão ativado.

Segundo Rajorya *et al.* (2007) e Srivastava *et al.* (2006) valores positivos de ΔS sugerem um aumento da entropia na interface sólido-líquido.

No presente trabalho, apesar da adsorção apresentar caráter exotérmico, houve um aumento na capacidade adsorptiva com o aumento da temperatura. Possivelmente este comportamento foi observado porque o tempo admitido para que o sistema atingisse o equilíbrio foi insuficiente. O aumento da temperatura faz com que um pseudo-equilíbrio seja atingido.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE REAL

O efluente real foi caracterizado em relação aos seguintes parâmetros: DQO, DBO, COT, cor aparente, cor verdadeira, pH, turbidez, sólidos totais, sólidos suspensos e quantidade de corante amarelo crepúsculo antes e após o processo de adsorção em batelada. Os valores obtidos nas análises do efluente real antes e após o processo de adsorção estão apresentados na Tabela 5.6.

TABELA 5.6 - CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE COLETADO NA INDÚSTRIA DE REFRIGERANTE ANTES E APÓS O PROCESSO DE ADSORÇÃO

PARÂMETROS	Antes do processo de adsorção	Após o processo de adsorção
DQO (mg/L)	3.420,86	2.549,76
DBO (mg/L)	2.218,39	1.216,10
COT(mg/L)	1.138,06	1.008,67
Cor aparente (Hz)	180	12,5
Cor verdadeira (Hz)	120	2,5
pH	4,61	7,35
Turbidez (NTU)	20,24	7,26
Sólidos totais (ST) (mg/L)	2.910,50	1.017,26
Sólidos suspensos totais (SST) (mg/L)	58,01	12,17
Corante amarelo crepúsculo (mg/L)	2,04	Não detectado

Após o processo de adsorção verifica-se que a razão DQO/DBO resulta em aproximadamente 2,09 caracterizando o efluente na faixa de “facilmente biodegradável”. Neste caso, verifica-se que 93,05 % da cor aparente e 97,91 % da cor verdadeira foram reduzidas e nota-se também que o efluente não contém nem traços do corante amarelo crepúsculo. Portanto, todo o corante presente no efluente foi adsorvido de maneira eficiente e satisfatória.

Comparando os resultados de DQO e DBO antes e após o processo de adsorção pode-se observar que não houve uma diminuição significativa destes parâmetros, pois o processo de adsorção não oxida a matéria orgânica.

Após o processo de adsorção o pH do efluente real aumentou, possivelmente devido ao contato com o adsorvente. Porém, como foi mostrado, o pH não influencia na adsorção do corante amarelo crepúsculo pelo carvão ativado.

A quantidade de sólidos totais, sólidos suspensos totais e turbidez diminuiu significativamente após o processo de adsorção. Observa-se uma redução de 64,13 % da turbidez, 65,08 % dos ST e 79,02 % dos SST, provavelmente devido ao contato com o adsorvente e a agitação do sistema. A presença de sólidos totais e sólidos suspensos pode afetar significativamente o processo adsorptivo, pois estes podem conter compostos interferentes, que irão competir com o corante pelos sítios ativos do adsorvente, diminuindo a capacidade adsorptiva do adsorvente pelo corante.

A concentração do corante amarelo crepúsculo no efluente real é de aproximadamente 2 mg L^{-1} . A princípio parece baixo mas, em se tratando de corantes, uma pequena quantidade tem uma grande capacidade colorante. Sendo assim, considerando o volume de refrigerante processado em uma indústria, seja ela de pequeno ou grande porte, a carga de corantes que é carregada para o efluente e posteriormente para o tratamento biológico, é consideravelmente alta para se descartar um tratamento mais refinado desta corrente do processamento.

5.6 EXPERIMENTOS EM COLUNA DE LEITO FIXO

O desempenho da coluna de adsorção em leito fixo é descrito por meio das curvas de ruptura ou “*breakthrough curve*” que relacionam a razão C/C_0 com o tempo. As curvas foram obtidas a partir dos efeitos da altura do leito (z) e da vazão de alimentação (Q), mantendo-se constante a concentração inicial e a temperatura da coluna encamisada.

5.6.1 Efeito da vazão de alimentação

Os ensaios para avaliar o efeito da vazão de alimentação da coluna de adsorção referem-se aos experimentos 1, 2 e 3, apresentados na Tabela 4.3.

Nestes experimentos foram mantidas constantes a concentração inicial de corante no efluente ($C_0 \approx 10 \text{ mg L}^{-1}$), a temperatura operacional ($T = 25^\circ\text{C}$) e a altura do leito ($Z = 4 \text{ cm}$). A Figura 5.14 mostra as curvas de ruptura obtidas para as diferentes vazões de alimentação da coluna

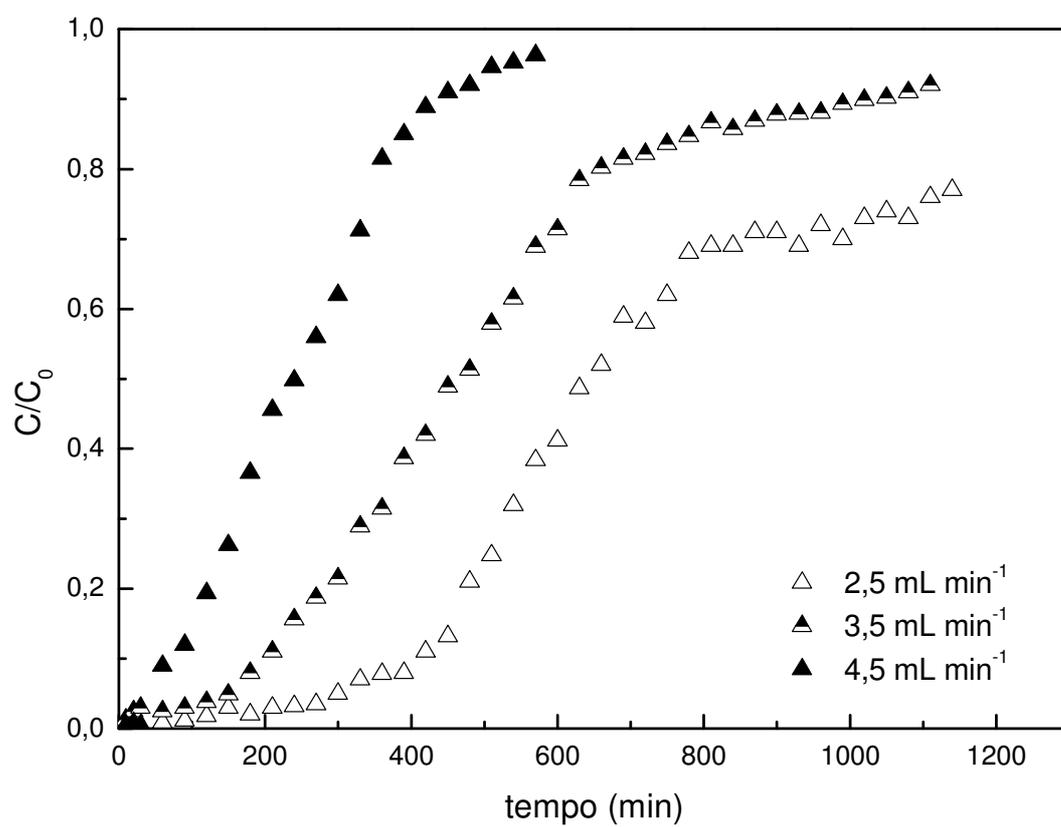


FIGURA 5.14 – CURVAS DE RUPTURA: EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO PARA O EFLUENTE SINTÉTICO

A Tabela 5.7 apresenta os principais parâmetros que podem ser obtidos pela observação das curvas de ruptura devido ao efeito da vazão de alimentação.

TABELA 5.7 - DADOS OBTIDOS DAS CURVAS DE RUPTURA (EFEITO DA VAZÃO)

C_0 (mg L ⁻¹)	Q (mL min ⁻¹)	t_{Bp} (min)	t_{sat} (min)	q_{total} (mg g ⁻¹)
9,86 ± 2,54	2,5	300	> 1200	13,64
	3,5	180	990	13,35
	4,5	27	420	8,32

Q: vazão de alimentação; t_{Bp} : tempo de ruptura (quando $C_f = 5\%$ de C_0); t_{sat} : tempo de saturação do leito (adotado quando $C/C_0: 0,9$); $Z = 4$ cm.

Observando a Figura 5.14 percebe-se que a curva de ruptura torna-se mais acentuada conforme a vazão de alimentação aumenta, causando um decréscimo significativo no tempo de ruptura. Este resultado ocorre porque quanto maior a vazão, menor é o tempo de contato do soluto presente na solução com o leito, dificultando o fenômeno de difusão intrapartícula nos poros do adsorvente. Portanto, a adsorção é predominantemente superficial.

O aumento da vazão acarreta uma diminuição também no tempo de saturação, ou tempo de retenção, como mostra a Tabela 5.9.

A capacidade total do leito diminui com o aumento da vazão de alimentação, pois o tempo de residência para que a adsorção intrapartícula ocorra é menor.

Apenas na vazão de 4,5 mL min⁻¹ o sistema atingiu a saturação, no tempo em que os experimentos foram conduzidos (1200 min). Seria necessário mais tempo para que as vazões menores atingissem o estado de saturação. Entretanto, em todas as vazões avaliadas, o tempo de ruptura foi muito rápido.

As Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 apresentam os gráficos obtidos pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Yan.

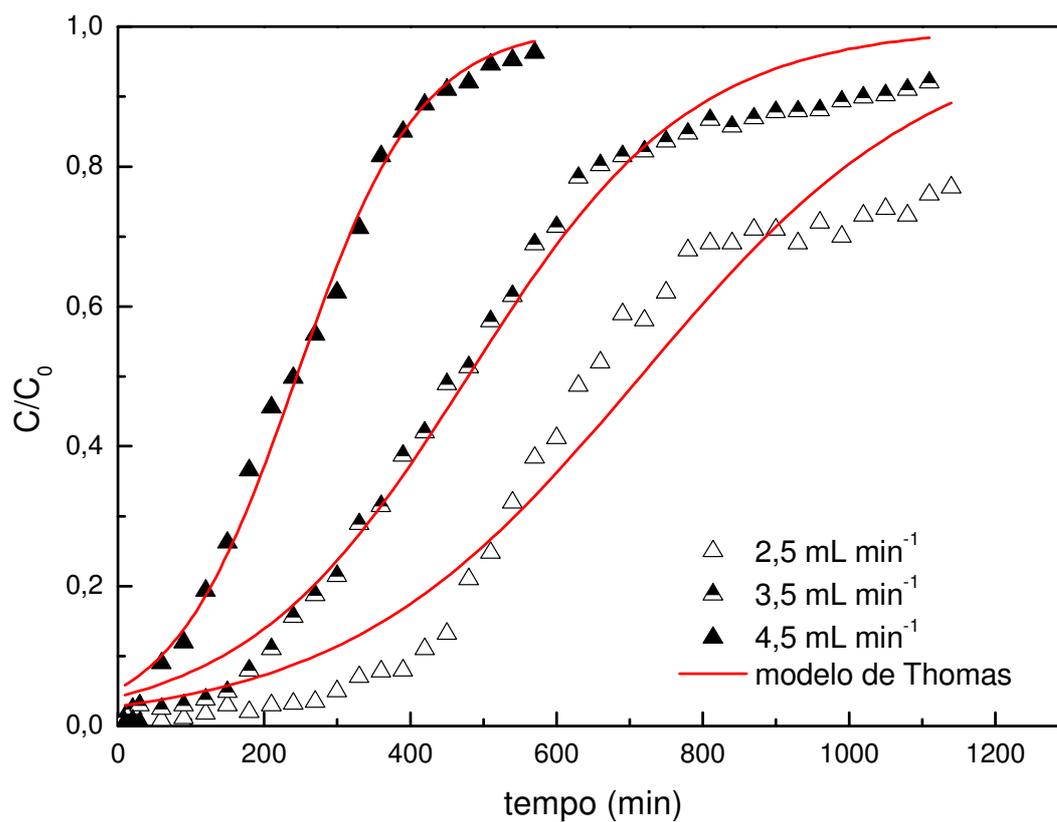


FIGURA 5.15 – MODELAGEM DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PELO EFEITO DA VAZÃO DE ACORDO COM O MODELO DE THOMAS

