



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

MAYARA DE SOUSA OLIVEIRA

**REMOÇÃO DE AZO CORANTES *ACID RED* EM MEIO AQUOSO USANDO
PROCESSO DE ADSORÇÃO**

FORTALEZA - CE

2013



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

**REMOÇÃO DE AZO CORANTES *ACID RED* EM MEIO AQUOSO USANDO
PROCESSO DE ADSORÇÃO**

MAYARA DE SOUSA OLIVEIRA

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo
Co-orientadora: Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira

FORTALEZA - CE
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI

Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O48r Oliveira, Mayara de Sousa.
Remoção de azo corantes acid red em meio aquoso usando processo de adsorção / Mayara de Sousa
Oliveira. - 2013.
113 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Tecnologia em Gestão Ambiental, Campus
Fortaleza, 2013.

Orientação: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.

Coorientação: Profa. Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira.

1. Azo corantes. 2. Adsorção. 3. Pó da casca do coco. 4. Carvão ativado. 5. Equilíbrio. I. Título.
CDD 628

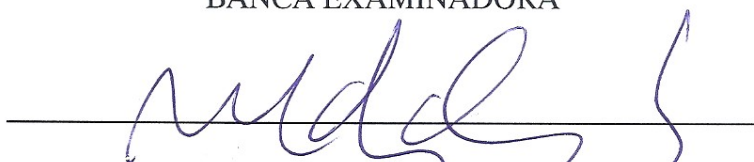
MAYARA DE SOUSA OLIVEIRA

**REMOÇÃO DE AZO CORANTES *ACID RED* EM MEIO AQUOSO USANDO
PROCESSO DE ADSORÇÃO**

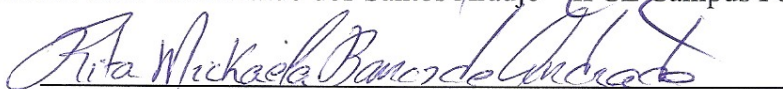
Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e
Gestão Ambiental do Instituto Federal do
Ceará como requisito para a obtenção do
título de Mestre em Tecnologia e Gestão
Ambiental.

Aprovada em 22/07/2013

BANCA EXAMINADORA



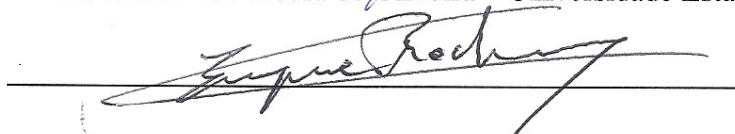
Presidente Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo – IFCE Campus Fortaleza



Membro Profa. Dra. Rita Mickaela Barros de Andrade – IFCE Campus Fortaleza



Membro Profa. Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira – Universidade Estadual do Ceará



Membro Prof. Dr. Enrique Rodriguez-Castellón (Universidad de Málaga/España)

*Aos meus queridos pais, Ivan e Margarida e ao meu
irmão, Ivan Jr pelo apoio e pelas palavras de esperança.*

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.” (José de Alencar).

AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar em busca da concretização dos meus objetivos.

À minha mãe, Margarida, pela dedicação constante em busca de uma boa educação para seus filhos e por todo o amor e carinho.

Ao meu pai, Ivan, pelo exemplo de homem, mostrando-se um referencial a ser seguido e por todas as batalhas da vida que ganhou em prol de nossa família.

Ao meu irmão, Ivan Jr. pelo companheirismo, ajuda e sugestões tão valiosas.

Ao meu noivo, Emanuel, por se mostrar não apenas um adorável companheiro, mas também um excelente amigo, confortando-me com palavras de esperança nos momentos mais difíceis.

Ao prof. Dr. Rinaldo Araújo, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, por me ajudar sempre nos meus numerosos questionamentos, pela dedicação, respeito, profissionalismo e amizade.

Aos profs. Drs. Enrique Castellón e Mona Lisa Moura pelas valiosas contribuições dadas a elaboração e conclusão deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia Química (LTQ), em especial ao Ygor, a Mira e a Amanda pelo apoio na execução do trabalho e pelos momentos de descontração.

Ao Hermeson, que além de amigo se mostrou um grande irmão, por todo incentivo e apoio no decorrer deste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental (PGTGA) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) pela oportunidade, e em especial ao Laboratório de Tecnologia Química que abriu as portas para execução deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Química e Meio Ambiente do Instituto Federal do Ceará, pela dedicação e por contribuir na minha formação acadêmica.

Aos meus amigos e companheiros de trabalho do IFCE/Quixadá pela atenção e pelo companheirismo.

À FUNCAP, pelo suporte financeiro concedido para a execução do trabalho.

RESUMO

A indústria têxtil constitui um setor de grande importância na economia brasileira. No entanto, na avaliação ambiental seus processos industriais são considerados potencialmente poluidores, devido ao grande volume de efluentes fortemente coloridos com elevados teores de sais dissolvidos, surfactantes e quantidades indesejáveis de metais pesados e corantes que eles produzem. Uma grande parte dos corantes utilizados no setor têxtil é do tipo azo, os quais apresentam toxicidade e recalcitrância elevadas. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de azo corantes aniônicos *Acid Red* (AR18, AR27, AR66 e AR151) em solução aquosa utilizando adsorção sobre pó da casca de coco (resíduo celulósico de baixo custo), carvão ativado e material mesoporoso Al-MCM-41 (Si/Al = 10) visando aplicações em processos de despoluição ambiental. Inicialmente foram avaliados os efeitos dos parâmetros de dosagem de adsorvente, pH e tempo de contato visando a otimização do processo adsorptivo. Estudos de equilíbrio e cinética de adsorção em batelada foram conduzidos em temperaturas de 30, 45 e 60 °C. As isotermas de Langmuir, Sips e Dubinin-Radushkevich e os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e de difusão intrapartícula foram aplicados para o ajuste dos dados experimentais de equilíbrio e cinética de adsorção. Os resultados mostraram dosagens ótimas dos adsorventes de 2,5 g/L para o resíduo celulósico e 0,5 g/L para o carvão ativado e material mesoporoso Al-MCM-41 a 150 rpm, pH = 6,0 e tempo de contato de 2 h para o material celulósico e de 1 h para o carvão ativado e material Al-MCM-41. Segundo o modelo de Langmuir (melhor ajuste) as capacidades máximas adsorvidas ($q_{máx}$, mmol/g) para todos os adsorventes obedeceram a sequência: AR151 > AR66 > AR27 > AR18. Do ponto de vista cinético os comportamentos observados foram melhores descritos pelo modelo de pseudo 2ª ordem para todos os azo corantes. Em geral, as eficiências de remoção para todas as moléculas sobre os adsorventes utilizados seguiu a ordem: Al-MCM-41 (90 a 99%) $\approx$ Carvão ativado (90 a 98%) $\gg$ pó da casca do coco (6 a 84%), o que mostra ser o processo de adsorção uma alternativa promissora para a remoção de azo corantes em meio aquoso. Particularmente a adsorção do corante AR151 foi elevada em todos os adsorventes (84 a 99%), inclusive no material celulósico de baixo custo, o que é um aspecto interessante da aplicabilidade deste resíduo sólido relacionado a sustentabilidade ambiental.

Palavras-Chave: Azo corantes. Adsorção. Pó da casca do coco. Carvão ativado. Al-MCM-41. Equilíbrio. Cinética.

ABSTRACT

The textile industry is a very important sector in the Brazilian economy. However, in environmental assessment these industrial processes are considered potentially polluting, since it can generate highly colored liquid effluents which contain high levels of dissolved salts, surfactants and undesirable amounts of heavy metals and hazardous dyes. Textile wastewater contains typically azo dye compounds which are very toxic and recalcitrant. Thus, this work have as objective to evaluate the removal of anionic azo dye Acid Red (AR18, AR27, AR66 and AR151) in aqueous solution by adsorption on coconut shell powder (cellulosic waste as adsorbent of low cost), activated carbon and mesoporous materials Al-MCM-41 (Si/Al = 10). Initially were evaluated the effects of parameters of adsorbent amount, pH and contact time in order to improve the adsorptive process. Equilibrium and kinetics adsorption studies in batch were conducted at temperatures of 30, 45 and 60 °C. The isotherms of Langmuir, Sips and Dubinin-Radushkevich and pseudo-first, pseudo-second orders and intra-particle diffusion models were applied to fitting experimental data of equilibrium and kinetics adsorption. The results showed optimum dosages of adsorbents 2.5 g/L for cellulosic waste and 0.5 g/L activated carbon and mesoporous materials Al-MCM-41 at 150 rpm, pH = 6.0 and contact time 2 h for the cellulosic material and 1 h for the carbonaceous and mesoporous materials. In according to the Langmuir model (best fitting) of maximum adsorption capacity (q_{max} , mmol/g) for all adsorbents follows the sequence: AR151 > AR66 > AR27 > AR18. Experimentally it was shown that the adsorption of *Acid Red* dyes can be described by pseudo-second order. In general the adsorption efficiency for all molecules on the adsorbent used followed the order: Al-MCM-41 (90 to 99%) $\approx$ activated charcoal (90 to 98%) $\gg$ coconut shell powder (6 to 84 %), which shows that the adsorption is a promising technology for the removal of azo dyes in aqueous solution. Particularly AR151 dye adsorption was high in all the adsorbents (84 to 99%), including inexpensive cellulosic material, which is an interesting aspect from environmental sustainability.

Keywords: Azo dyes. Adsorption. Coconut shell powder. Activated carbon. Al-MCM-41. Adsorption Equilibrium. Adsorption kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Isotermas típicas da adsorção de gases em sólidos.	23
Figura 2 - Etapas do processo de adsorção.....	26
Figura 3 - Classificação e tipos de sólidos adsorventes em função do tamanho de poros.	29
Figura 4 - Estrutura química da celulose (a) e lignina (b).	30
Figura 5 - Grupos funcionais comumente encontrados na superfície dos carvões após ativação por oxidação.	32
Figura 6 - Formas cristalinas mais comuns dos materiais M41S: A – hexagonal, B - cúbica e C - lamelar.	33
Figura 7 - Mecanismo de formação do MCM-41: 1 - iniciado por cristais líquido; 2 - iniciado por ânions de silicato.....	33
Figura 8 - Sítios ácidos da estrutura MCM-41.	34
Figura 9 - Estrutura química dos azo corantes: (a) AR18 , (b) AR27, (c) AR66 e (d) AR151.	39
Figura 10 - Processamento físico e químico para obtenção do pó da casca do coco.....	40
Figura 11 - Pó da casca de coco <i>in natura</i> (a) e após as etapas de beneficiamento e tratamento químico (b).	40
Figura 12 - Carvão ativado em pó.	42
Figura 13 - Material mesoporoso Al-MCM-41(10).	43
Figura 14 - Esquema do sistema de adsorção de piridina usado neste trabalho.	44
Figura 15 - Espectros IR da piridina adsorvida nos adsorventes: Al-MCM-41(10), carvão ativado e pó da casca de coco.	48
Figura 16 - <i>plot</i> $\text{pH}_{\text{inicial}}$ versus pH_{final} para estimativa do PCZ dos adsorventes em estudo. ...	49
Figura 17 - Efeito do tempo de contato e pH inicial da solução na capacidade adsorptiva para o azo corante AR27. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$	52
Figura 18 - Isotermas de adsorção a diferentes temperaturas segundo os modelos de Langmuir, Sips e Dubinin-Radushkevich para os azo corantes: AR18 (a), AR27 (b), AR66 (c) e AR151 (d)	54
Figura 19 - Esquema Adsorção dos azo corantes sobre o material Al-MCM-41.	64
Figura 20 - <i>Plot</i> de van't Hoff para estimativa dos parâmetros termodinâmicos da adsorção dos azo corantes <i>Acid Red</i> sobre os adsorventes estudados.	65
Figura 21 - Eficiência de remoção (%) para o tratamento por adsorção dos azo corantes sobre os diferentes adsorventes em estudo. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,0$; rotação = 150 rpm, tempo de contato = 1 h.	66

Figura 22 - Cinética de adsorção segundo os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e de difusão intrapartícula para os azo corantes: AR18 (a), AR27 (b), AR66 (c) e AR151 (d).	67
Figura 23 - Simulação das quantidades (kg) de pó da casca de coco <i>versus</i> a concentração de corante para remoção de 95% da cor, a 30 °C e em vários volumes de solução aquosa tratada. pH = 6,0.	73
Figura 24 - Simulação das quantidades (kg) de carvão ativado <i>versus</i> a concentração de corante para remoção de 95% da cor, a 30 °C e em vários volumes de solução aquosa tratada. pH = 6,0.	74
Figura 25 - Simulação das quantidades (kg) de material Al-MCM-41 <i>versus</i> a concentração de corante para remoção de 95% da cor a 30 °C em vários volumes de solução aquosa tratada. pH = 6,0.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferenças entre a adsorção física e química.	21
Tabela 2 - Grupos químicos e composição centesimal da fibra do coco.	30
Tabela 3 - Características superficiais típicas dos carvões ativados.	31
Tabela 4 - Propriedades dos azo corantes AR18, AR27, AR66 e AR151.	39
Tabela 5 - Caracterização físico-química para o pó da casca de coco tratado.	41
Tabela 6 - Caracterização da acidez superficial dos adsorventes.	50
Tabela 7 - Efeito da dosagem de adsorvente na capacidade adsortiva e na eficiência de remoção dos azo corantes para os materiais: pó da casca de coco, carvão ativado e Al-MCM-41. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,9$ (natural), rotação = 150 rpm.....	51
Tabela 8 - Parâmetros das isotermas de adsorção dos azo corantes em meio aquoso sobre pó da casca de coco a diferentes temperaturas.	58
Tabela 9 - Parâmetros das isotermas de adsorção dos azo corantes em meio aquoso sobre carvão ativado a diferentes temperaturas.	59
Tabela 10 - Parâmetros das isotermas de adsorção dos azo corantes em meio aquoso sobre material Al-MCM-41 a diferentes temperaturas.....	60
Tabela 11 - Valores do calor de adsorção para os diferentes sistemas adsorvente/azo corantes <i>Acid Red</i> segundo a equação de van't Hoff.	65
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ para a adsorção dos azo corantes em meio aquoso sobre os adsorventes investigados.	71
Tabela 13 - Valores comparativos das massas de adsorvente necessárias para remoção de 95% de azo corante em 50 m^3 de solução aquosa 100 g/m^3	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Al-MCM-41	Material MCM-41 contendo alumínio
ΔC	Variação da Concentração, mmol/L
ΔH_{ads}	Calor de adsorção, kJ/mol
a_0	Parâmetro de rede na difração por Raios-X
A_I	Área integrada do pico correspondente ao centro ácido, cm^{-1}
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AR	<i>Acid Red</i>
AR151	<i>Acid Red</i> 151
AR18	<i>Acid Red</i> 18
AR27	<i>Acid Red</i> 27
AR66	<i>Acid Red</i> 66
b	Constante de Sips, L/mmol
C_B	Centros ácidos de Brönsted
C_{B+L}	Centros ácidos de Brönsted e Lewis
C_e	Concentração residual no equilíbrio, mmol/L
C_L	Centros ácidos de Lewis
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
d	Densidade superficial da pastilha, g/cm^3
d_{poro}	Diâmetro médio de poros, Å
E	Energia livre de adsorção, kJ/mol
ε	Potencial de Polanyi
ERM	Erro Relativo Médio, %
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
I_B	Coefficientes de extinção molar de Brönsted, $\text{cm}/\mu\text{mol}$
I_L	Coefficientes de extinção molar de Lewis, $\text{cm}/\mu\text{mol}$
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
K'	Constante de Henry, L/g
k_1	Constante cinética de primeira ordem, min^{-1}
k_2	Constante cinética de segunda ordem, $\text{g}/\text{mmol}.\text{min}$
k_{int}	Constante de difusão intrapartícula, $\text{mmol}/\text{g}.\text{min}^{1/2}$
k_L	Constante da isoterma de Langmuir, L/mmol

K_o'	Fator de van't Hoff
log D	Coefficiente de distribuição octanol-água
log P	Coefficiente de partição octanol-água
LTC	<i>Liquid Crystal Templating</i>
M41S	Família de material mesoporoso
MCM-41	Material da família M41S, com arranjo hexagonal
MCM-48	Material da família M41S, com arranjo cúbico
MCM-50	Material da família M41S, com arranjo lamelar
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
n	Parâmetro de heterogeneidade superficial, adimensional
PCZ	Potencial de Carga Zero
pH	Potencial hidrogeniônico
PY	Piridina
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio, mmol/g
$q_{máx}$	Capacidade máxima de adsorção, mmol/g
R	Constante Universal dos gases ideais, J/mol K
R^2	Coefficiente de correlação linear
S_{BET}	Área superficial específica pelo método BET, m ² /g
TPD-NH ₃	Dessorção termoprogramada de amônia
UV	Ultravioleta
UV/VIS	Ultravioleta-Visível
V	Volume reacional, L
V_{poro}	Volume específico de poros, cm ³ /g
Wt	Espessura da parede de poros, nm
β	<i>Constante de energia de adsorção de Dubinin–Radushkevich</i> , mmol ² /J ²
λ	Comprimento de onda, nm

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Geral	18
2.2 Específicos	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Corantes e sua relação com o meio ambiente	19
3.2 O Processo de adsorção	20
3.2.1 <i>Equilíbrio de adsorção</i>	22
3.2.2 <i>Modelagem do de Equilíbrio de adsorção</i>	24
3.2.2.1 Modelo de Langmuir	24
3.2.2.2 Sips	24
3.2.2.3 Modelo de Dubinin–Radushkevich	25
3.2.3 <i>Cinética de adsorção</i>	26
3.2.4 <i>Modelagem Cinética da adsorção</i>	27
3.2.4.1 Modelo de Lagergren de pseudo primeira ordem	27
3.2.4.2 Modelo de Lagergren de pseudo-segunda ordem	27
3.2.4.3 Modelo de Difusão Intrapartícula	28
3.2.5 <i>Adsorventes</i>	28
3.2.5.1 <i>Pó da casca de coco (material celulósico)</i>	29
3.2.5.2 <i>Carvão ativado</i>	31
3.2.5.3 <i>Material mesoporoso MCM-41</i>	32
3.3 Uso da adsorção no tratamento ambiental de corantes	35
4 MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1 Azo corantes	39
4.2 Adsorventes	40
4.2.1 <i>Pó da casca de coco (Cocos nucifera)</i>	40
4.2.2 <i>Carvão ativado</i>	41
4.2.3 <i>Material mesoporoso tipo Al-MCM-41</i>	42
4.3 Estudos de Acidez	43
4.3.1 Acidez por adsorção de Piridina	43
4.3.2 Potencial de carga zero (PCZ)	44
4.4 Estudos adsorptivos	45

<i>4.4.1 Efeito da dosagem do adsorvente</i>	45
<i>4.4.2 Efeito do pH</i>	45
<i>4.4.3 Estudos de equilíbrio</i>	45
<i>4.4.4 Estudos cinéticos</i>	46
<i>4.4.5 Termodinâmica da adsorção</i>	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1 Avaliação da acidez dos adsorventes	48
5.2 Efeito da dosagem de adsorvente	50
5.3 Efeito do tempo de contato e pH inicial na eficiência de remoção	52
5.4 Equilíbrio de adsorção	53
5.5 Termodinâmica da adsorção	64
5.6 Cinética de adsorção	67
5.7 Scale up da operação	73
6 CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS	79
ANEXOS	95

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a conservação dos recursos naturais e com a degradação do meio ambiente pelo homem é atualmente de grande destaque e importância. Segundo Fernandes (2005), a proteção ambiental, começa a ser considerada uma necessidade diante dos desafios da indústria atual, pois além de reduzir certos desperdícios de matérias-primas e contribuir para o bem estar da sociedade ainda assegura uma boa imagem para as empresas que aderem às propostas ambientalistas.

Neste contexto, a contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas atuais do setor industrial. Para Freire *et al.* (2000), os processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente para a contaminação dos corpos d'água, principalmente pela ausência de sistemas de tratamento adequado, visto que uma importante parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis e de celulose e papel.

Kunz *et al.* (2002) afirmam que o setor têxtil apresenta um especial destaque, devido ao seu grande parque industrial gerar grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental.

O principal problema enfrentado, em particular, pela indústria têxtil é o tratamento das águas residuais que contêm concentrações visíveis de corantes, os quais são de difíceis degradação devido a sua complexa estrutura aromática. A presença de coloração na água poderá inibir a vida aquática, causando o bloqueio da passagem de luz através da superfície e resultando no desequilíbrio ecológico, além disso, a maioria dos corantes têxteis pode ser considerada tóxica e/ou carcinogênica (SAHA *et al.*, 2011.)

Diante disso, a conscientização e o interesse da população a respeito de poluentes que causam problemas à saúde pública e à qualidade ambiental, têm levado os órgãos governamentais a conduzir, nos últimos anos, o estabelecimento de limites rígidos e níveis ambientais aceitáveis desses poluentes (HAITAIO *et al.*, 2004).

Os principais métodos usados para diminuir a concentração de corantes em efluentes industriais são oxidação química, coagulação e floculação, tratamentos biológicos, separação por membrana e adsorção (KULEYIN e AYDIN, 2011; WU *et al.*, 2012).

Al-Degs *et al.* (2000) e Crini (2006) relatam que as técnicas de tratamento físico fundamentadas em processos de coagulação, flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostra-se deficiente, além da acumulação de lamas concentradas como resíduos, o que cria um problema de contaminação secundária.

Os processos biológicos utilizados com maior frequência estão representados pelos sistemas de lodos ativados, os quais infelizmente apresentam o grande inconveniente de serem bastante susceptíveis à composição do efluente (cargas de choque e toxicidade de alguns produtos químicos), produzirem um grande volume de lodo e requererem uma grande área. Assim, apesar de muitas moléculas orgânicas serem degradadas, muitas outras são recalcitrantes, devido à sua estrutura química complexa. Em particular, devido à sua natureza xenobiótica, os corantes azoicos não são totalmente degradados nesses sistemas (BITTON, 1994; RAVI KUMAR *et al.*, 1998; CRINI, 2006). Além disso, a degradação anaeróbia de azo corantes produz aminas aromáticas, comumente relacionadas como cancerígenas e mutagênicas (VIJAYKUMAR *et al.*, 2007).

Particularmente, a adsorção física em interface sólido-líquido é conhecida por ser um poderoso método para diminuir a concentração de corantes solúveis em efluentes e também para controlar a demanda bioquímica de oxigênio (FENGLIAN *et al.*, 2007). Além de economicamente viável, a adsorção apresenta alto grau de eficiência e se baseia em um processo relativamente simples (ELKADY *et al.*, 2011).

O interesse pelo uso de substâncias adsorventes tem aumentado, pois estes materiais podem apresentar um baixo custo de produção e em alguns casos uma relativa facilidade de regeneração. Na literatura encontram-se difundidas muitas pesquisas envolvendo adsorventes comerciais como os carvões ativados e os materiais não convencionais como os resíduos naturais celulósicos, principalmente bagaços em pó, carvões vegetais de coco (KAVITHA e NAMASIVAYAM, 2007) e de cana-de-açúcar (DEO MALL *et al.*, 2007). Imai e Muto (2006) relatam também a aplicação de sólidos MCM-41 como material adsorvente, os quais se destacam pela grande área superficial, estrutura mesoporosa e elevada densidade de carga elétrica na superfície, fatores que, em geral, favorecem a remoção das espécies poluentes.

Com base neste contexto, este trabalho avalia a aplicação de processos adsorptivos na remoção de azo corantes *acid red* a partir de soluções aquosas sintéticas utilizando pó da casca de coco, carvão ativado comercial e material Al-MCM-41 como adsorventes.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a remoção de azo corantes *acid red 18*, *acid red 27*, *acid red 66* e *acid red 151* em solução aquosa via adsorção sobre pó da casca de coco (adsorvente de baixo custo), carvão ativado e material mesoporoso Al-MCM-41.

2.2 Específicos

- Estudar o equilíbrio e a termodinâmica de adsorção em batelada para a remoção em meio aquoso dos azo corantes em estudo a diferentes temperaturas;
- Verificar a cinética de adsorção em batelada para a remoção em meio aquoso dos azo corantes selecionados a temperatura ambiente;
- Comparar a viabilidade de aplicação ambiental dos adsorventes utilizados em processos de remoção de corantes a partir de dados de *scale up* da operação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes e sua relação com o meio ambiente

A poluição da água causada por efluentes industriais tornou-se um problema comum para muitos países. Relata-se que existem mais de 10.000 diferentes corantes e pigmentos comerciais, e cada ano mais de setecentos mil toneladas de corantes são produzidas. Cerca de 10% a 20% da produção mundial total de corantes é perdida durante a etapa de tingimento e, por conseguinte, uma grande quantidade de corantes aparece como resíduos em efluentes (WANG *et al.*, 2010; SHARMA e KAUR, 2011; ANBIA e SALEHI, 2012).

Corantes são largamente utilizados em muitas indústrias, tais como têxteis, alimentícias, cosméticos, couro, plásticos e indústrias de tintas (TÜNAY *et al.*, 1996; CASSANO *et al.*, 2001; TONG *et al.*, 2010). Em geral, ocorrem em águas residuais em quantidades substanciais e podem causar sérios problemas ambientais devido a resistência à degradação, tais como redução da penetração da luz com efeito depreciativo sobre a fotossíntese. Além disso, podem ser considerados como possíveis agentes carcinogênicos ou mutagênicos para os seres humanos (ROBINSON *et al.*, 2001; TURABIK 2008; QUIN *et al.*, 2009).

Os corantes podem ser classificados em catiônicos, aniônicos e não iônicos. Geralmente, os corantes utilizados na indústria têxtil são dos tipos: básicos, ácidos, reativos, diretos, azo, mordentes, vat, dispersos e ao enxofre, e entre eles os derivados azo são os mais empregados (FORGACS *et al.*, 2004; DEMIRBAS, 2009, SALLEH *et al.* 2011).

Pela legislação atual, através das resoluções de nº 382 a 388 da ANVISA de 9 de agosto de 1999, no Brasil é permitido o uso de 11 corantes artificiais em quantidades controladas, devido à possibilidade de toxicidade destes produtos, dentre eles o *Acid Red 27* (Amaranto) e *Acid red 18* (Ponceau 4R) utilizados neste trabalho (KAPOR, 2001; FREITAS, 2012).

Destaca-se, ainda, que mesmo sem existir uma legislação que restrinja a concentração de corante nos efluentes, de acordo com a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA Nº 357/2005 alterada pela Resolução 430/2011, os corantes artificiais provenientes de ações antrópicas devem estar virtualmente ausentes, ou seja, a descarga desse tipo de resíduo não pode provocar a coloração do corpo receptor. Portanto, é necessário reduzir a concentração do corante no efluente antes de ser lançado no meio ambiente.

3.2 O Processo de adsorção

A adsorção pode ser definida como sendo o acúmulo ou a concentração de substâncias em uma superfície ou interface. O processo pode ocorrer em uma interface entre duas fases, tais como, líquido-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. O material concentrado ou adsorvido é chamado de adsorbato e a fase que adsorve é chamada de adsorvente (ROUQUEROL *et al.*, 1999; SALLEH *et al.*, 2011).

Segundo Lu e Sorial (2007) a adsorção é uma manifestação de complicadas interações entre três componentes: o adsorvente, o adsorbato e o solvente. Normalmente, a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato é governada por uma força física que controla a adsorção. Entretanto, a afinidade entre o adsorbato e o solvente também pode interferir nesse processo.

A interação entre o adsorbato e a superfície do adsorvente resulta da existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. Conforme a natureza das forças de ligação envolvidas, a adsorção pode ser classificada em: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) (LEE e YANG, 1997; MURANAKA, 2010).

A adsorção física ocorre quando o processo de adsorção envolve apenas as forças intermoleculares mais fracas, que resultam das interações de van der Waals ou de ligação de hidrogênio, e se não houver nenhuma mudança significativa no estado do orbital eletrônico das espécies que interagem. O termo adsorção física é muitas vezes relatado como fisissorção. A uma temperatura constante, a relação entre a quantidade de substância adsorvida e a pressão de equilíbrio do gás é conhecida como a isoterma de adsorção (KLOBS *et al.*, 2006).

Ainda segundo Klobs *et al.* (2006), a quimissorção é um processo em que ligações químicas são formadas na interface ou na região interfacial. Essas ligações alteram os estados dos orbitais eletrônicos das espécies que interagem e podem afetar as propriedades mensuráveis.

As características mais importantes de distinção das duas formas de adsorção podem ser resumidas na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 - Diferenças entre a adsorção física e química.

Características	Adsorção Física	Adsorção Química
Tipos de Força	Forças de van der Waals	Forças comparáveis a ligações químicas
ΔH_{ads} (Calor de adsorção)	$\sim 10 - 40$ kJ/mol	$\sim 40 - 1000$ kJ/mol
Cinética de ativação	Não ativada. Não há transferência de elétrons embora possa haver polarização do adsorbato.	Ativada. Pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorbato e o adsorvente.
Número de camadas	Pode haver formação de Multicamadas	Monocamada
Reatividade química	Pequenas mudanças	Pode causar mudanças na reatividade no adsorbato

Fonte: Mc Cash (2001); Ruthven (1984).

Para Muranaka (2010) o processo de adsorção é composto por três etapas:

- Macro transporte: movimento do material orgânico através do sistema macroporoso do adsorvente;
- Micro transporte: movimento do material orgânico através do sistema mesoporoso e microporoso do adsorvente;
- Sorção: “aprisionamento” físico do material orgânico na superfície do adsorvente, nos macro, meso e microporos.

A adsorção está baseada em três mecanismos distintos: estérico, equilíbrio e cinético. No mecanismo estérico, o sólido poroso tem poros com dimensões tais que permite que as moléculas pequenas entrem, excluindo as grandes moléculas. O mecanismo de equilíbrio é baseado na capacidade do sólido (adsorvente) de “acomodar” diferentes espécies em sua superfície, a espécie mais fortemente adsorvida é preferencialmente removida pelo sólido. O

mecanismo cinético baseia-se nas taxas de difusão de diferentes espécies dentro do sistema de poro, assim, controlando o tempo de exposição a espécie de difusão mais rápida é preferencialmente removido pelo sólido (DO, 1998; YANG, 2003).

A adsorção depende principalmente das propriedades do adsorbato e da estrutura química da superfície do adsorvente. Para qualquer processo, os principais parâmetros a serem considerados são concentração do adsorbato, pH, tamanho da partícula, tempo de contato e velocidade de agitação (ANNADURAI *et al.*, 2008; MACHADO *et al.*, 2011).

O processo de adsorção é um dos mais efetivos no tratamento de esgotos industriais, sendo empregado na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos (AHMARUZZAMAN e SHARMA, 2005). É considerada por alguns autores como superior a outras técnicas de tratamento de águas residuais em termos de custo inicial, simplicidade, facilidade de operação e insensibilidade a substâncias tóxicas (RAMAKRISHNA e VIRARAGHAVAN, 1997; MÉTIVIER-PIGNON *et al.*, 2003; ORTHMAN *et al.*, 2003; ALPAT *et al.*, 2008; PUTRAA *et al.*, 2009).

3.2.1 Equilíbrio de adsorção

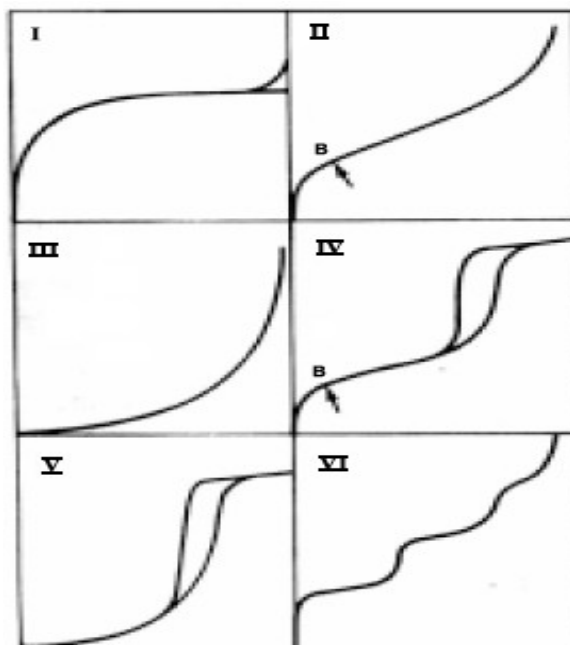
Informações sobre o equilíbrio de adsorção constituem o aspecto mais importante para a compreensão de um processo de adsorção. Quando a quantidade de adsorvente está em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. O estado de equilíbrio é caracterizado por uma determinada concentração de soluto no adsorvente (q_e) e uma concentração final associada ao soluto na fase líquida (C_e). Dependendo do volume de fluido envolvido, a concentração inicial de soluto no fluido e a quantidade de adsorvente utilizado, uma grande série de valores de q_e versus C_e pode ser obtido. Estes valores de q_e e C_e podem ser dispostos em uma ou mais equação padrão de isoterma, de modo que a relação q_e versus C_e pode ser expressa na forma matemática, através de Isotermas de adsorção (COONEY, 1998).

A isoterma de adsorção é a relação, à temperatura constante, entre a quantidade adsorvida e a concentração do fluido. Em outras palavras, pode-se definir a isoterma de adsorção como a curva que relaciona a quantidade adsorvida com a massa inicial de adsorvente a partir da concentração restante na fase fluida após o equilíbrio de adsorção (MURANAKA, 2010; TOOR e JIN, 2012).

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1940, sendo o sexto tipo

proposto mais tarde. A Figura 1 mostra os seis tipos de isothermas segundo Gregg e Sing (1982).

Figura 1 - Isothermas típicas da adsorção de gases em sólidos.



Fonte: Gregg e Sing (1982).

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isothermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isothermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção de gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (Webb e Orr, 1997).

As isothermas são sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. Portanto, constituem a primeira informação experimental, que se utiliza para escolher entre diferentes adsorventes, o mais apropriado para uma aplicação específica. A forma das isothermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente. Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com estudos de cinética de adsorção, onde se determinam a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, e com os estudos de adsorção em coluna (CASTILLA, 2004; ROOSTAEI *et al.*, 2004).

3.2.2 Modelagem do de Equilíbrio de adsorção

3.2.2.1 Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir (1918) (Equação 01) é utilizada para descrever equilíbrio de adsorção em sistemas homogêneos e assume que todos os sítios de adsorção são energeticamente idênticos e que a adsorção ocorre na forma de monocamadas do soluto sobre a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984, FOO e HAMEED, 2010).

Realizando o procedimento de linearização da Equação 02 obtém-se a Equação 02.

Onde: q_e (mmol/g) representa a capacidade de adsorção, C (mmol/L) é a concentração do adsorbato na fase fluida, $q_{\text{máx}}$ (mmol/g) é a capacidade máxima de adsorção ou quantidade máxima de adsorbato que pode ser retida no adsorvente e K (L/mmol) é a constante de Langmuir relacionada a entalpia de adsorção (ΔH).

3.2.2.2 Sips

O modelo empírico de Sips leva em consideração a heterogeneidade da superfície do adsorvente e as interações entre as moléculas adsorvidas (TÓTH, 2001). O modelo de Sips é um híbrido dos modelos de Langmuir e Freundlich, possuindo um limite finito de adsorção quando a concentração na fase líquida é suficientemente alta, e pode ser representado pela Equação (3).

Onde: b é a constante de Sips (L/mmol) e n representa o grau de heterogeneidade do sistema.

Se $n = 1$ o sistema é homogêneo, igualando-se ao modelo de Langmuir. Para $n < 1$ há aumento da heterogeneidade e quando $n > 1$ relata-se formação de mais de uma camada de adsorbato sobre o adsorvente (SIPS, 1948).

Como regra geral, os parâmetros da Equação 3, a seguir, são essencialmente governados pelas condições de operação, tais como a alteração do pH, temperatura e concentração de (PÉREZ-MARÍN *et al.*, 2007).

3.2.2.3 Modelo de Dubinin–Radushkevich

Este modelo pode ser usado para descrever adsorção em superfícies homogêneas e heterogêneas (SHAHWAN *et al.*, 2004). A equação não linear e linear que representa este modelo estão apresentadas a seguir nas Equações 4 e 5:

Onde: $q_{máx}$ é a capacidade adsorptiva da monocamada (mmol/g), β constante relacionada à energia de adsorção e ε é o potencial de Polanyi, relacionado a concentração no equilíbrio (C_e).

Oportunamente, o valor de ε é calculado através da Equação (6) a seguir.

$$\left(\quad \rightarrow \right)$$

Onde: R é a constante universal dos gases ideais (8,314 J/mol.K) e T a temperatura absoluta (K).

A constante β nos dá a energia livre de adsorção, E , por molécula de adsorbato, que pode ser calculada utilizando a relação:

$$\sqrt{\quad}$$

A magnitude de E é útil para estimar o mecanismo da reação de adsorção. No caso de $E < 8$ kJ/mol, forças físicas podem afetar a adsorção. Se E está entre 8 a 16 kJ/mol, a adsorção é regida por um mecanismo de troca iônica, enquanto que para valores de $E > 16$ kJ/mol, a adsorção pode ser dominada pela difusão no interior das partículas (ÖZCAN e ÖZCAN, 2005; ÖZCAN *et al.*, 2006).

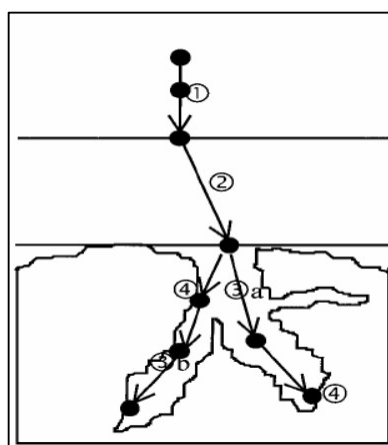
3.2.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorbato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorbato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção.

A partir da análise cinética pode ser estabelecida a taxa de adsorção do soluto, o qual determina o tempo de residência necessário para o término do processo de adsorção. De um modo geral, a cinética de adsorção é a base para determinar o desempenho de leito fixo ou de sistemas em batelada (QIU *et al.*, 2009).

Particularmente, segundo Lazaridis e Asouhidou (2003) o processo de adsorção depende da velocidade entre as etapas enumeradas a seguir: (1) transporte na solução, que envolve o movimento do adsorbato através da solução líquida para a camada limite existente ao redor da partícula sólida do adsorvente. (2) Transporte por difusão através da camada limite, correspondente ao transporte do adsorbato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa). (3) Transporte através dos poros, o qual envolve o transporte do adsorbato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna). (4) Adsorção, ligação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação. A dessorção ocorre no sentido inverso destas quatro etapas. A Figura 2 a seguir ilustra as etapas citadas anteriormente.

Figura 2 - Etapas do processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de Weber e Smith (1987); Baup (2000).

3.2.4 Modelagem Cinética da adsorção

3.2.4.1 Modelo de Lagergren de pseudo primeira ordem

A modelagem cinética segundo o modelo de Lagergren de pseudo primeira ordem (HO e McKAY, 1998a, 1998b, 1998c e 1998d), em sua forma exponencial está representada na Equação 8.

Realizando-se o procedimento de linearização da Equação 8 obtém-se o valor de k_1 , conforme a Equação 9:

Onde: q_e é a quantidade de adsorbato no equilíbrio (mmol/g), q_t (mmol/g) é a quantidade adsorvida em um tempo t e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo primeira ordem.

3.2.4.2 Modelo de Lagergren de pseudo-segunda ordem

A modelagem cinética segundo o modelo matemático de Lagergren de pseudo-segunda ordem (HO e McKAY, 1999), obedece a Equação 10:

$$\frac{q_e}{q_t} = \frac{k_2}{1 + k_2 t}$$

Realizando o rearranjo dos termos, a Equação 10 assume a forma linear descrita a seguir:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{k_2}{q_e^2} t$$

Onde: q_e é a quantidade de adsorbato no equilíbrio (mmol/g), q_t (mmol/g) é a quantidade adsorvida em um tempo t e k_2 (g/mmol.min) é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem.

3.2.4.3 Modelo de Difusão Intrapartícula

A possibilidade da resistência da difusão intrapartícula afetar a cinética do processo de adsorção é geralmente avaliada pelo modelo de difusão intrapartícula, descrito pela equação 12 a seguir (ANTONIO e SUARÉZ-LHA, 2007; DEMIR *et al.*, 2008):

$$\sqrt{t}$$

Onde k_{int} (mmol/g.min^{1/2}) é o parâmetro de velocidade de difusão intrapartícula e q (mmol/g) é a quantidade de corante adsorvida em diferentes intervalos de tempo (t).

3.2.5 Adsorventes

Para Do (1998), o adsorvente de um dado processo de adsorção é uma variável crítica. O sucesso ou fracasso do processo depende de como o sólido se apresenta no equilíbrio e na cinética de adsorção. Um sólido com boa capacidade adsortiva, mas cinética lenta não é uma boa escolha, uma vez que o adsorbato leva um tempo demasiado longo para atingir o interior das partículas. Por outro lado, um sólido com cinética rápida, mas baixa capacidade adsortiva, também não é adequada, pois é necessário se ter uma dada taxa de transferência. Assim, um bom sólido é o que fornece alta capacidade de adsorção com elevada cinética. Para atender a esses dois requisitos, os seguintes aspectos devem ser satisfeitos:

- O sólido deve possuir área superficial elevada e volume de poros compatível;
- O sólido deve ter rede de poros relativamente grande para o transporte de moléculas para seu interior.

Os adsorventes de uso mais comum para aplicações industriais satisfazem estes critérios, tais como carvão ativo, as aluminas, argilas, resinas orgânicas, sílicas naturais e zeólitas. As indústrias que utilizam estes sólidos são diversificadas, atuando em setores como químico, petroquímico, bioquímico, biológico, etc. (COONEY *et al.*, 1999).

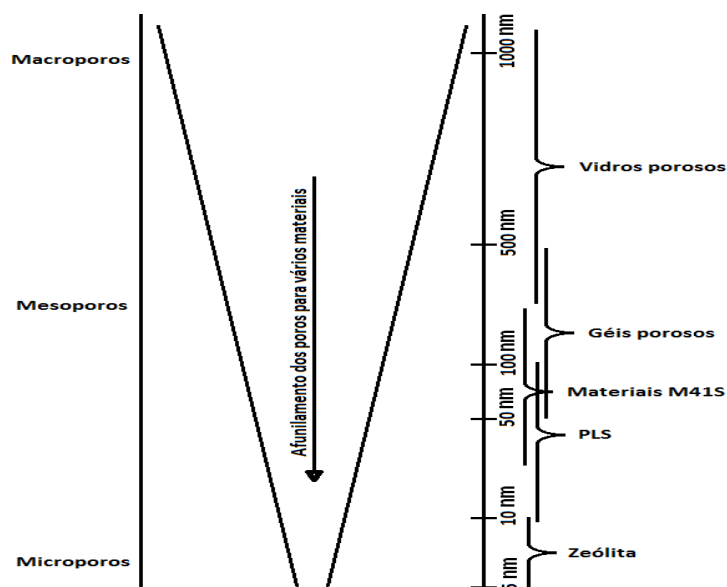
Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como:

- Macroporos: maior que 50 nm
- Mesoporos: entre 2 e 50 nm
- Microporos secundários: entre 0,8 e 2 nm
- Microporos primários: menor que 0,8 nm

Esta classificação é arbitrária e foi desenvolvido com base na adsorção de nitrogênio no seu ponto de ebulição normal em uma ampla gama de sólidos porosos. A porosidade é geralmente definida como a razão entre o volume de poros e espaços vazios para ser ocupado pelo volume do sólido (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

Na Figura 3 estão apresentados exemplos de materiais adsorventes com os seus diferentes tamanhos de poros.

Figura 3 - Classificação e tipos de sólidos adsorventes em função do tamanho de poros.



Fonte: Autor (2013).

A seguir serão apresentadas as características químicas e superficiais dos três adsorventes utilizados neste trabalho.

3.2.5.1 *Pó da casca de coco (material celulósico)*

A fibra de coco é um material lignocelulósico caracterizado por dureza e durabilidade, devido à sua elevada concentração de lignina, quando comparado com outras fibras naturais (SILVA *et al.*, 2000; SANTIAGO e SELVAM, 2007).

Os tratamentos químicos da superfície das fibras do coco têm sido relatados para melhorar a sua capacidade de umedecimento e para modificar a sua microestrutura, topografia da superfície, grupos químicos de superfície e resistência à tração. Essas alterações podem ter uma influência positiva sobre a interação entre adsorvente e adsorbato para uso como adsorvente de metais e de pigmentos (ROUT *et al.*, 2001; SILVA *et al.*, 2000).

Na Tabela 2 está apresentada a composição química típica da fibra do coco segundo Gassan e Bledzki (1999) e Phan (2006).

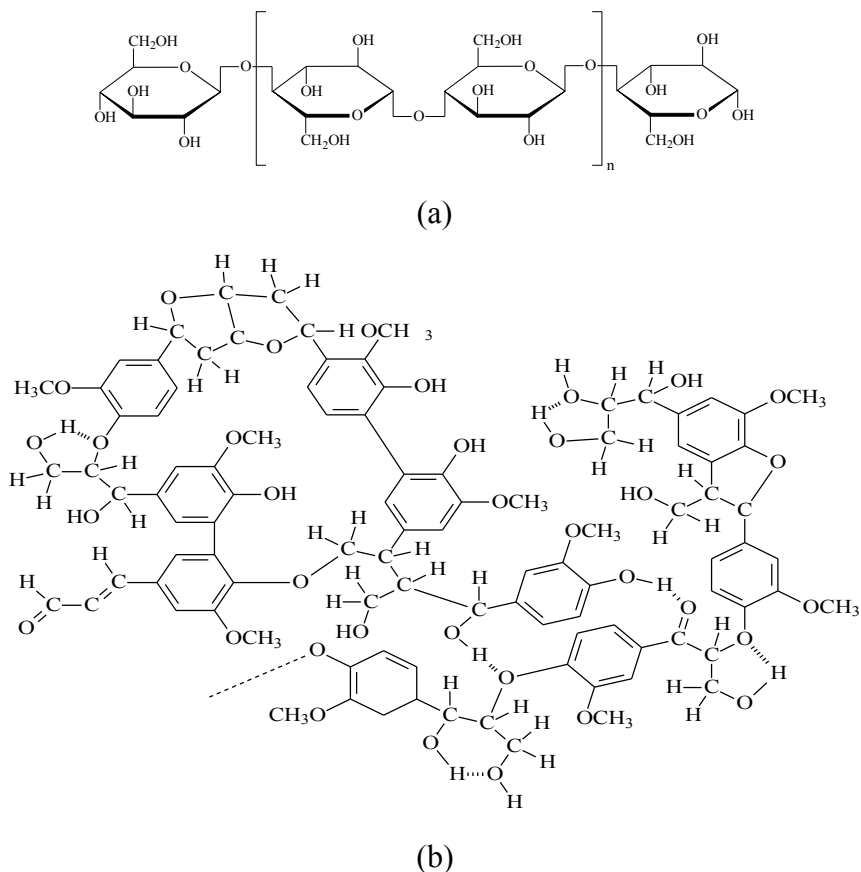
Tabela 2 - Grupos químicos e composição centesimal da fibra do coco.

Composição Química	Fibra de Coco (%)
Celulose	64
Hemicelulose	-
Lignina + Pectina	22
Umidade	12
Teor de Cinzas	0,74
C	45,94
H	5,79
O	42,84
N	0,30

Fonte: Phan *et al.* (2006).

A seguir, na Figura 4 estão dispostas as estruturas químicas da celulose e lignina.

Figura 4 - Estrutura química da celulose (a) e lignina (b).



Fonte: Autor (2013).

3.2.5.2 Carvão ativado

Carvão ativado é largamente utilizado como adsorvente por causa da sua estrutura microporosa, área de superfície específica elevada e boa capacidade de adsorção (DO, 1998; AMIN, 2009; RODRIGUEZ *et al.*, 2009; SANTHI *et al.*, 2010).

Além disso, a distribuição bimodal e algumas vezes trimodal do tamanho de poros proporciona um elevado acesso de moléculas do adsorbato para o seu interior. A estrutura do carvão ativado é complexa e está composto basicamente por uma estrutura amorfa e outra microcristalina semelhante a da grafite. Das duas, a estrutura grafítica é importante do ponto de vista da capacidade, uma vez que fornece um "espaço" no canal em forma de fenda para acomodação das moléculas.

As características típicas dos carvões ativados comerciais estão listadas a seguir (Tabela 3).

Tabela 3 - Características superficiais típicas dos carvões ativados.

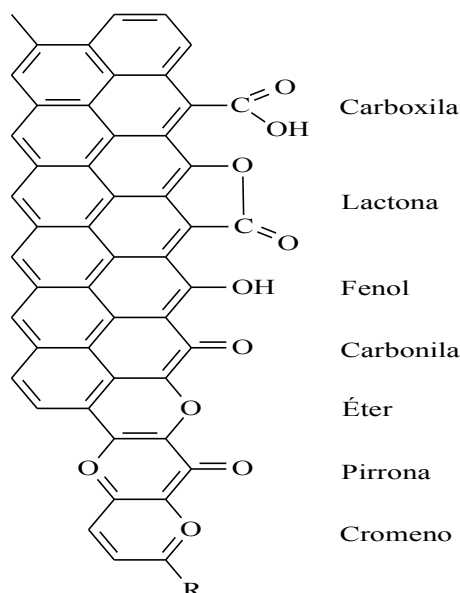
Propriedade	Valor
Densidade verdadeira	2,2 g/mL
Densidade de partícula	0,73 g/mL
Porosidade total	0,71
Porosidade de macroporos	0,31
Porosidade de microporos	0,40
Volume de macroporos	0,47 g/mL
Volume de microporos	0,44 g/mL
Área superficial específica	1200 m ² /g
Raio médio dos macroporos	800 nm
Média de largura a meia altura de microporos	1-2 nm

Fonte: Do (1998).

Os grupos funcionais da superfície dos carvões submetidos a tratamento com oxidantes fortes podem ser classificados em dois tipos principais: grupos ácidos consistindo de carbonila, hidroxilo e carboxílico, e grupos básicos, tais como pirrona e cromeno (YANG, 2003). Estes grupos funcionais desempenham um papel essencial na indução da formação de ligação química entre o adsorbato-adsorvente, em especial na adsorção de compostos orgânicos (DIN *et al.*, 2009).

Na Figura 5 a seguir estão dispostos os principais grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões ativados após tratamento com HNO_3 e H_2O_2 .

Figura 5 - Grupos funcionais comumente encontrados na superfície dos carvões após ativação por oxidação.



Fonte: Adaptado de Nogueira (2009).

Segundo Villacañas *et al.* (2006), o fenômeno de adsorção de compostos aromáticos por carvões ativados é governado por dois tipos de interações: dispersiva e eletrostática. A primeira é produzida por interações entre elétrons π deslocalizados no plano basal do carvão e o anel aromático das moléculas adsorvidas. A segunda é produzida por grupos carregados na superfície do carvão e íons dissociados das moléculas em solução.

O carvão ativado comercial tem uma gama muito ampla de propriedades dependendo da utilização. Para aplicações em fase líquida, por exemplo, devido ao grande tamanho molecular do adsorvido o carvão ativado utilizado na aplicação, deve possuir grande volume de mesoporos e raio médio de poro o que facilita a difusão das moléculas para o interior dos poros (DO, 1998).

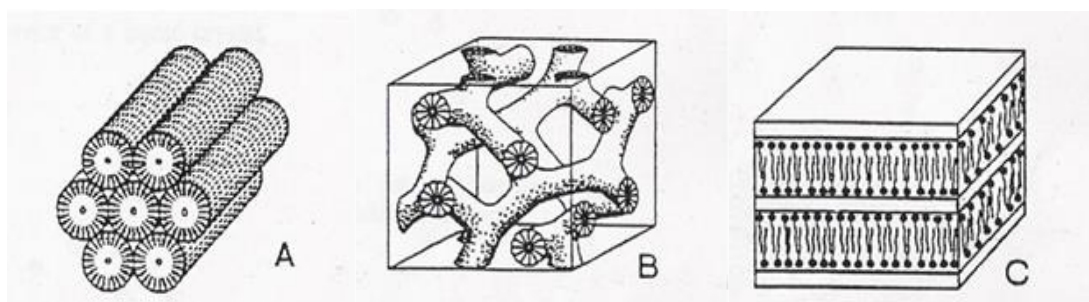
3.2.5.3 Material mesoporoso MCM-41

Uma das mais importantes descobertas no campo da síntese de materiais mesoporosos foi reportada em 1992, quando pesquisadores da companhia Mobil realizaram pioneiramente a síntese de materiais pertencentes a família M41S. Estes materiais apresentam poros excepcionalmente largos na ordem de 2-10 nm e são encontrados em três formas principais:

uma fase lamelar, instável, denominada de MCM-50, uma cúbica designada de MCM-48 e outra hexagonal, denominada de MCM-41 (BECK *et al.*, 1992; KRESG *et al.*, 1992; CAI *et al.*, 2011).

Na Figura 6 estão apresentadas de forma esquemática as diferentes estruturas dos materiais M41S.

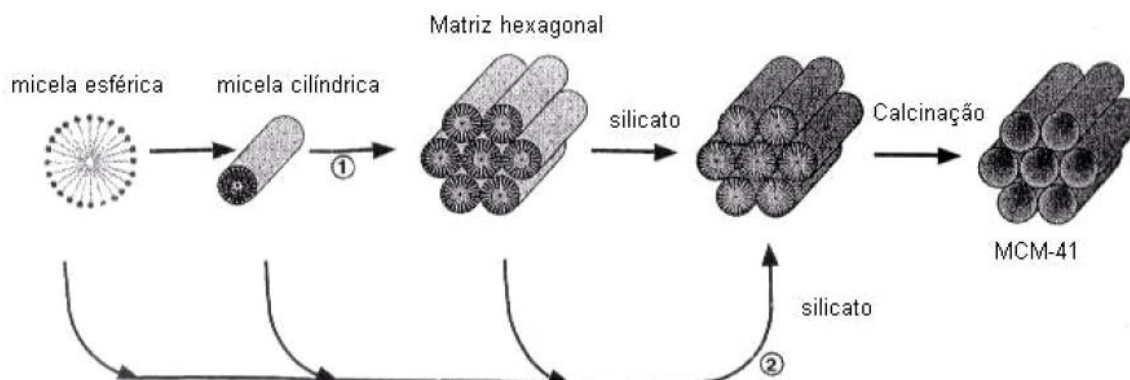
Figura 6 - Formas cristalinas mais comuns dos materiais M41S: A – hexagonal, B - cúbica e C - lamelar.



Fonte: adaptado de Araújo (2005).

Diferentes mecanismos de síntese foram propostos para explicar a organização das mesofases surfactante/silicato. O modelo mais aceito é atribuído a Beck *et al.* (1992), os quais propuseram inicialmente uma estruturação baseada na formação de cristais líquidos, “*Liquid Crystal Templating*” (LCT), Figura 7, no qual a estrutura é formada a partir da organização das espécies silicatos encapsuladas na fase cristal líquido das micelas surfactantes.

Figura 7 - Mecanismo de formação do MCM-41:1 - iniciado por cristais líquido; 2 - iniciado por ânions de silicato.



Fonte: adaptado de Beck *et al.* (1992).

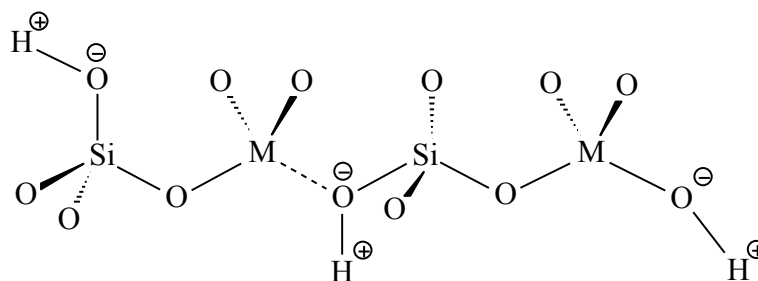
É importante observar que a síntese de sólidos mesoporosos, em geral, envolve o uso de uma grande variedade de fatores físicos e químicos. Destaca-se a influência de parâmetros como a fonte de sílica ou de outro metal que se deseja incorporar à composição, a temperatura de cristalização, o pH, o uso de cossolventes, a natureza do surfactante, a razão molar surfactante/sílica, etc. As principais fontes de sílicas empregadas incluem a sílica coloidal, a sílica amorfa, o cloreto de silício e os alcóxidos de silício. Dependendo das outras condições de síntese, a cristalização do material mesoporoso pode ocorrer em algumas poucas horas ou em dias a temperatura ambiente (BAGSHAW *et al.*, 1995).

Em consequência de sua natureza mais estável os materiais tipo MCM-41 são os mais estudados em testes de adsorção e em modelos de difusão, apresentando um sistema de canais unidimensionais, cujo tamanho de poros pode ser modelado com relativa facilidade (SAYARI, 1996; ERDMANN *et al.*, 2002; CHOMA *et al.*, 2002).

No caso específico da adsorção de moléculas corantes, os materiais MCM-41 se destacam pela elevada densidade de carga na superfície devido à presença dos grupos Si-O e Si-OH, seu tamanho de poro relativamente grande (14 - 100 Å), área superficial elevada (> 700 m²/g), acidez controlada e longo alcance da estrutura ordenada de poros, as quais interagem fortemente com a carga iônica ou dipolos da estrutura do adsorbato (RANI *et al.*, 2005; IMAI e MUTO, 2006).

Gonçalves (2006) afirma que a presença de grupos hidroxilas associados a um metal tetracoordenado como, por exemplo, o alumínio, dentro da estrutura do MCM-41 (Figura 8), favorece a acidez de Brönsted, melhorando a atividade catalítica e adsortiva dos materiais mesoporosos.

Figura 8 - Sítios ácidos da estrutura MCM-41.



M: metal de dopagem (Al, Ti, Cu, Zr, etc).

Fonte: Autor (2013).

3.3 Uso da adsorção no tratamento ambiental de corantes

Rafatullah *et al.* (2010) relatam estudos que apontam para o desenvolvimento de adsorventes mais baratos e eficazes. Muitos adsorventes não convencionais de baixo custo, incluindo materiais naturais, biossorventes e materiais de resíduos da agricultura e da indústria têm sido empregados na remoção de corantes na fase líquida.

Estudos para aplicação de cascas de coco verde como suporte para formação de biofilmes microbianos também são descritos na literatura. O coco verde explorado como matéria-prima adsorvente é encontrado com abundância no território brasileiro, principalmente nas regiões nordeste e sudeste (BEZERRA *et al.*, 2008).

O carvão ativado em pó (PAC) e o carvão ativado granular (GAC) são comumente utilizados para o tratamento de águas residuais ou para tornar a água potável, em especial através da remoção de compostos de baixo peso molecular. No entanto, um dos problemas encontrados com a aplicação de processos de adsorção para o tratamento de água é a difusão intraespecífica lenta em adsorventes granulares como GAC. Em contraste, o PAC proporciona velocidades mais rápidas de adsorção, mas a dificuldade de manusear limita a sua utilização industrial (BANSAL *et al.*, 1988; PHAN *et al.*, 2006).

Materiais mesoporosos têm sido utilizados com adsorventes na remoção de corantes em águas residuais, tais como o SBA-3, que foi estudado por Anbia e Hariri (2010a e 2010b) e por Anbia e Salehi (2012) para remoção do alaranjado de metila, Orange G, vermelho brilhante e azul de metileno. Além desse material, Qin *et al.* (2009) estudaram a remoção de corantes aniônicos por material mesoporoso MCM-41 funcionalizado com amônio. Asouhidou *et al.* (2009) realizaram estudos da remoção do corante vermelho de remazol 3BS sob sílica mesoporosa HMS modificada com ciclodextrina.