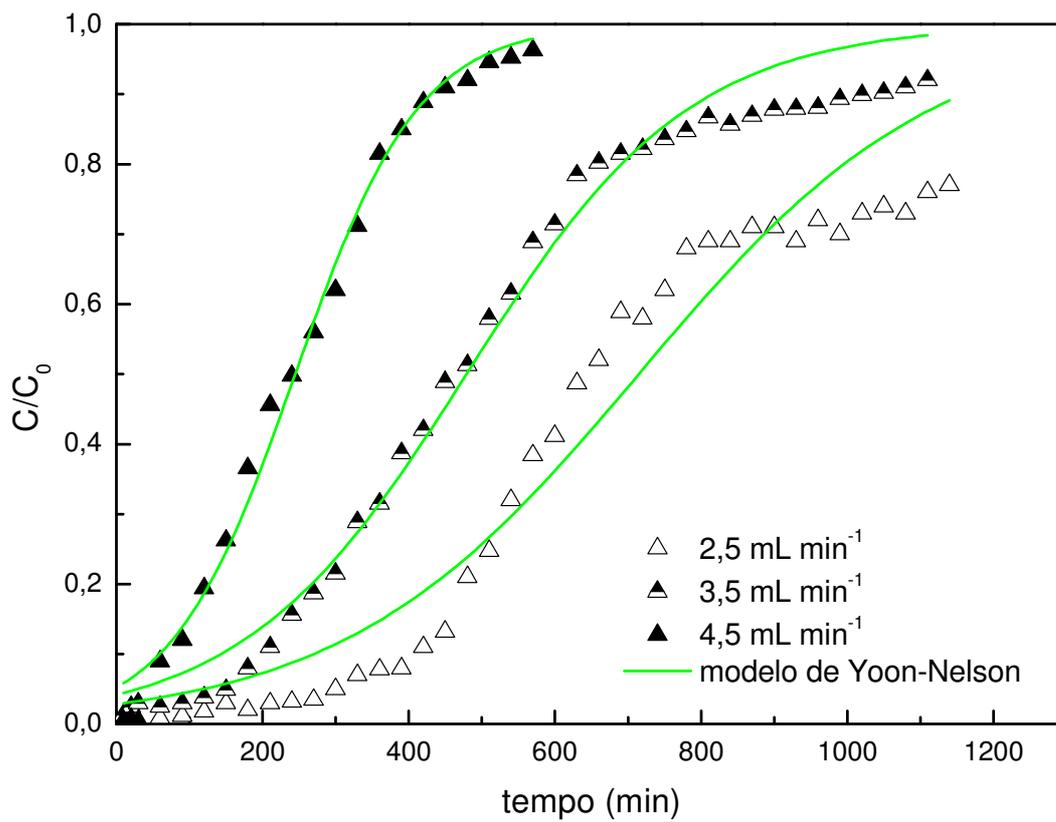


FIGURA 5.16 – MODELAGEM DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PELO EFEITO DA VAZÃO DE ACORDO COM O MODELO DE YOON-NELSON

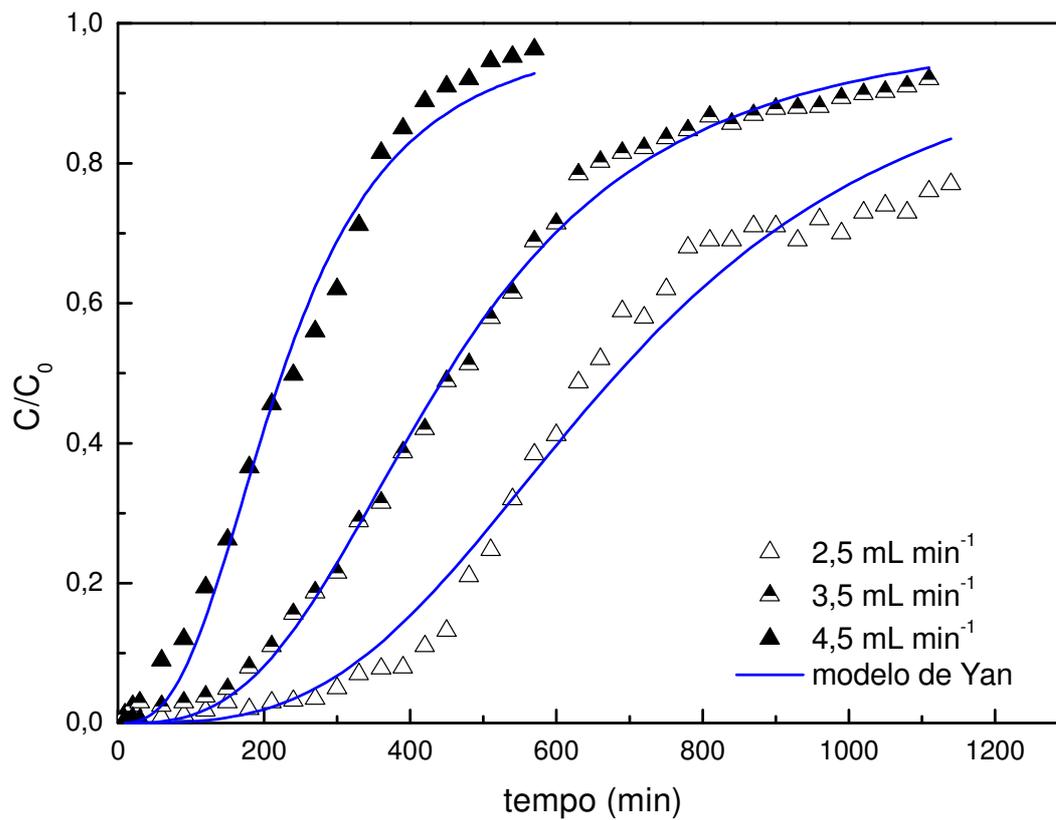


FIGURA 5.17 – MODELAGEM DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PELO EFEITO DA VAZÃO DE ACORDO COM O MODELO DE YAN

A Tabela 5.8 apresenta os parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Yan.

TABELA 5.8 – PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DOS MODELO DE THOMAS, YOON-NELSON E YAN (EFEITO DA VAZÃO)

Modelo de Thomas			
Q (mL min ⁻¹)	k _{TH} (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _{TH} (mg g ⁻¹)	R ²
2,5	0,49 ± 0,05	11,43 ± 0,22	0,94
3,5	0,65 ± 0,02	7,66 ± 0,11	0,88
4,5	1,18 ± 0,05	3,91 ± 0,06	0,99
Modelo de Yoon-Nelson			
Q (mL min ⁻¹)	k _{YN} (min ⁻¹)	T (min)	R ²
2,5	0,005 ± 3,28E-4	714,69 ± 13,91	0,94
3,5	0,006 ± 2,86E-4	478,99 ± 7,48	0,98
4,5	0,012 ± 5,15E-4	244,48 ± 4,10	0,99
Modelo de Yan			
Q (mL min ⁻¹)	a	q _Y (mg g ⁻¹)	R ²
2,5	3,17 ± 0,14	12,10 ± 0,16	0,98
3,5	2,98 ± 0,06	10,39 ± 0,08	0,99
4,5	2,75 ± 0,15	6,91 ± 0,15	0,98

Verifica-se pelas Figuras 5.15 e 5.16 que os modelos de Thomas e Yoon-Nelson se ajustaram bem aos dados experimentais apenas para a maior vazão (4,5 mL min⁻¹). O melhor ajuste dos dados foi obtido pelo modelo de Yan, em todas as vazões investigadas, como mostra a Figura 5.17. Os coeficientes de determinação do modelo de Yan foram satisfatórios para todas as vazões (R² ≥ 0,98).

Os parâmetros q_{TH} e q_Y indicam a mesma tendência, ou seja, um acréscimo na vazão de alimentação do sistema ocasiona uma diminuição na quantidade total adsorvida (mg g⁻¹). Os dados fornecidos pelo modelo de Yan (q_Y) representam melhor a capacidade real do leito (q_{total}) do que o modelo de Thomas, comparando com os dados apresentados na Tabela 5.9 (13,64; 13,35 e 8,32 mg g⁻¹ para as vazões de 2,5; 3,5 e 4,5 mL min⁻¹ respectivamente).

O tempo para que a curva de ruptura atinja 50% de saturação (T) também diminui com o aumento da vazão de alimentação.

Observa-se por meio das Figuras 5.18 e 5.19 que o coeficiente de transferência de massa dos modelos de Thomas (k_{TH}) e Yoon-Nelson (k_{YN}) aumentam com o aumento da vazão de alimentação.

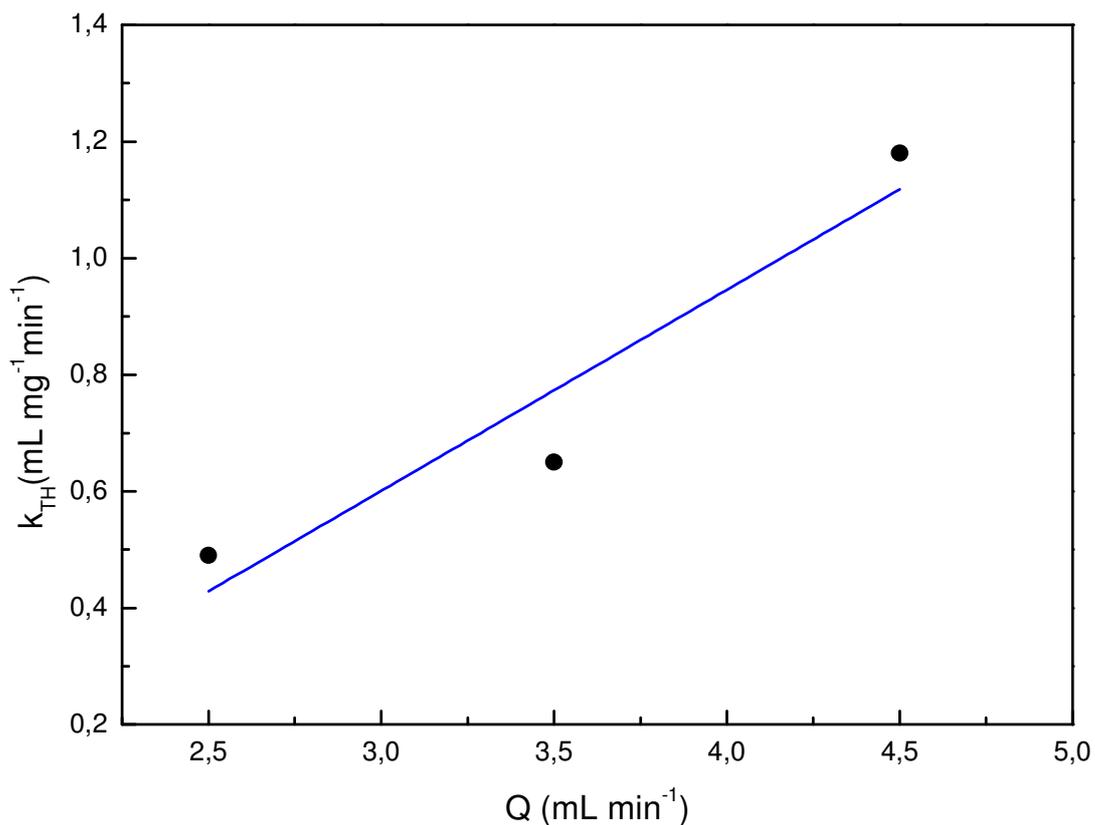


FIGURA 5.18 – VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO DA COLUNA DE ADSORÇÃO EM RELAÇÃO AO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PROPOSTO PELO MODELO DE THOMAS (k_{TH})

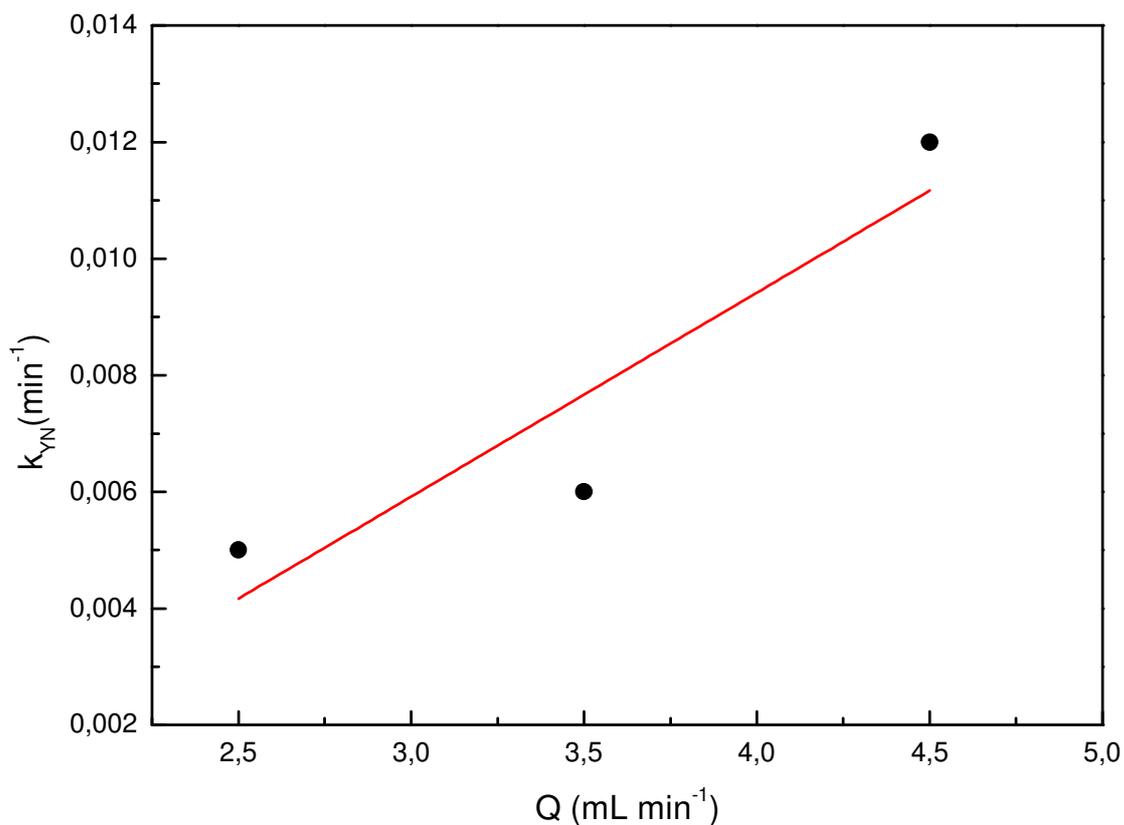


FIGURA 5.19 – VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO DA COLUNA DE ADSORÇÃO EM RELAÇÃO AO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PROPOSTO PELO MODELO DE YOON-NELSON (k_{YN})

Segundo Ko *et al.* (2001) esse aumento do coeficiente de transferência de massa ocorre devido à diminuição da resistência na interface sólido/líquido com o aumento da vazão de alimentação.

Para o estudo do efeito da vazão, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Yan, apresentando um coeficiente de determinação $R^2 \geq 0,98$. Assim, este modelo é o que melhor prevê o comportamento do processo de adsorção do corante amarelo crepúsculo presente em efluente sintético utilizando carvão ativado como adsorvente.

5.6.2 Efeito da altura do leito

Os ensaios para verificar o efeito da altura do leito da coluna de adsorção referem-se aos experimentos 3, 4 e 5 apresentados na Tabela 4.3.

Nestes experimentos foram mantidas constantes a concentração inicial de corante no efluente ($C_0 \approx 10 \text{ mg L}^{-1}$), a temperatura operacional ($T = 25^\circ\text{C}$) e a vazão de alimentação em $4,5 \text{ mL min}^{-1}$. A Figura 5.20 apresenta as curvas de ruptura obtidas para as diferentes alturas do leito.

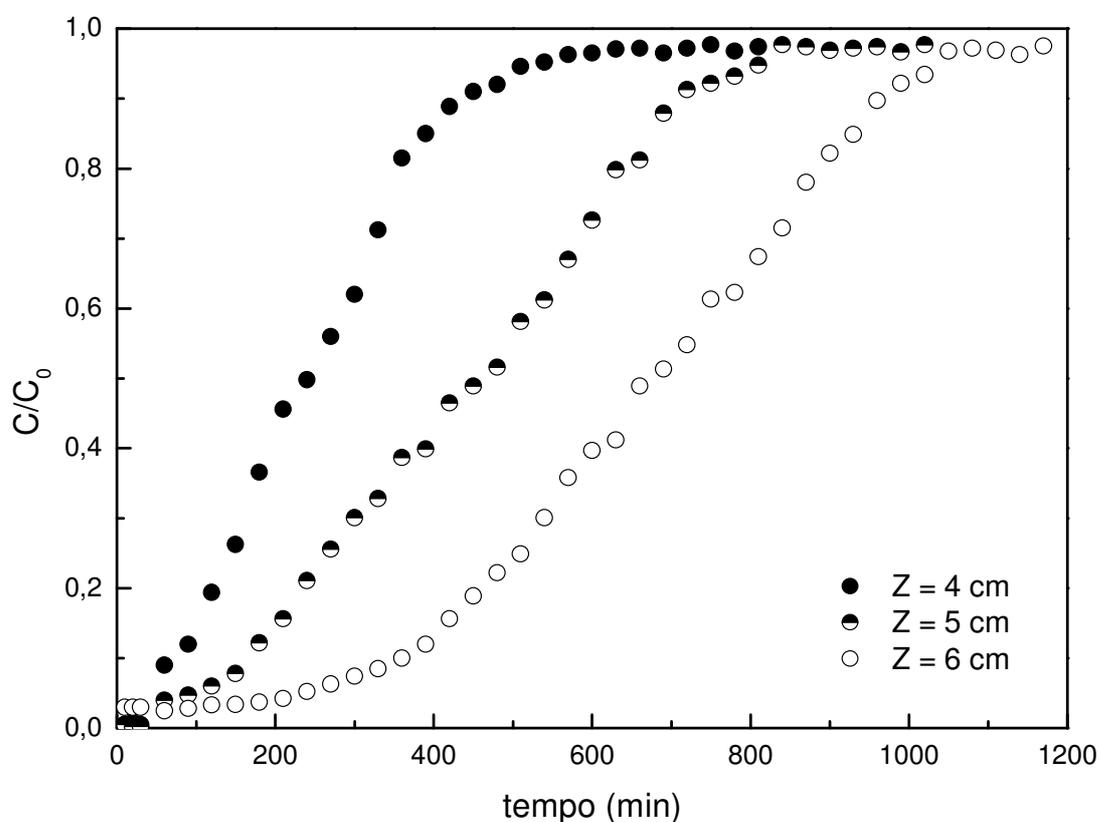


FIGURA 5.20 – CURVAS DE RUPTURA: EFEITO DA ALTURA DO LEITO DE ADSORÇÃO PARA O EFLUENTE SINTÉTICO

A Tabela 5.9 apresenta os principais parâmetros que podem ser obtidos pela observação das curvas de ruptura devido ao efeito da altura do leito de adsorção.

TABELA 5.9 – DADOS OBTIDOS DAS CURVAS DE RUPTURA (EFEITO DA ALTURA DO LEITO)

C_0 (mg L ⁻¹)	Z (cm)	t_{Bp} (min)	t_{sat} (min)	q_{total} (mg g ⁻¹)
9,86 ± 2,54	4	27	420	8,32
	5	49	720	9,83
	6	240	980	12,31

Z: altura do leito; t_{Bp} : tempo de ruptura (quando $C_f = 5\%$ de C_0); t_{sat} : tempo de saturação do leito (adotado quando $C/C_0: 0,9$); $Q=4,5$ mL min⁻¹.

Com o aumento da altura do leito adsorvente houve um aumento na zona de transferência de massa, conforme observa-se na Figura 5.20. A inclinação da curva de ruptura torna-se menos acentuada com o aumento da altura do leito.

O tempo de ruptura para o leito de menor altura foi bem rápido. Já para o leito de maior altura foi mais lento.

Segundo Ozturk e Kavak (2005) é esperado que a quantidade total adsorvida por massa de adsorvente não seja influenciada pela variação da altura do leito. Verifica-se na Tabela 5.11 que o q_{total} não varia muito da altura de 4 cm para a altura de 5 cm. Porém, na altura de 6 cm o q_{total} aumenta, em relação as outras alturas.

As Figuras 5.21, 5.22 e 5.23 apresentam os gráficos obtidos pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Yan para o efeito da altura do leito de adsorção.

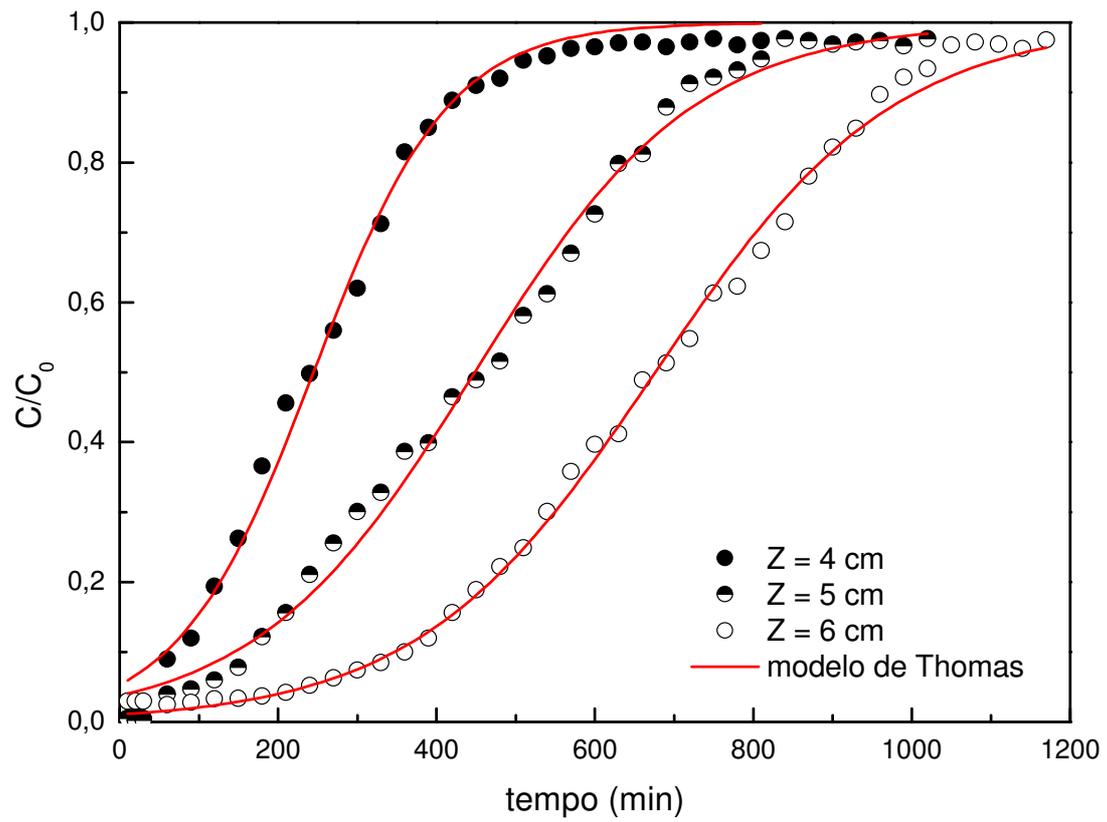


FIGURA 5.21 – MODELAGEM DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PELO EFEITO DA ALTURA DO LEITO, DE ACORDO COM O MODELO DE THOMAS

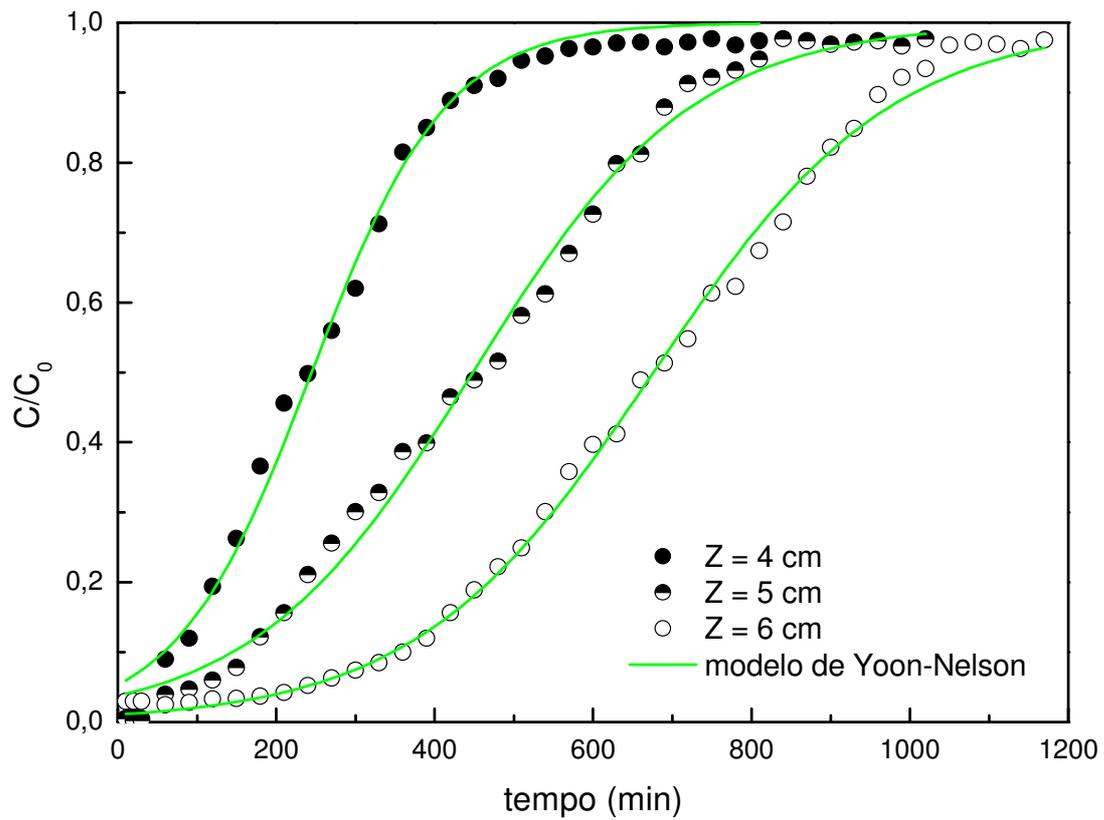


FIGURA 5.22 – MODELAGEM DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PELO EFEITO DA ALTURA DO LEITO, DE ACORDO COM O MODELO DE YOON-NELSON

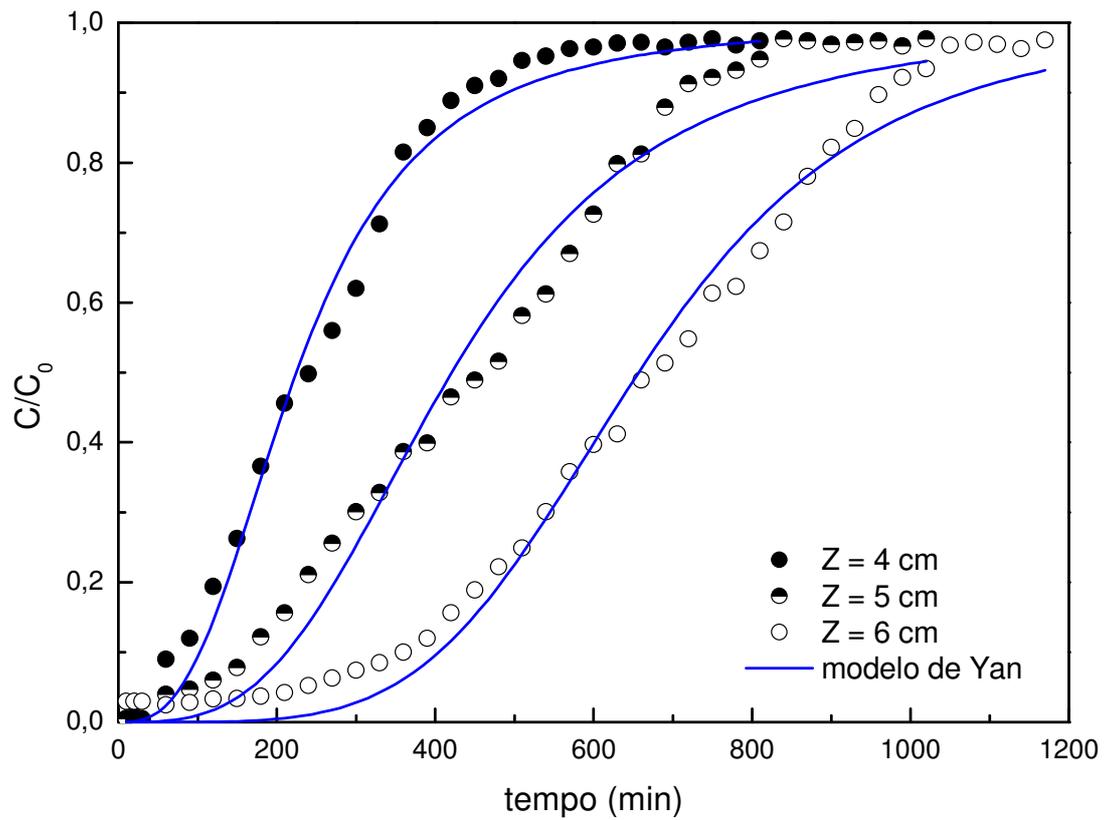


FIGURA 5.23 – MODELAGEM DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PELO EFEITO DA ALTURA DO LEITO, DE ACORDO COM O MODELO DE YAN

A Tabela 5.10 apresenta os parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Yan.