Acemioğlu (2004) estudou a adsorção de vermelho congo em solução aquosa sobre cinzas de cálcio. A remoção situou-se entre 93 e 98% nas condições estudadas. Nos estudos de adsorção foi utilizada uma massa de adsorvente de 10 g em 1L de solução do corante, os pH's em estudo variaram entre 5 e 10 e o tempo de contato ótimo foi de 50 min. Os resultados indicam que a quantidade de corante adsorvido aumenta com a temperatura até 50 °C. Os resultados de equilíbrio indicaram consistência com as isothermas de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich. Estudos cinéticos mostraram que o processo de adsorção obedeceu ao modelo cinético de pseudo segunda ordem. A partir de estudos termodinâmicos observou-se que a adsorção foi espontânea e endotérmica.

Özcan e Özcan (2005) investigaram a adsorção do *Acid Red 57* (AR57) sob alunita calcinada em solução aquosa em sistema de batelada, avaliando o tempo de contato, pH e

temperatura. Os dados experimentais foram melhores descritos pelo modelo de pseudo segunda ordem e também pelo de difusão intrapartícula até 90 min de contato. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados para descrever as isotermas de adsorção, sendo o de Langmuir o de melhor correlação. A capacidade de adsorção no equilíbrio diminuiu de 393,4 mg/g a 20 °C para 323,3 mg/g a 50 °C, indicando que a adsorção de AR57 sobre alunita é um processo físico e exotérmico.

Senthilkumaar *et al.* (2006) estudaram a adsorção de corante vermelho reativo em fase aquosa sob carvão ativado preparado a partir de resíduos agrícolas, flores de coqueiro (CFC) e fibra de juta (JFC). Os estudos de adsorção foram realizadas a diferentes concentrações, pH e massa de adsorvente. Os estudos cinéticos seguiram a equação de velocidade de pseudo segunda ordem. A Remoção quantitativa do vermelho reativo foi conseguida em condições fortemente ácidas para ambos os carvões estudados. As isotermas de adsorção foram ajustadas de acordo com Langmuir e as capacidades de adsorção foram de 181,9 e 200 mg/g para o CFC e JFC, respectivamente, nas seguintes condições: pH = 6, temperatura de 28 °C e tempo de contato de 4 h. Os resultados cinéticos foram melhor descritos pelo modelo de difusão intrapartícula.

Hoda *et al.* (2006) estudaram a remoção de corantes ácidos *Acid Blue* 45, *Acid Blue* 92, *Acid Blue* 120 e *Acid Blue* 129 em solução aquosa sob carvão ativado (ACC). Os experimentos foram realizados em batelada para um tempo de contato de 48 h. As isotermas de adsorção foram obtidas a partir de uma concentração inicial dos corantes de $3,0 \times 10^{-5}$ M para AB45, AB92, AB120 e $4,0 \times 10^{-5}$ M para o AB129. Nos estudos cinéticos a concentração inicial dos corantes foi $1,0 \times 10^{-5}$ M, o volume de solução foi de 20 mL e a massa do adsorvente foi de 28 mg. Os resultados foram modelados de acordo com as equações de Langmuir e Freundlich. Os valores das capacidades máximas adsorvidas foram de $1,38 \times 10^{-4}$ mol/g (59,4 mg/g) para o *Acid Blue* 45; $7,12 \times 10^{-5}$ mol/g (49,53 mg/g) para o *Acid Blue* 92, $4,03 \times 10^{-5}$ mol/g (28,03 mg/g) para o *Acid Blue* 120 e $1,34 \times 10^{-5}$ mol/g (6,14 mg/g) para o *Acid Blue* 129. Em relação às capacidades de adsorção dos corantes a ordem encontrada foi relacionada ao tamanho dos corantes e a distribuição de tamanho de poro do adsorvente. A cinética de adsorção foi modelada de acordo com o modelo de pseudo segunda ordem.

Juang *et al.* (2006) estudaram a remoção de dois corantes básicos, *green basic* 5 (BG5) e *violet basic* 10 (BV10) sob material MCM-41. Modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados para descrever as isotermas de equilíbrio e o modelo cinético de pseudo segunda ordem foi utilizado para descrever os dados cinéticos, a partir dos quais alguns parâmetros termodinâmicos de adsorção foram avaliados. Nos experimentos de adsorção foram utilizados

0,1 g do adsorvente e 100 mL da solução dos corantes. Experimentos preliminares revelaram que foi necessário um tempo de 50 min para atingir o equilíbrio. Variou-se a temperatura de 25, 45 e 60 °C e o pH de 2 a 11. A capacidade máxima de adsorção para o BV10 foi de 547,1 mg/g enquanto que para o BG5 foi de 36,1 mg/g a temperatura de 25 °C e pH = 4.

Lee *et al.* (2007) examinaram o potencial de remoção do material MCM-41 na adsorção de três corantes básicos: rodamina B (RB), cristal violeta (CV) e verde de metileno (MG) e dois corantes ácidos: *Acid Red 1* (AR1) e Erioglaucina (EG) em meio aquoso. Sendo o material MCM-41 mais promissor para adsorção dos corantes básicos. Os experimentos de adsorção foram realizados sob as seguintes condições: massa do adsorvente de 0,1 g, 100 mL da solução dos corantes e tempo de contato até o equilíbrio de 3 horas. Foram realizados testes para estudar a influência do pH (2 – 11) e da temperatura (25, 45 e 65 °C). A capacidade de adsorção de MCM-41 para os corantes seguiram a ordem: RB (467,2 mg/g) > CV (286,5 mg/g) > MG (202,5 mg/g) >>> EG ~ AR1. Estudos termodinâmicos indicaram que o processo adsorptivo é do tipo exotérmico.

Hameed *et al.* (2008) avaliaram modelos de equilíbrio e estudos cinéticos da adsorção do corante azul de metileno sob o adsorvente de baixo custo tipo coco (*Cocos nucifera*). Os estudos foram realizados em batelada e conduzidos a temperatura de 30 °C. Os experimentos foram realizados nas seguintes condições: massa do adsorvente de 0,2 g; 200 mL da solução do corante (50 – 500 mg/L) a um pH que variou de 2 a 12; agitação de 100 rpm e tempo de contato de 5 horas e 15 minutos. Os resultados dos estudos de equilíbrio foram analisados de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. O modelo de Langmuir foi o que melhor ajustou aos dados, obtendo uma capacidade de adsorção de 70,9 mg/g a 30 °C. Os dados cinéticos foram melhores descritos a partir do modelo de pseudo segunda ordem.

Qin *et al.* (2009) avaliaram a adsorção de corantes aniônicos *Methyl orange* (MO), *Orange IV* (OIV), *Reactive brilliant red X-3B* (X-3B) e *Acid fuchsine* (AF) sobre material MCM-41 funcionalizado com amônia, em meio aquoso. Os ensaios cinéticos foram realizados em batelada para uma massa de adsorvente de 0,04g, volume da solução dos corantes de 200 mL, pH = 5,6; rotação de 200 rpm, temperatura ambiente e tempo de contato de 240 min. Os experimentos foram realizados em batelada utilizando-se massa de adsorvente de 0,005 g, 10 mL da solução dos corantes, agitação de 180 rpm e tempo de contato de 24 horas. O modelo de difusão intrapartícula foi o melhor para descrever a cinética de adsorção para os quatro corantes. Os dados de adsorção foram bem ajustados com o modelo de Langmuir. Os valores das capacidades máximas adsorvidas seguiram a ordem: MO > OIV > AF > X-3B,

correspondentes a valores de 409,16 mg/g, 366,61 mg/g, 251,78 mg/g e 209,21 mg/g, respectivamente.

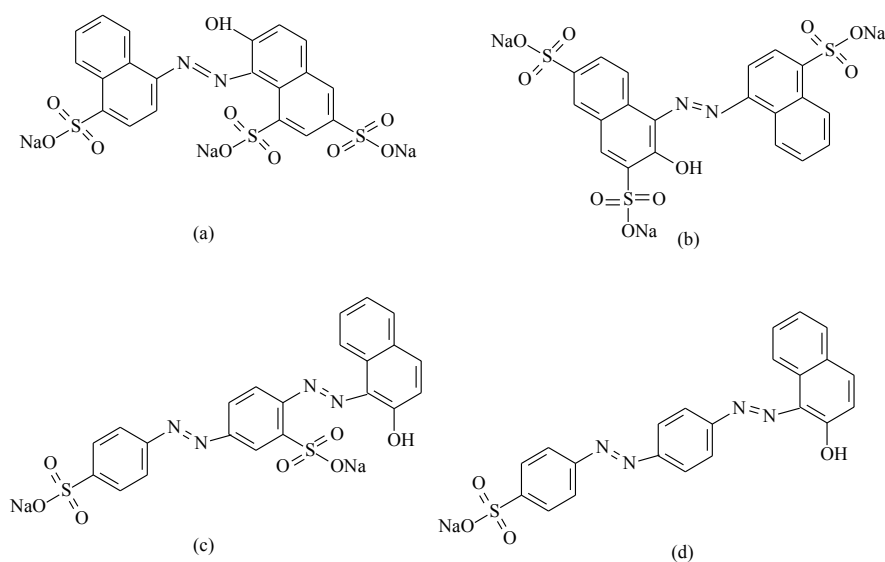
Rocha *et al.* (2012) investigaram o potencial do mesocarpo do coco verde, um resíduo agroindustrial, como adsorvente na remoção do corante Cinza Reativo BF-2R em soluções aquosas. Nos estudos cinéticos utilizou-se 0,2 g de adsorvente em 100 mL da solução do corante a 50 mg/L, agitação de 400 rpm e tempo de contato de 240 min. As soluções foram mantidas sob agitação constante (300 rpm) durante 180 min. A $\text{pH} = 2$ ocorreu a maior adsorção. O modelo de pseudo segunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste dos dados experimentais com uma constante cinética de 0,009 g/mg. min e q_e calculado de 24,33 mg/g. Em relação a isoterma de adsorção o modelo de Langmuir ajustou melhor aos resultados, com capacidade máxima de adsorção $q_{\text{máx}}$ de 21,9 mg/g.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Azo corantes

Os azo corantes *Acid Red* utilizados foram fornecidos pela SIGMA-ALDRICH e utilizados sem qualquer processo de purificação prévio. Na Figura 9 estão apresentadas as estruturas químicas destes compostos e na Tabela 4 encontram-se algumas características dos respectivos corantes. Os valores do coeficiente de participação octanol-água (log P) e do coeficiente de distribuição octanol-água (log D) foram adicionados para conhecimento dos caracteres hidrófobos e da toxicidade das moléculas estudadas.

Figura 9 - Estrutura química dos azo corantes: (a) AR18, (b) AR27, (c) AR66 e (d) AR151.



Fonte: Autor (2013).

Tabela 4 - Propriedades dos azo corantes AR18, AR27, AR66 e AR151.

Propriedade	AR18	AR27	AR66	AR151
Fórmula química	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	$C_{22}H_{14}N_4Na_2O_7S_2$	$C_{22}H_{15}N_4O_4SNa$
Massa molar ($g \cdot mol^{-1}$)	604,48	604,48	556,48	454,44
λ_{max} (nm)	505	521	505	512
Color index number	16255	16185	26905	26900
Solubilidade	1 g/L	10 g/L	> 30 g/L	Baixa ^b
Energia π	62,38	62,39	59,67	52,40
Polarizabilidade ($\text{\AA}^3$) ^a	49,48	49,49	48,65	44,13
log D ^a	-4,19	-4,21	0,39	3,56
log P ^a	-2,66	-2,24	1,80	4,30

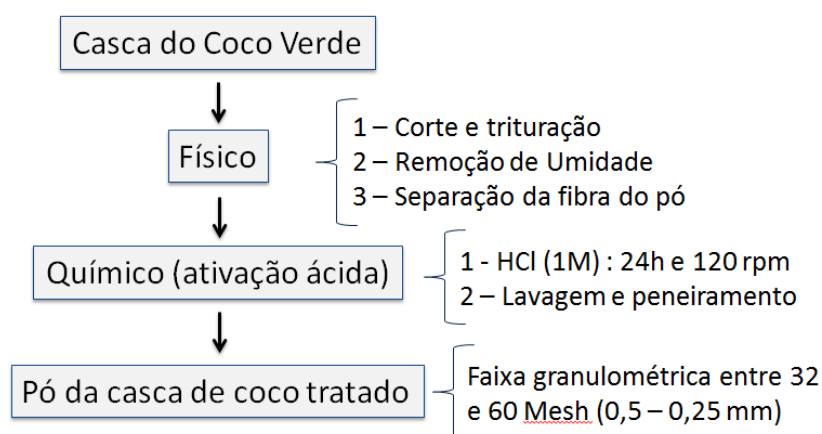
^a www.chemicalize.org/structure/. ^(b) Soluções a 100 mg/L já apresentam elevada turbidez.
 Fonte: Sigma-Aldrich Catalog (disponível em <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>).

4.2 Adsorventes

4.2.1 Pó da casca de coco (*Cocos nucifera*)

O pó de coco utilizado como adsorvente foi fornecido por Nogueira e colaboradores (NOGUEIRA, 2009, ROSA *et al.*, 2004) e obtido após processamento físico e químico, como descrito na Figura 10 a seguir.

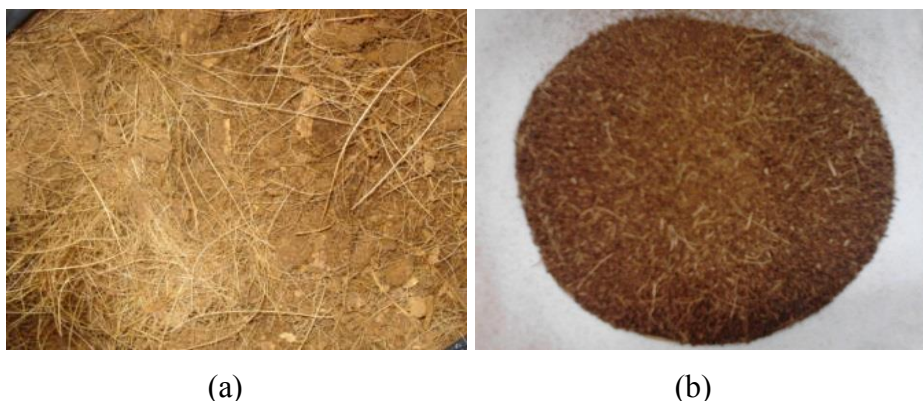
Figura 10 - Processamento físico e químico para obtenção do pó da casca do coco



Fonte: Autor (2013).

Na Figura 11 está apresentado, o resíduo celulósico antes e após o tratamento químico:

Figura 11 - Pó da casca de coco *in natura* (a) e após as etapas de beneficiamento e tratamento químico (b).



Fonte: Autor (2013).

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados da análise elementar (teores percentuais de C, N, H e O) e da análise imediata (percentuais de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo) para o adsorvente celulósico tratado.

Tabela 5 - Caracterização físico-química para o pó da casca de coco tratado.

Análise imediata				Análise elementar			
Umidade	Materiais voláteis	Carbono fixo	Cinzas	C	H	N	O
%	%	%	%	%	%	%	%
5,78	72,6	20,8	0,72	44,2	4,84	0,85	50,1

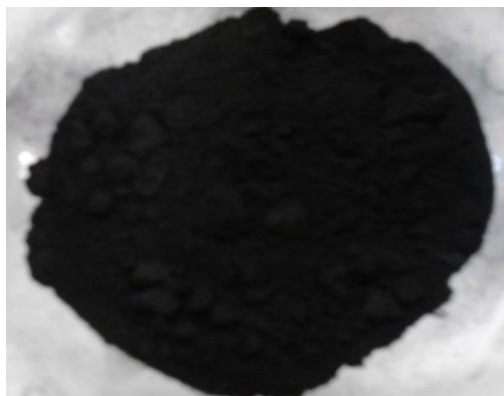
Fonte: Nogueira (2009).

A caracterização do material celulósico por espectroscopia no infravermelho mostrou uma banda de absorção em 3430 cm^{-1} , característica do estiramento O-H de fenóis e ácidos carboxílicos. A presença de um ombro em aproximadamente 1162 cm^{-1} e das bandas entre 1720 e 1630 cm^{-1} sugerem a presença de carbonilas de ácidos carboxílicos, lactonas, cetonas, éteres, ésteres e fenóis (PUZIY *et al.*, 2007, KESHK *et al.*, 2008, MOHAMED *et al.*, 2006). A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou uma estrutura cilíndrica relativamente organizada e compacta praticamente sem porosidade. A acidez superficial determinada pelo método Boehm (1966) mostrou valores de $1,79\text{ mmol/g}$ de ácidos carboxílicos (após titulação com NaHCO_3 , $\text{pK}_a = 6,37$); $0,35\text{ mmol}$ de lactonas/g (após titulação com Na_2CO_3 , $\text{pK}_a = 10,3$) e $0,30\text{ mmol/g}$ de fenóis (após titulação com NaOH , $\text{pK}_a = 15,7$). Os valores de acidez observados podem ser considerados altos, pois são superiores aos encontrados por Phan *et al.* (2006) para materiais similares tipo fibras brutas de juta e de coco e seus respectivos carvões ativados (entre $0,10$ e $0,40\text{ mmols}$) e em outros casos próximos ou bem superiores a amostras de carvões ativados comerciais ou tratados por oxidação em laboratório (CONTESCU *et al.*, 1997 e DOMINGO-GARCIA *et al.*, 2002). Detalhes desta caracterização podem ser encontrados em Nogueira (2009).

4.2.2 Carvão ativado

O carvão ativado utilizado (Figura 12) foi fornecido pela Sigma-Aldrich com a designação *Activated Charcoal*. Conforme a descrição do fabricante o carvão ativado apresenta as seguintes características: área superficial (S_{BET}) de $1200\text{ m}^2/\text{g}$, diâmetro médio da partícula de $40\text{ }\mu\text{m}$, diâmetro de poros de 8 nm (80 Å) e teor de 99% em carbono.

Figura 12 - Carvão ativado em pó.



Fonte: Autor (2013).

4.2.3 *Material mesoporoso tipo Al-MCM-41*

O material Al-MCM-41 (Figura 13) utilizado como adsorvente foi preparado por Araújo e colaboradores e gentilmente fornecido para a realização deste trabalho. Os sólidos mesoporosos foram sintetizados através do método sol-gel em meio alcalino conforme descrito originalmente em Aguado *et al.* (2000) e adaptado por Araújo *et al.* (2008). A síntese foi realizada por hidrólises ácida e alcalina dos alcóxidos de silício e alumínio com a seguinte composição molar do gel de síntese: 1 TEOS: 0,10 AlIso: 0,30 cloreto de dodecilamina: 5,2 etanol: 23 H₂O. O sólido foi separado por filtração, lavado com água deionizada e seco a 105 °C por 12 h, quando então foi calcinado a 550 °C sob atmosfera de ar.

As principais características estruturais e superficiais determinadas para o material Al-MCM-41 foram: Si/Al ~ 10, área superficial (S_{BET}) de 569,3 m²/g; diâmetro médio de poros (d_{poro}) de 32,4 Å; volume específico de poros (V_{poro}) de 0,46 cm³/g; espessura de poros (Wt) de 0,11 nm; parâmetro de rede (a_0) de 33,4 Å e acidez superficial de 1,08 mmol NH₃/g. A acidez determinada por TPD-NH₃ mostra que o Al-MCM-41(10) é excessivamente ácido, possuindo uma distribuição muito heterogênea da força ácida com valores quantitativos de adsorção da base em todas as faixas de temperatura utilizadas (100-200 °C, 200-300 °C, 300-400 °C, 400-500 °C, 500-550 °C). Detalhes destas caracterizações podem ser encontrados em Araújo *et al.* (2009). Particularmente, o Al-MCM-41(10) pode ser caracterizado como possuidor, em sua maioria, de sítios ácidos predominantemente moderados a forte (-SiOH, -AlOH, -Al-O-SiOH), tipicamente classificados como de Brönsted, e centros ácidos de Lewis.

Figura 13 - Material mesoporoso Al-MCM-41(10).



Fonte: Autor (2013).

4.3 Estudos de Acidez

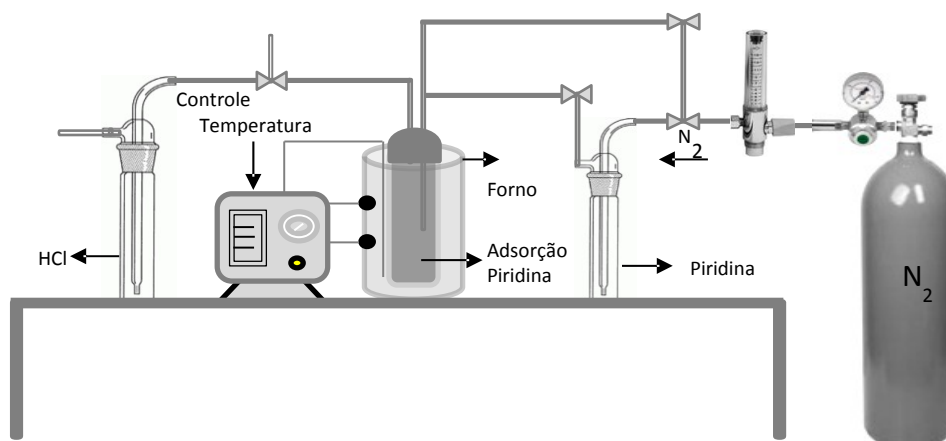
Estudos adicionais de acidez com objetivo de caracterizar a força ácida (quantidade, natureza) como forma de elucidar o mecanismo determinante a adsorção dos corantes aniônicos a superfície dos adsorventes. Os ensaios foram conduzidos para as técnicas de adsorção de piridina (PY) e carga superficial via ponto de carga zero (pH_{Pzc}).

4.3.1 Acidez por adsorção de Piridina

A piridina é uma molécula sonda muito utilizada na avaliação da natureza dos sítios ácidos superficiais de um sólido catalítico. Particularmente esta molécula pode se unir a centros ácidos de Lewis através do par de elétrons não-ligantes do nitrogênio e/ou aos centros ácidos de Brønsted para formar o íon piridínio (ARAÚJO, 2005).

Experimentalmente, os espectros de adsorção de piridina foram obtidos em um espectrofotômetro no infravermelho com reflectância difusa (FT-IR Spectrum 100, Perkin Elmer) numa faixa de 600 a 3500 nm. A partir de 15 ± 5 mg da amostra foram preparadas pastilhas auto-suportadas do material aplicando-se pressões da ordem de 1 a 2 ton/cm². O processo de análise envolve a limpeza da amostra por 2 h a 350 °C sob fluxo de N₂ (5 mL/min) para o material Al-MCM e carvão ativado e 2 h a 60 °C para o pó da casca do coco. Em seguida a adsorção dos vapores de piridina foi realizada a temperatura ambiente (fluxo de 1 mL/min de N₂) e os espectros FTIR registrados logo após a etapa de dessorção a 100 °C para o material Al-MCM-41 e carvão ativado e a 60 °C para o adsorvente celulósico. Todo o processo foi realizado em uma célula de vidro especialmente construída para esta determinação (Figura 14). Na saída do adsorvedor encontra-se um frasco lavador contendo ácido clorídrico 0,1 M para absorção dos vapores de piridina em excesso.

Figura 14 - Esquema do sistema de adsorção de piridina usado neste trabalho.



Fonte: Autor (2013).

Os valores da acidez de Brönsted e Lewis foram calculados a partir das relações empíricas descritas nas equações 13 e 14 a seguir:

$$\text{---}$$

$$\text{---}$$

Onde: C_B e C_L são as concentrações em $\mu\text{mol/g}$ de piridina (PY) dos centros ácidos de Brönsted e Lewis, respectivamente, A_I é a área integrada do pico correspondente a cada centro ácido (cm^{-1}), d é a densidade superficial da pastilha (g/cm^2) e I_B e I_L os coeficientes de extinção molar de Brönsted e de Lewis, respectivamente, $0,73 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ e $1,11 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$.

4.3.2 Potencial de carga zero (PCZ)

A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos” e foi descrita em detalhes por Regalbuto e Robles (2004). O procedimento consiste em adicionar a 50 mg dos adsorventes a 50 mL de solução aquosa em 11 diferentes valores de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) e medir o pH final após 24h de equilíbrio. No *plot* do pH final *versus* pH inicial, o PCZ corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja a superfície comporta-se como um tampão. Segundo Lopez-Ramon *et al.* (2009), o pH_{PCZ} é definido a partir do ponto em que a reta que passa pela origem intercepta a curva ($\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{inicial}}$). Para esta determinação foi usado um pHmetro Thermo-Orion Dual Star.

4.4 Estudos adsorptivos

4.4.1 Efeito da dosagem do adsorvente

Experimentalmente foram avaliadas três massas de adsorvente a fim de verificar um desempenho ótimo e de menor custo para aplicação em experimentos futuros. Em um *shaker* com rotação orbital de 150 rpm, sob temperatura ambiente (30°C) e período de agitação de 2 horas, foram utilizados Erlenmeyeres de 250 mL contendo 50, 100 e 200 mg do adsorvente celulósico e 40 mL da solução dos corantes (20 mg/L), correspondentes a dosagens de 1,25; 2,5 e 5 g/L em pH natural ($6,9 \pm 0,1$). Para o carvão ativado comercial e material mesoporoso Al-MCM-41, reconhecidamente com maior atividade adsorptiva para meso e macromoléculas, utilizaram-se massas menores de 10, 20 e 40 mg, correspondentes a dosagens de 0,25; 0,5 e 1,0 g/L. O tempo de contato adotado neste caso foi de 1 h.

4.4.2 Efeito do pH

Nesta etapa foi investigada a remoção do corante AR27 (molécula modelo) pelos adsorventes em cinco diferentes valores de pH inicial (2, 4, 6, 8 e 10) a fim de se obter uma otimização nos processos para aplicações futuras. Soluções padrões de NaOH e HCl foram utilizadas para o ajuste do pH da solução dos corantes. Os experimentos foram realizados nas mesmas condições experimentais dos ensaios de avaliação da dosagem de adsorvente, sendo utilizado o valor ótimo desta propriedade. Em todos os estudos o acompanhamento da concentração residual de corante foi realizado através de um espectrofotômetro UV-Vis Genesys 10UV da Thermo Corp. nos comprimentos de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) descritos na Tabela 3.

4.4.3 Estudos de equilíbrio

A adsorção dos corantes *Acid Red* (AR) foi realizada segundo a técnica do banho finito de líquido, relatada por Everett (1986). Para cada adsorvente foram utilizadas massas distintas de aproximadamente 100 mg para o material celulósico e 20 mg para o carvão ativado e Al-MCM-41. O adsorvente foi adicionado a um Erlenmeyer de 125 mL contendo 40 mL da solução de cada corante, correspondentes a dosagens de 2,5 g/L de material celulósico e 0,5 g/L de carvão ativado e material Al-MCM-41. As concentrações empregadas variaram entre 5 e 100 mg/L e foi utilizada água destilada como solvente. A mistura foi agitada durante 2 horas nos ensaios contendo adsorvente celulósico e 1 hora para os sistemas com carvão ativado e Al-MCM-41, períodos que se mostraram suficiente para que se atingisse o equilíbrio de adsorção.

Os ensaios foram realizados em um *shaker* com rotação de 150 rpm no pH ótimo a temperaturas de 30, 45 e 60 °C. As concentrações residuais de corante foram determinadas por espectrofotometria de absorção molecular como descrito anteriormente.

A capacidade de adsorção (q_e) do corante foi calculada usando a relação:

Onde: V é o volume da solução do corante, m é a massa de adsorvente utilizada e ΔC é a diferença entre as concentrações inicial e final dos corantes em solução.

A modelagem do equilíbrio de adsorção para a remoção dos corantes em meio aquoso foi realizada a partir dos modelos de Langmuir, Sips e Dubinin-Radushkevich, a fim de se verificar qual a melhor correlação dos dados experimentais obtidos.

4.4.4 Estudos cinéticos

Os estudos cinéticos foram realizados em *shaker* sob agitação de 150 rpm na temperatura de 30 °C, utilizando Erlenmeyeres padronizados de 125 mL. Para os experimentos realizados na presença de material celulósico (pó da casca de coco) utilizaram-se volumes de 80 mL das soluções aquosas a 20 mg/L de cada azo corante e massas de aproximadamente 200 mg do adsorvente (dosagem de 2,5 g/L). Em relação aos experimentos com carvão ativado, utilizaram-se soluções aquosas a 20 mg/L dos corantes e massas de aproximadamente 40 mg destes adsorventes (dosagem de 0,5 g/L). Para os experimentos contendo Al-MCM-41, utilizaram-se soluções aquosas a 10 mg/L e massa de adsorvente de 40 mg (dosagem de 0,5 g/L).

A modelagem cinética da adsorção para remoção dos corantes em meio aquoso foi realizada a partir de três modelos cinéticos distintos pseudo primeira e segunda ordem e difusão intrapartícula, a fim de se verificar qual a melhor correlação dos dados experimentais obtidos.

4.4.5 Termodinâmica da adsorção

A determinação dos calores de adsorção (ΔH_{ads}) para os processos adsorptivos foi realizada a partir do modelo de Langmuir usando a equação de van't Hoff na sua forma logarítmica, conforme a Equação 16.