TABELA 5.10 – PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DOS MODELO DE THOMAS, YOON-NELSON E YAN (EFEITO DA ALTURA DO LEITO)

Modelo de Thomas			
Z (cm)	k_{TH} (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_{TH} (mg g ⁻¹)	R ²
4	1,18 ± 0,04	7,52 ± 0,11	0,99
5	0,73 ± 0,02	11,21 ± 0,12	0,99
6	0,66 ± 0,02	14,22 ± 0,07	0,99
Modelo de Yoon-Nelson			
Z (cm)	k_{YN} (min ⁻¹)	T (min)	R ²
4	0,012 ± 4,68E-4	244,72 ± 3,81	0,99
5	0,072 ± 2,06E-4	448,41 ± 4,39	0,99
6	0,060 ± 1,28E-4	676,24 ± 3,20	0,99
Modelo de Yan			
Z (cm)	a	q_Y (mg g ⁻¹)	R ²
4	2,81 ± 0,12	6,91 ± 0,13	0,99
5	3,20 ± 0,17	8,41 ± 0,16	0,98
6	4,52 ± 0,19	10,94 ± 0,11	0,98

Observando a Tabela 5.10 verifica-se que todos os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais da coluna de adsorção do corante amarelo crepúsculo devido ao efeito da vazão ($R^2 \geq 0,98$). Porém, observando as Figuras 5.21, 5.22 e 5.23 nota-se que o formato das curvas de ruptura se adequam melhor aos modelos de Thomas e Yoon-Nelson, pois o modelo de Yan não prevê satisfatoriamente o formato das curvas onde a cauda é mais pronunciada.

É possível observar também que ocorre uma redução do coeficiente de transferência de massa (k_{TH}) à medida que a altura do leito aumenta. Esse comportamento é o contrário do que acontece com a variação da vazão de alimentação, pois fixando uma vazão e aumentando a altura do leito a resistência da interface sólido/líquido aumenta, ocasionando uma diminuição no coeficiente de transferência de massa.

O parâmetro 'a' e a capacidade do leito (q_Y) do modelo de Yan aumentam com o aumento da altura do leito, ao contrário do que acontece quando esse mesmo modelo é ajustado aos dados referentes ao efeito da vazão de alimentação.

5.6.3 Adsorção em leito fixo do efluente real

Os experimentos de adsorção em coluna de leito fixo do corante amarelo crepúsculo presente em efluente real foram reproduzidos com as melhores condições encontradas para a adsorção em leito fixo do corante presente no efluente sintético, ou seja, para a vazão de alimentação de $Q = 4,5 \text{ mL min}^{-1}$ e para a altura do leito de $Z = 4 \text{ cm}$, pois nestas condições o tempo de ruptura para que 95 % do corante presente no efluente fosse adsorvido foi menor.

Porém, antes de realizar os experimentos com o efluente real foi necessário adicionar uma etapa preliminar de filtração, pois os sólidos suspensos na solução do efluente real dificultaram os ensaios, causando entupimento nos capilares da bomba e, desta forma, dificultando o fluxo do efluente da bomba até a coluna de adsorção. Nos experimentos em batelada esta etapa de filtração não foi necessária.

Após a etapa de filtração, o procedimento foi o mesmo já apresentado para a adsorção em coluna de leito fixo do efluente sintético.

A Figura 5.24 apresenta os resultados obtidos no ensaio de adsorção em coluna de leito fixo do efluente real, comparado ao efluente sintético.

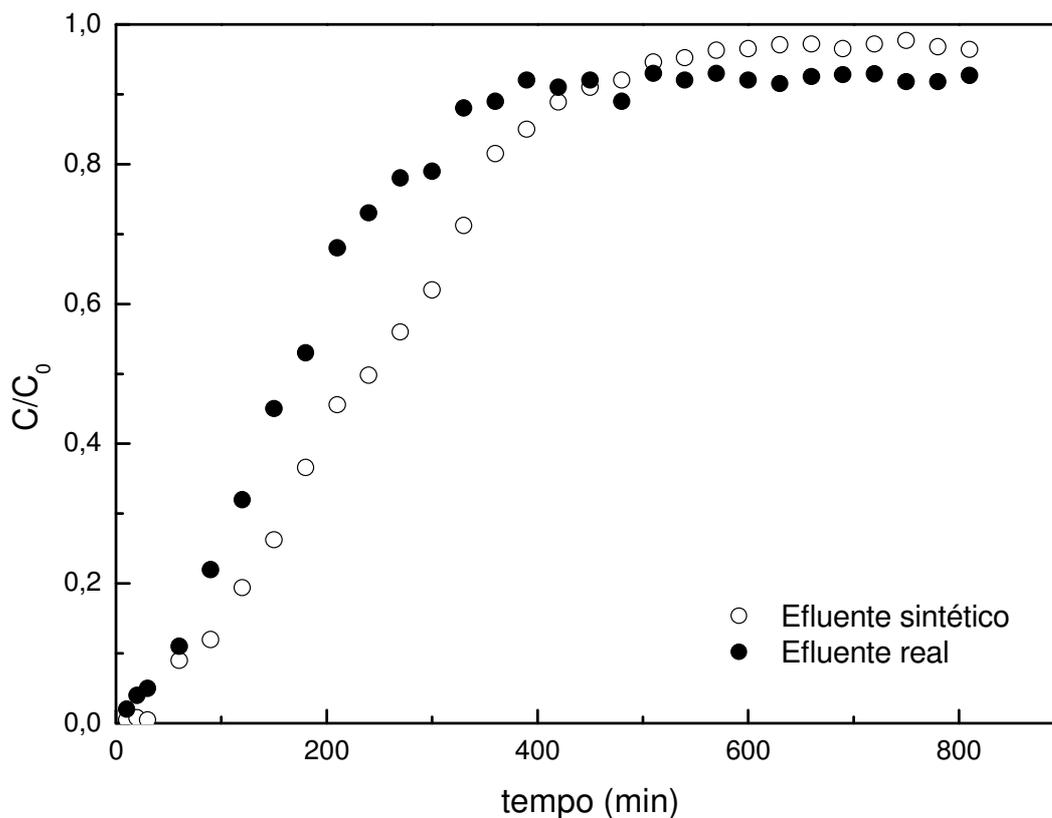


FIGURA 5.24 – CURVAS DE RUPTURA: EFLUENTE SINTÉTICO X EFLUENTE REAL

A Tabela 5.11 apresenta os principais parâmetros que podem ser obtidos pela observação das curvas de ruptura comparando a adsorção em leito fixo do efluente sintético e do efluente real, nas condições operacionais de: $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$ e $Z = 4 \text{ cm}$.

TABELA 5.11 – DADOS OBTIDOS DAS CURVAS DE RUPTURA (EFLUENTE SINTÉTICO X EFLUENTE REAL)

	t_{Bp} (min)	t_{sat} (min)	Q_{total} (mg g^{-1})
Efluente sintético	49	450	8,58
Efluente real	32	375	7,16

O tempo de ruptura é menor no efluente real, assim como o tempo de saturação. A quantidade total adsorvida por grama de adsorvente não variou significativamente. Portanto, os resultados obtidos no estudo de adsorção em coluna de leito fixo do corante amarelo crepúsculo presente em um efluente real foi bastante condizente com os ensaios do efluente sintético.

Desta forma, pode-se dizer que, adicionando uma etapa preliminar de filtração, é possível que os dados de adsorção em coluna de leito fixo do efluente sintético sejam reproduzíveis no efluente real.

6 CONCLUSÃO

A adsorção do corante amarelo crepúsculo presente em um efluente real, proveniente de uma indústria de refrigerante, foi bastante satisfatória.

O melhor adsorvente para remoção do corante amarelo crepúsculo foi o carvão ativado de casca de coco. Constatou-se também que a capacidade de adsorção do corante pelo carvão ativado não é influenciada pela variação do pH do meio reacional.

A cinética de adsorção mostrou que o processo de adsorção do corante amarelo crepúsculo segue uma cinética de pseudo-segunda ordem para baixas concentrações, apresentando um coeficiente de determinação $R^2 > 0,98$ e um erro médio relativo $EMR < 5\%$. O tempo de equilíbrio cinético foi de aproximadamente 10 h.

Em relação ao estudo de equilíbrio, apesar do modelo de Freundlich apresentar um alto coeficiente de determinação, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de ambos os efluentes foi o modelo de Redlich-Peterson ($R^2 > 0,99$ e $EMR < 5\%$). Verifica-se que com o aumento da temperatura de 25 °C para 55 °C a adsorção do corante presente no efluente real foi semelhante ao da mistura sintética, e a capacidade adsortiva também aumentou com o aumento da temperatura.

O estudo termodinâmico do processo de adsorção do corante amarelo crepúsculo resultou que os valores negativos de ΔG seguidos de valores positivos de ΔS indicam que o processo de adsorção é espontâneo e termodinamicamente favorável. Os valores negativos de ΔH confirmam a natureza exotérmica do processo de adsorção, tanto para o efluente sintético quanto para o efluente real. Desta forma, pode-se afirmar que o processo de adsorção do corante amarelo crepúsculo por carvão ativado de casca de coco é exotérmico, espontâneo e favorável.

A caracterização do efluente real após o processo de adsorção mostrou que os valores dos parâmetros DBO e DQO não tiveram uma redução significativa para que o efluente seja considerado passível de reuso. Porém, a cor verdadeira, a cor aparente, a

turbidez e a porcentagem de corante presente no efluente tiveram uma redução significativa.

O estudo em coluna de leito fixo do corante amarelo crepúsculo foi feito em relação ao efeito da vazão de alimentação e a altura do leito. O efeito da vazão foi avaliado satisfatoriamente apenas para a vazão de $4,5 \text{ mL min}^{-1}$, pois nesta vazão o tempo de ruptura foi menor, ou seja, 95 % do corante presente no efluente é adsorvido num curto período de tempo. O melhor ajuste dos dados foi obtido pelo modelo de Yan, em todas as vazões investigadas, pois este modelo se ajusta bem para curvas de ruptura que tenham a cauda mais pronunciada. Os coeficientes de determinação do modelo de Yan foram satisfatórios para todas as vazões ($R^2 \geq 0,98$).

Para o efeito da altura do leito, os modelos de Thomas e Yoon-Nelson foram mais adequados aos dados experimentais, pois o modelo de Yan não prevê o formato das curvas de ruptura nos ensaios onde a cauda é mais pronunciada.

Em relação ao coeficiente de transferência de massa do modelo de Thomas (k_{TH}), houve um aumento com o aumento da vazão de alimentação e uma redução com o aumento da altura do leito. O aumento do coeficiente de transferência de massa devido ao efeito da vazão está relacionado à diminuição da resistência sólido/líquido causada pelo aumento da vazão de alimentação e a diminuição do coeficiente de transferência de massa está relacionado ao aumento da resistência na interface sólido/líquido causado pelo aumento da altura do leito.

Na reprodução dos dados do efluente real na coluna de adsorção em leito fixo, verificou-se que o tempo de ruptura é menor no efluente real, assim como o tempo de saturação. A quantidade total adsorvida por grama de adsorvente não variou significativamente. Portanto, os resultados obtidos no estudo de adsorção em coluna de leito fixo do corante amarelo crepúsculo presente em um efluente sintético prevê de maneira real e satisfatória o que acontece com a adsorção do corante amarelo crepúsculo presente em um efluente real, proveniente da indústria de refrigerante.

Desta maneira, comprovadamente, o processo de adsorção com carvão ativado foi muito eficiente para retirar o corante amarelo crepúsculo presente em efluente da indústria de refrigerante. A etapa de adsorção deveria ser incorporada no processo, ao

final da linha de processamento do refrigerante, para retirar os compostos recalcitrantes como o corante amarelo crepúsculo. Em seguida o efluente seguiria seu curso normal, rumo ao tratamento biológico.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar o estudo da dessorção do corante amarelo crepúsculo pelo carvão ativado;
- Realizar o mesmo estudo com efluentes contendo o corante amarelo crepúsculo que sejam provenientes de outros tipos de indústria alimentícia;
- Avaliar o processo de adsorção em batelada e em leito fixo para efluente de refrigerante que contenham outros tipos de corantes e comparar com os resultados obtidos neste estudo;
- Avaliar outros processos para remoção do corante amarelo crepúsculo presente em efluente real, como processos oxidativos avançados, ozonização, dentre outros, e verificar a viabilidade de reuso do efluente pós-tratado.
- Simular e otimizar o processo de adsorção do corante amarelo crepúsculo pelo carvão ativado em scale-up.

REFERÊNCIAS

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química.

Corantes e Pigmentos: Classificação. Disponível em:
<http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_%20classificacao.asp>. Acesso em:
10/11/2011

ABIR - Associação brasileira das Indústrias de Refrigerantes e Bebidas Não Alcoólicas. Disponível em: <http://www.abir.org.br/>. Acesso em 10/05/2011.

AGRAWAL A., SAHU K. K. **Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue.** Journal of Hazardous Material, v. B137, p. 915 -924, 2006.

AHMAD, A. L.; LOH, M. M.; AZIZ, J. A. **Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption.** Dyes and Pigments, v. 75, p. 263-272, 2007.

AKSU, Z.; GONEN, F. **Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves.** Process Biochemistry, v. 39, p. 599-613, 2004.

AKSU, Z.; KABASAKAL, E. **Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon.** Separation and Purification Technology, v. 35, p. 223-240, 2004

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 10 nov. 2010.

APHA - **American Public Health Association**. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington, 1995.

ASANO, T. **Planning and implementation of water reuse projects**. Water Science and Technology, v. 24, n. 9, p. 1-10, 1991.

BAUGHMAN, G. L; WEBER, E. J. **Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: kinetics and products**. Environmental Science and Pollution Research, v. 28 p. 267-276, 1994.

BORBA, C. E. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo**. 163 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

BORBA, C. E.; SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M.; KROUMOV, A. D.; GUIRARDELLO, R. **Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution**. Journal of Hazardous Materials, v.152, p.366-372, 2008.

BRASIL, Resolução nº 386, de 05 de agosto de 1999 a. Aprova o Regulamento técnico sobre aditivos utilizados segundo as boas práticas de fabricação e suas funções. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 9 de agosto de 1999. Disponível em: <[http:// www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br)>. Acesso em: 10 nov. 2010.

BRASIL, Resolução nº 389, de 05 de agosto de 1999 b. Aprova o Regulamento técnico que aprova o uso de Aditivos Alimentares, estabelecendo suas Funções e seus Limites Máximos para a Categoria de Alimentos 16: Bebidas - subcategoria 16.2.2 – Bebidas não Alcoólicas Gaseificadas e não Gaseificadas. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 9 de agosto de 1999. Disponível em URL: <[http:// www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br)>. Acesso em: 10 nov. 2010.

BRASIL, Resolução nº 388, de 05 de agosto de 1999c. Aprova o Regulamento técnico que aprova o uso de Aditivos Alimentares, estabelecendo suas Funções e seus

Limites Máximos para a Categoria de Alimentos 19 - Sobremesas. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, DF, Brasília, 9 de agosto de 1999.

Disponível em: <[http:// www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br)>. Acesso em: 10 nov. 2010.

BRANEN, A. L.; DAVIDSON, P. M.; SLMINEN, S.; THORNGATE, J. H. **Food Additives**. Ed. Marcel Dekker. 2002.

BROWN, T. M.; DRONSFIELD, A. T.; WALKER, J.S. **Azo Dyes - A Colourful Story**. Education in Chemistry, p. 12-14, Jan. 2001.

BURKERT C. A. V. **Separação de glucose, fructose, oligossacarídeos e dextranas utilizando zeólitas**. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

CANTELI, A. M. D. **Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado**. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UFPR, Curitiba, 2013.

CARPINÉ, C.; DAGOSTIN, J. L. A.; SILVA, V. R.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R. **Adsorption of volatile aroma compound 2-phenylethanol from synthetic solution onto granular activated carbon in batch and continuous modes**. Journal of Food Engineering, v. 117, p. 370-377, 2013.

CARVALHO, W.A.; JIMENEZ, R.S.; BOSCO, S.M. **Removal of toxic metals from wastewater**. Journal Colloid Interface Science, v. 281, p. 424-431, 2005.

CHIVOLA, A.; D'AMATO, E.; BACIOCCHI, R. **Ion exchange treatment of groundwater contaminated by arsenic in the presence of sulphate. Breakthrough experiments and modeling**. Water Air Soil Pollut, v. 223, p. 2373-2386, 2012.

CHUNG, K. T.; STEVENS, S.E.J. **Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminthes.** Environmental Toxicology and Chemistry, v. 12, p. 2121-2132, 1993.

CASTILLA C. M. **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials.** Science Direct, v. 42, p. 83-94, 2004.

CIOLA R. **Fundamentos da Catálise**, Ed. 1, Editora Moderna, São Paulo, 1981.

CLYDESDALE, F.M. **Color as a factor in food choice.** Critical Reviews in Food Science and Nutrition, v. 33, p. 83- 101, 1993.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio ambiente. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/conama/>>. Acesso em 20/05/2011.

COSMO QUÍMICA. Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico. Disponível em <<http://cosmoquimica2.tempsite.ws/waUpload/0021712201094827.pdf>>. Acesso em 12/05/2011.

CRINI, G.; BADOT, P.M. **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recente literature.** Progress in Polymer Science, v. 33, p. 399-447, 2008.

DABROWSKI A. **Adsorption - from theory to practice.** Advances in Colloid and Interface Science. v. 93, p. 135-224, 2001.

DERMIBAS, A. **Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review.** Journal Hazard Mater, v. 167, p. 1-9, 2009.

DOĞAN, M.; ALKAN M.; TÜRKYILMAZ, A.; ÖZDEMİR, Y. **Kinetics and mechanism of removal methylene blue by adsorption onto perlite.** Journal of Hazardous Materials, v. B109, p. 141-148, 2004.

DONG, Y.; LU, B.; ZANG, S.; ZHAO, J.; WANG, X.; CAI, Q. **Removal of methylene blue from coloured effluents by adsorption onto SBA-15.** Journal Chemical Technology Biotechnology. v. 86, p. 616-619, 2011.

DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L.G.; GONÇALVES, J.O.; PINTO, L.A.A. **Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: Estudos de equilíbrio e termodinâmica.** Química Nova, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

ERDEM, E.; ÇÖLGEÇEN, G.; DONAT, R. **The removal of textile dyes by diatomite earth.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 282, p. 314-319, 2005.

FENNEMA, O. R.; PARKIN, K. L.; DAMODARAM, S. **Química de Alimentos de Fennema.** Porto Alegre: Editora Artmed. 4ª edição, 2010

FERNÁNDEZ C., LARRECHI M. S., CALLAO M. P. **An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents.** Trends in Analytical Chemistry, v. 29, n° 10, p. 1202-1211, 2010.

FERREIRA I. **Síntese e biodegradação de corantes azo pelo Phanerochaete chrysosporium.** Tese de Mestrado em Ciências do Ambiente. Universidade do Minho, 1998.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Evaluation of certain food additives.** Geneva, p. 1-37, 1974.

FREITAS, A. F.; MENDES, M. F.; COELHO, G. L. V. **Estudo termodinâmico da adsorção de ácidos carboxílicos em carvão ativado.** Revista Universidade Rural, v. 24, p. 28-42, 2005

GIORDANO, G. **Avaliação ambiental de um balneário e estudo de alternativa para controle da poluição utilizando o processo eletrolítico para o tratamento de esgotos.** Niterói - RJ. Dissertação de Mestrado (Ciência Ambiental) Universidade Federal Fluminense, 1999.

GEANKOPLIS C. J. **Procesos de Transporte y Operaciones Unitárias.** Companhia editorial continental, S.A. de C.V. Tercera edición. México, p. 773, 1998.

GUBULIN, J. C. e FREIRE, J. T. Laboratório Didático Tópicos Especiais em Fenômenos de Transporte, UFSCar, São Carlos, 1990.

JARDIM, W. F., CANELA, M. C. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos.** Caderno temático – volume 1, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

HAGHSERESHT F.; NOURI, S.; FINNERTY J. J.; LU G. Q. **Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon.** Journal of Physical Chemistry, v. 106, n° 42, p. 10935-10943, 2002.

HAN, R.; WANG, Y.; ZOU, W.; WANG, Y.; SHI, J. **Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column.** Journal of Hazardous Materials v. 145, p. 331–335, 2007.

HINES, A. L.; MADDOX, R. N. **Mass Transfer: Fundamentals and Applications.** New Jersey: Prentice-Hall PTR, p. 542, 1985.

HO Y. S. e MCKAY G. **Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat**. Chemical Engineering Journal, v. 70, p.115-124, 1998.

HO Y. S.; MACKAY G.; YEUNG L. L. **Selective adsorbentes from ordered mesoporous sílica**. Langmuir, v. 19, p. 3019-3024, 2003.

IDAHO (NATIONAL ENGINEERING LABORATORY). Waste treatment technologies. Idaho Falls, v. 13, 1992.

IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R.; ZUIM, D. R.; VASQUES, E. C.; FERREIRA, M. A. **Kinetics and thermodynamics of remazol brilliant blue adsorption on a Orange-peel adsorbent**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 30, n. 3, 2013.
IUPAC Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n.4, p. 603-619, 1985.

JUANG, R. S; TSENG, R. L.; WU, F. C. **Role of Microporosity of Activated Carbons on Their Adsorption Abilities for Phenols and Dyes**. Adsorption, v. 7, p. 65-72, 2001.

JUANG, R-S.; KAO, H-C.; CHEIN, W. Column removal of Ni (II) from synthetic electroplating wastewater using a strong-acid resin. **Separation and Purification Technology**, v. 49, p. 36–42, 2006.

KHALED A., EL NEMR A., EL-SIKAILY A., ABDELWAHAB O. **Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: adsorption isotherm and kinetic studies**. Journal of Hazardous Material, v. 165, p. 100-110, 2009.

KNAEBEL K. S. **For your next separation**. Chemical Engineering Progress, p. 92-102, 1995.

KO, D. C. K., PORTER, J. F., McKAY, G. **Film-pore diffusion model for the fixed bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char.** Water Research., v.35, p. 3876-3886, 2001.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis.** Química Nova, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LIMA A.C.S.; AFONSO J.C. **A química do refrigerante.** Química Nova na Escola, v. 31, n°3, p. 210-215, 2009.

LIU G.; MA J.; LI X.; QIN Q. **Adsorption of bisphenol a from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments.** Journal of Hazardous Materials, v. 164, p. 1275-1280, 2009.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. **Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation.** Dyes and Pigments. v. 71, p. 236-244, 2006.

MACCABE W. L.; SMITH J. C.; HARRIOTT P. **Unit operations of chemical engineering.** 5^a ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.

MALIK P. K. **Dye Removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics.** Journal of Hazardous Materials. v. 113, p. 81-88, 2004.

MALKOK, E.; NIHOGLU, Y. **Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column.** Journal of Hazardous Materials, v. 135, p. 328–336, 2006.

MARTINS M.A.M.; FERREIRA I.C.; SANTOS I.M.; QUEIROZ M.J. e LIMA N. **Biodegradation of bioaccessible textile azo dyes by Phanerochaete chrysosporium.** Journal of Biotechnology, v. 89, p. 91-98, 2001.

MARTINS M.A.M.; QUEIROZ M.J., SILVESTRE A.J.D. e LIMA N. **Relationship of chemical structures of textile dyes on the pre-adaptation medium and the potentialities of their biodegradation by *Phanerochaete chrysosporium***. *Research in Microbiology*, v. 153, p. 361-368, 2002.

MARTINS M.A.M.; LIMA N.; SILVESTRE A.J.D. e QUEIROZ M.J. **Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes**. *Chemosphere* v. 52, p. 967-973, 2003.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso racional e reuso**. São Paulo: Oficina de Textos, 2005.

MITTAL A.; KURUP L.; MITTAL J. **Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers**. *Journal Hazardous Materials*, v. 146, p. 243- 248, 2007.

MUSTAFÁ, I.; SPONZA, T. D. **Effect of oxygen on decolorization of azo dyes by *Escherichia coli* and *Pseudomonas* sp. and fate of aromatic amines**. *Process Biochemistry*, n° 38, p. 1183-1192, 2003.

OLIVEIRA, P. S. A. **Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada**. Dissertação de mestrado – Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica (IDIT), Universidade do Porto, FEUP, 2009.

O'NEILL, C.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L.; ESTEVES, S.; WILCOX, S.J. **Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating in simulated textile effluent**. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 53, n° 2, p. 249-254, 2000.

OZTURK, N.; KAVAK, D. **Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 127, p. 81–88, 2005.

PALHA, P.G. **Tecnologia de refrigerantes**. Rio de Janeiro: AmBev, 2005.

PANSWAD, T.; LUANGDILOK, W. **Decolorization of Reactive Dyes with Different Molecular Structures Under Different Environmental Conditions**. Water Research, v. 34, n° 17, p. 4177-4184, 2000.

PASZCZYNSKI, A.; CRAWFORD, R.C. **Potential for bioremediation of xenobiotic compounds by the white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium***. Biotechnology Progress, v. 11, p. 368-379, 1995.

PAWLOWSKY, U. **Comparação de Tecnologias para Reciclagem de Águas Residuárias Tratadas em Indústria de Café**. Gestão Ambiental, n° 21, 2003.

PEREIRA M. F. R.; ORFAO J. J. M.; FIGUEIREDO J. L. **Adsorbentes em la solución de algunos problemas ambientales**. Capítulo 5, Editora Ciência y Tecnología para el Desarrollo. p. 79, 2004.

PIELESZ, A. **The process of the reduction of azo dyes used in dyeing textiles on the basis of infrared spectroscopy analysis**. Journal of Molecular Structure, v. 511, p. 337-344, 1999.