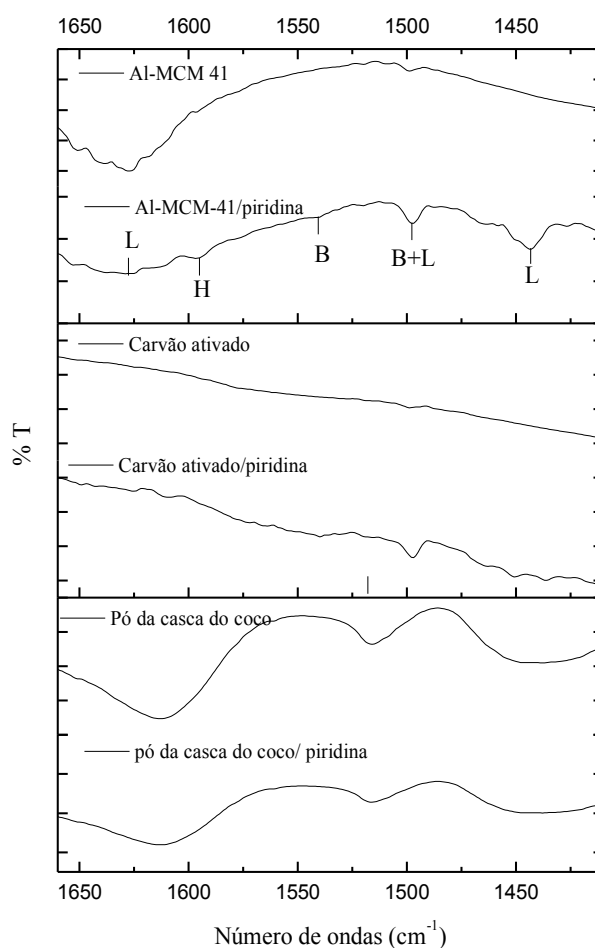
onde: K' (L/g) é a constante de Henry da adsorção ($K' = K_L \times q_{máx}$), K'_0 é fator de van't Hoff, ΔH_{ads} é o calor de adsorção, R é a constante universal dos gases ideais (8,314 J/mol K) e T é a temperatura absoluta (K). O gráfico de $\ln K'$ em função de $1/T$ fornece uma reta cuja inclinação é $-\Delta H_{ads}/R$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Avaliação da acidez dos adsorventes

Com o intuito de realizar um estudo mais detalhado da natureza ácida dos adsorventes em estudo foram empregadas as técnicas de adsorção de piridina (PY) e determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Os resultados obtidos estão apresentados a seguir nas Figuras 14 e 15 e na Tabela 6.

Figura 15 - Espectros IR da piridina adsorvida nos adsorventes: Al-MCM-41(10), carvão ativado e pó da casca de coco.



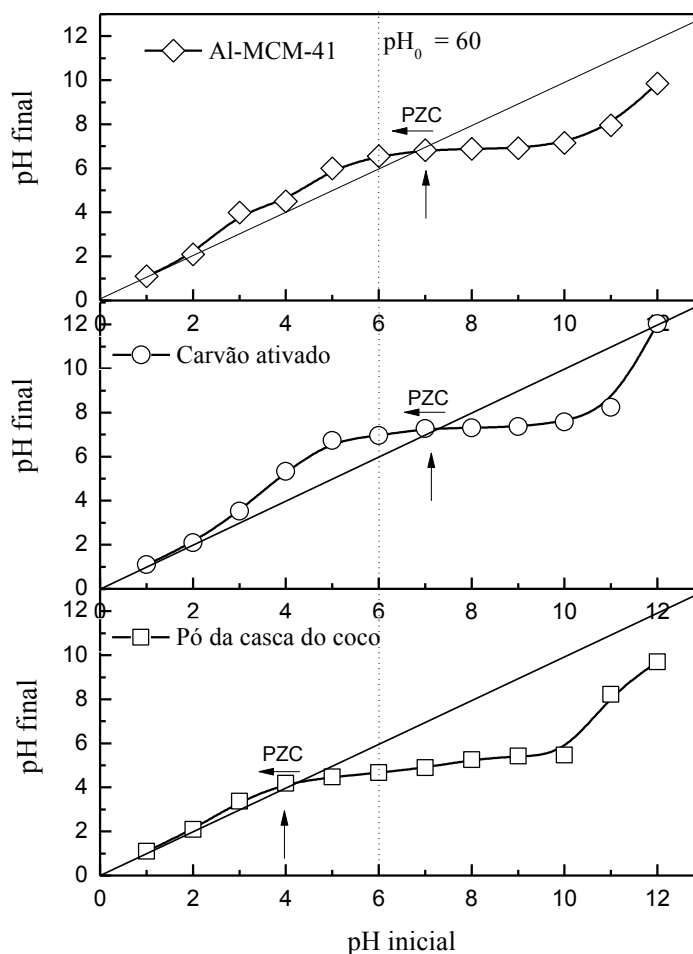
Fonte: Autor (2013).

O espectro no infravermelho da piridina adsorvida para o material Al-MCM-41(10) à temperatura ambiente (30 °C) mostra as bandas características da piridina ligada ao hidrogênio (PYH) em 1600 cm^{-1} , da piridina ligada aos centros ácidos de Brønsted (B) em 1540 cm^{-1} , da piridina ligada aos centros ácidos de Lewis (L) em 1450 cm^{-1} e da piridina ligada aos centros ácidos de Brønsted e de Lewis (B+L) em 1495 cm^{-1} . Para o carvão ativado observa-se também o surgimento destas bandas característica, embora em menor intensidade,

denotando um material menos ácido (ATTIA, *et al.*, 2006; LATAYE *et al.*, 2008). Para o material celulósico não foram verificadas absorções na faixa entre 1180 e 1800 cm^{-1} , região tipicamente característica dos grupos carbolínicos (e carboxílicos) fortes e fracos capazes de interagir com a piridina (TERZIK, 2001; RODRIGUES *et al.*, 2006; LAKSHMI *et al.*, 2006).

Adicionalmente, a Figura 16 apresenta a determinação pelo método gráfico do pH_{PCZ} dos adsorventes selecionados.

Figura 16 - *plot* $\text{pH}_{\text{inicial}}$ versus pH_{final} para estimativa do PCZ dos adsorventes em estudo.



Fonte: Autor (2013).

A Figura 16 mostra para estudos de adsorção a $\text{pH}_0 = 6,0$ superfícies levemente positivas para o material Al-MCM-41 ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 6,75 > \text{pH}_0$) e carvão ativado ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 7,25 > \text{pH}_0$). A carga positiva neste caso é atribuída a presença dos sítios ácidos de Brsted da estrutura mesoporosa ou aos grupos ácidos fracos superficiais ou básicos da estrutura gráfica do carvão ativado. Para o pó da casca de coco ($\text{pH}_0 > \text{pH}_{\text{PCZ}} = 4,21$) a superfície encontra-se negativamente carregada, provavelmente devido a elevada quantidade de grupos oxigenados,

conforme determinado experimentalmente pelo método de Boehm, o que desfavorece fortemente a adsorção.

Na Tabela 6 estão apresentados os dados relativos às quantidades de piridina adsorvida nos centros ácidos de Brönsted (B) e Lewis (L) e os PCZs dos materiais adsorventes.

Tabela 6 - Caracterização da acidez superficial dos adsorventes.

Adsorventes	Acidez por adsorção de piridina (PY)			Acidez Total ^a ($\mu\text{mol PY/g}$)	pH_{PZC}
	CL, $\mu\text{mol PY/g}$ (1460 cm^{-1})	CB, $\mu\text{mol PY/g}$ (1540 cm^{-1})	(CL+CB), $\mu\text{mol PY/g}$ (1497 cm^{-1})		
Al-MCM-41(10)	10,2	1,12	3,44	14,8	6,75
Carvão ativado	0,64	0,12	2,23	2,99	7,25
Pó da casca de coco	—	—	—	—	4,21

— Não observada por esta metodologia. ^a Soma de $\text{CL}_{1460} + \text{CB}_{1540} + (\text{CL}+\text{CB})_{1497}$.

Fonte: Autor (2013).

Notadamente, o valor do pH_{PZC} encontrado para o resíduo celulósico (4,21) é muito próximo do valor ($\text{PCZ} = 4,73$) observado por Cardoso (2010) para o resíduo celulósico representado pela casca do pinhão (*Araucaria augustifolia*). O pH_{PZC} para o carvão ativado está na faixa dos valores encontrados para este tipo de material, entre 6,5 e 9,4; conforme relatado por Lakshmi *et al.* (2006) e Lambert *et al.* (2009). Para o material Al-MCM-41(10) o pH_{PZC} de 6,75 é superior ao observado por Lee *et al.* (2007) para o material MCM-41 neutro ($\text{pH}_{\text{PZC}} \sim 5,2$), provavelmente devido ao caráter ácido do aluminossilicato que desloca o pH final para valores mais elevados.

Em relação à acidez observada por adição de piridina a baixa temperatura os valores da acidez total (soma dos principais picos ácidos de Brönsted e Lewis) são sensivelmente mais elevados para o material Al-MCM-41 em relação ao carvão ativado, mostrando ser este adsorvente possuidor de um maior número de sítios ácidos capazes de interagir com os grupos sulfonatos ($-\text{SO}_3^-$), os elétrons π da estrutura aromática e demais grupos da molécula corante com densidade negativa de carga ($-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{OH}$).

5.2 Efeito da dosagem de adsorvente

Na Tabela 7 está apresentada a influência da dosagem de adsorvente sobre a remoção dos corantes em solução aquosa. Inicialmente foram adotados tempos de contato de 2 h para o material celulósico e 1 h para os demais adsorventes.

Tabela 7 - Efeito da dosagem de adsorvente na capacidade adsortiva e na eficiência de remoção dos azo corantes para os materiais: pó da casca de coco, carvão ativado e Al-MCM-41. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,9$ (natural), rotação = 150 rpm.

Adsorvente	Dosagem adsorvente (g/L)	AR18		AR27		AR66		AR151	
		q_e (mg/g)	Remoção (%)	q_e (mg/g)	Remoção (%)	q_e (mg/g)	Remoção (%)	q_e (mg/g)	Remoção (%)
Pó da casca de coco ^a	1,25	0,39	2,4	0,73	4,5	2,45	15,3	5,95	37,2
	2,5	0,51	6,2	0,89	11,2	2,86	35,7	6,72	84,1
	5,0	0,21	5,2	0,44	11,1	1,31	32,7	3,11	77,7
Carvão ativado ^b	0,25	35,1	43,9	33,8	42,3	32,4	40,5	34,5	43,7
	0,5	39,3	98,1	39,8	99,5	34,9	87,3	36,3	90,7
	1,0	19,8	99,1	18,9	95,5	17,3	86,7	18,1	90,5
Al-MCM-41 ^b	0,25	37,1	46,4	36,8	46,1	36,4	45,5	36,2	45,3
	0,5	39,8	99,5	38,9	97,3	35,8	89,5	39,7	99,3
	1,0	19,9	99,5	19,5	97,5	17,7	88,5	19,8	99,1

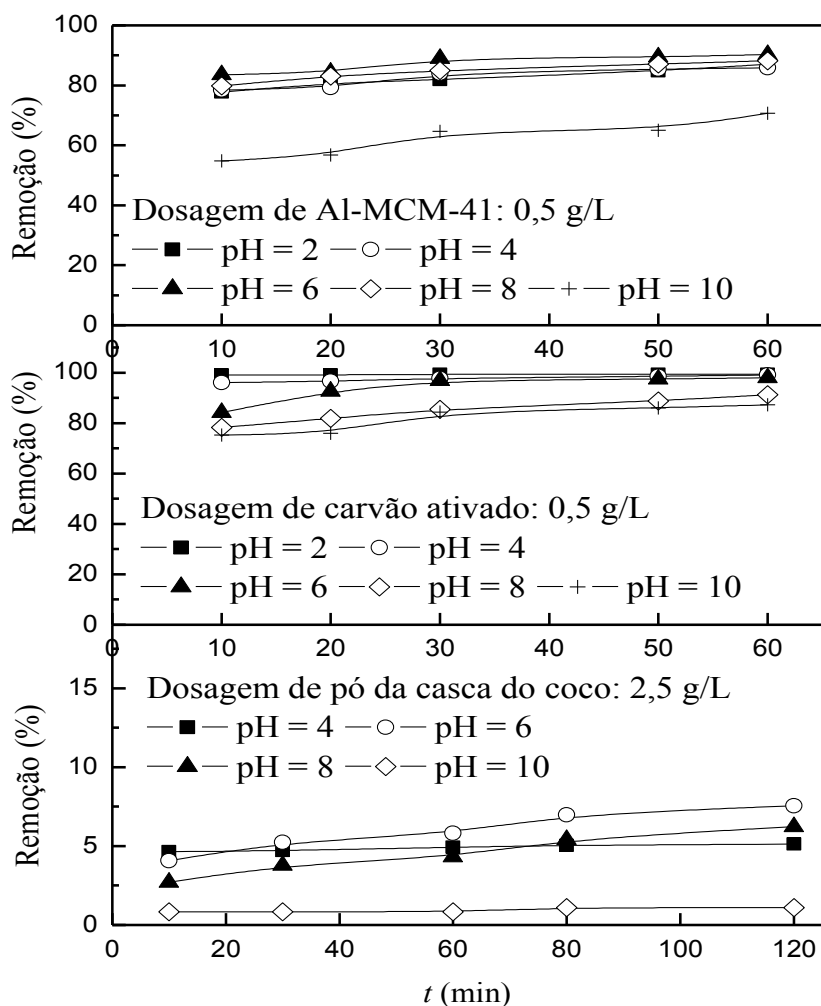
^a tempo de contato = 2 h. ^b tempo de contato = 1 h.

A dosagem de adsorvente é um parâmetro importante na determinação da capacidade de adsorção e percentagem de adsorção (eficiência de remoção). Os resultados indicaram que as remoções por adsorção foram máximas nas seguintes dosagens dos adsorventes: 2,5 g/L para o pó da casca de coco e 0,5 g/L na presença do carvão ativado e do material Al-MCM-41. O aumento da percentagem da remoção por adsorção com o aumento da dosagem de adsorvente de 1,25 até 2,5 g/L para a celulose e de 0,25 até 0,5 g/L para os demais adsorventes pode ser atribuído ao aumento da área superficial e a maior disponibilidade de sítios para adsorção, enquanto que a diminuição da capacidade de adsorção em elevadas dosagens é atribuída ao fato de um grande número de sítios de adsorção permanecerem não ocupados durante o processo de adsorção, ou seja, há um excesso de massa do adsorvente que não interage, indicando que o equilíbrio já fora atingido anteriormente, conforme verificado por Anbia e Salehi (2012) durante a adsorção em meio aquoso de *acid red 114*, *acid green 28* e *acid yellow 127* sobre material nanoporoso SBA 3. Particularmente, para o material celulósico (2,5 g/L) as remoções dos azo corantes AR66 (~ 35 %) e AR151 (~ 84 %) podem ser consideradas promissoras para este tipo de aplicação, considerado o baixo custo do adsorvente e as quantidades de resíduo sólido empregada que deixam de constituir um passivo ambiental sem utilização (aspecto da sustentabilidade ambiental).

5.3 Efeito do tempo de contato e pH inicial na eficiência de remoção

A Figura 17 mostra a influência do pH inicial na remoção do corante AR27 (molécula modelo) usando pó da casca de coco, carvão ativado e material mesoporoso Al-MCM-41 como adsorventes.

Figura 17 - Efeito do tempo de contato e pH inicial da solução na capacidade adsorptiva para o azo corante AR27. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2013).

Tecnicamente, o pH interfere no processo de adsorção, uma vez que provoca mudanças na carga superficial do adsorvente e/ou altera o grau de ionização do adsorbato (MUKHERJEE *et al.*, 2007). De acordo com a Figura 16, a capacidade de adsorção do pó da casca de coco decresce em meio ácido (pH = 4) e reduz-se drasticamente na faixa alcalina (pH = 10), o que pode ser explicado pelos fenômenos de hidrólise química que ocorre nestes pH's. No carvão ativado e no material Al-MCM-41 observa-se um aumento da capacidade adsorptiva na faixa ácida onde o incremento da dissociação do corante e da acidez superficial favorecem

as atrações eletrostáticas da molécula (grupos sulfona e azo carregados negativamente) e a estrutura porosa do adsorvente (grupos $-\text{SiO}^{\delta-}\text{H}^{\delta+}$ e $-\text{AlO}^{\delta-}\text{H}^{\delta+}$). Em meio alcalino os íons OH^- neutralizam os grupos superficiais ácidos desfavorecendo a adsorção.

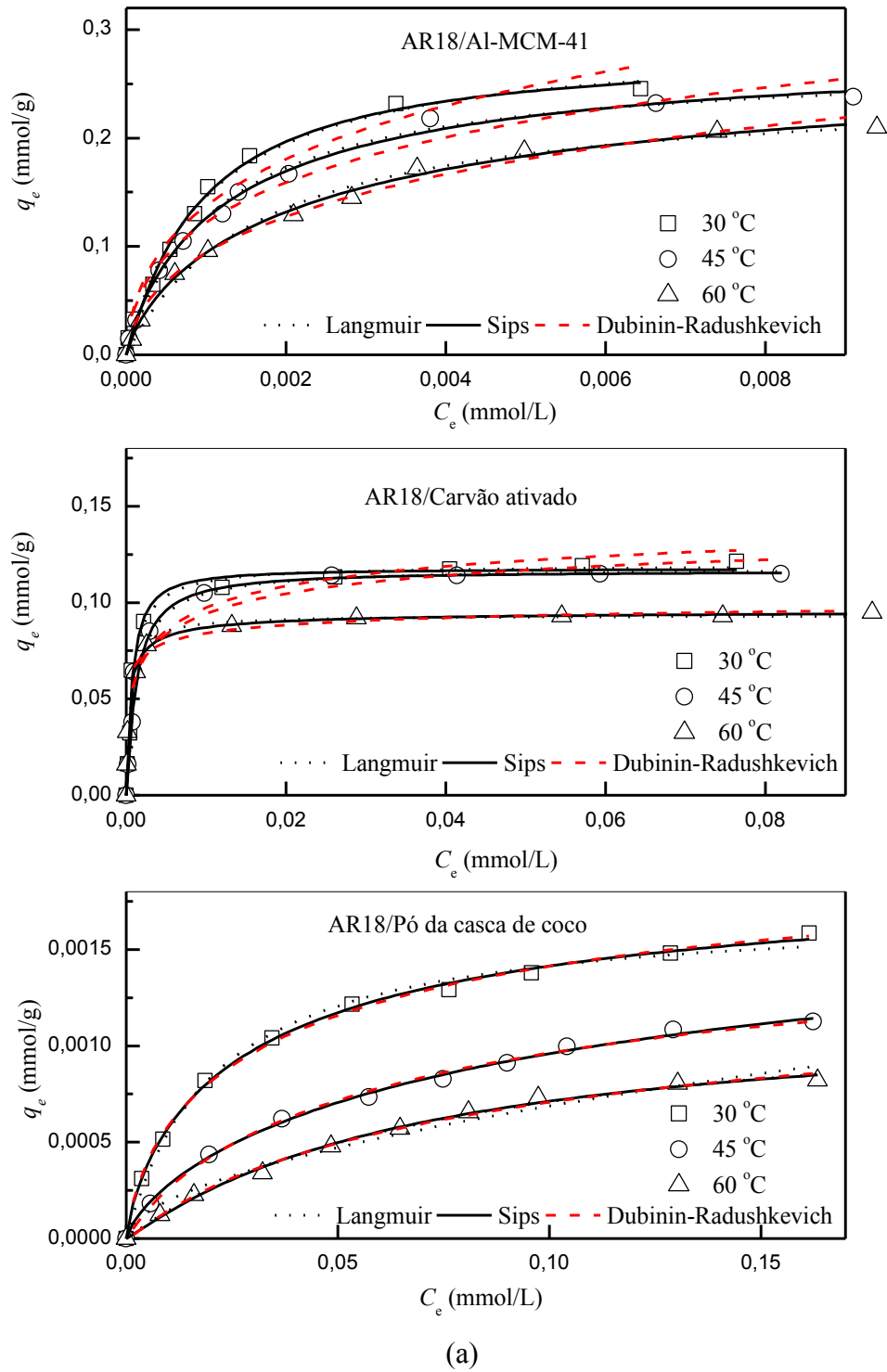
Em relação ao tempo de contato, para o sistema contendo o resíduo celulósico foi necessário um período de aproximadamente 100-120 min para que o equilíbrio fosse alcançado, já para o sistema contendo carvão ativado e material Al-MCM-41 o tempo necessário foi de aproximadamente 45-60 min para se atingir elevadas capacidades adsorptivas no equilíbrio (q_e), mostrando serem estes os melhores adsorventes para remoção dos azo corantes em meio aquoso.

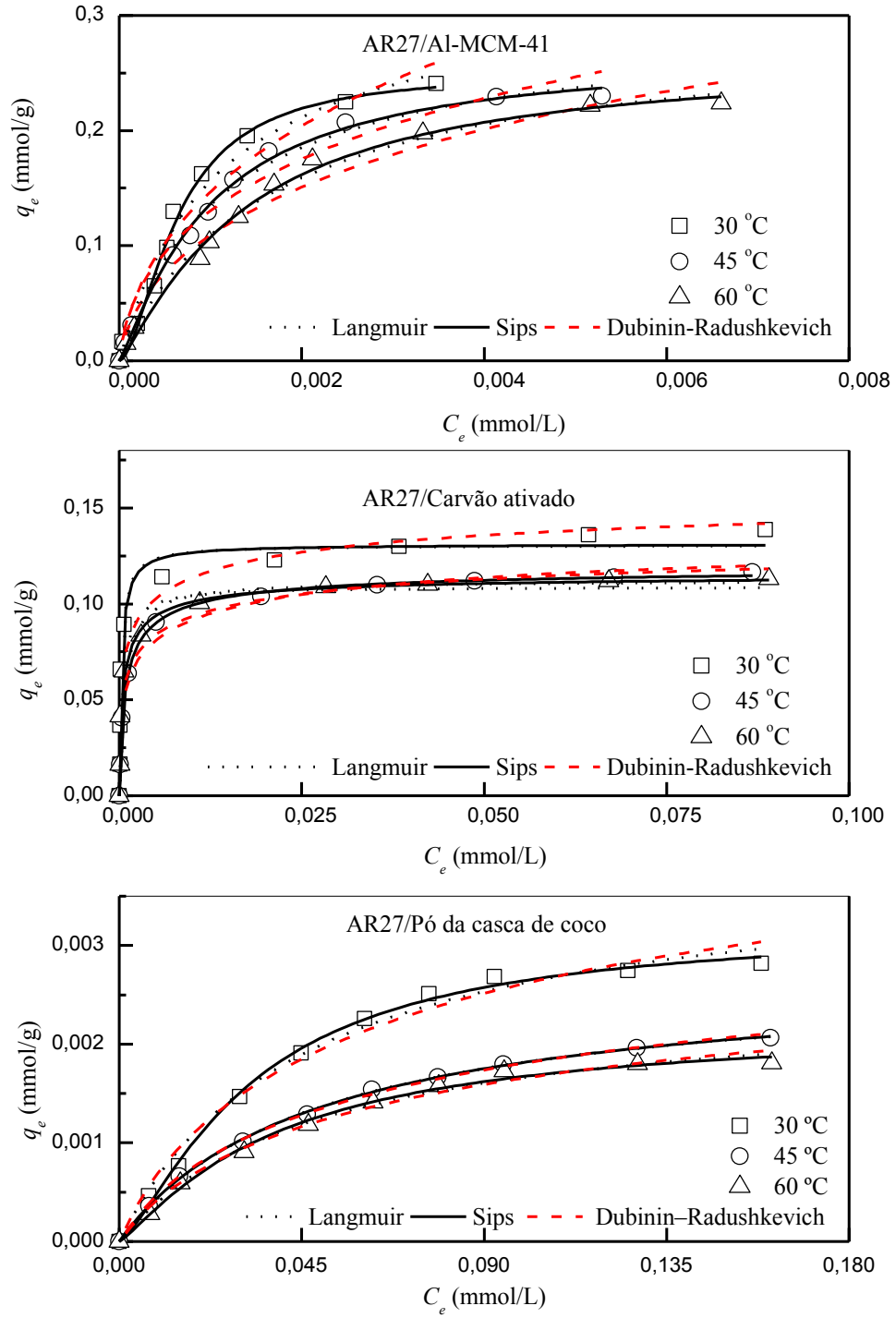
Para fins de comparação adotou-se o $\text{pH} = 6$ como ótimo para a adsorção dos azo corantes em estudo: AR18, AR27, AR66 e AR151, um tempo médio de contato de 120 min para a adsorção em resíduo celulósico e 60 min para o carvão ativado e material Al-MCM-41.

5.4 Equilíbrio de adsorção

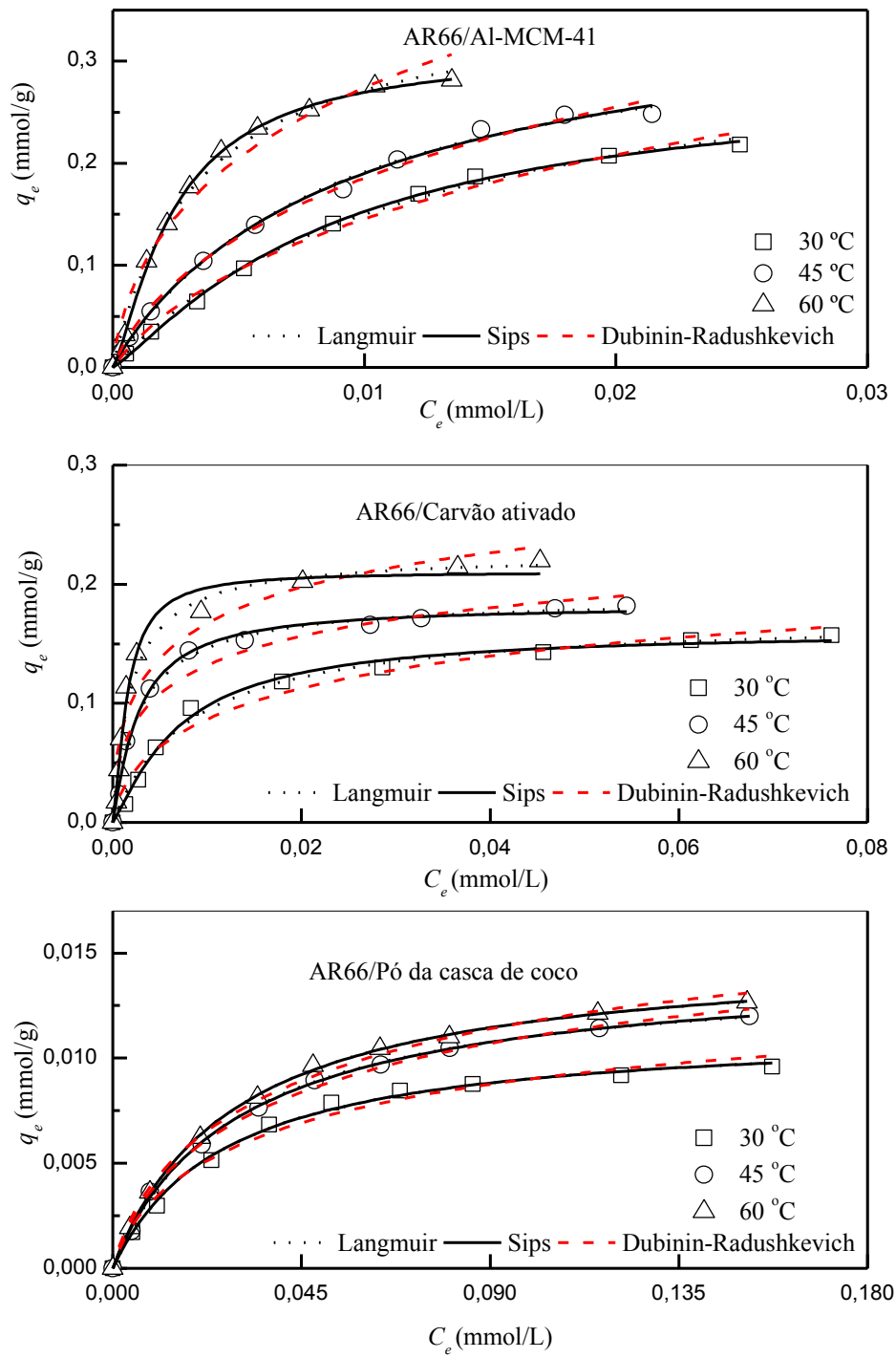
Os dados experimentais do equilíbrio de adsorção dos azo corantes em solução aquosa sobre os adsorventes selecionados segundo os modelos de Langmuir, Sips e Dubinin-Radushkevich estão apresentados na Figura 18 a seguir.

Figura 18 - Isotermas de adsorção a diferentes temperaturas segundo os modelos de Langmuir, Sips e Dubinin-Radushkevich para os azo corantes: AR18 (a), AR27 (b), AR66 (c) e AR151 (d).