PINTO L.A.A.; PICCIN J.S.; DOTTO G.L.; VIEIRA, M.L.G. **Kinetics and mechanism of the food dye FD&C Red 40 adsorption onto chitosan**. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 56, p. 3759-3765, 2011.

PORTAL LABORATÓRIO VIRTUAL. Disponível em: <<http://labvirtual.eq.uc.pt>>. Acesso Em: 05/07/2013.

RAFII, F.; COLEMAN, T. **Azoreductase activity of anaerobic bacteria isolated from human intestinal microflora**. Applied and Environmental Microbiology, v. 56, p. 2146-2151, 1990.

RAJORIYA, R. K.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; WASEWAR, K. L. **Adsorption of benzaldehyde on granular activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamic.** Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, v. 21, n. 3, p. 219–226, 2007.

RANJANA D.; TALAT M.; HASANA S. H. **Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue 'rice polish'.** Journal of Hazardous Materials, v. 166, p. 1050 - 1059, 2009.

REED B. E.; MATSUMOTO M. R. **Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions.** Separation Science and Technology, v. 28, n° 13 e 14, p. 2179 - 2195, 1993.

RODRIGUES, M.V.N.; RODRIGUES, R.A.F; SERRA, G.E. **Produção de xarope de açúcar invertido obtido por hidrólise heterogênea, através de planejamento experimental.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 20, p. 103-109, 2000.

ROSA, S.E.S.; COSENZA, J.P. e LEÃO, L.T.S. **Panorama do setor de bebidas no Brasil.** BNDES Setorial. v. 23, p. 101-149, 2006.

RUTHVEN D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process.** John Wiley & Sons: New York, 1984.

SANTOS, M. S.; RIBEIRO, F. M. **Cervejas e refrigerantes.** São Paulo: CETESB, p. 27, 2005. Disponível em:<<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em 04/05/2011.

SILVA FILHO, A. **Tratamento terciário de Efluente de uma Indústria de refrigerantes Visando ao Reuso – Um Estudo de Caso.** Rio de Janeiro - RJ. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Do Rio de Janeiro, 2009.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica.** v. 2, ed. 7, Rio de Janeiro: LTC, 2002.

STYLIDI, M.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. **Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 40, p. 271–286, 2003.

SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. **Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 272, n.1-2, p. 89–104, 2006.

SUZUKI M. **Adsorption Engineering.** Kodansha Ltda. Japan, 1990.

TOCCHINI, R. P.; NISIDA, A. L. A. C. **Industrialização de Refrigerantes.** Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1995.

TREYBAL, R. E. Mass-Transfer Operations. 3^a ed. New York: McGraw-Hill, 1980.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola.** Tese de Mestrado, PUC-Rio, 2007.

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

VENTURINI FILHO, W. G. **Tecnologia de Bebidas.** São Paulo: Editora Edgard Blücher. 1^a edição, 2005.

ZUIM, D. R.; CARPINÉ, D.; DISTLER, G.; SCHEER, A.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R. **Adsorption of two coffee aromas from synthetic aqueous solution onto granular activated carbon derived from coconut husks.** Journal of Food Engineering, v. 204, p. 284-292, 2011.

WEBER, W.J. e SMITH, J.M. **Simulation and Design Models for Adsorption Processes.** Environmental Science Technology, v. 21, n.11, p. 1040-1050, 1987.

WRI – World Resources Institute. World Resources 2002-2004 decisions for the Earth: balance, voice and power. Disponível em: <<http://www.wri.org>>. Acesso em: 20 mar. 2013.

YOUSSEF A. M.; EI-NABARAWT T.; SAMRA S. E. **Sorption properties of chemically – activated carbons. Sorption of cadmium (II) ions.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, v. 235, p. 153 - 163, 2004.

YU, J.; CHEN, H.; YUE, P. L. **Distribution and change of microbial activity in combined UASB and AFB reactors for wastewater treatment.** Bioprocess Engineering, v. 22, p. 315-322, 2000.

APÊNDICE

REVIEW

Modelling studies by adsorption for the removal of sunset yellow azo dye present in effluent from a soft drink plant

Érika de Castro Vasques*, Danielle Carpiné, João Luiz Andreotti Dagostin, Anderson Marcos Dias Canteli, Luciana Igarashi-Mafra, Marcos Rogério Mafra and Agnes de Paula Scheer

Post-Graduation Program of Food Engineering, Chemical Engineering Department, Federal University of Paraná, PO Box 19038, 81531-990 Curitiba, Paraná, Brazil

(Received 1 September 2013; accepted 1 December 2013)

This paper reports a study on the adsorption of the dye sunset yellow, present in an aqueous synthetic solution and a real effluent from a soft drink plant, onto granular-activated carbon derived from coconut husks, using a batch system. The kinetic equilibrium was investigated using two different dye concentrations (10^2 and 10^3 mg L⁻¹) at 25°C and 150 rpm. The adsorption isotherms and thermodynamics parameters were evaluated at 25°C, 35°C, 45°C and 55°C, using the synthetic and real effluents ($5\text{--}10^3$ mg L⁻¹). Experimental data showed that the adsorbent was effective in the removal of sunset yellow dye and the contact time required to attain the adsorption equilibrium did not exceed 10 h. The adsorption capacity was not influenced within a wide range of pH values (1–12), although at high dye concentrations it increased with increasing temperature for both the synthetic and real effluents. The Redlich–Peterson isotherm best represented the equilibrium data of the system. The negative values obtained for ΔG^0 and ΔH^0 suggest that this adsorption process is spontaneous, favourable, and exothermic. The positive values for ΔS^0 indicate an increase in the entropy at the solid/liquid interface. Based on the results of this study, adsorption appears to be a promising method for the removal of sunset yellow azo dye from effluent generated at soft drink plants.

Keywords: adsorption; kinetics; isothermal; thermodynamics; azo dye

1. Introduction

Dyes are used in several industries in products ranging from textiles to food ingredients. Sunset yellow is one of the major dyes employed in such industries. It is added to foods in order to enhance the colour of or impart colour to the final product, since food systems are frequently subjected to a loss of colouration or a colour intensity reduction after processing. However, the presence of dyes in industrial effluents may interfere with the passage of light, which in turn makes it difficult for the colouring components to be degraded, causing serious adverse effects on aquatic ecosystems receiving such discharges.[1]

Most reactive dyes contain a chromophore group with an azo bond ($-\text{N}=\text{N}-$) in their molecular structure and thus they are considered as recalcitrant compounds which means that in nature it is difficult for the complete degradation of these contaminants to occur.[2] Some conventional treatments are able to break the ($-\text{N}=\text{N}-$) bond. However, some reactive dyes may contribute to the formation of toxic intermediate compounds in these processes due to the presence of aromatic rings in their molecules. Moreover, studies indicate that certain dyes, especially azo dyes, may be highly carcinogenic.[3]

The dye known as sunset yellow is a mono-azo (Figure 1) and is widely used in food products such as juices, soft drinks, candies, jellies, and snacks, in order to give them a yellow-orange colouring. Most foods that receive this dye also have orange, peach, and mango aroma compounds added to give a fruity flavour and aspect. Most studies found in the literature are directed to the removal of textile dyes, and the removal or degradation of food dyes has been rarely investigated.[4]

Different techniques can be employed to remove colour, which can be grouped into biodegradable methods, non-destructive methods, and oxidative processes (with or without the use of radiation). Among the non-destructive methods, adsorption is one of the most noteworthy, and its effectiveness in most dye removal treatments has been verified.[5]

By definition, adsorption is the process of transferring one or more constituents (adsorbates) of a fluid phase (gas or liquid) to the surface of a solid phase (adsorbent).[6] To assess the adsorption process for a certain component, equilibrium studies need to be carried out. The equilibrium relationship established between a component concentration in the fluid phase and its concentration in the adsorbent

*Corresponding author. Email: erikacvas@yahoo.com.br

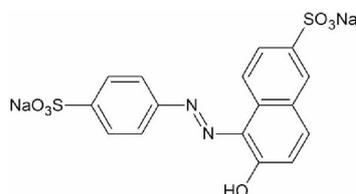


Figure 1. Chemical structure of sunset yellow dye.

particles at a given temperature is described by adsorption isotherms. There are a few isotherm models that merit attention when studying adsorption: the Langmuir and Freundlich models, which are widely employed in such a process and commonly found in the literature and, similarly, the Redlich–Peterson model, which incorporates the characteristics of the two previously mentioned models. The capacity for the adsorption of a liquid onto a solid is dependent on the nature of both the adsorbent and the adsorbate, and on the process parameters, such as temperature, pH, and agitation.[7]

Many scientific publications have described methods for the adsorption of synthetic dyes from synthetic blends, but these were not applied to real effluents generated by industrial plants. Thus, this study aims to assess the adsorption efficiency using granular-activated carbon (GAC) in the removal of the artificial dye sunset yellow from synthetic and real effluents, the latter originating from a soft drink plant. To achieve this main objective, it was necessary to obtain the kinetic equilibrium time, characterize the adsorbent and soft drink plant effluent, evaluate factors that can influence the adsorption process, and obtain the equilibrium data and thermodynamic parameters of the process.

2. Material and methods

2.1. Chemicals and materials

The effluent used in this study was collected from a soft drink plant located in Curitiba, Parana State, Brazil. The collection point was located immediately before discharge into the equalization tank. Sunset yellow dye was supplied by Duas Rodas Industrial® (Jaraguá do Sul, Brazil) and used to produce the synthetic effluent solution. Distilled water was used to prepare all solutions. Commercial-grade GAC derived from coconut husks was provided by Carbomafra Chemical Industries S.A (Curitiba, Brazil). The adsorbent was used as received without further treatment.

2.2. Adsorbent characterization

The GAC was produced by calcination and physical activation and had a particle size distribution of 12–25 mesh. A morphological characterization of the adsorbent was carried out by scanning electron microscopy (SEM) analysis (JEOL JSM-6360LV, Tokyo, Japan). The average pore diameter

and specific surface area were determined by the Brunauer–Emmett–Teller (BET method) [9] using a QuantaChrome® Autosorb-1 instrument (Boynnton Beach, USA).

2.3. Wastewater characterization

The wastewater (real effluent) used in this study was characterized according to the following parameters: chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD), and total organic carbon (TOC) measured using a Shimadzu TOC 500 with an automatic sample injector. Also, the determination of the apparent colour, true colour, pH, turbidity, and total and suspended solids was carried out according to Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

The sunset yellow dye content of the wastewater was determined by high performance liquid chromatography using an Agilent Technologies, 1200 series, chromatograph equipped with a diode-array detector, auto-sampler, quaternary pump, and degassing system.

2.4. Analytical measurements

To ascertain the amount of dye adsorbed, aliquots of the samples were analysed on a spectrophotometer (UV–VIS 1100) and readings were correlated with a calibration curve. The correlation coefficient of the calibration curve obtained for the synthetic and real solutions was $R^2 = 0.999$. All readings were performed at 480 nm. For the quantification of the sunset yellow dye, an adaptation of the methodology described by Dotto et al. (2011) was used.

2.5. Adsorption experiments

The experiments to investigate the adsorption of sunset yellow dye onto GAC were performed in a batch system, using both synthetic and real effluents' solutions as adsorbate streams. In order to perform the kinetics and isotherm experiments, 0.300 g samples of the adsorbent were placed in conical flasks containing 30 mL of effluent solution or synthetic aqueous solution and shaken at 150 rpm in a temperature-controlled orbital shaker (model TE-421, TECNAL, Piracicaba, Brazil), as described by Vasques et al.[9] All samples were filtered prior to analysis, using quantitative filter papers (JP40 25 μm a white ribbon filter; J. Prolab®, São José dos Pinhais, Brazil) and the amount adsorbed was determined by means of a spectrophotometer (Labstore UV–VIS 1100, Santa Quitéria, Brazil).

In order to evaluate the effect of the solution pH on the adsorption capacity of the GAC for the sunset yellow dye, a test was carried out using 0.300 g of adsorbent and synthetic dye solutions ($C_0 = 10^2 \text{ mg L}^{-1}$) at different pH values ranging from 1 to 12 (adjusted using HCl and NaOH).

The kinetics experiments were conducted using the synthetic effluent, with two different dye concentrations (10^2

and 10^3 mg L^{-1} in water at 25°C . These concentrations were defined to evaluate the equilibrium time to reach the highest ranges determined from the isotherms. The adsorption kinetics was determined by analysing the adsorptive uptake of the dye from each aqueous solution at different time intervals over a period of 24 h. For the adsorption isotherm experiments, sunset yellow dye aqueous solutions and real effluent solutions, both at concentrations ranging from 5 to 10^3 mg L^{-1} , were placed in flasks containing the adsorbent, and maintained at 25°C , 35°C , 45°C and 55°C under stirring until equilibrium was reached.

2.6. Adsorption kinetic models

The adsorption kinetics determines the influence of the time of contact between the adsorbate and the adsorbent on the amount adsorbed. The kinetic models include pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich equations. The pseudo-first-order equation (Equation (1)) is widely used to investigate the adsorption kinetics of aqueous solutions[10]

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t), \quad (1)$$

where q_e and q_t are the amounts of solute per mass of adsorbent (mg g^{-1}) at equilibrium and at time t , respectively, and k (min^{-1}) the first-order rate constant of adsorption.

Integrating Equation (1) and considering the boundary conditions $t = 0, t = t$, and $q_t = q_t$, we obtain the following equation:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - kt. \quad (2)$$

Dividing Equation (2) by $\ln 10$ gives the following pseudo-first-order equation:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k}{2.303}t. \quad (3)$$

The pseudo-second-order model is shown in the following equation:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (4)$$

where q_e and q_t (mg g^{-1}) are the adsorption capacity at equilibrium and at time t , respectively, and k ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) the second-order rate constant of adsorption.

The following equation represents the Elovich equation, which is widely used to describe the kinetics of the chemisorption of gases onto solids. However, it has also been used to describe the adsorption of pollutants in aqueous media[11]

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta \cdot q_t), \quad (5)$$

where q_t is the adsorption capacity at time t (mg g^{-1}), α the initial adsorption rate ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), and β the desorption constant (g mg^{-1}).

Applying the boundary conditions $q_t = 0$ at $t = 0$ and $q_t = q_t$ at $t = t$ in Equation (5) yields the following Elovich equation:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t). \quad (6)$$

The mass of solute adsorbed per mass of adsorbent at each time (q_t) was determined through the mass balance using the following equation:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V, \quad (7)$$

where C_0 is the initial concentration of the adsorbate (mg L^{-1}), C_t the adsorbate concentration at time t (mg L^{-1}), m the mass of the adsorbent (g), and V the volume of the batch (L).

2.7. Adsorption isotherm modelling

Three models were evaluated to describe the experimental data. First, the Langmuir isotherm represented by the following equation considers that each active site of the adsorbent can hold a single component. Thus, the maximum adsorption corresponds to a complete monolayer[12]

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}, \quad (8)$$

where C_e (mg L^{-1}) is the solute concentration in the solution at equilibrium, q_e (mg g^{-1}) the amount adsorbed at equilibrium per adsorbent mass unit, q_m (mg g^{-1}) relates to the maximum adsorption capacity, and K_L (mg L^{-1}) the constant of the Langmuir isotherm.

The characteristics of the Langmuir isotherm can be expressed in terms of a dimensionless constant called the separation factor (R_L), as shown in the following equation:

$$R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_0), \quad (9)$$

where C_0 is the higher initial solute concentration. The value of R_L indicates the nature of the isotherm. When $R_L > 1$ adsorption is unfavourable, for $R_L = 1$ adsorption is linear, for $0 < R_L < 1$ adsorption is favourable, and for $R_L = 0$ the adsorption is irreversible.

The Freundlich isotherm (Equation (10)) is an empirical model. Similar to the Langmuir model, this isotherm is also appropriate for monolayer adsorption

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}, \quad (10)$$

where K_F (L g^{-1}) and n are the constants of Freundlich isotherm, which are dependent on many experimental factors, such as the distribution of active sites and the adsorption capacity of the adsorbent. The dimensionless parameter n indicates that the adsorption is favourable when $1 < n < 10$. The disadvantage of the Freundlich model lies in the fact that it does not forecast the saturation state of

the adsorption process and instead, according to the model, the solid phase can adsorb infinitely. For this reason, this model is recommended for modelling limited segments of experimental data.[13]

The Redlich–Peterson isotherm (Equation (11)) includes three parameters and incorporates characteristics of both the Langmuir and the Freundlich isotherm

$$q_e = \frac{a \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e^g}, \quad (11)$$

where a , b , and g are constants of the model. The constant g characterizes the isotherm as follows: when $g = 1$ the Langmuir isotherm is predominant, while for $g = 0$ the Freundlich isotherm predominates.

Experimental data modelling was performed by nonlinear regression using Statistica 6.0 (StatSoft®, Tulsa, USA) software. The coefficient of determination (R^2) and mean relative error (MRE) (Equation (12)) define the capacity of the models to reproduce the experimental data

$$\text{MRE} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|q_{\text{exp}} - q_{\text{pred}}|}{q_{\text{pred}}}, \quad (12)$$

where q_{exp} and q_{pred} are the experimental and predicted values, respectively.

2.8. Thermodynamics of adsorption

The thermodynamic parameters, such as energy and entropy, determine whether the process occurs spontaneously. [14] For each temperature, there will be an equilibrium constant and, hence, a value for the Gibbs free energy, calculated according to the following equation:

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \ln K_a, \quad (13)$$

where R is the ideal gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T the temperature in Kelvin, and K_a the thermodynamic equilibrium constant, obtained by plotting (q_e/C_e) versus q_e and extrapolating q_e to zero. The fundamental equation of thermodynamics (Equation (14)) yields the relationship between the variation in the Gibbs free energy (ΔG^0), the variation in the enthalpy (ΔH^0), and the variation in the entropy (ΔS^0) in the adsorption system.

The values of ΔH^0 and ΔS^0 are obtained through the angular and linear coefficients of the plot of $\ln K_a$ versus $(1/T)$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0. \quad (14)$$

3. Results and discussion

3.1. Characterization of adsorbent

The SEM images in Figure 2 show the morphology of the activated carbon after the adsorption process to remove the dye sunset yellow from the real effluent.

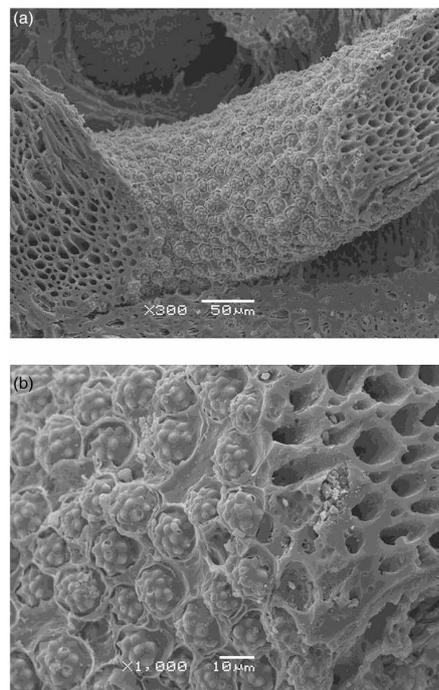


Figure 2. SEM micrographs of activated carbon after the adsorption process to remove the dye sunset yellow from the real effluent. Magnification (a) 300 × and (b) 1000 ×.

The results indicated that the surface of the original GAC was irregular, heterogeneous, and highly porous, typical of adsorbents such as activated carbon. Zuim et al. [15] and Carpiné et al. [16] observed the same morphology for activated carbon derived from coconut shell (Carbomafta®) in studies involving the adsorption of flavours present in coffee. The globular bodies observed are silica residues, which are the predominant residues of GAC production from coconut shell. These silica residues are exposed after the activation process and in high amounts they can affect the adsorption efficiency due to blockage of the adsorbent pores.

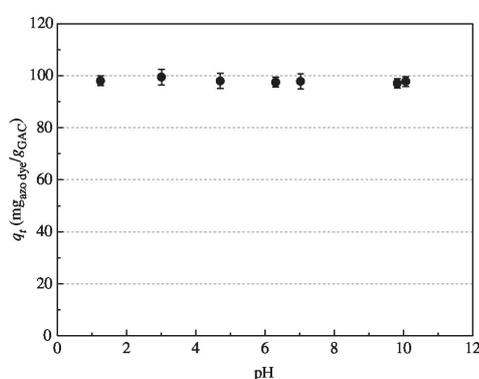
Table 1 shows the results obtained for the surface area, pore volume, and diameter of the GAC used in this study, obtained using the BET method.

The GAC used in this study exhibited a relatively high BET surface area ($749 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). The predominance of micropores (95.7%) indicates that there is a large area for the adsorption of molecules and, hence, few areas of stagnation.

The average pH values for the real and synthetic effluents were 4.59 and 7.32, respectively. Figure 3 shows the results obtained for the experiments to determine the influence of the pH on the dye adsorption.

Table 1. Textural characteristics of the GAC.

Textural characteristics	Values
BET area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	749
Micropore area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	717
Mesopore area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	32
Average pore diameter (\AA)	23.4
Total pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.439
Micropore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.388
Mesopore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.051

Figure 3. Influence of pH on the adsorption of the dye sunset yellow by activated carbon under the operating conditions $T = 25^\circ\text{C}$, $v = 150 \text{ rpm}$, $t = 24 \text{ h}$, and $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$.

Under the operating conditions and the range of solution pH values used, it could be observed that no significant variation occurred in the adsorption capacity of GAC in the presence of sunset yellow dye. This result corroborates those obtained in the study by Dotto et al. in which the removal of dyes by activated carbon and diatomaceous earth was not affected by variations in the pH of the reaction medium. According to Erdem et al. [17] and Demirbas [18], this behaviour might occur due to the inert structure, with an absence of reactive groups in the GAC. Thus, there was no need to adjust the pH of the effluent in order to perform the adsorption experiments.

3.2. Wastewater characterization

Table 2 shows the values for environmental parameters obtained before and after the adsorption process using wastewater. These values are for the original effluent, without the increases in the concentration applied in the kinetic and isotherms experiments.

Based on these results, it can be observed that there was not a significant decrease in the COD, BOD, and TOC values, which is because the adsorption process does not oxidize the organic matter. The apparent colour and true colour are greatly reduced. The pH of the real effluent

Table 2. Wastewater characteristics before and after of the adsorption process.

Parameter	Before adsorption process	After adsorption process
COD (mg L^{-1})	3420.86	2549.76
BOD (mg L^{-1})	2218.39	1216.10
TOC (mg L^{-1})	1138.06	1008.67
Apparent colour (Hz)	180	12.5
True colour (Hz)	120	2.5
pH	4.61	7.35
Turbidity (NTU)	20.24	7.26
Total solids (mg L^{-1})	2910.50	1017.26
Total suspended solids (mg L^{-1})	58.01	12.17
Sunset yellow concentration (mg L^{-1})	2.04	Undetected

increased, possibly due to contact with the adsorbent. The amount of total solids, suspended solids, and turbidity decreased.

The amount of sunset yellow azo dye detected in the wastewater was around 2 mg L^{-1} . To perform the phenomenological study of the process involved in the adsorption of this dye, and address analytical questions, the dye concentration was increased for the other experiments.

3.3. Adsorption kinetics

The effect of the contact time on the adsorption of the synthetic effluent under batch conditions was conducted using two different initial dye concentrations (10^2 and 10^3 mg L^{-1}), at 25°C and 150 rpm . The fitting of the experimental data was performed according to the pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich kinetic models, as presented in Figure 4.

According to the data in Figure 4, the initial adsorption kinetics of the dye was fast, that is, around 50% within the first 2 h for the synthetic dye solution at both concentrations. After this period, the adsorption rate decreased over time until the steady state was reached (in 8 and 10 h, for the 10^2 and 10^3 mg L^{-1} , respectively).

Table 3 presents the parameters of the kinetic models and the calculated $q_{e, \text{calc}}$ and experimental $q_{e, \text{exp}}$ amounts of dye adsorbed at equilibrium for each operating condition used in the assessment of the synthetic effluent.

The theoretical values for $q_{e, \text{calc}}$ obtained with both pseudo-first and pseudo-second-order models had good agreement with the experimental ($q_{e, \text{exp}}$) values. Experimental data for the 10^2 mg L^{-1} solution provided a good fit with all models ($R^2 \geq 0.98$ and $\text{MRE} < 10$). Considering that the kinetic equilibrium time did not exceed 10 h in the concentration range evaluated, the following step was to study the equilibrium in a range of fixed temperatures. The results of this experiment are shown in the adsorption isotherms.

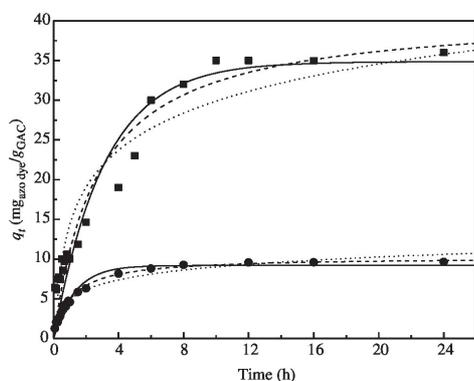


Figure 4. Modelling of the experimental data for the kinetics of the adsorption of sunset yellow dye present in synthetic effluent using activated carbon: (●) 10^2 mg L^{-1} ; (■) 10^3 mg L^{-1} ; (—) pseudo-first-order model; (---) pseudo-second-order model; and (....) Elovich model.

3.4. Adsorption isotherm studies

The adsorption isotherms obtained at 25°C, 35°C, 45°C, and 55°C for the synthetic and real effluents are presented in Figure 5.

According to the adsorption isotherms, it can be observed that for concentrations of dye up to 10^2 mg L^{-1} , the slope of the isotherm curve remains the same and thus the adsorption process is linear. This indicates that there is no influence of the temperature on the maximum amount of sunset yellow dye adsorbed onto GAC (approximately 10 mg g^{-1}) for both synthetic and real effluents. At concentrations greater than 10^2 mg L^{-1} , the adsorption capacity was enhanced at higher temperatures.

The shapes of the isotherms obtained for the synthetic and real effluents differed (mainly at higher C_e) at lower temperatures, whilst the use of higher temperatures resulted in greater similarity between them. Thus, it can be assumed that with increasing temperature, dissolution of the suspended solids in the real effluent is promoted. The experimental data were fitted using Langmuir, Freundlich, and Redlich–Peterson models as shown in Figure 6 and the parameters are described in Table 3.

Table 4 shows that the values for the maximum adsorption capacity ($q_{e \text{ exp}}$) of the activated carbon for the sunset

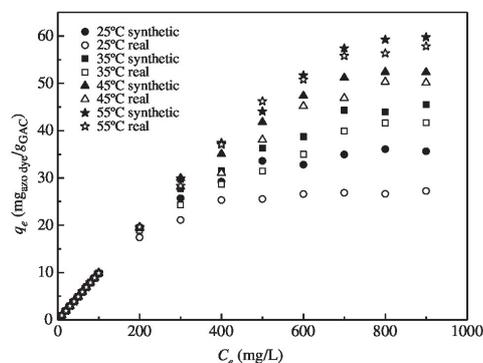


Figure 5. Adsorption isotherms for sunset yellow dye present in the synthetic and real effluents obtained at 25°C, 35°C, 45°C, and 55°C.

yellow dye present in synthetic and real effluents were approximately 63 and 58 mg g^{-1} , respectively, at 55°C. The amount adsorbed almost doubled at the higher compared with the lower operating temperature. On analysing the values for the parameter $q_{e \text{ calc}}$ obtained with the Langmuir model, it is evident that this did not represent reality, since the model overestimates the values obtained experimentally. Based on the graphs of Figure 6 it is even more evident that with the Langmuir model it was not possible to predict the saturation of the system, which explains the high values obtained for $q_{e \text{ calc}}$.