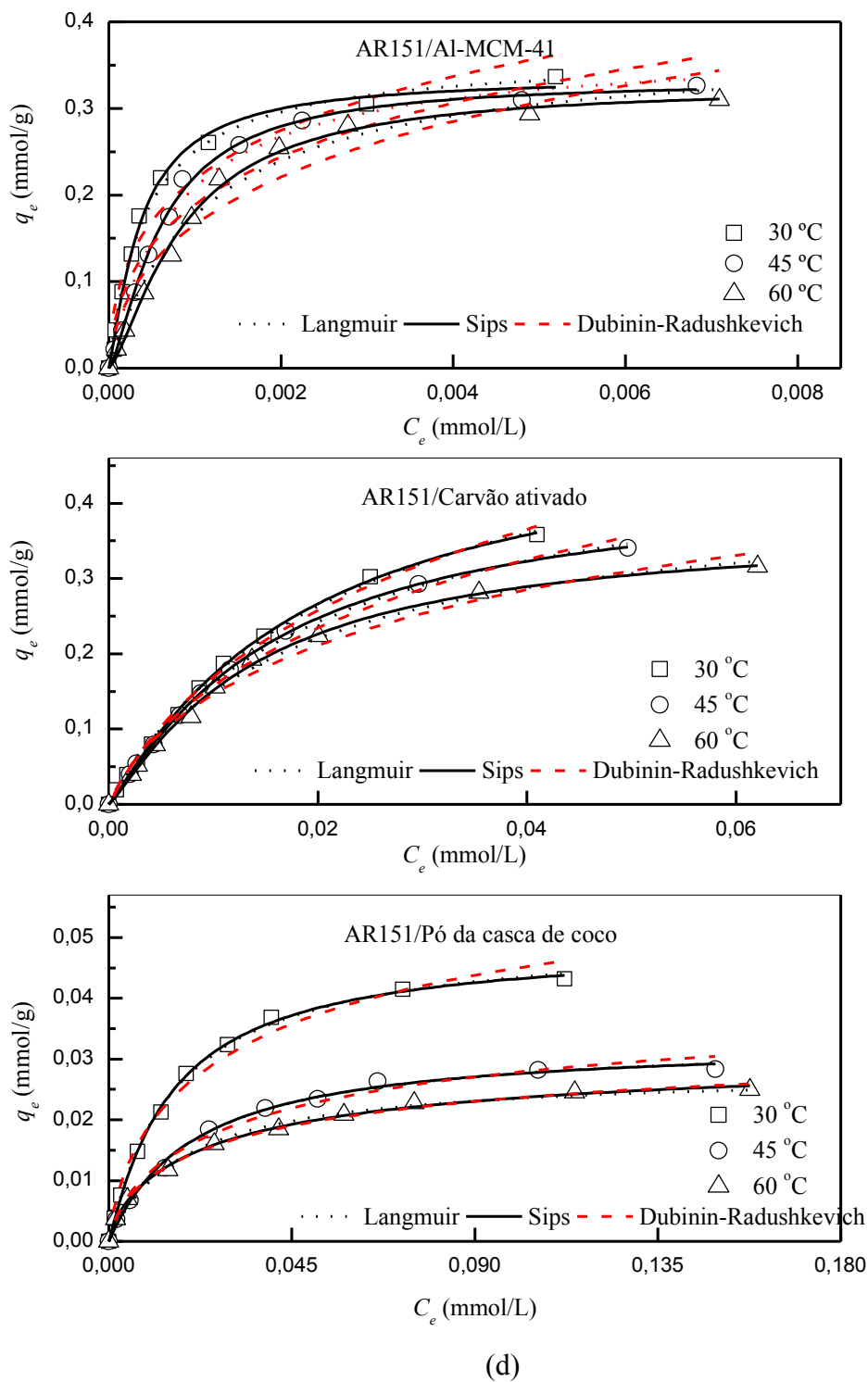




(b)



(c)



Fonte: Autor (2013).

As Tabelas 8 a 10 apresentam as constantes das isothermas de Langmuir, Sips e Dubinin-Radushkevich para a adsorção dos azo corantes *Acid Red* em meio aquoso sobre os adsorventes seleccionados.

Tabela 8 - Parâmetros das isotermas de adsorção dos azo corantes em meio aquoso sobre pó da casca de co

Adsorvente	Corante	T (°C)	Langmuir			Sips					
			K_L (L/mmol)	$q_{máx}$ (mmol/g)	R^2	ERM^a (%)	b (L/mmol)	$q_{máx}$ (mmol/g)	n	R^2	ERM^a (%)
Pó da casca do coco	AR18	30	47,81	0,0017	0,995	4,07	14,99	0,0021	0,78	0,998	2,09
		45	19,07	0,0015	0,993	5,21	5,091	0,0021	0,75	0,989	2,64
		60	13,18	0,0012	0,995	3,39	18,07	0,0012	0,11	0,973	4,51
	AR27	30	21,76	0,0038	0,989	6,26	109,5	0,0032	1,37	0,941	4,37
		45	20,51	0,0027	0,999	1,64	18,14	0,0028	0,97	0,999	2,29
		60	20,32	0,0025	0,993	4,76	48,04	0,0022	1,19	0,994	3,34
	AR66	30	37,45	0,011	0,996	3,01	37,46	0,011	1,01	0,999	4,81
		45	34,33	0,014	0,999	2,54	28,94	0,015	0,96	0,999	5,35
		60	34,79	0,015	0,999	1,22	34,12	0,016	0,99	0,999	6,56
	AR151	30	60,49	0,051	0,998	1,84	85,64	0,049	1,07	0,999	3,26
		45	47,95	0,034	0,995	5,08	53,32	0,033	1,02	0,994	5,56
		60	55,32	0,028	0,991	8,14	15,51	0,032	0,76	0,997	3,21

^(a) ERM = Erro Relativo Médio % $|(\text{————})|$.

Fonte: Autor (2013).

Tabela 9 - Parâmetros das isotermas de adsorção dos azo corantes em meio aquoso sobre carvão ativado a

Adsorvente	Corante	T (°C)	Langmuir				Sips					
			K_L (L/mmol)	q_{max} (mmol/g)	R^2	ERM^a (%)	b (L/mmol)	q_{max} (mmol/g)	n	R^2	ERM^a (%)	(t
Carvão Ativado	AR18	30	1301,4	0,119	0,983	9,06	3850,9	0,118	1,14	0,982	7,06	
		45	786,88	0,118	0,962	5,55	1697,8	0,116	1,11	0,957	6,15	
		60	2027,1	0,093	0,867	10,8	206,22	0,096	0,67	0,851	2,77	
	AR27	30	3463,5	0,131	0,966	16,1	2272,7	0,131	0,95	0,962	16,2	
		45	1315,2	0,112	0,986	8,52	106,64	0,121	0,68	0,998	3,52	
		60	2269,8	0,109	0,963	13,4	149,63	0,116	0,67	0,972	14,1	
	AR66	30	119,88	0,173	0,991	10,4	377,14	0,161	1,19	0,992	6,91	
		45	345,37	0,189	0,991	9,13	880,51	0,183	1,14	0,992	7,37	
		60	520,75	0,225	0,976	22,4	4197,6	0,214	1,29	0,982	16,4	
	AR151	30	42,879	0,571	0,998	3,02	81,023	0,511	1,11	0,999	9,03	
		45	49,377	0,487	0,998	6,54	115,66	0,433	1,14	0,999	2,16	
		60	56,632	0,415	0,995	5,84	160,35	0,371	1,18	0,997	2,89	

Fonte: Autor (2013).

Tabela 10 - Parâmetros das isotermas de adsorção dos azo corantes em meio aquoso sobre material Al-MCM-41

Adsorvente	Corante	T (°C)	Langmuir			Sips					
			K_L (L/mmol)	$q_{máx}$ (mmol/g)	R^2	ERM^a (%)	b (L/mmol)	$q_{máx}$ (mmol/g)	N	R^2	ERM^a (%)
Al-MCM-41	AR18	30	1007,9	0,292	0,993	11,8	1818,4	0,288	1,07	0,992	12,7
		45	876,3	0,271	0,995	8,62	336,2	0,287	0,88	0,996	7,41
		60	609,4	0,246	0,993	13,1	113,3	0,291	0,79	0,967	7,05
	AR27	30	914,9	0,327	0,976	17,2	1100,6	0,329	1,03	0,989	17,1
		45	864,9	0,292	0,993	4,99	3855,1	0,269	1,19	0,994	5,61
		60	602,5	0,291	0,992	6,38	2699,1	0,264	1,19	0,993	6,88
	AR66	30	79,61	0,338	0,997	3,41	261,21	0,288	1,18	0,998	5,03
		45	112,8	0,361	0,997	4,54	75,211	0,384	0,94	0,997	2,43
		60	296,8	0,363	0,994	14,4	2566,9	0,313	1,31	0,998	4,23
	AR151	30	2252,8	0,362	0,989	17,2	16660,8	0,337	1,23	0,994	9,63
		45	1279,1	0,372	0,987	14,5	31180,9	0,333	1,41	0,996	6,87
		60	902,11	0,371	0,986	11,4	20167,2	0,327	1,41	0,995	8,21

Fonte: Autor (2013).

Em geral para todos os sistemas corante/adsorvente os modelos de Langmuir e Sips produziram os melhores ajustes experimentais dos dados obtidos quando comparados ao modelo de Dubinin–Radushkevich, conforme os coeficientes de correlação e os erros médios percentuais entre os valores experimentais e calculados apresentados nas Tabelas 8, 9 e 10.

Em geral as capacidades adsorptivas diminuem com o aumento da temperatura para os corantes AR18, AR27 e AR151, caracterizando o caráter exotérmico dos processos adsorptivos (CHERN e CHIEN, 2002). Segundo Al-Ashed *et al.* (2003) para alguns corantes a diminuição da temperatura resulta em perda de energia das moléculas, o que diminui a mobilidade das mesmas em solução, favorecendo a formação do complexo adsorvido. Para moléculas com baixa solubilidade este efeito é ainda mais forte, favorecendo a deposição na parede dos poros do adsorvente (LEE *et al.*, 1996). Entretanto para o corante AR66 a adsorção apresenta um comportamento tipicamente de natureza endotérmica, conforme relatado por Li *et al.* (2010), Nethaji *et al.* (2010) e Mahmoodi *et al.* (2011). Segundo Aksu e Tezer (2005), Wang e Li (2007), Ahmed e Ram (1992) e GUPTA *et al.* (1992) na adsorção de corantes menos carregados o incremento da temperatura aumenta a solubilidade e a mobilidade dos íons dos corantes até superfície do adsorvente, o que contribui positivamente para a adsorção.

Segundo a isoterma Langmuir as capacidades máximas de adsorção (q_{max}) encontradas a 30° C para os diferentes corantes sobre o material celulósico foram de: 0,051 mmol/g (23,18 mg/g) para o AR151; 0,011 mmol/g (6,12 mg/g ou 8,35 mg/g a 60 ° C); 0,0038 mmol/g (2,30 mg/g) para o AR27 e 0,0017 mmol/g (1,03 mg/g) para o AR18. Os valores relativamente baixos de q_{max} estão associados às baixas porosidade e área superficial e fraca acidez superficial deste tipo de material (PHAN *et al.*, 2006). Por outro lado os resultados mostram que o resíduo celulósico se constitui um adsorvente promissor para remoção do azo corante AR151. Nesta linha, outros autores relatam para a adsorção a temperatura ambiente de corantes aniônicos azo e sulfonados sobre diferentes materiais celulósicos valores da ordem de: 14,4 mg/g para a adsorção de *Acid Blue* 25 sobre turfa (HO e MCKAY, 1998); 14,95 e 26,46 mg/g para a adsorção de AR27 sobre fibra de juta e de coco, respectivamente (PHAN *et al.*, 2006), 10,7 e 21 mg/g para a adsorção de *Direct Red* 23 e *Direct Red* 80 sobre “pele” de laranja, respectivamente (ARAMI, *et al.*, 2006 em Mahmoodi 2011) e 43,3 e 37,4 mg/g para a adsorção de *Acid Green* 25 e *Acid Blue* 7 sobre casca de pinho, respectivamente (MAHMOODI *et al.*, 2011).

Em comparação com o material celulósico que se mostrou eficiente apenas para a molécula de AR151, o carvão ativado apresentou elevados valores da capacidade adsorptiva para todos os corantes estudados, sendo a remoção do corante AR151 a mais elevada. A maior

eficiência de adsorção do carvão ativado pode ser justificada por sua natureza meso e macroporosa aliado à sua elevada área superficial.

Para o sistema contendo carvão ativado/azo corante, a capacidade máxima de adsorção a temperatura ambiente, $q_{\text{máx}}$, obedece a sequência: 0,571 mmol/g de AR151 (259,48 mg/g) > 0,173 mmol/g AR66 (96,27 mg/g ou 125,21 mg/g a 60°C) > 0,131 mmol/g de AR27 (79,19 mg/g) > 0,119 mmol/g de AR18 (71,93 mg/g). Como observado para o material celulósico a adsorção apresenta um caráter exotérmico, a exceção do sistema contendo o corante AR66, que se apresenta como um sistema endotérmico.

Na literatura, Choy *et al.* (2000) encontraram valores de capacidade máxima adsorvida sob carvão ativado Filtrasorb F400 (1200 m²/g) dos corantes *Acid Red* 114, *Acid Blue* 80 e *Acid Yellow* 117 de 103,5 mg/g; 112,3 mg/g e 155,8 mg/g, respectivamente após 21 dias de contato a 200 rpm e 20 ± 2 °C. Aksu e Tezer (2005) encontraram valores de $q_{\text{máx}}$ de 278 mg/g para o *Reactive Red* 5 usando o carvão ativado Filtrasorb. Chiou *et al.* (2004) encontraram valores de $q_{\text{máx}}$ de 240,7 mg/g para o *Direct Red* 21 usando o carvão ativado da Merck. Ozacar e Seigil (2002) encontraram valores de 133,3 mg/g para o *Acid Blue* 80 usando o carvão ativado da Chemviron. Hoda *et al.* (2006) encontraram para corantes aniônicos tipo *Acid Blue* 45, *Acid Blue* 92, *Acid Blue* 120 e *Acid Blue* 129 valores de $q_{\text{máx}}$ de 3,37; 4,77; 4,49 e 3,24 mg/g, respectivamente, usando carvão ativado Spectracarb 2225 (1870 m²/g, pH_{Pzc} = 7,4) a 25 °C. Para o *Acid Red* 27, Phan *et al.* (2006) encontraram $q_{\text{máx}}$ de 14,95 e 26,46 mg/g para a adsorção sobre fibra carbonizada de juta e de coco, respectivamente, após 120 h de contato a 20 °C. Wang e Li (2007) relatam uma capacidade de adsorção de 189,26 mg/g para o *Acid Black* 1 sobre carvão não queimado a 30 °C durante 6 h de contato.

Na presença do material mesoporoso Al-MCM-41, a ordem da capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) a 30 °C foi do tipo: 0,362 mmol/g de AR151 (164,51 mg/g) > 0,338 mmol/g de AR66 (188,09 mg/g ou 202,01 mg/g a 60 °C) > 0,327 mmol/g de AR27 (197,66 mg/g) > 0,292 mmol/g de AR18 (176,51 mg/g), as quais mostram-se em alguns casos superiores as observadas para os corantes aniônicos *Acid Red* 1 (tipo azo dissulfonato) e *Erioglaucine* (tipo trissulfonato) conforme relatado por Lee *et al.* (2007). Estes autores observaram quantidades adsorvidas de aproximadamente 10,2 mg/g para o *Acid Red* 1 e 5,67 mg/g para a *Erioglaucine* sobre material MCM-41 em pó (1003,5 m²/g, d_{poro} = 39,6 Å) e de 113,11; 236,63 e 450,26 mg/g, respectivamente, para os corantes básicos: *methylene Green*, *Cystal Violet* e *Rhodamine B*.

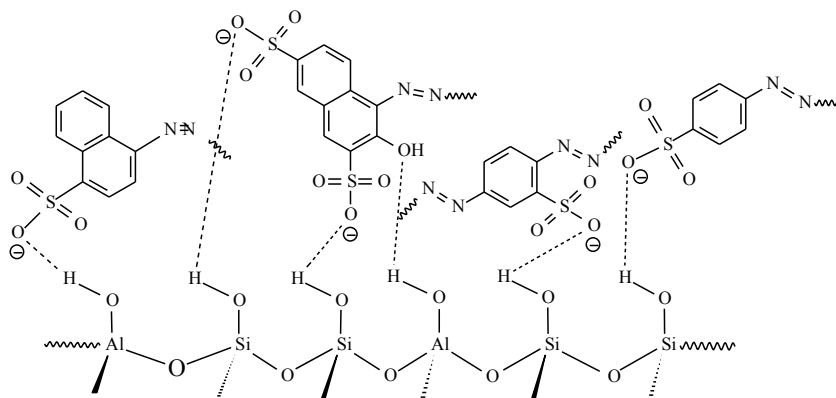
Anbia e Salehi (2012) encontraram para adsorção dos corantes aniônicos: *Acid Blue* 113 (AB-113: diazo, dissulfonato, com 5 anéis aromáticos), *Acid Red* 114 (AR-114: diazo, trissulfonato, com 6 anéis aromáticos), *Acid Green* 28 (AG-28: antraquinônico, dissulfonato, com 4 anéis aromáticos), *Acid Yellow* 127 (AY-127: monoazo, monossulfonato, com 4 anéis aromáticos) e *Acid Orange* 67 (AO-67: monoazo, dissulfonato, com 4 anéis aromáticos) sobre material nanoporoso SBA-3 puro ($1435 \text{ m}^2/\text{g}$, $d_{\text{poro}} = 21,6 \text{ Å}$) e funcionalizado ($1005 \text{ m}^2/\text{g}$, $d_{\text{poro}} = 16,3 \text{ Å}$) com pentaetileno hexaamina (PEHA). Os valores de $q_{\text{máx}}$ a 20°C e $\text{pH} = 6,0$ no material SBA-3/PEHA foram muito superiores aos encontrados para o material não funcionalizado, correspondente a valores de 3333 mg/g para o AG-28, 1250 mg/g para o AY-127, 1000 mg/g para o AR-114, 2500 mg/g para o AO-67 e $769,23 \text{ mg/g}$ para o AB-113. No material SBA-3 sem funcionalização os valores foram aproximadamente de 50 mg/g , 198 mg/g , 150 mg/g , 400 mg/g e 62 mg/g , respectivamente para os corantes AG-28, AR-114, AY-127, AO-67 e AB-113.

Asouhidou *et al.* (2009) estudaram a adsorção do corante aniônico *Remazol Red* 3BS (monoazo, pentasulfonato hexaaromático) sobre sílica mesoporosa (HMS, $981 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{pH}_{\text{Pzc}} = 2,1$) e modificada com aminopropil trietóxi silano (HMS-NH₂, $416 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{pH}_{\text{Pzc}} = 6,5$) e ciclodextrina (HMS-CD, $122 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{pH}_{\text{Pzc}} = 6,8$) a 25°C e $\text{pH} = 2,0$. Os autores encontraram valores de $q_{\text{máx}}$ na ordem: HMS-CD ($298,61 \text{ mg/g}$) > HMS-NH₂ ($147,67 \text{ mg/g}$) > HMS ($7,61 \text{ mg/g}$).

Qin *et al.* (2009) estudaram a adsorção dos corantes aniônicos: *Methyl Orange* (MO: mono azo, monossulfonato, diaromático), *Orange IV* (OIV: mono azo, monossulfonato, triaromático), *Reactive Brilliant Red* X-3B (X-3B: monoazo, dissulfonato e diaromático) e *Acid Fuch sine* (AF: trifenilmetano e trissulfonato) sobre material NH₃⁺-MCM-41 ($403 \text{ m}^2/\text{g}$, $d_{\text{poro}} = 25,4 \text{ Å}$ e $\text{pH}_{\text{Pzc}} = 9,5$) a 25°C e $\text{pH} = 5,6$. Os autores encontraram valores de $q_{\text{máx}}$ de $366,581 \text{ mg/g}$ para o MO; $409,19 \text{ mg/g}$ para o OIV; $251,77 \text{ mg/g}$ para o AF e $209,21 \text{ mg/g}$ para o X-3B.

No geral, a ordem de afinidade dos adsorventes pelos corantes foi: Al-MCM-41 > Carvão ativado >> resíduo celulósico. Em relação às capacidades máximas adsorvidas, o adsorventes mesoporoso Al-MCM-41 mostrou-se o mais eficiente para as remoções dos corantes estudados principalmente em função da sua maior densidade de sítios ácidos -Si-OH e -Al-OH capazes de interagir via atrações eletrostáticas, dipolos induzidos e por pontes de hidrogênio com os grupos de caráter aniônico da molécula do corante (Figura 19), conforme observado por Qu *et al.* (2008), Bulut *et al.* (2008), Anbia e Salehi (2012) e Konicki *et al.* (2013).

Figura 19 - Esquema Adsorção dos azo corantes sobre o material Al-MCM-41.



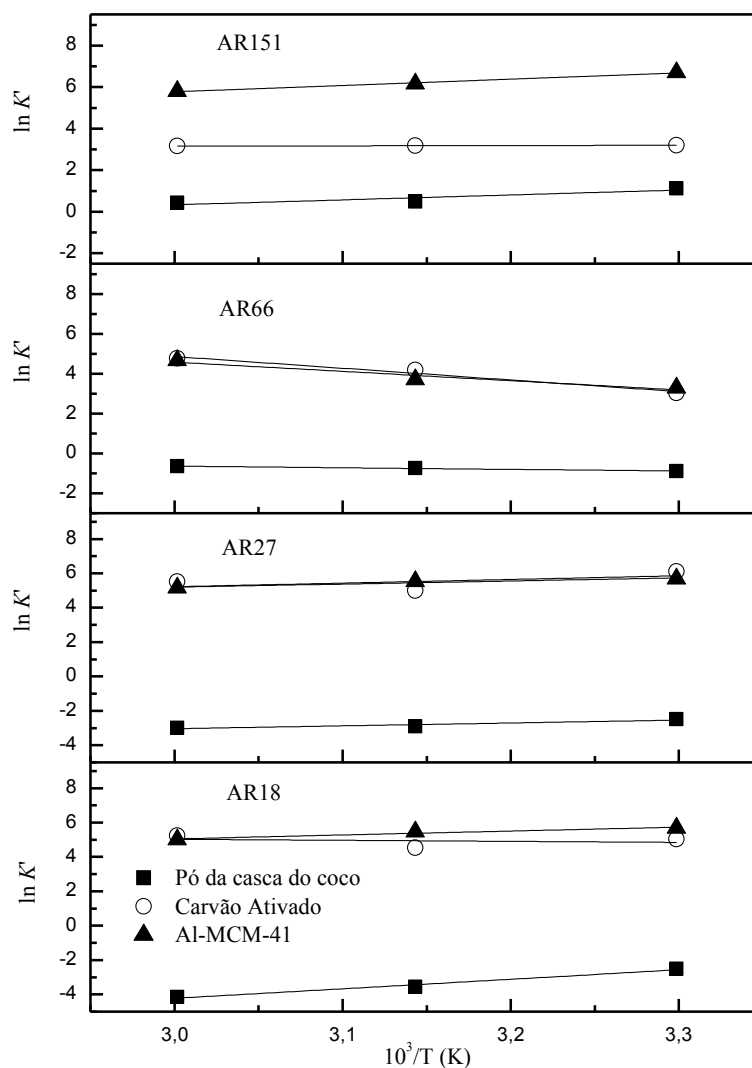
Em relação às moléculas corantes para o mesmo adsorvente a ordem de afinidade para a adsorção foi do tipo: AR151 > AR66 > AR27 > AR18, a qual apresenta a mesma tendência observada nos valores de hidrofobicidade das moléculas segundo os valores de log P (coeficiente de partição octanol-água) e log D (coeficiente de distribuição octanol-água) da Tabela 4, ou seja, log D (ou log P) AR151 > log D AR66 > log D AR27 ~ log D AR18. Este comportamento é oposto a tendência encontrada para os valores de polarizabilidade e energia π das moléculas nas condições estudadas, haja visto que os corantes AR18 e AR27, possuem maior número de grupos sulfonatos e dipolos ($e^- \pi + e^-$ não ligantes) passíveis de interação com os grupos ácidos da superfície adsorvente e apresentam os menores valores de q_e (mmol/g) no equilíbrio.

5.5 Termodinâmica da adsorção

Do ponto de vista termodinâmico, a partir do modelo de Dubinin-Radushkevich foi possível estimar as energias livres para a adsorção (E) para os sistemas adsorbato/adsorvente investigados. Os valores obtidos de E variaram entre 6,17 a 8,57 kJ/mol para o sistema contendo pó da casca de coco a temperatura ambiente, caracterizando um mecanismo de adsorção governado pela forças físicas de atração. Oportunamente, no carvão ativado e material Al-MCM-41 os valores encontrados entre 6 e 13 kJ/mol sugerem que o mecanismo de adsorção pode ser explicado por processos conjuntos de atração eletrostática (colombiana) irreversível e troca iônica, conforme relatado por Özcan *et al.* (2005); Özcan *et al.* (2006) e Bulut *et al.* (2008).

Na Figura 20 e Tabela 11 a seguir estão apresentados os resultados experimentais para estimativa do calor de adsorção (ΔH_{ads}) para os diferentes sistemas adsorbtivos estudados segundo a equação de van't Hoff.

Figura 20 - *Plot de van't Hoff para estimativa dos parâmetros termodinâmicos da adsorção dos azo corantes Acid Red sobre os adsorventes estudados.*



Fonte: Autor (2013).

Tabela 11 - Valores do calor de adsorção para os diferentes sistemas adsorvente/azo corantes *Acid Red* segundo a equação de van't Hoff.

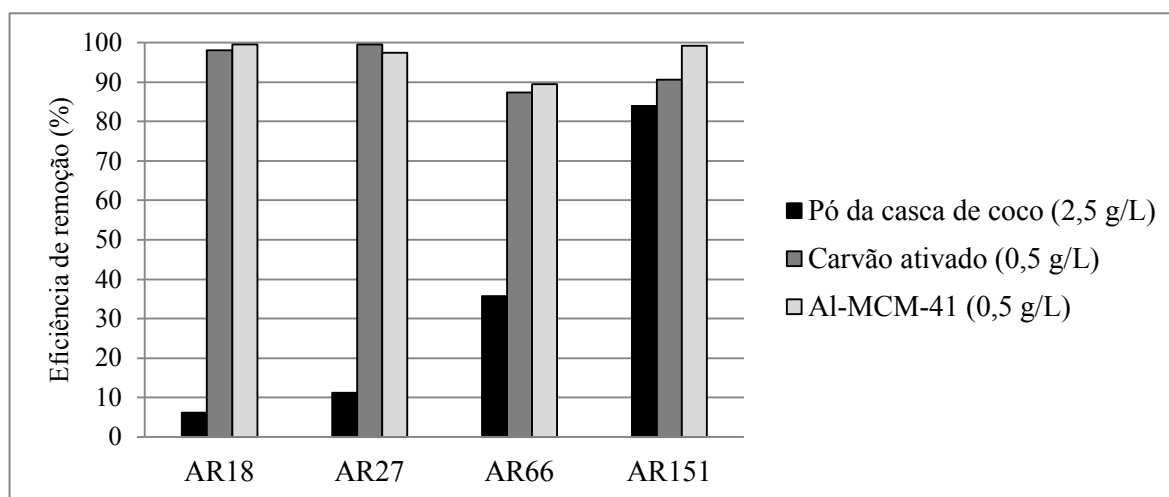
Adsorvente	ΔH_{ads} (kJ/mol)			
	AR18	AR27	AR66	AR151
Pó da casca de coco	- 45,9	- 13,8	6,62	- 19,5
Carvão ativado	- 5,01	- 17,7	48,7	- 1,11
Al-MCM-41	- 18,7	- 14,9	38,6	- 25,1

Fonte: Autor (2013).

A partir da Tabela 11 observam-se valores de ΔH_{ads} muito próximos e em uma faixa que caracteriza um mecanismo de adsorção tipicamente fisissorptivo (RUTHVEN, 1984). Os valores negativos de ΔH_{ads} confirmam a natureza exotérmica do processo adsorptivo para os corantes AR18, AR27 e AR151, enquanto que para o AR66 o fenômeno de adsorção apresenta caráter endotérmico, conforme relatado por Li *et al.* (2010), Nethaji *et al.* (2010), Mahmoodi *et al.* (2011).

Finalmente, em termos comparativos e para fins de aplicação no tratamento ambiental foram feitas estimativas da remoção dos corantes em meio aquoso, considerada a capacidade adsorptiva de cada adsorvente e as condições ótimas de operação de cada sistema (Figura 21).

Figura 21 - Eficiência de remoção (%) para o tratamento por adsorção dos azo corantes sobre os diferentes adsorventes em estudo. $C_0 = 20$ mg/L, $T = 30$ °C, pH = 6,0; rotação = 150 rpm, tempo de contato = 1 h.



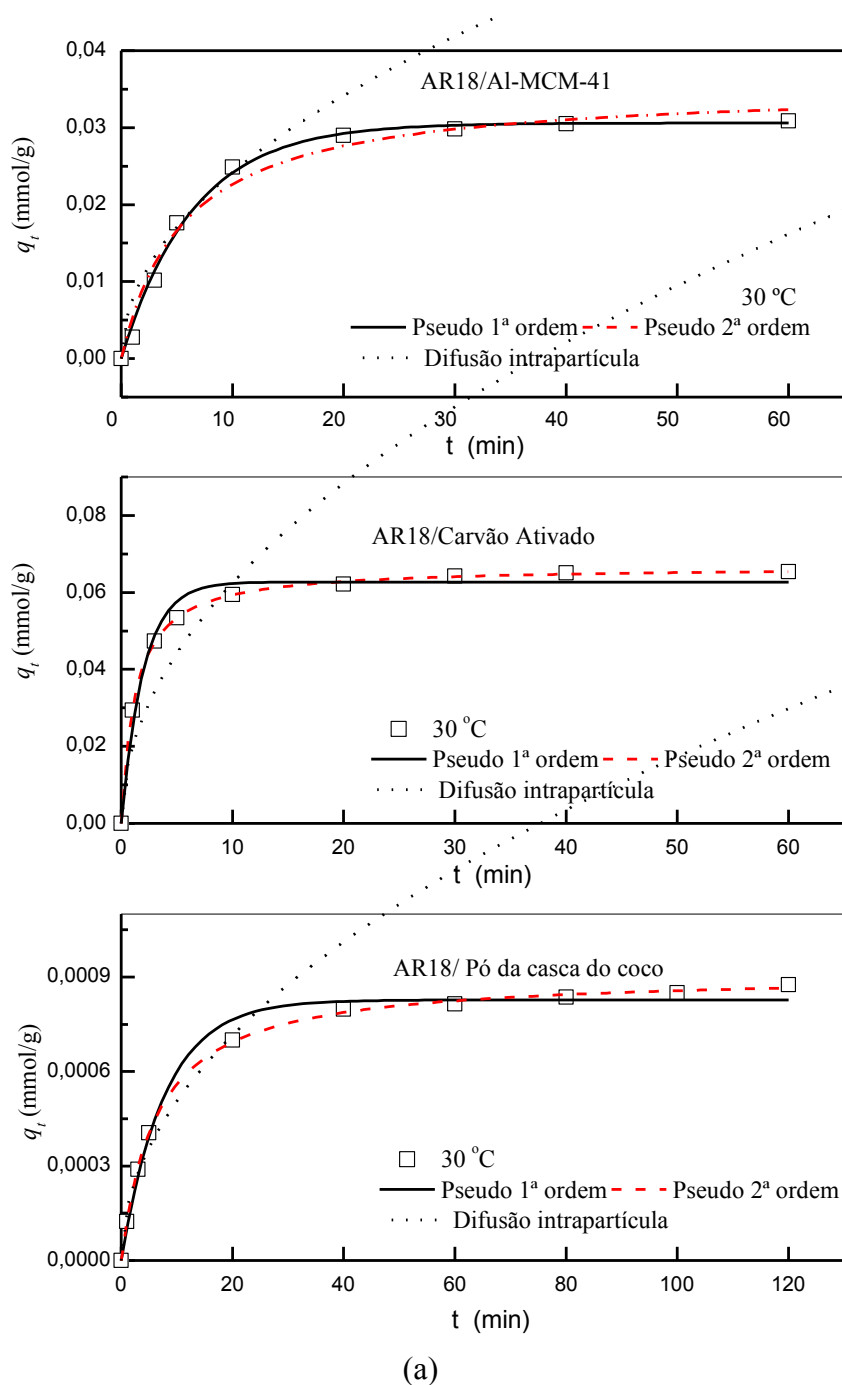
Fonte: Autor (2013).

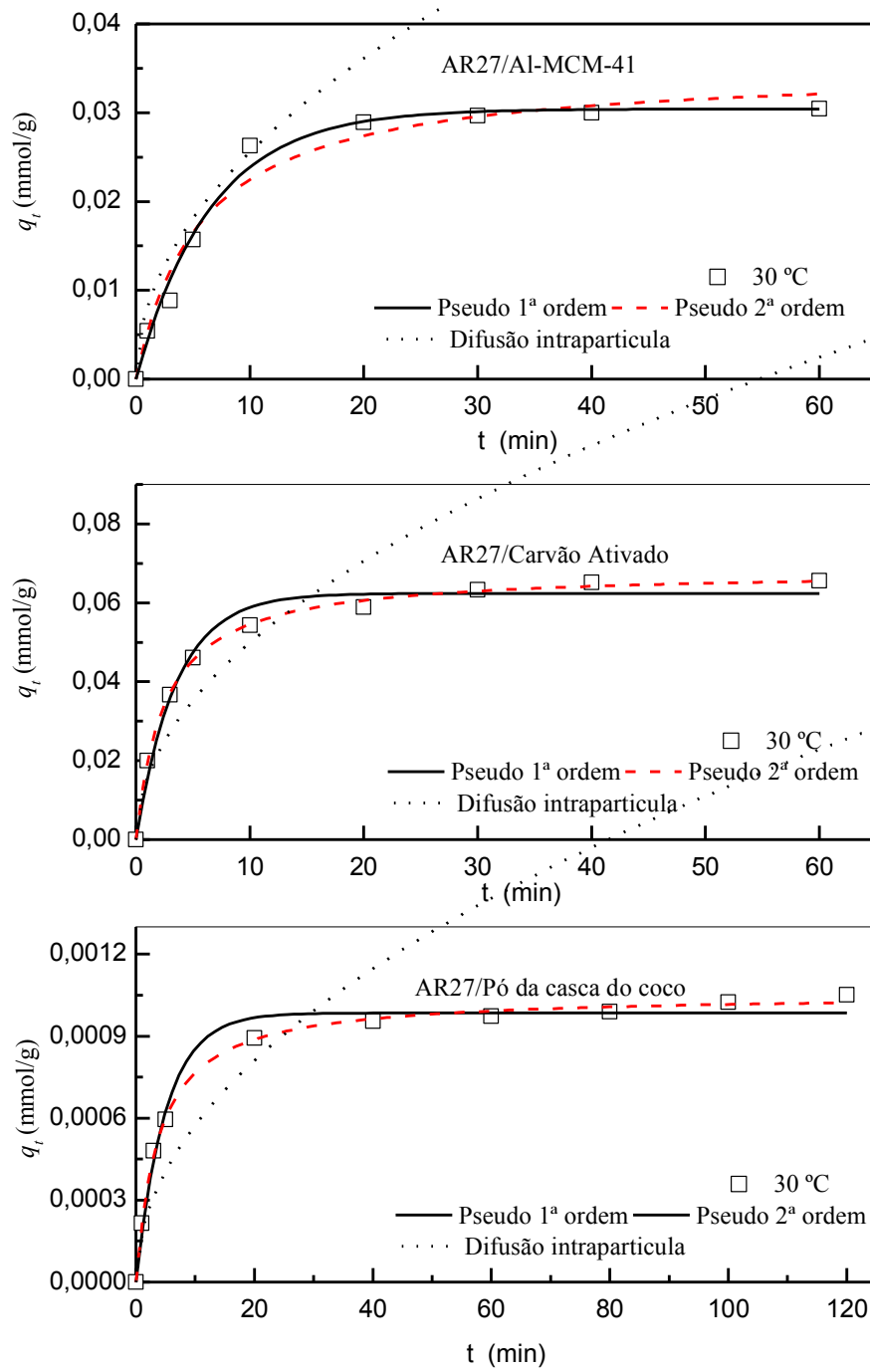
Em geral, a Figura 21 mostra que o material mesoporoso Al-MCM-41 mostrou-se mais eficiente para a remoção de todos os corantes quando comparado ao carvão ativado e resíduo celulósico. Adicionalmente, do ponto de vista ambiental, destaca-se a aplicabilidade do adsorvente celulósico obtido a partir da casca de coco, um resíduo sólido barato e bastante disponível no litoral nordestino, que produziu, no caso particular, do corante AR151 mais de 80% de remoção deste poluente. Provavelmente análises de custos podem indicar o uso ambiental e economicamente viável deste material no tratamento de águas residuárias contendo corantes têxteis com estrutura menos complexa.

5.6 Cinética de adsorção

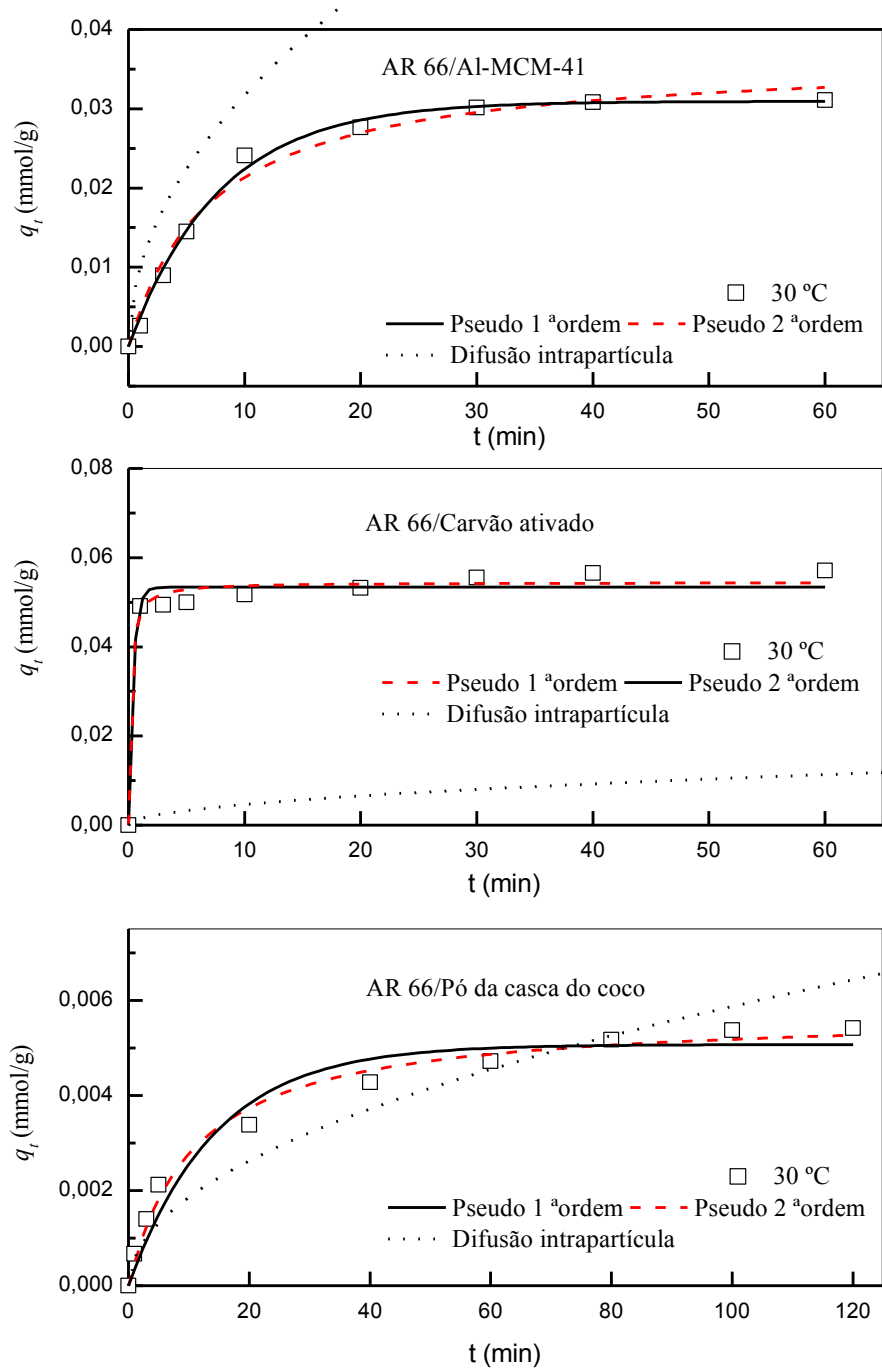
Os dados experimentais para a cinética de adsorção dos azo corantes em solução aquosa foram modelados segundo as equações de Lagergren de pseudo primeira e segunda ordem e difusão intrapartícula. Na Figura 22 e Tabela 12 estão apresentadas as modelagens e parâmetros da cinética de adsorção dos azo corantes segundo tais modelos.

Figura 22 - Cinética de adsorção segundo os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e de difusão intrapartícula para os azo corantes: AR18 (a), AR27 (b), AR66 (c) e AR151 (d).

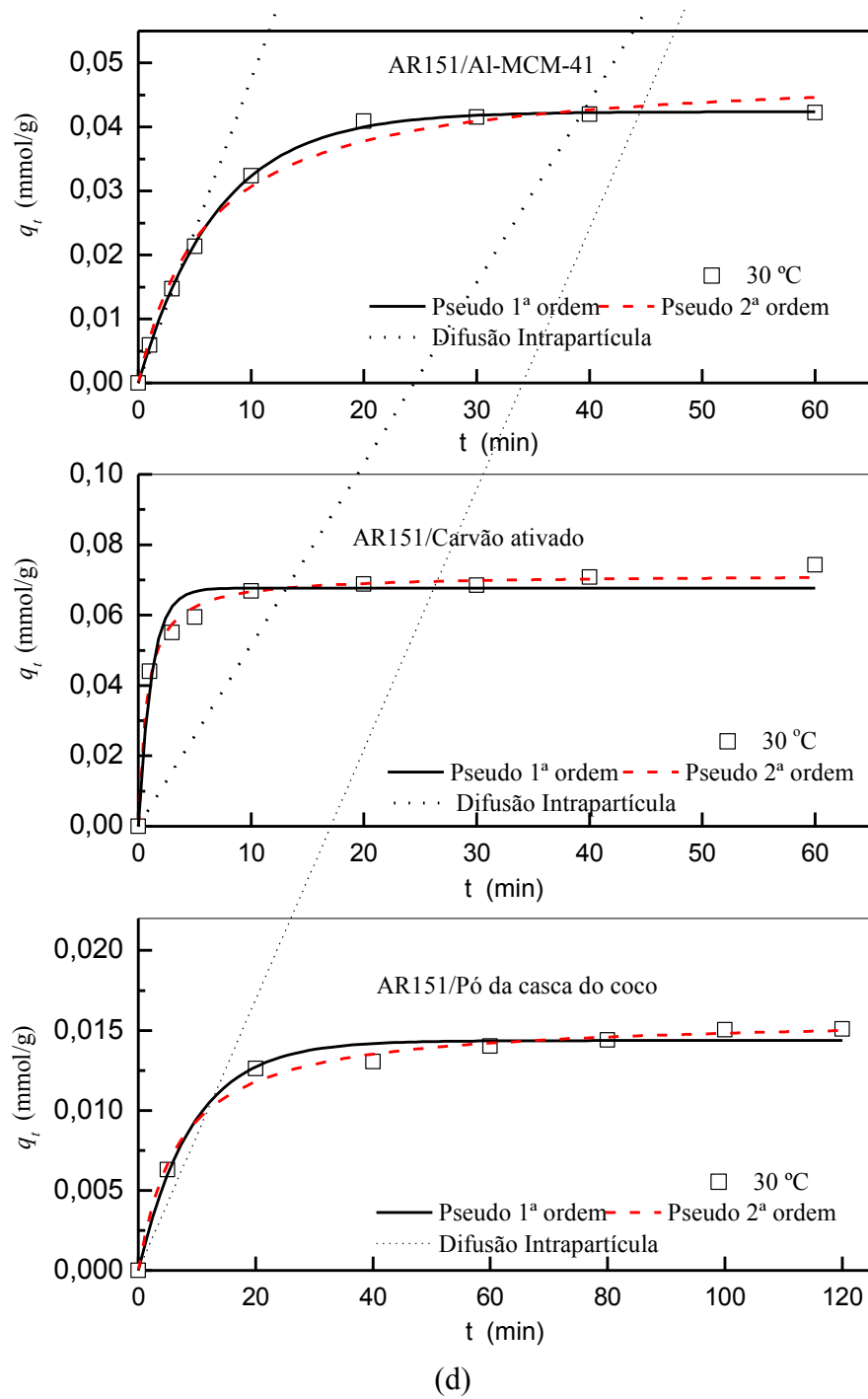




(b)



(c)



Fonte: Autor (2013).

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos a 30 °C para a adsorção dos azo corantes em meio aquoso sobre os adsorv

Adsorvente	Corante	$q_{e,exp}$ (mmol/g)	Pseudo 1ª ordem				Pseudo 2ª Ordem	
			k_1 (min ⁻¹)	q_{e1} (mmol/g)	R ²	ERM^a (%)	k_2 (g/mmol.min)	q_{e2} (mmol/g)
Pó da casca de coco ($C_0 = 20$ mg/L)	AR18	$8,76 \times 10^{-4}$	0,0301	$8,27 \times 10^{-4}$	0,989	5,59	171,7	$9,11 \times 10^{-4}$
	AR27	$10,5 \times 10^{-4}$	0,0472	$9,85 \times 10^{-4}$	0,986	6,37	195,2	$10,5 \times 10^{-4}$
	AR66	$54,2 \times 10^{-4}$	0,0164	$50,7 \times 10^{-4}$	0,958	6,42	16,9	$57,3 \times 10^{-4}$
	AR151	$150,8 \times 10^{-4}$	0,0254	$143,7 \times 10^{-4}$	0,986	4,71	10,9	$158,5 \times 10^{-4}$
Carvão Ativado ($C_0 = 20$ mg/L)	AR18	0,0654	0,1172	0,0627	0,981	4,13	15,1	0,0668
	AR27	0,0656	0,0668	0,0624	0,979	4,89	10,9	0,0682
	AR66	0,0571	0,5901	0,0534	0,974	6,48	23,6	0,0545
	AR151	0,0743	0,2162	0,0662	0,959	10,9	13,3	0,0704
Al-MCM-41 ($C_0 = 10$ mg/L)	AR18	0,0308	0,0363	0,0313	0,994	1,62	23,9	0,0314
	AR27	0,0305	0,0359	0,0311	0,987	1,97	15,2	0,0307
	AR66	0,0311	0,0301	0,0312	0,995	0,32	15,7	0,0326
	AR151	0,0422	0,0336	0,0422	0,999	0,47	22,9	0,0431

^(a) $ERM = \text{Erro Relativo Médio \%}$ $|(\text{—————})|$.

Fonte: Autor (2013).

Para todos os sistemas usando pó da casca do coco e carvão ativado e Al-MCM-41 o modelo de pseudo segunda ordem produziu os melhores ajuste aos dados experimentais de acordo com os coeficientes de correlação R^2 e erros relativos médios. Em todos os casos os valores de q_e calculados para cada modelo são muito próximos dos valores experimentais. Este comportamento corrobora com os resultados de remoção de corantes ácidos e básicos em meio aquoso relatados por McKay e Ho (1998), Hameed *et al.* (2008) e Mahmoodi *et al.* (2011) para estudos com material resíduo celulósico, Al-Degs *et al.* (2008) e Vargas *et al.* (2012) para estudos com carvão ativado, Bulut *et al.* (2008, 2008b), Anbia e Salehi (2012), Kannan *et al.* (2008) e Konicki *et al.* (2013) para estudos com materiais mesoporosos.

O modelo de segunda ordem caracteriza neste caso que a adsorção possui a quimissorção como etapa limitante da cinética reacional, conforme relatado por (CRINI *et al.*, 2007, OZACAR e SENGIL, 2003). Semelhante ao observado por Bulut *et al.* (2008a), processos físicos de adsorção e a própria quimissorção podem ser indistinguíveis e em alguns casos podem ocorrer simultaneamente, principalmente quando as interações covalentes entre os átomos apresentam um certo caráter iônico ou vice-versa. A quimissorção pode ser explicada neste caso através do compartilhamento de forças de valência, troca de elétrons e/ou atrações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato.

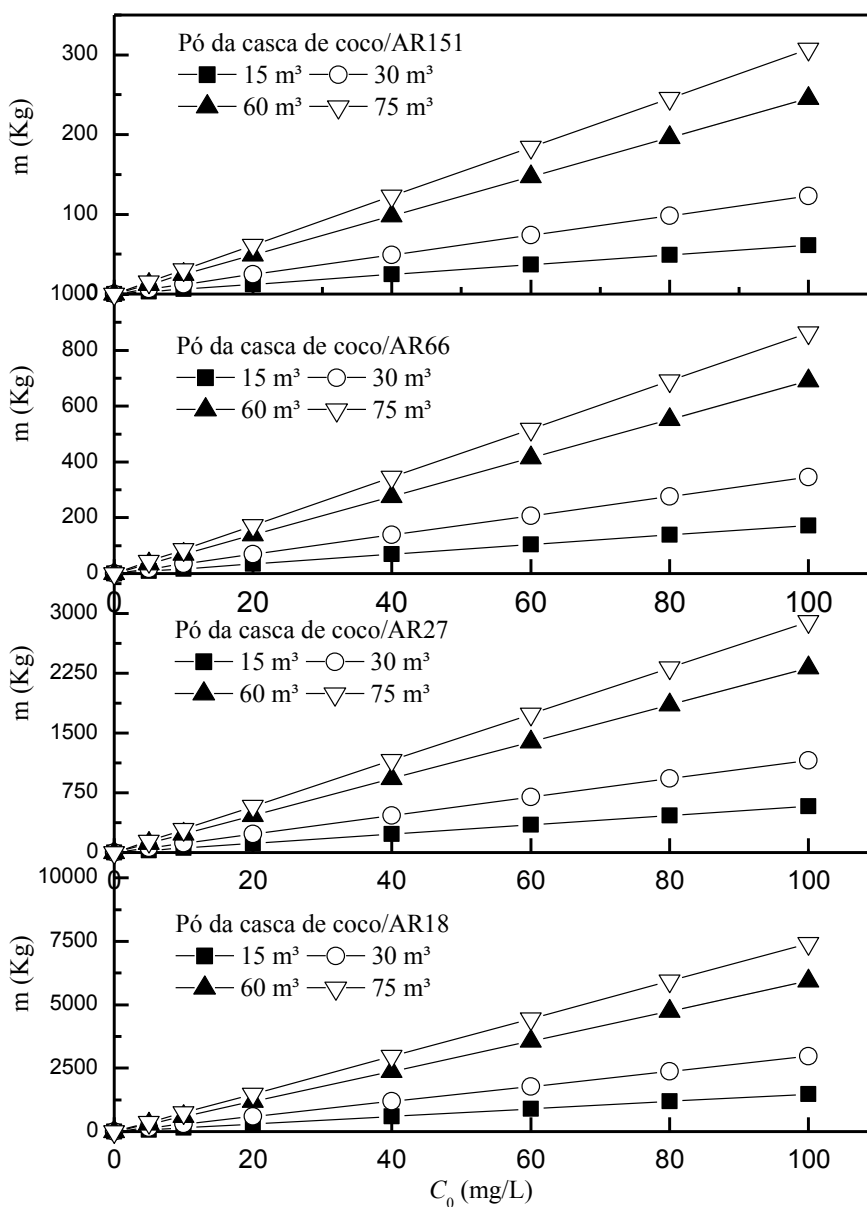
Adicionalmente aos modelos reacionais de adsorção o modelo de difusão intrapartícula pode fornecer informações importantes a cerca das etapas envolvidas durante a adsorção, principalmente relacionadas aos modelos de transferência de massa externa e de difusão no interior dos poros (PORKODI e KUMAR, 2007).

Assim como relatado em Bulut *et al.* (2008, 2008b), os *plot* de q_t versus $t^{1/2}$ apresentam uma multilinearidade indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. Como observado os *plots* lineares não passam através da origem confirmando esta suposição. A primeira etapa de adsorção na superfície externa é rápida e ocorre antes de 2 min de contato. A partir desse tempo até 10 min a difusão no interior dos poros controla a velocidade de sorção para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorbato. O estágio final de equilíbrio (ou saturação) para a maioria das moléculas se inicia a partir desse momento e a difusão para o interior das partículas começa a diminuir devido às baixas concentrações do adsorbato na solução. Estes contextos sugerem que a adsorção superficial e a difusão intrapartícula ocorrem simultaneamente e que ambos os processos controlam a cinética de interação dos azo corantes sobre os adsorventes empregados.

5.7 Scale up da operação

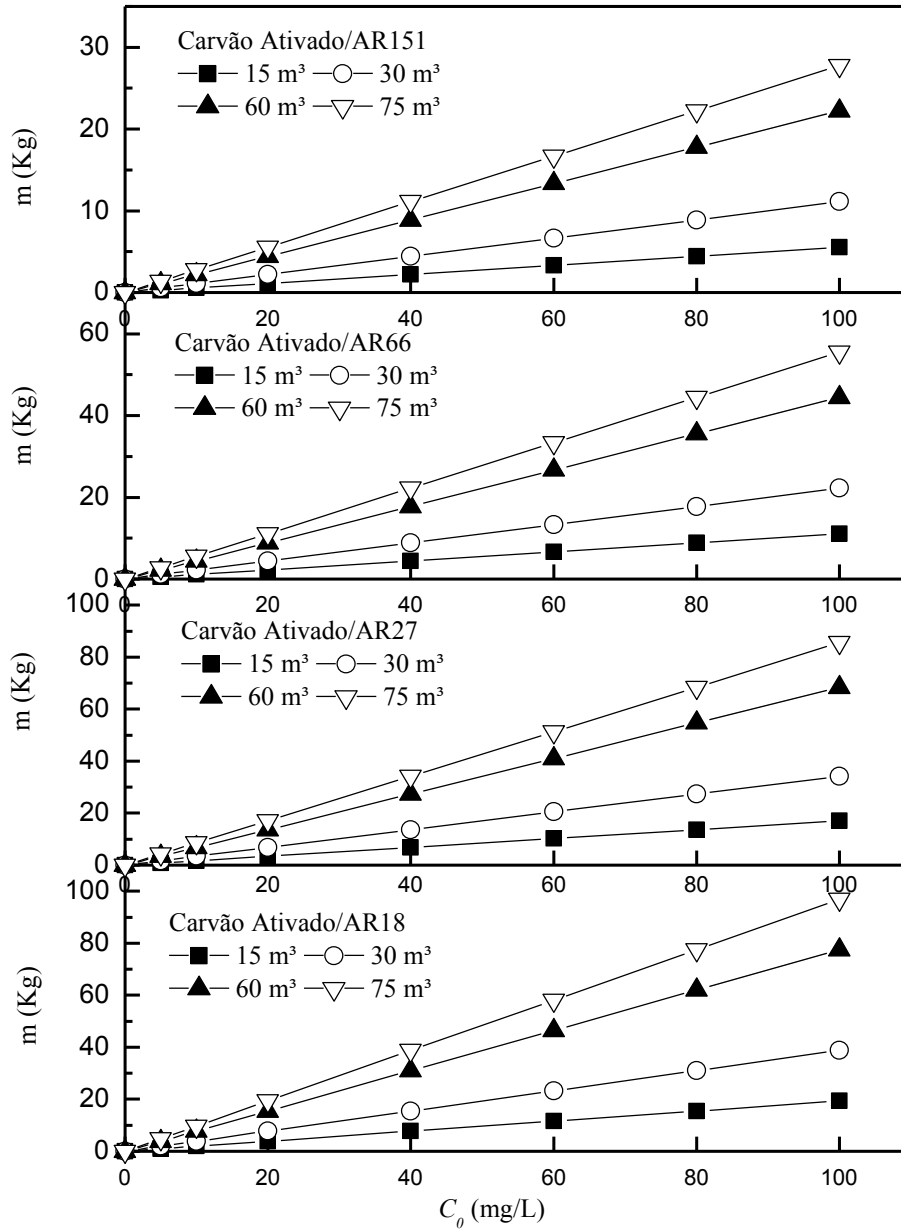
As Figuras 23, 24 e 25 apresentam a massa necessária dos adsorventes para reduzir em 95 % a quantidade inicial de corante para diferentes concentrações iniciais usando uma única operação em batelada, conforme descrito por Bulut *et al.* (2008a e 2008b).

Figura 23 - Simulação das quantidades (kg) de pó da casca de coco *versus* a concentração de corante para remoção de 95% da cor, a 30 °C e em vários volumes de solução aquosa tratada. pH = 6,0.



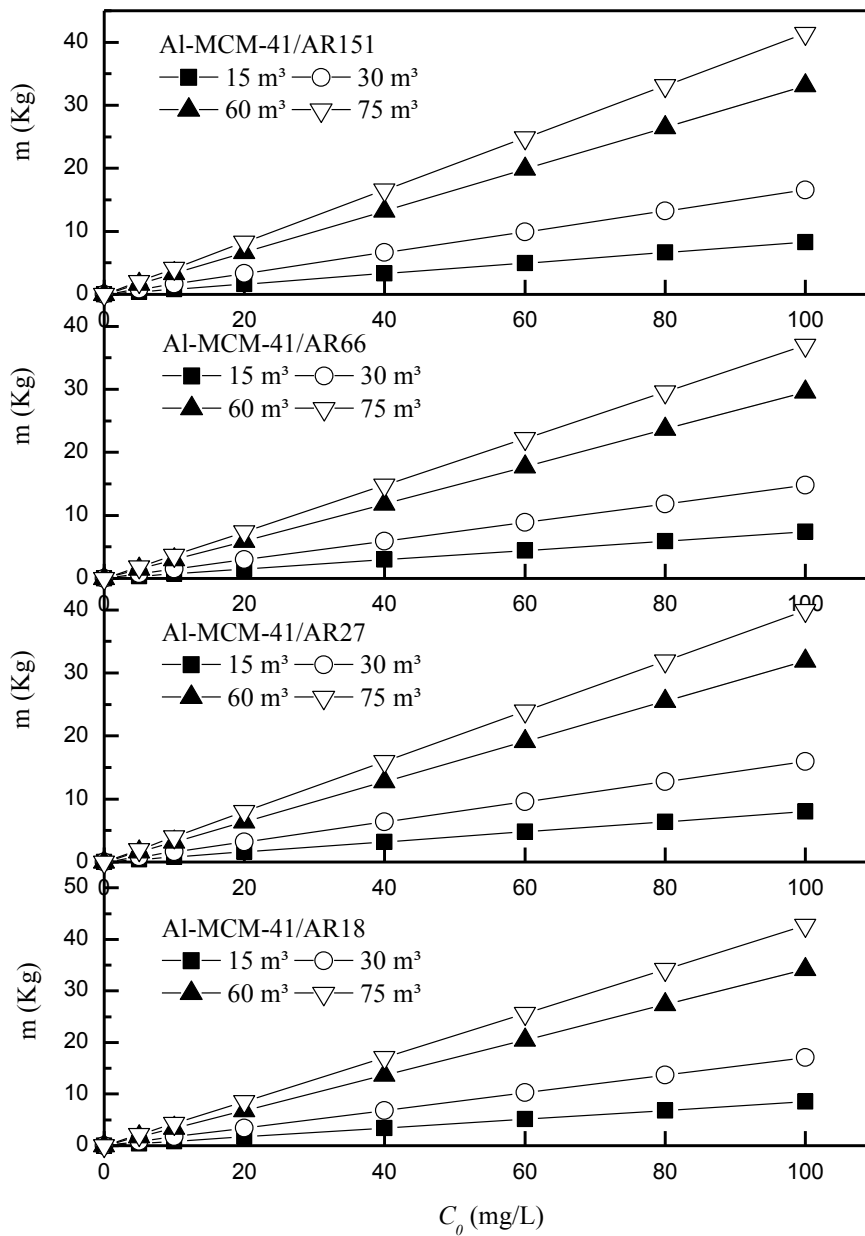
Fonte: Autor (2013).

Figura 24 - Simulação das quantidades (kg) de carvão ativado *versus* a concentração de corante para remoção de 95% da cor, a 30 °C e em vários volumes de solução aquosa tratada. pH = 6,0.



Fonte: Autor (2013).

Figura 25 - Simulação das quantidades (kg) de material Al-MCM-41 versus a concentração de corante para remoção de 95% da cor a 30 °C em vários volumes de solução aquosa tratada. pH = 6,0.