On comparing the correlation coefficient and the MRE for the Langmuir, Freundlich, and Redlich–Peterson models, it can be noted that the Redlich–Peterson isotherm provided the best fit to the experimental data for the equilibrium of the sunset yellow dye ($R^2 > 0.99$ and $\text{MRE} < 5\%$) in the concentration range evaluated in this study.

The parameter n in the Freundlich model and the separation factor R_L in the Langmuir model, for all adsorption temperatures, indicated a favourable result which verifies the isotherm profiles obtained.

3.5. Thermodynamics of adsorption

Based on the favourable results obtained in this study, indicating the equilibrium of the system, the thermodynamic behaviour of sunset yellow dye adsorption using

Table 3. Kinetic parameters for the adsorption of sunset yellow azo dye at 25°C.

Operational condition	q_e (exp)	Pseudo-first-order model				Pseudo-second-order model				Elovich model			
		k_1 (h^{-1})	q_1 (calc)	R^2	MRE (%)	k_2 ($\text{g}_{\text{GAC}}\text{g}_{\text{solute}}^{-1}\text{h}^{-1}$)	q_2 (calc)	R^2	MRE (%)	β ($\text{g}_{\text{dye}}\text{g}_{\text{GAC}}^{-1}$)	α ($\text{g}_{\text{dye}}\text{g}_{\text{GAC}}^{-1}\text{h}^{-1}$)	R^2	MRE (%)
10^2 mg L^{-1}	9.63	0.77	9.19	0.98	9.32	0.09	10.25	0.99	4.11	0.55	27.51	0.98	8.67
10^3 mg L^{-1}	36.02	0.32	34.86	0.95	12.75	0.01	41.03	0.96	13.54	0.14	57.09	0.94	21.61

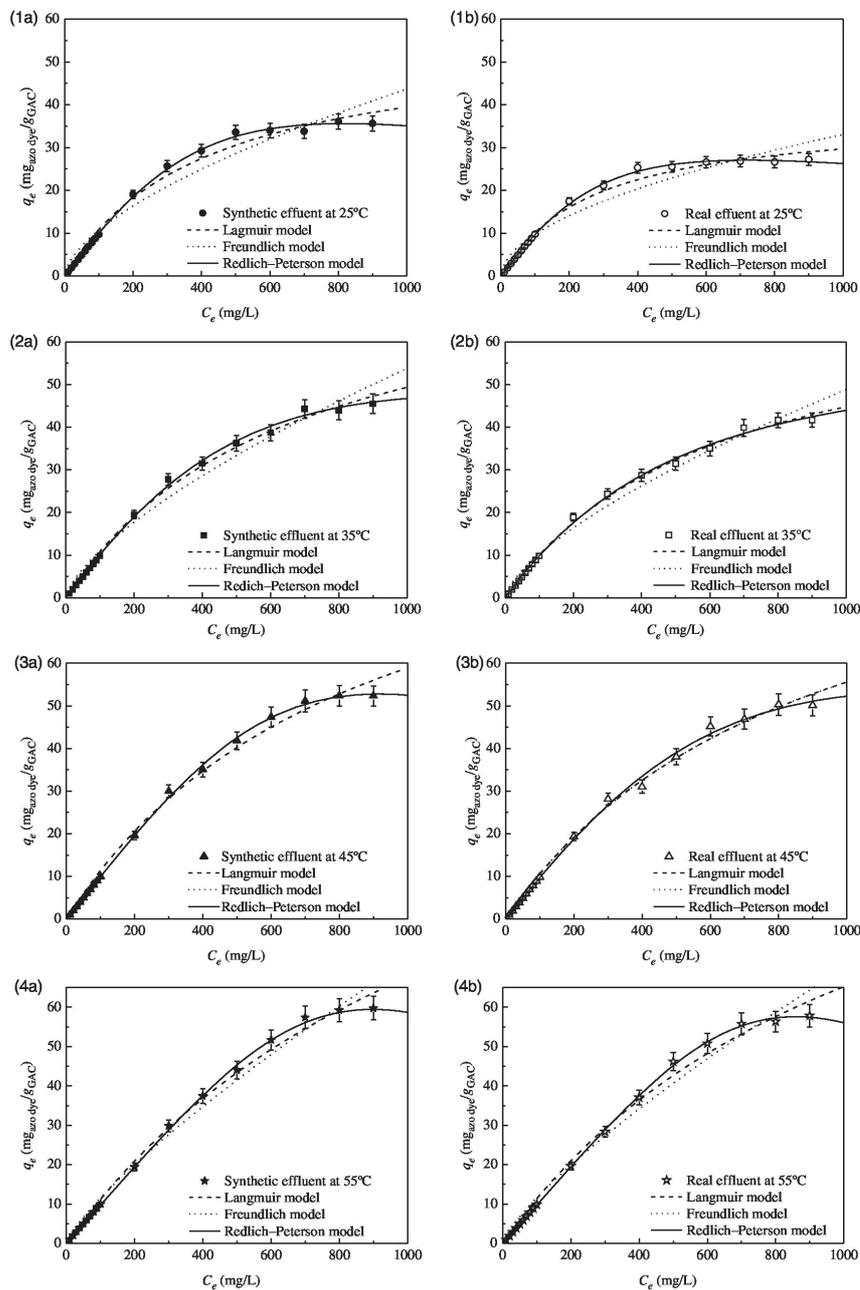


Figure 6. Fitting to the Langmuir, Freundlich, and Redlich–Peterson models of the experimental data for (1a) synthetic effluent at 25°C, (1b) real effluent at 25°C, (2a) synthetic effluent at 35°C, (2b) real effluent at 35°C, (3a) synthetic effluent at 45°C, (3b) real effluent at 45°C, (4a) synthetic effluent at 55°C, and (4b) real effluent at 55°C.

Table 4. Langmuir, Freundlich, and Redlich–Peterson parameters for adsorption of sunset yellow dye in synthetic and real effluents.

T (°C)	q _e (exp)	Langmuir model					Freundlich model				Redlich–Peterson model				
		q _e (calc)	K _L	R _L	R ²	MRE (%)	K _F	n	R ²	MRE (%)	a	b	g	R ²	MRE (%)
<i>Synthetic effluent</i>															
25	35.62	55.64	0.0024	0.32	0.994	13.38	0.64	1.63	0.978	12.19	0.1034	0.125 e ⁻⁴	1.7310	0.999	3.95
35	51.10	81.49	0.0016	0.38	0.997	11.03	0.45	1.45	0.989	6.43	0.1046	0.274 e ⁻⁴	1.5539	0.999	1.07
45	52.31	109.91	0.0012	0.45	0.996	9.13	0.38	1.35	0.991	18.22	0.1001	0.714 e ⁻⁷	2.3677	0.999	2.26
55	62.74	152.72	0.0007	0.55	0.997	9.48	0.29	1.25	0.993	17.14	0.0975	0.282 e ⁻⁹	3.1187	0.999	1.68
<i>Real effluent</i>															
25	27.23	37.65	0.0037	0.2404	0.993	11.81	0.84	1.88	0.969	21.61	0.1046	0.620 e ⁻⁴	1.5607	0.999	3.30
35	41.67	72.85	0.0016	0.3851	0.998	8.44	0.45	1.47	0.993	17.47	0.1077	0.456 e ⁻³	1.1676	0.998	2.46
45	50.11	105.05	0.0012	0.4545	0.997	6.67	0.36	1.35	0.992	16.88	0.0988	0.497 e ⁻⁵	1.7512	0.998	4.51
55	57.82	138.32	0.0009	0.5284	0.996	11.77	0.32	1.28	0.991	18.90	0.0976	0.187 e ⁻⁹	3.1996	0.999	1.42

Table 5. Thermodynamic parameters for sunset yellow adsorption using GAC.

Temperature (K)	Thermodynamic parameter		
	ΔG ⁰ (kJ mol ⁻¹)	ΔH ⁰ (kJ mol ⁻¹)	ΔS ⁰ (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
<i>Synthetic effluent</i>			
298	-259.29	-31.27	+0.76
308	-267.23		
318	-275.64		
328	-282.38		
<i>Real effluent</i>			
298	-258.55	-70.88	+0.64
308	-270.34		
318	-270.34		
328	-278.02		

activated carbon derived from coconut shell was evaluated, according to the ΔH⁰, ΔG⁰, and ΔS⁰ values obtained for the adsorption process. These thermodynamic parameters are given in Table 5.

The negative values of ΔG⁰ indicate that the adsorption of the sunset yellow dye onto the adsorbent is a spontaneous, thermodynamically favourable, process. Also, with increasing temperature, the value of ΔG⁰ decreases indicating that the adsorptive process requires less energy at higher temperatures.

Negative values of ΔH⁰ confirm the exothermic nature of the adsorption process both for the synthetic wastewater and for the real effluent. According to Rajorya et al. [19] and Srivastava et al., [20] positive values of ΔS⁰ suggest an increase in entropy at the solid/liquid interface. Moreover, negative ΔG⁰ values accompanied by positive ΔS⁰ values indicate that the adsorption process is spontaneous and the adsorbent has a high affinity for the adsorbate.

4. Conclusions

- (1) The adsorption capacity of activated carbon for sunset yellow dye is not influenced by the pH.
- (2) The kinetic study showed that at a concentration of 10² mg L⁻¹, there was a removal of over 50% sunset yellow dye in only 2 h and all models showed good correlation. For the concentration of 10³ mg L⁻¹, the pseudo-second-order model provided the best fit to the experimental data and the equilibrium time did not exceed 10 h.
- (3) Regarding the equilibrium study, the model that best fitted the experimental data was the Redlich–Peterson model with a high coefficient of determination (R² > 0.99) and low MRE (MRE < 5%). Increasing the temperature increased the adsorption capacity for the sunset yellow dye for both effluents.
- (4) The thermodynamic behaviour of the sunset yellow dye suggests that the adsorption is spontaneous, exothermic, and favourable.
- (5) Based on these results, it is concluded that the adsorption of the sunset yellow dye present in wastewater from a soft drink plant showed the same behaviour as a synthetic solution at higher temperatures. The small differences observed are related to the amount of suspended solids in the wastewater.

References

- [1] Fernández C, Larrechi MS, Callao MP. An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. Trends Anal Chem. 2010;29:1202–1211.
- [2] Srinivasan A, Viraraghavan T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. J Environ Manage. 2010;91:1915–1929.
- [3] Panswad T, Luangdilok W. Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. Water Res. 2000;34:4177–4184.

- [4] Dotto GL, Vieira MLG, Gonçalves JO, Pinto LAA. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Química Nova*. 2011;34:1193–1199.
- [5] Harrelkas F, Azizi A, Yaacoubi A, Benhammou A, Pons MN. Treatment of dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. *Desalination*. 2009;235:330–339.
- [6] Rutheven DM. Principles of adsorption and adsorption process. New York, NY: John Wiley & Sons; 1984.
- [7] Haghseresh F, Nouri S, Finnerty JJ, Lu GQ. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *J Phys Chem*. 2002;106:10935–10943.
- [8] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc*. 1938;60:309–319.
- [9] Vasques EC, Tavares CR, Yamamoto CY, Mafra MR, Igarashi-Mafra L. Adsorption of glycerol, monoglycerides and diglycerides present in biodiesel produced from soybean oil. *Environ Technol*. 2013;34: 2361–2369.
- [10] Ho YS, Mckay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem Eng J*. 1998;70:115–124.
- [11] Ranjana D, Talat M, Hasana SH. Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue 'rice polish'. *J Hazard Mater*. 2009;166:1050–1059.
- [12] Malik PK. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *J Hazard Mater*. 2004;113:81–88.
- [13] Reed BE, Matsumoto MR. Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions. *Sep Sci Technol*. 1993;28: 2179–2195.
- [14] Ho YS, Mackay G, Yeung LL. Selective adsorbents from ordered mesoporous silica. *Langmuir*. 2003;19:3019–3024.
- [15] Zuim DR, Carpiné D, Distler G, Scheer A, Igarashi-Mafra L, Mafra MR. Adsorption of two coffee aromas from synthetic aqueous solution onto granular activated carbon derived from coconut husks. *J Food Eng*. 2011;204: 284–292.
- [16] Carpiné D, Dagostin JLA, Silva VR, Igarashi-Mafra L, Mafra MR. Adsorption of volatile aroma compound 2-phenylethanol from synthetic solution onto granular activated carbon in batch and continuous modes. *J Food Eng*. 2013;117:370–377.
- [17] Erdem E, Çölgeçen G, Donat R. The removal of textile dyes by diatomite earth. *J Colloid Interface Sci*. 2005;282:314–319.
- [18] Dermibas A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *J Hazard Mater*. 2009;167:1–9.
- [19] Rajorya RK, Prasad B, Mishra IM, Wasewar KL. Adsorption of benzaldehyde on granular activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamic. *Chem Biochem Eng Q*. 2007;21:219–226.
- [20] Srivastava VC, Swamy MM, Mall ID, Prasad B, Mishra IM. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surf*. 2006;272:89–104.