Fonte: Autor (2013).

Tomando como referência o volume de 50 m³ de solução de corante contendo uma carga poluidora de 5 kg de corante a ser tratado ($C_0 = 100 \text{ g/m}^3$), as massas de adsorventes necessárias a se alcançar 95% de remoção dos corantes podem ser vistas na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores comparativos das massas de adsorvente necessárias para remoção de 95% de azo corante em 50 m³ de solução aquosa 100 g/m³.

Corante	Massa (Kg) para alcançar 95% de remoção		
	Pó da casca de coco	Carvão ativado	Al-MCM-41
AR18	4947,9	64,6	28,5
AR27	1930,9	57,1	26,6
AR66	575,1	37,1	24,6
AR151	204,7	18,5	27,6

Os valores da Tabela 13 mostram a maior viabilidade dos adsorventes convencionais, carvão e Al-MCM-41, frente ao material celulósico. O material mesoporoso requer na maioria dos sistemas a menor quantidade para a operação, denotando a importância da distribuição de poros na faixa da mesoestruturação e da acidez superficial na separação das moléculas corantes. Estimativa de custos para relacionam valores médios da ordem de US\$ 1050/ton para o carvão ativado, o qual é considerado elevado em muitas aplicações, e de US\$ 50/ton para o resíduo celulósico (HAMEED *et al.*, 2008), o que mostra que a utilização do pó da casca de coco pode ser economicamente viável e ambientalmente desejável e uma alternativa ao uso do carvão. Por outro lado materiais MCM-41 ainda não são produzidos em larga escala para a adsorção. O preço de mercado atual para uso laboratorial conforme catálogo da Sigma-Aldrich[®] é da ordem de US\$ 147,5/5 g do material mesoporoso.

6 CONCLUSÕES

A realização do trabalho permite concluir que:

- Dentre os adsorventes empregados na separação em meio aquoso dos azo corantes *Acid Red*: AR18, AR27, AR66 e AR151 o material Al-MCM-41 mostrou-se o mais promissor com remoção superior a 90% para todas as moléculas. O carvão ativado apresentou performance semelhante, enquanto o pó da casca de coco apresentou-se como bom adsorvente (> 80%) somente para o corante *Acid Red* 151.
- O ensaio de dosagem dos adsorventes a 150 rpm mostrou valores ideais para o resíduo celulósico de 2,5 g/L, enquanto para o carvão ativado e material mesoporoso Al-MCM-41 o valor encontrado foi de 0,5 g/L. As demais condições ótimas de operação foram: pH = 6,0 e tempo de contato de 2 h para o material celulósico e de 1 h para o carvão ativado e material Al-MCM-41.
- Dentre os modelos aplicados para ajuste dos resultados de equilíbrio, o de Langmuir mostrou melhores coeficientes de correlação, o que provavelmente indica um ajuste mais matemático que fenomenológico, haja vista a natureza heterogênea dos adsorventes empregados.
- Em geral para todos os sistemas adsorvente/azo corante a ordem das capacidades máximas adsorvidas ($q_{máx}$, mmol/g), segundo o modelo de Langmuir, obedece a sequencia: AR151 > AR66 > AR27 > AR18.
- Os valores obtidos de Energia livre e calor de adsorção para o sistema contendo pó da casca de coco caracterizam um mecanismo de adsorção governado por forças físicas de atração. Por outro lado, no carvão ativado e material Al-MCM-41 o mecanismo de adsorção pode ser explicado por processos conjuntos de atração eletrostática e troca iônica.
- O modelo de difusão intrapartícula indica um mecanismo de adsorção composto por vários fenômenos: difusão na superfície externa ou camada limite, difusão no interior da partícula e equilíbrio final ou saturação a baixas concentrações do adsorbato.

- A partir da equação de van't Hoff observou-se que valores de ΔH_{ads} muito próximos e em uma faixa que caracteriza um mecanismo de adsorção tipicamente fisisortivo. Os valores negativos de ΔH_{ads} confirmam a natureza exotérmica do processo adsorptivo para os corantes AR18, AR27 e AR151, enquanto que para o AR66, o fenômeno de adsorção apresenta caráter endotérmico.

- O estudo em *scale up* permitiu verificar a maior viabilidade do carvão ativado e material Al-MCM-41 frente ao material celulósico. Entretanto estimativas preliminares de custos mostram que a utilização do pó da casca de coco pode ser economicamente viável e ambientalmente desejável para a remoção do corante AR151, constituindo-se uma alternativa promissora ao uso dos adsorventes comerciais.

Como sugestões para trabalhos futuros destacam-se:

- Realizar estudos de adsorção multicomponente dos adsorbatos.
- Realizar estudos de dessorção/regeneração dos adsorventes.
- Avaliar a viabilidade econômica dos adsorventes visando futuras aplicações ambientais.
- Avaliar a aplicação de outros adsorventes (materiais zeolíticos, argilas e zeólitas naturais, rejeitos minerais, carvão ativado da casca de coco) em estudos de remoção em solução aquosa e efluentes reais.
- Avaliar a aplicação de reações de funcionalização da estrutura mesoporosa visando aumento da capacidade adsorptiva.

REFERÊNCIAS

- ACEMIOĞLU, B. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 274, p. 371 - 379, 2004.
- AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M. A sol-gel approach for the room temperature synthesis of Al-containing micelle-templated silica. *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 34, p. 43 - 54, 2000.
- AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 287, p. 14 - 24, 2005.
- AHMED, M. N.; RAM, R. N. Removal of basic dye from wastewater using silica as adsorbent. *J. Environ. Pollut.*, v. 77, p. 79 - 86, 1992.
- AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella Vulgaris*. *Process Biochem.* v. 40, p. 1347 - 1361, 2005.
- AL-ASHED, S.; BANAT, F.; ABU-AITAH, L. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. *Sep. Purif. Technol.*, v. 33, p. 1 - 10, 2003.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Res.*, v. 34, p. 927 - 935, 2000.
- AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTH, M. I.; EL-SHEIK, A. H.; WALKER, G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, v. 77, p. 16 - 23, 2008.
- ALPAT, S. K.; OZBAYRAK, O.; ALPAT, S.; AKCAY, H. The adsorption kinetics and removal of cationic dye, toluidine blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite. *J. Hazard. Mater.*, v. 151, p. 213 - 220, 2008.

AMIN, N. K. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.*, v. 165, p. 52 - 62, 2009.

ANBIA, M.; HARIRI, S. A.; ASHRAFIZADEH, S. N. Adsorptive removal of anionic dyes by modified nanoporous silica SBA-3. *App. Surf. Sci.*, v. 256, p. 3228 - 3233, 2010a.

ANBIA, M.; HARIRI, S. A. Removal of methylene blue from aqueous solution using nanoporous SBA - 3. *Desolination*, v. 261, p. 61 - 66, 2010b.

ANBIA, M.; SALEHI, S. Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3. *Dyes and Pigm.*, v. 94, p. 1 - 9, 2012.

ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J.; Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *J. Hazard. Mater.*, v. 152, p. 337 - 346, 2008.

ANTONIO, P.; LHA, K.; SUÁREZ-LHA, M. E. V. Kinetic modeling of adsorption of di-2-pyridyl ketone salicyloyl hydrazone on silica gel. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 307, p. 24 - 28, 2007.

ARAMI, M.; LIMAEE, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; TABRIZI, N. S. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. *J. Hazard. Mater.*, v. 135, p. 171 - 179, 2006.

ARAÚJO, R. S. Processos de catálise e adsorção, em fase líquida, de hidrocarbonetos poliaromáticos sobre alumino e titanossilicatos mesoporosos. 2005. 200 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

ARAÚJO, R. S.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE Jr., C. L.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity. *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 108, p. 213 - 222, 2008.

ARAÚJO, R. S.; MAIA, D. A. S.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE Jr., C. L.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMENEZ-LOPEZ, A. Assessment of surface acidity in mesoporous materials containing aluminum and titanium. *Appl. Surf. Sci.*, v. 255, p. 6205 - 6209, 2009.

ASOUHIDOU, D. D.; TRIANTAFYLLIDIS, K. S.; LAZARIDIS, N. K.; MATIS, K. A. Adsorption of Remazol Red 3BS from aqueous solutions using APTES- and cyclodextrin-modified HMS-type mesoporous silicas. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 346, p. 83 - 90, 2009.

ATTIA, A. A.; RASHWAN, W. E.; KHEDS, S. A. Capacity of activated carbons in the removal acid dyes subsequent to its thermal treatment. *Dyes Pigments*, v. 69, p. 128 - 136, 2006.

BAGSHAW, S. A.; PROUZET, E.; PINNAVAIA, T. J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science*, v. 269, p. 1242 - 1244, 1995.

BANSAL, R. C.; DONNET, J. B.; STOECKLI, F. Active carbon. New York: Marcel Dekker, p. 1 - 163, 1988.

BECK, J. S.; VARTULI, C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCMMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114, p. 10834 - 10843, 1992.

BEZERRA, R. S.; RIZZO, A. C. L.; AZEVEDO, B. S. M. Utilização da fibra da casca de coco verde como suporte para formação de biofilme visando o tratamento de efluentes. *VII Jornada de Iniciação Científica - CETEM*, 2008.

BITTON, G. *Wastewater Microbiology*, 2nd ed. Ed Willey-Liss, New York, 1994

BOEHM, H. P. Chemical Identification of Surface Groups. *Advances in Catalysis*, v. 16, p. 179 - 274, 1966.

BRUNAUER, S.; DEMING, L.; DEMING, W. E.; TELLER, E. J. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 62, p. 1723 - 1732, 1940.

BULUT, E.; ÖZACAR, M.; Ayhan Şengil, İ. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous Mesoporous. Mater.*, v. 115, p. 234 - 246, 2008a.

BULUT, E.; ÖZACAR, M.; Ayhan Şengil, İ. Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite. *J. Hazard. Mater.*, v. 154, p. 613 - 622, 2008b.

CAI, C.; WANG, H.; HAN, J. Synthesis and characterization of ionic liquid-functionalized alumino-silicate MCM-41 hybrid mesoporous materials. *App. Surf. Sci.*, v. 257, p. 9802 - 9808, 2011.

CASSANO, A.; MOLINARI, R.; ROMANO, M.; DRIOLI, E. Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processed - a review. *J. Membr. Sci.*, v. 181, p. 111 - 126, 2001.

CASTILLA, M. C, Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón. In: Rodríguez-Reinoso, F. (ed). *Adsorbentes em la solución de algunos problemas ambientales*. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 53 – 77 p. 2004.

CHERN, J. M.; CHIEN, Y. W. Adsorption of Nitrophenol onto Activated Carbon: Isotherms and Breakthrough Curves. *Water Res.*, v. 36, p. 647 - 655, 2002.

CHIOU, M. S.; HO, P. Y.; LI, H. Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes Pigments*, v. 60, p. 69 - 84, 2004.

CHOMA, J.; JARONIEC, M.; BURAKIEWICZ-MORTKA, W.; KLOSKE, W. Critical appraisal of classical methods for determination of mesopore size distributions of MCM-41 materials. *Appl. Surf. Sci.*, v. 196, p. 216 - 223, 2002.

CHOY, K. K. H; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Langmuir Isotherm Models Applied to the Multicomponent Sorption of Acid Dyes from Effluent onto Activated Carbon. *J. Chem. Eng.*, v.45, 575 - 584. 2000.

CONTESCU, A.; CONTESCU, C.; PUTYERA, K; SCHWARZ, J. A. Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration. *Carbon*, v. 35, p. 83 - 94, 1997

COONEY, D. O. *Adsorption design for wastewater treatment*. Ed. Lewis Publishers, 1998.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.*, v. 97, p. 1061 - 1085, 2006.

CRINI, G.; PEINDY, H. N.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. Removal of C.I basic green 4 (malachite green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: kinetic and equilibrium studies. *Sep. Purif. Technol.*, v. 53, p. 97 - 110, 2007.

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

DEO MALL, I.; AGARWAL, N. K; SRIVASTAVA, V. C. Adsorptive removal of Auramine-O: Kinetic and equilibrium study. *J. Hazard. Mater.*, v. 143, p. 386 - 395, 2007.

DIN, A. T. M.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Batch adsorption of phenol onto physicochemical-activated coconut shell. *J. Hazard. Mater.*, v. 161, p. 1522 - 1529, 2009.

DO, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and kinetics*. Series on Chemical Engineering. Ed. Imperial College Press, v. 2, 1998.

ELKADY, M. F.; IBRAHIM, A. M.; ABD EL-LATIF, M. M. Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using egg shell biocomposite beads. *Desalination*, v. 278, p. 412 - 423, 2011.

- ERDMANN, K.; LEZANSKA, M.; ROZWADOWSKI, M.; WLOCH, J. Analysis of the pore structure of the MCM-41 materials. *Appl. Surf. Sci.*, v. 191, p. 368 - 374, 2002.
- EVERETT, D. H. Reporting data on adsorption from solution at the solid/solution interface. *Pure Appl. Chem.*, v. 58, p. 967 - 984, 1986.
- FENGLIAN, F.; YA, X.; BAOPING, X.; RUNMING, C. Adsorption of acid red 73 on copper dithiocarbamate precipitate-type solid wastes. *Chemosphere*, v. 66, p. 1 - 7, 2007.
- FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Mestre em Engenharia Química. p.78, 2005.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, v. 156, p. 2 - 10, 2010.
- FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.*, v. 30, p. 953 - 971, 2004.
- FREIRE, R. S.; PELEGRINE, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v. 23, p. 504 - 511, 2000.
- FREITAS, A. S. Tartrazina: uma revisão das propriedades e análises de quantificação. *Acta Tecnológica*, v. 7, p. 65 - 72, 2012.
- GASSAN, J.; BLEDZKI A. K. Composites reinforce with cellulose based fibres. *Prog. Polym. Sci.*, v. 24, p. 221 - 74, 1999.
- GONÇALVES, M. L. Sólidos micro-mesoestruturados tipo zeólita ZSM-5/peneira molecular MCM-41 - Síntese e estudo de propriedades. 2006. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, 2006.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Academic Press; London, 1982; p 41.

GUPTA, G. S.; SHUKLA, S. P.; PRASAD, G. SINGH, V. N. China clay as an adsorbent for dye house wastewater. *Environ. Tech.*, v. 13, p. 952 - 936, 1992.

HAITAO, L.; MANCAI, X.; ZUOQING; BINGLIN, H. Isotherm analysis of phenol adsorption on polymeric adsorbents from nonaqueous solution. *J. Col. Interface Sci.*, v. 271, p. 47 - 53, 2004.

HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *J. Hazard. Mater.*, v. 158, p. 65 - 72, 2008.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Saf. Environ. Prot.*, v. 76, p. 332 - 340, 1998a.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Saf. Environ. Prot.*, v. 76, p. 183 - 191, 1998b.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.*, v. 70, p. 115 - 124, 1998c.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Can. J. Chem. Eng.*, v. 76, p. 822 - 827, 1998d.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, v. 34, p. 451 - 465, 1999.

HODA, N.; BAYRAM, E.; AYRANCI, E. Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth. *J. Hazard. Mater.*, v. 137, p. 344 - 351, 2006.

IMAI, H.; MUTO, S. Relationship between mesostructures and pH conditions for the formation of silica-cations surfactant complexes. *Microporous Mesoporous. Mater.*, v. 95 p. 200 - 205, 2006.

JUANG, L.-C.; WANG, C.-C.; LEE, C.-K. Adsorption of basic dyes onto MCM-41. *Chemosphere*, v. 64, p. 1920 - 1928, 2006.

KANNAN, C.; SUNDARAM, T.; PALVANNAN, T. Environmentally stable adsorbent of tetrahedral silica and non-tetrahedral alumina for removal and recovery of malachite green dye from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, v. 157, p. 137 - 145, 2008.

KAPOR, M. A. Eletroanálise de Corantes Alimentícios: Determinação de Índigo Carmim e Tartrazina. *Eclética Química*, v. 26, p. 53 - 68, 2001.

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresour. Technol.*, v. 98, p. 14 - 21, 2007.

KESHK, S. M. A. S. Homogenous reactions of cellulose from different natural sources. *Carbohydr. Polym.*, v. 74, p. 942 - 945, 2008.

KLOBS, P.; MEYER, K.; MUNRO, R. G. Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials. National Institute of Standards and Technology. Special Publication 960.

KONICKI, W.; CENDROWSKI, K.; CHEN, X.; MIJOWSKA, E. Application of hollow mesoporous carbon nanospheres as an high effective adsorbent for the fast removal of acid dyes from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.*, v. 228, p. 824 - 833, 2013.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, v. 359, p. 710 - 712, 1992.

KULEYIN, A.; AYDIN, F. Removal of reactive textile dyes (remazol brilliant blue R and remazol yellow) by surfactant-modified natural zeolite. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 30, p. 141 - 151, 2011.

- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quim. Nova*, v. 25, p. 78 - 82, 2002.
- LAKSHMI, N.; RAJALAKSHMI, N.; DHATHATHREYAN, K. S. Functionalization of various carbons for proton exchange membrane fuel cell electrodes: analysis and characterization. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 39, p. 2785 - 2790, 2006.
- LAMBERT, S.; JOB, N.; D'SOUZA, L.; PEREIRA, M. F. R.; PIRARD, R.; HEINRICHS, B.; FIGUEIREDO, J. L.; PIRARD, J.-P.; REGALBUTO, J. R.. Synthesis of very highly dispersed platinum catalysts supported on carbon xerogels by the strong electrostatic adsorption method. *J. Catalysis*, v. 261, p. 23 - 33, 2009.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 40, p. 1361 - 1403, 1918
- LATAYE, D. H., MISHRA, I. M. AND MALL, I. D., Pyridine sorption from aqueous solution by rice husk ash (RHA) and granular activated carbon (GAC): Parametric, kinetic, equilibrium and thermodynamic aspects. *J. Hazard. Mater.*, v. 154, p. 858 - 870, 2008.
- LAZARIDIS, N. K.; ASOUHIDOU, D. D. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite. *Water Res.*, v. 37, p. 2875 - 2882, 2003.
- LEE, C-K.; LIU, S-S.; JUANG, L-C.; WANG, C-C.; LIN, K-S.; LYU, M-D. Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater. *J. Hazard. Mater.*, v.147, p. 997 - 1005, 2007.
- LEE, S. H.; YANG, J. W. Removal of Copper in Aqueous Solution by Apple Wastes. Separation. *Scienc. Technol.*, v. 32, p. 1371 - 1387, 1997.
- LEE, C. K.; LOW, K. S.; CHOW, S. W. Chrome sludge as an adsorbent for colour removal. *J. Environ. Technol.*, v. 17, p. 1023 - 1028, 1996.

LI, Q.; YUE, Q.-Y.; SU, Y.; GAO, B.-Y. SUN, H.-J. Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite. *Chem. Eng. J.*, v. 158, p. 489 - 497, 2010.

LOPEZ-RAMON, M. V.; STOECKLI, F.; MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARIN, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, v. 37, p. 1215 - 1221, 1999.

LU, Q.; SORIAL, G. A. The effect of functional groups on oligomerization of phenolics on activated carbon. *J. Hazard. Mater.*, v. 148, p. 436 - 445, 2007.

MACHADO, F. M.; BERGMANN, C. P.; FERNANDES, T. H. M.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; CALVETE, T.; FAGAN, S. B. Adsorption of Reactive red m-2be dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *J. Hazard. Mater.*, v.192, p. 1122 - 1131, 2011.

MAHMOODI, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, v. 268, p. 117 - 125, 2011.

McKAY, G.; HO, Y. S. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.*, v. 70, p. 115 - 124, 1998.

MÉTIVIER-PIGNON, H.; FAUR-BRASQUET, C.; LE CLOIREC, P. Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters. *Sep. Purif. Technol.*, v. 31, p. 3 - 11, 2003.

MUKHERJEE, S.; KUMAR, S.; MISRA, A. K.; FAN, M. Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. *Chem. Eng. J.*, v. 129, p. 133 - 142, 2007.

MURANAKA, C. T. Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol. São Paulo, 165 p. 2010. Tese Doutorado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química, 2010.

NETHAJI, S.; SIVASAMYA, A.; THENNARASU, G.; SARAVANAN, S. Adsorption of Malachite Green dye onto activated carbon derived from *Borassus aethiopum* flower biomass. *J. Hazard. Mater.*, v. 181, p. 271 - 280, 2010.

NOGUEIRA, M. I. C. Tratamentos adsortivos e de oxidação avançada de Fenol, 2-Nitrofenol e 4-Nitrofenol em solução aquosa. 2009. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Fortaleza, 171 p., 2009.

ORTHMAN, J.; ZHU, H. Y.; LU, G. Q. Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.*, v. 31, p. 53 - 59, 2003.

ÖZACAR, M.; SENGIL, A. I. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by calcined alunite and granular activated carbon. *Adsorption*, v. 8, p. 301 - 308, 2002.

OZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater. B*, v. 137, p. 218 - 225, 2003.

ÖZCAN, A.; ÖZCAN, S. Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. *J. Hazard. Mater.*, v. 125, p. 252 - 259, 2005.

ÖZCAN, A.; ÖNCÜ, E. M.; ÖZCAN, A. S. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 277, p. 90 - 97, 2006.

PÉREZ-MARÍN, A. B.; ZAPATA, V. M.; ORTUNO, J. F.; AGUILAR, M.; SÁEZ, J.; LLORENS, M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *J. Hazard. Mater.*, v. 139, p. 122 - 131, 2007.

- PHAN, N. H.; RIO, S.; FAUR, C.; COQ, L. L.; CLOIREE, P. L.; NGUYEN, T. H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*, v. 44, p. 2569 - 2577, 2006.
- PORKODI, K.; KUMAR, K. V. A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *J. Hazard. Mater.*, v. 158, p. 65 - 72, 2008.
- PUTRAA, E. K.; PRANOWOA, R.; SUNARSOB, J.; INDRASWATIA, N.; ISMADJIA, S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Res.*, v. 43, p. 2419 - 2430, 2009.
- PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; CASTRO-MUNIZ, A.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; TASCÓN, J. M. D. Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. *Carbon*, v. 45, p. 1941 - 1950, 2007.
- QIN, Q.; MA, J.; LIU, K. Adsorption of anionic dyes on ammonium-functionalized MCM-41. *J. Hazard. Mater.*, v. 162, p. 133 - 139, 2009.
- QIU, H.; LV, L.; PAN, B.-C.; ZHANG, Q.-J.; ZHANG, W.-M.; ZHANG, Q.-X. Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ. Sci A.*, v. 10, p.716 - 724, 2009.
- QU, B.; ZHOU, J.; ZHENG, C.; ZHAO, H.; ZHOU, X. Adsorption behavior of azo dye C.I. acid red 14 in aqueous solution of surface soils. *J. Environ. Scienc.*, v. 20, p. 704 - 709, 2008.
- RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *J. Hazard. Mater.*, v. 177, p.70 - 80, 2010.
- RAMAKRISHNA, K. R.; VIRARAGHAVAN, T. Dye removal using low cost adsorbents. *Water Sci. Technol.*, v. 36, p. 189 - 196, 1997.
- RANI, V. R.; KISHAN, M. R.; KULKARNI, S. J.; RAGHAVAN, K. V. Immobilization of metalloporphyrin complexes in molecular sieves and their catalytic activity. *Catal. Commun.*, v. 6, p. 531 - 538, 2005.

RAVI KUMAR, M. N. V.; SRIDHARI, T. R.; BHAVANI, K. D.; DUTTA, P. K. Trends in color removal from textile mill effluents. *Colorage.*, v. 40, p. 25 - 34, 1998.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J.; The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. *University of Illinois*: Chicago, 2004.

ROBINSON, T.; MC MULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, v. 77, p. 247 - 255, 2001.

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

RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Eng. sanit. ambient.*, v. 11, p. 21 - 26, 2006.

RODRIGUEZ, A.; GARCIA, J.; OVEJERO, G.; MESTANZA, M.; Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.*, v. 172, p. 1311 - 1320, 2009.

ROOSTAEI, N.; TEZE, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *J. Environ. Manage.*, v. 70, p. 157 - 164, 2004.

ROSA, M. F.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MATTOS, A. L. A.; BEZERRA, F. C.; CRISÓSTOMO, L. A.; ARAÚJO, A. M.; ABREU, F. A. P.; VERAS, L. G. C.; SILVA, J. T. Resúmenes de la 5th Reunión de la Sociedade Interamericana de Horticultura Tropical, La Mercedes de Guácimo, Costa Rica, 2004.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL J.; SING, K. Adsorption by powders & porous solids. principles, methodology and application. Ed. Academic Press, 1999.

ROUT, J.; TRIPATHY, S. S.; NAYAK, S. K.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Scanning electron microscopy study of chemically modified coir fibers. *J. App. Polym. Sci.*, v. 79, p.1169 - 1177, 2001.

ROYER, B.; CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; VAGHETTI, J. C. P.; SIMON, N. M.; CALVETE, T.; VESES, R. C. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions – Kinetic and equilibrium study. *J. Hazard. Mater.*, v. 164, p. 1213 - 1222, 2009.

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

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, v. 280, p. 1 - 13, 2011.

SANTHI, T.; MANONMANI, S.; SMITHA, T. Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the epicarp of *Ricinus communis* by adsorption. *J. Hazard. Mater.*, v. 179, p. 178 - 186, 2010.

SANTIAGO, B. H.; SELVAM, P. V. P. Tratamento superficial da fibra do coco: estudo de caso baseado numa alternativa econômica para fabricação de materiais compósitos. *Revista Analytica*, v. 26, p. 42 - 45, 2007.

SAYARI, A. Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 102, p. 1 - 46, 1996.

SAHA, B. Preferential and enhanced adsorption of different dyes on iron oxide nanoparticles: a comparative study. *Journal of Physical Chemistry C.*, v. 115, p. 8024 - 8033, 2011.

SENTHILKUMAAR, S.; KALAAMANI, P.; PORKODI, K.; VARADARAJAN, P. R.; SUBBURAAM, C. V. Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresour. Technol.*, v. 97, p. 1618 - 1625, 2006.

SHARMA, P.; KAUR, H. Sugarcane bagasse for the removal of erythrosin B and methylene blue from aqueous waste. *Applied Water Science*, v. 1, p 135 - 145, 2011.

SILVA, G. G.; SOUZA, D. A.; MACHADO, J. C.; HOURSTON, D. J. Mechanical and thermal characterization of native brazilian coir fibre. *J. App. Polym. Sci.*, v. 76, p. 1197 - 1206, 2000.

T. SHAHWAN, H.N. ERTEN, J. Radioanal. Nucl. Chem., v. 260, p. 43 - 48, 2004.

TERZYK, A. P. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, v. 177, p. 23 - 45, 2001.

TONG, D. S.; ZHOU, C. H. C.; LU, Y.; YU, H.; ZHANG, G. F.; YU, W. H. Adsorption of Acid Red G dye on octadecyl trimethylammonium montmorillonite. *App. Clay Sci.*, v. 50, p. 427 - 431, 2010.

TOOR, M.; JIN, B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chem. Eng. J.*, v. 187, p.79 - 88, 2012.

TÜNAY, O.; KABDASLI, I.; EREMEKTAR, G.; ORHON, D. Color removal from textile wastewaters. *Water Sci. Technol.*, v. 34, p. 9 - 16, 1996.

TURABIK, M. Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method. *J. Hazard. Mater.*, v.158, p. 52 - 64, 2008.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; MARTINS, A. C.; MORAES, J. C. G.; GARCIA, E. E.; GAUZE, G. F.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. C. Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. *Chem. Eng. J.*, v. 181 - 182, p. 243 - 250, 2012.

VIJAYKUMAR, M. H.; VAISHAMPAYAN, P. A.; SHOUCHE, Y. S.; KAREGOUDAR, T. B. Decolourization of naphthalene-containing sulfonated azo dyes by *Kerstersia* sp. strain VKY1. *Enzyme Microb. Technol.*, v. 40, p. 204 - 211, 2007.

VILLACANAS, F.; PEREIRA, M. F. R.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 293, p. 128 - 136, 2006.

WANG, S; LI, H. Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon. *Dyes Pigm.*, v. 72, p. 308 - 314, 2007

WANG, Y. Q; ZHANG, H. M.; TANG, B. P. The interaction of C.I. acid red 27 with human hemoglobin in solution. *J. Photochem. Photobio. B: Biology*, v. 100, p. 76 - 83, 2010.

WEBB, P. A.; ORR, C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instruments Corp., Norcross, p 24, 1997.

WU, X. Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, v. 180, p. 91 - 98, 2012.

YANG, R. T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. Ed. John Wiley & Sons Inc., New York, 2003.

ANEXOS

Anexo I - Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas Corantes/Pó da casca de coco segundo modelo

AR18								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0037	0,0003	0,0003	17,7650	0,0058	0,0002	0,0001	19,4670	0,0080
0,0086	0,0005	0,0005	3,0314	0,0196	0,0004	0,0004	7,7730	0,0160
0,0186	0,0008	0,0008	1,6335	0,0368	0,0006	0,0006	1,5824	0,0320
0,0345	0,0010	0,0011	2,3330	0,0573	0,0007	0,0008	5,2619	0,0480
0,0534	0,0012	0,0012	0,6951	0,0749	0,0008	0,0009	5,2506	0,0640
0,0763	0,0013	0,0013	4,0231	0,0901	0,0009	0,0009	2,6241	0,0800
0,0958	0,0014	0,0014	1,7056	0,1042	0,0010	0,0010	1,3495	0,0960
0,1286	0,0015	0,0015	0,6205	0,1293	0,0011	0,0011	2,9190	0,1300
0,1615	0,0016	0,0015	4,7887	0,1624	0,0011	0,0011	0,5851	0,1630
		Média =	4,0662			Média =	5,2014	
AR27								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0073	0,0005	0,0005	12,5519	0,0074	0,0004	0,0004	2,0657	0,0070
0,0146	0,0008	0,0009	19,3982	0,0149	0,0007	0,0006	4,5498	0,0150
0,0297	0,0015	0,0015	1,6513	0,0305	0,0010	0,0010	2,4301	0,0300
0,0449	0,0019	0,0019	1,7778	0,0464	0,0013	0,0013	2,1203	0,0460
0,0605	0,0023	0,0022	4,3710	0,0623	0,0015	0,0015	1,7226	0,0620
0,0764	0,0025	0,0024	5,5269	0,0786	0,0017	0,0017	0,0608	0,0780
0,0925	0,0027	0,0025	5,4712	0,0948	0,0018	0,0018	0,8650	0,0940
0,1255	0,0027	0,0028	1,2474	0,1276	0,0020	0,0020	0,5227	0,1270
0,1584	0,0028	0,0029	4,4707	0,1607	0,0021	0,0021	0,4003	0,1600
		Média =	6,2740			Média =	1,6375	

AR66								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0047	0,0017	0,0017	0,0807	0,0045	0,0018	0,0019	8,2751	0,0047
0,0106	0,0030	0,0032	8,9524	0,0089	0,0036	0,0033	8,6045	0,0089
0,0235	0,0051	0,0053	4,0089	0,0212	0,0059	0,0060	2,0963	0,0208
0,0373	0,0068	0,0066	2,7146	0,0348	0,0077	0,0078	1,7247	0,0348
0,0522	0,0079	0,0075	4,2240	0,0482	0,0089	0,0089	0,4357	0,0478
0,0686	0,0084	0,0082	2,8831	0,0639	0,0097	0,0098	1,3260	0,0639
0,0859	0,0088	0,0087	0,7628	0,0804	0,0105	0,0105	0,1986	0,0803
0,1213	0,0092	0,0093	1,7461	0,1161	0,0114	0,0114	0,1114	0,1156
0,1573	0,0096	0,0097	1,6297	0,1518	0,0120	0,0120	0,0660	0,1513
		Média =	3,0003			Média =	2,5376	
AR151								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0014	0,0038	0,0039	2,1359	0,0019	0,0036	0,0028	22,2949	0,0017
0,0029	0,0076	0,0076	0,3237	0,0052	0,0067	0,0067	0,9753	0,0043
0,0071	0,0148	0,0151	2,4759	0,0139	0,0121	0,0134	11,3686	0,0140
0,0128	0,0213	0,0221	3,9950	0,0247	0,0184	0,0182	1,1704	0,0259
0,0191	0,0276	0,0271	1,7800	0,0385	0,0219	0,0218	0,4647	0,0418
0,0292	0,0323	0,0323	0,0939	0,0514	0,0235	0,0239	1,8443	0,0578
0,0400	0,0368	0,0358	2,8133	0,0661	0,0264	0,0255	3,1539	0,0751
0,0723	0,0415	0,0412	0,7664	0,1056	0,0282	0,0281	0,4639	0,1140
0,1121	0,0432	0,0441	2,1435	0,1492	0,0284	0,0295	3,9737	0,1570
		Média =	1,8364			Média =	5,0789	

Anexo II - Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas Corantes/Pó da casca de coco segundo modelo

AR18								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
C_e	q_e	$q_{e \text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e	q_e	$q_{e \text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0037	0,0003	0,0003	2,3621	0,0058	0,0002	0,0002	5,8117	0,0080
0,0086	0,0005	0,0005	4,4868	0,0196	0,0004	0,0004	3,5503	0,0160
0,0186	0,0008	0,0008	1,9489	0,0368	0,0006	0,0006	3,3848	0,0320
0,0345	0,0010	0,0010	0,0376	0,0573	0,0007	0,0007	1,7567	0,0480
0,0534	0,0012	0,0012	1,0039	0,0749	0,0008	0,0008	1,9456	0,0640
0,0763	0,0013	0,0013	3,5956	0,0901	0,0009	0,0009	0,0230	0,0800
0,0958	0,0014	0,0014	2,3777	0,1042	0,0010	0,0010	3,2372	0,0960
0,1286	0,0015	0,0015	1,5849	0,1293	0,0011	0,0010	3,5059	0,1300
0,1615	0,0016	0,0016	1,4696	0,1624	0,0011	0,0011	0,5312	0,1630
		Média =	2,0964			Média =	2,6385	
AR27								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
C_e	q_e	$q_{e \text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e	q_e	$q_{e \text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0073	0,0005	0,0004	20,6677	0,0074	0,0004	0,0004	3,7453	0,0070
0,0146	0,0008	0,0008	4,6075	0,0149	0,0007	0,0007	0,7550	0,0150
0,0297	0,0015	0,0015	2,3971	0,0305	0,0010	0,0011	5,0416	0,0300
0,0449	0,0019	0,0019	1,9769	0,0464	0,0013	0,0013	4,2385	0,0460
0,0605	0,0023	0,0022	0,6437	0,0623	0,0015	0,0015	0,1448	0,0620
0,0764	0,0025	0,0024	2,7098	0,0786	0,0017	0,0017	1,9101	0,0780
0,0925	0,0027	0,0026	3,7747	0,0948	0,0018	0,0018	0,9721	0,0940
0,1255	0,0027	0,0028	0,6916	0,1276	0,0020	0,0020	1,3976	0,1270
0,1584	0,0028	0,0029	1,8848	0,1607	0,0021	0,0021	2,4422	0,1600
		Média =	4,3727			Média =	2,2941	

AR66								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0047	0,0017	0,0016	7,8753	0,0045	0,0018	0,0021	18,0739	0,0047
0,0106	0,0030	0,0030	1,7547	0,0089	0,0036	0,0035	2,7796	0,0089
0,0235	0,0051	0,0051	1,6229	0,0212	0,0059	0,0063	6,0643	0,0208
0,0373	0,0068	0,0063	7,4094	0,0348	0,0077	0,0080	4,9289	0,0348
0,0522	0,0079	0,0072	8,5041	0,0482	0,0089	0,0092	2,4796	0,0478
0,0686	0,0084	0,0079	6,9918	0,0639	0,0097	0,0101	4,2408	0,0639
0,0859	0,0088	0,0083	4,7995	0,0804	0,0105	0,0108	3,1159	0,0803
0,1213	0,0092	0,0090	2,1955	0,1161	0,0114	0,0118	3,1836	0,1156
0,1573	0,0096	0,0094	2,1974	0,1518	0,0120	0,0124	3,3001	0,1513
		Média =	4,8167			Média =	5,3519	
AR151								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0014	0,0038	0,0034	10,9049	0,0019	0,0036	0,0027	25,0011	0,0017
0,0029	0,0076	0,0070	7,7154	0,0052	0,0067	0,0066	2,6782	0,0047
0,0071	0,0148	0,0147	0,6978	0,0139	0,0121	0,0133	10,7357	0,0140
0,0128	0,0213	0,0219	3,1394	0,0247	0,0184	0,0181	1,5096	0,0259
0,0191	0,0276	0,0271	1,7821	0,0385	0,0219	0,0217	0,8422	0,0418
0,0292	0,0323	0,0324	0,2046	0,0514	0,0235	0,0238	1,3633	0,0578
0,0400	0,0368	0,0359	2,6058	0,0661	0,0264	0,0254	3,7171	0,0751
0,0723	0,0415	0,0410	1,1241	0,1056	0,0282	0,0278	1,2747	0,1140
0,1121	0,0432	0,0437	1,2125	0,1492	0,0284	0,0292	2,9483	0,1570
		Média =	3,2652			Média =	5,5634	

Anexo III - Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas Corantes/Pó da casca de coco segundo modelo

AR18								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0037	0,0003	0,0004	13,8184	0,0058	0,0002	0,0002	6,0860	0,0080
0,0086	0,0005	0,0006	13,0395	0,0196	0,0004	0,0004	1,1947	0,0160
0,0186	0,0008	0,0008	3,6039	0,0368	0,0006	0,0006	1,2316	0,0322
0,0345	0,0010	0,0011	4,9052	0,0573	0,0007	0,0008	6,7882	0,0484
0,0534	0,0012	0,0013	4,0397	0,0749	0,0008	0,0009	6,6286	0,0647
0,0763	0,0013	0,0014	9,4922	0,0901	0,0009	0,0009	4,1648	0,0809
0,0958	0,0014	0,0015	8,7329	0,1042	0,0010	0,0010	0,4260	0,0973
0,1286	0,0015	0,0016	8,6473	0,1293	0,0011	0,0011	0,5474	0,1303
0,1615	0,0016	0,0017	5,9538	0,1624	0,0011	0,0012	2,7101	0,1634
		Média =	8,0259			Média =	3,3086	
AR27								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0073	0,0005	0,0006	19,6397	0,0074	0,0004	0,0004	6,2846	0,0076
0,0146	0,0008	0,0009	21,9646	0,0149	0,0007	0,0007	1,1070	0,0151
0,0297	0,0015	0,0015	0,2152	0,0305	0,0010	0,0010	1,5576	0,0308
0,0449	0,0019	0,0018	3,8910	0,0464	0,0013	0,0013	0,0187	0,0467
0,0605	0,0023	0,0021	6,2012	0,0623	0,0015	0,0015	3,8923	0,0626
0,0764	0,0025	0,0023	6,7476	0,0786	0,0017	0,0016	1,8069	0,0788
0,0925	0,0027	0,0025	5,9729	0,0948	0,0018	0,0018	2,1966	0,0949
0,1255	0,0027	0,0028	2,3131	0,1276	0,0020	0,0020	0,6694	0,1278
0,1584	0,0028	0,0030	7,0533	0,1607	0,0021	0,0021	1,4000	0,1609
		Média =	8,2221			Média =	2,1037	

AR66								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
Ce	qe	qe_{calc}	$\delta_{el}(\%)$	Ce	qe	qe_{calc}	$\delta_{el}(\%)$	Ce
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0047	0,0017	0,0021	20,1505	0,0045	0,0018	0,0023	27,6876	0,0045
0,0106	0,0030	0,0034	15,4541	0,0089	0,0036	0,0036	2,2123	0,0089
0,0235	0,0051	0,0052	1,6228	0,0212	0,0059	0,0059	0,7142	0,0212
0,0373	0,0068	0,0064	6,3385	0,0348	0,0077	0,0074	3,2103	0,0348
0,0522	0,0079	0,0073	7,4378	0,0482	0,0089	0,0085	5,2606	0,0482
0,0686	0,0084	0,0080	5,1377	0,0639	0,0097	0,0094	2,7879	0,0639
0,0859	0,0088	0,0086	1,8262	0,0804	0,0105	0,0102	2,7904	0,0804
0,1213	0,0092	0,0095	3,0824	0,1161	0,0114	0,0114	0,5475	0,1161
0,1573	0,0096	0,0101	5,0069	0,1518	0,0120	0,0122	1,3786	0,1518
		Média =	7,3396			Média =	5,1766	
AR151								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
Ce	qe	qe_{calc}	$\delta_{el}(\%)$	Ce	qe	qe_{calc}	$\delta_{el}(\%)$	Ce
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0014	0,0038	0,0039	0,4273	0,0019	0,0036	0,0028	22,1371	0,0019
0,0029	0,0076	0,0070	8,1304	0,0052	0,0067	0,0061	9,8181	0,0052
0,0071	0,0148	0,0128	13,4104	0,0139	0,0121	0,0114	5,6708	0,0139
0,0128	0,0213	0,0182	14,2579	0,0247	0,0184	0,0154	16,4338	0,0247
0,0191	0,0276	0,0225	18,5934	0,0385	0,0219	0,0189	13,8728	0,0385
0,0292	0,0323	0,0275	15,0473	0,0514	0,0235	0,0212	9,6879	0,0514
0,0400	0,0368	0,0314	14,8159	0,0661	0,0264	0,0232	11,8619	0,0661
0,0723	0,0415	0,0389	6,2961	0,1056	0,0282	0,0270	4,3577	0,1056
0,1121	0,0432	0,0442	2,4590	0,1492	0,0284	0,0295	4,0672	0,1492
		Média =	10,3820			Média =	10,8786	

Anexo IV - Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas Corantes/Carvão Ativado segundo modelo de

AR18								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0001	0,0163	0,0194	19,1870	0,0002	0,0160	0,0145	9,2718	0,0000
0,0004	0,0323	0,0428	32,6190	0,0007	0,0380	0,0430	13,0882	0,0002
0,0006	0,0649	0,0537	17,2543	0,0010	0,0640	0,0508	20,5512	0,0012
0,0022	0,0902	0,0883	2,0616	0,0029	0,0850	0,0823	3,1916	0,0020
0,0120	0,1078	0,1122	4,1089	0,0098	0,1050	0,1044	0,5461	0,0132
0,0261	0,1132	0,1160	2,5010	0,0257	0,1140	0,1124	1,3671	0,0288
0,0405	0,1174	0,1172	0,1825	0,0414	0,1140	0,1145	0,4266	0,0542
0,0571	0,1191	0,1178	1,1041	0,0593	0,1150	0,1155	0,4562	0,0747
0,0764	0,1213	0,1182	2,5548	0,0819	0,1150	0,1162	1,0416	0,0932
		Média =	9,0637			Média =	5,5489	
AR27								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0001	0,0164	0,0298	81,6934	0,0001	0,0164	0,0115	30,0283	0,0001
0,0001	0,0367	0,0404	10,1973	0,0003	0,0408	0,0333	18,2666	0,0001
0,0002	0,0658	0,0492	25,2492	0,0012	0,0638	0,0687	7,7165	0,0007
0,0007	0,0893	0,0913	2,1470	0,0050	0,0904	0,0973	7,6156	0,0030
0,0058	0,1140	0,1248	9,5050	0,0194	0,1038	0,1078	3,7888	0,0110
0,0213	0,1229	0,1292	5,2069	0,0354	0,1099	0,1096	0,2383	0,0282
0,0384	0,1299	0,1300	0,0612	0,0487	0,1119	0,1103	1,4562	0,0422
0,0643	0,1361	0,1304	4,1478	0,0678	0,1139	0,1108	2,7684	0,0671
0,0885	0,1387	0,1306	5,8273	0,0868	0,1166	0,1110	4,7895	0,0890
		Média =	16,0039			Média =	8,5187	

AR66								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0013	0,0153	0,0238	55,7793	0,0007	0,0236	0,0376	58,9453	0,0004
0,0027	0,0359	0,0423	17,5571	0,0014	0,0683	0,0627	8,1722	0,0007
0,0046	0,0628	0,0611	2,6505	0,0040	0,1121	0,1091	2,7071	0,0009
0,0083	0,0961	0,0861	10,3855	0,0081	0,1441	0,1392	3,4352	0,0014
0,0180	0,1181	0,1182	0,0762	0,0140	0,1531	0,1566	2,3101	0,0025
0,0286	0,1299	0,1339	3,0784	0,0273	0,1659	0,1709	3,0275	0,0093
0,0456	0,1429	0,1463	2,3844	0,0327	0,1713	0,1736	1,3860	0,0201
0,0613	0,1531	0,1523	0,5539	0,0469	0,1799	0,1780	1,0396	0,0366
0,0762	0,1573	0,1559	0,8668	0,0545	0,1817	0,1795	1,2190	0,0453
		Média =	10,3702			Média =	9,13780	
AR151								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0007	0,0189	0,0177	6,5956	0,0020	0,0400	0,0424	6,0826	0,0022
0,0017	0,0397	0,0394	0,7739	0,0026	0,0541	0,0540	0,2843	0,0028
0,0041	0,0798	0,0852	6,7718	0,0043	0,0794	0,0813	2,3156	0,0043
0,0066	0,1188	0,1260	6,0914	0,0068	0,1184	0,1157	2,2141	0,0079
0,0087	0,1544	0,1542	0,0870	0,0088	0,1474	0,1380	6,3817	0,0102
0,0110	0,1871	0,1826	2,4046	0,0116	0,1793	0,1644	8,3241	0,0137
0,0148	0,2234	0,2217	0,7707	0,0169	0,2302	0,2030	11,8264	0,0200
0,0250	0,3020	0,2951	2,3041	0,0296	0,2929	0,2600	11,2342	0,0354
0,0410	0,3582	0,3632	1,3848	0,0496	0,3408	0,3061	10,1893	0,0621
		Média =	3,0204			Média =	6,5392	

Anexo V - Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas Corantes/Carvão Ativado segundo modelo de

AR18								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0001	0,0163	0,0166	2,2744	0,0002	0,0160	0,0128	19,7866	0,0000
0,0004	0,0323	0,0419	29,7395	0,0007	0,0380	0,0429	12,9305	0,0002
0,0006	0,0649	0,0542	16,5082	0,0010	0,0640	0,0515	19,5093	0,0012
0,0022	0,0902	0,0919	1,9204	0,0029	0,0850	0,0849	0,1548	0,0020
0,0120	0,1078	0,1134	5,2066	0,0098	0,1050	0,1057	0,7047	0,0132
0,0261	0,1132	0,1161	2,5675	0,0257	0,1140	0,1123	1,5349	0,0288
0,0405	0,1174	0,1168	0,4869	0,0414	0,1140	0,1138	0,2159	0,0542
0,0571	0,1191	0,1172	1,6203	0,0593	0,1150	0,1145	0,4529	0,0747
0,0764	0,1213	0,1174	3,2027	0,0819	0,1150	0,1149	0,0600	0,0932
		Média =	7,0585			Média =	6,1500	
AR27								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0001	0,0164	0,0304	85,7511	0,0001	0,0164	0,0194	18,7022	0,0001
0,0001	0,0367	0,0407	10,8552	0,0003	0,0408	0,0384	5,8285	0,0001
0,0002	0,0658	0,0490	25,5162	0,0012	0,0638	0,0643	0,8628	0,0007
0,0007	0,0893	0,0893	0,0522	0,0050	0,0904	0,0906	0,2161	0,0030
0,0058	0,1140	0,1237	8,5311	0,0194	0,1038	0,1066	2,6950	0,0110
0,0213	0,1229	0,1288	4,8326	0,0354	0,1099	0,1110	1,0232	0,0282
0,0384	0,1299	0,1297	0,1649	0,0487	0,1119	0,1128	0,8315	0,0422
0,0643	0,1361	0,1302	4,2915	0,0678	0,1139	0,1144	0,4157	0,0671
0,0885	0,1387	0,1304	5,9363	0,0868	0,1166	0,1154	1,0795	0,0890
		Média =	16,2146			Média =	3,5172	

AR66								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0013	0,0153	0,0194	27,0657	0,0007	0,0236	0,0334	41,2029	0,0004
0,0027	0,0359	0,0389	8,2951	0,0014	0,0683	0,0604	11,4768	0,0007
0,0046	0,0628	0,0602	4,0982	0,0040	0,1121	0,1118	0,3233	0,0009
0,0083	0,0961	0,0884	7,9908	0,0081	0,1441	0,1429	0,8803	0,0014
0,0180	0,1181	0,1216	2,9668	0,0140	0,1531	0,1592	3,9537	0,0025
0,0286	0,1299	0,1357	4,4704	0,0273	0,1659	0,1711	3,1300	0,0093
0,0456	0,1429	0,1455	1,8598	0,0327	0,1713	0,1732	1,1125	0,0201
0,0613	0,1531	0,1498	2,1707	0,0469	0,1799	0,1764	1,9544	0,0366
0,0762	0,1573	0,1522	3,2211	0,0545	0,1817	0,1774	2,3665	0,0453
		Média =	6,9043			Média =	7,3778	

AR151								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0007	0,0189	0,0145	23,3417	0,0020	0,0400	0,0385	3,8204	0,0022
0,0017	0,0397	0,0354	10,7524	0,0026	0,0541	0,0508	6,1063	0,0028
0,0041	0,0798	0,0840	5,2070	0,0043	0,0794	0,0815	2,6262	0,0043
0,0066	0,1188	0,1298	9,2711	0,0068	0,1184	0,1222	3,2071	0,0079
0,0087	0,1544	0,1622	5,0611	0,0088	0,1474	0,1490	1,0620	0,0102
0,0110	0,1871	0,1949	4,1948	0,0116	0,1793	0,1809	0,8906	0,0137
0,0148	0,2234	0,2399	7,3996	0,0169	0,2302	0,2273	1,2875	0,0200
0,0250	0,3020	0,3219	6,5745	0,0296	0,2929	0,2930	0,0357	0,0354
0,0410	0,3582	0,3921	9,4653	0,0496	0,3408	0,3422	0,4105	0,0621
		Média =	9,0297			Média =	2,1607	

Anexo VI - Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas Corantes/Carvão Ativado segundo modelo de

AR18								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0001	0,0163	0,0339	108,6044	0,0002	0,0160	0,0364	127,4423	0,0000
0,0004	0,0323	0,0471	45,8256	0,0007	0,0380	0,0542	42,7116	0,0002
0,0006	0,0649	0,0525	19,2150	0,0010	0,0640	0,0582	9,0572	0,0012
0,0022	0,0902	0,0718	20,3689	0,0029	0,0850	0,0750	11,7227	0,0026
0,0120	0,1078	0,1004	6,8618	0,0098	0,1050	0,0939	10,5411	0,0132
0,0261	0,1132	0,1127	0,4041	0,0257	0,1140	0,1082	5,0692	0,0288
0,0405	0,1174	0,1191	1,4155	0,0414	0,1140	0,1146	0,5044	0,0545
0,0571	0,1191	0,1236	3,7897	0,0593	0,1150	0,1189	3,4260	0,0747
0,0764	0,1213	0,1272	4,8593	0,0819	0,1150	0,1225	6,5247	0,0933
		Média =	23,4827			Média =	24,1110	
AR27								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0001	0,0164	0,0425	159,6570	0,0001	0,0164	0,0276	68,3230	0,0001
0,0001	0,0367	0,0476	29,8212	0,0003	0,0408	0,0416	2,1239	0,0001
0,0002	0,0658	0,0515	21,8108	0,0012	0,0638	0,0592	7,1436	0,0007
0,0007	0,0893	0,0706	20,9453	0,0050	0,0904	0,0807	10,7414	0,0030
0,0058	0,1140	0,1054	7,5327	0,0194	0,1038	0,1009	2,8140	0,0110
0,0213	0,1229	0,1250	1,7451	0,0354	0,1099	0,1090	0,7891	0,0283
0,0384	0,1299	0,1328	2,2085	0,0487	0,1119	0,1130	0,9878	0,0423
0,0643	0,1361	0,1388	2,0500	0,0678	0,1139	0,1168	2,5356	0,0671
0,0885	0,1387	0,1421	2,5066	0,0868	0,1166	0,1194	2,3762	0,0890
		Média =	27,5864			Média =	10,8705	

AR66								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0013	0,0153	0,0317	106,7974	0,0007	0,0236	0,0528	123,2557	0,0004
0,0027	0,0359	0,0469	30,4886	0,0014	0,0683	0,0699	2,3340	0,0007
0,0046	0,0628	0,0611	2,7056	0,0040	0,1121	0,1000	10,8460	0,0009
0,0083	0,0961	0,0800	16,7739	0,0081	0,1441	0,1241	13,8619	0,0014
0,0180	0,1181	0,1082	8,3277	0,0140	0,1531	0,1436	6,2133	0,0025
0,0286	0,1299	0,1263	2,7897	0,0273	0,1659	0,1672	0,7779	0,0093
0,0456	0,1429	0,1446	1,2135	0,0327	0,1713	0,1733	1,2201	0,0201
0,0613	0,1531	0,1558	1,7576	0,0469	0,1799	0,1853	3,0241	0,0366
0,0762	0,1573	0,1638	4,1423	0,0545	0,1817	0,1901	4,6318	0,0453
		Média =	19,4440			Média =	18,4628	
AR151								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0007	0,0189	0,0187	1,2408	0,0020	0,0400	0,0462	15,5113	0,0022
0,0017	0,0397	0,0425	7,0558	0,0026	0,0541	0,0581	7,2436	0,0028
0,0041	0,0798	0,0886	11,0454	0,0043	0,0794	0,0852	7,2268	0,0043
0,0066	0,1188	0,1272	7,1186	0,0068	0,1184	0,1188	0,3543	0,0079
0,0087	0,1544	0,1534	0,5893	0,0088	0,1474	0,1407	4,5579	0,0102
0,0110	0,1871	0,1798	3,8784	0,0116	0,1793	0,1673	6,6653	0,0137
0,0148	0,2234	0,2168	2,9539	0,0169	0,2302	0,2088	9,3118	0,0200
0,0250	0,3020	0,2907	3,7539	0,0296	0,2929	0,2790	4,7354	0,0354
0,0410	0,3582	0,3691	3,0420	0,0496	0,3408	0,3502	2,7376	0,0621
		Média =	4,5198			Média =	6,4827	

Anexo VII - Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas Corantes/Al-MCM-41 segundo modelo de L

AR18								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	$\delta_{el}(\%)$	<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	$\delta_{el}(\%)$	<i>Ce</i>
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0000	0,0157	0,0076	51,6247	0,0000	0,0149	0,0082	45,2058	0,0001
0,0001	0,0327	0,0241	26,2505	0,0001	0,0318	0,0268	15,8546	0,0002
0,0003	0,0649	0,0733	12,9183	0,0004	0,0784	0,0730	6,9155	0,0006
0,0005	0,0972	0,1038	6,7888	0,0007	0,1052	0,1049	0,3005	0,0010
0,0009	0,1303	0,1355	3,9653	0,0012	0,1295	0,1398	7,9040	0,0021
0,0010	0,1550	0,1481	4,4575	0,0014	0,1496	0,1499	0,2018	0,0023
0,0015	0,1835	0,1780	3,0220	0,0020	0,1666	0,1734	4,0793	0,0030
0,0034	0,2318	0,2257	2,6523	0,0038	0,2048	0,2072	1,1453	0,0050
0,0064	0,2453	0,2530	3,1204	0,0066	0,2250	0,2290	1,8176	0,0074
0,0089	0,2544	0,2628	3,2929	0,0091	0,2318	0,2382	2,7814	0,0094
		Média =	11,8093			Média =	8,6206	
AR27								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	$\delta_{el}(\%)$	<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	$\delta_{el}(\%)$	<i>Ce</i>
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0000	0,0168	0,0096	42,6915	0,0001	0,0158	0,0135	14,5085	0,0001
0,0002	0,0324	0,0503	54,9333	0,0001	0,0308	0,0300	2,5328	0,0002
0,0004	0,0651	0,0853	30,9950	0,0006	0,0919	0,0985	7,2107	0,0009
0,0005	0,0984	0,1060	7,6932	0,0008	0,1087	0,1174	8,0395	0,0010
0,0006	0,1297	0,1151	11,2701	0,0010	0,1292	0,1334	3,2188	0,0013
0,0009	0,1625	0,1480	8,9356	0,0013	0,1576	0,1518	3,6745	0,0017
0,0014	0,1952	0,1840	5,7641	0,0016	0,1822	0,1712	6,0143	0,0021
0,0025	0,2248	0,2270	0,9794	0,0025	0,2073	0,1992	3,9287	0,0033
0,0035	0,2410	0,2487	3,2033	0,0041	0,2296	0,2282	0,5891	0,0052
0,0052	0,2566	0,2703	5,3573	0,0053	0,2401	0,2397	0,1791	0,0060
		Média =	17,1823			Média =	4,9896	

AR66								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0005	0,0135	0,0138	2,5552	0,0003	0,0150	0,0134	10,9723	0,0000
0,0015	0,0350	0,0368	4,9436	0,0007	0,0297	0,0253	14,8574	0,0000
0,0034	0,0645	0,0712	10,4275	0,0015	0,0548	0,0525	4,0448	0,001
0,0052	0,0971	0,0992	2,1021	0,0036	0,1042	0,1045	0,3001	0,002
0,0088	0,1406	0,1388	1,3202	0,0057	0,1396	0,1407	0,7876	0,003
0,0121	0,1698	0,1661	2,1703	0,0092	0,1743	0,1835	5,2661	0,004
0,0144	0,1868	0,1805	3,3640	0,0113	0,2036	0,2025	0,5393	0,005
0,0197	0,2072	0,2065	0,3794	0,0146	0,2331	0,2249	3,5268	0,007
0,0249	0,2183	0,2247	2,9326	0,0180	0,2473	0,2418	2,2240	0,010
0,0296	0,2283	0,2372	3,9044	0,0214	0,2482	0,2554	2,9076	0,013
		Média =	3,4099			Média =	4,5426	
AR151								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe_{calc}</i>	<i>δ_{el}</i> (%)	<i>Ce</i>
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0001	0,0216	0,0455	110,2627	0,0001	0,0219	0,0290	32,4268	0,000
0,0001	0,0434	0,0535	23,1968	0,0002	0,0437	0,0612	40,1073	0,0002
0,0002	0,0869	0,0933	7,3441	0,0003	0,0874	0,1052	20,3051	0,0004
0,0003	0,1304	0,1350	3,5428	0,0005	0,1311	0,1382	5,4072	0,0007
0,0004	0,1740	0,1601	7,9919	0,0007	0,1746	0,1759	0,7072	0,0010
0,0006	0,2184	0,2085	4,5153	0,0009	0,2183	0,1945	10,9342	0,0013
0,0015	0,2606	0,2801	7,5064	0,0012	0,2575	0,2222	13,6976	0,0020
0,0030	0,3050	0,3152	3,3673	0,0022	0,2860	0,2760	3,4998	0,0028
0,0052	0,3365	0,3335	0,8895	0,0048	0,3095	0,3199	3,3553	0,0040
0,0069	0,3523	0,3400	3,4817	0,0068	0,3264	0,3338	2,2629	0,0070
		Média =	17,2099			Média =	14,4934	

Anexo VIII - Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas Corantes/Al-MCM-41 segundo modelo de

AR18								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0000	0,0157	0,0061	60,9549	0,0000	0,0149	0,0091	38,8430	0,0001
0,0001	0,0327	0,0213	34,7425	0,0001	0,0318	0,0285	10,2477	0,0002
0,0003	0,0649	0,0708	9,1284	0,0004	0,0784	0,0748	4,5618	0,0006
0,0005	0,0972	0,1027	5,6275	0,0007	0,1052	0,1062	0,9161	0,0010
0,0009	0,1303	0,1358	4,1911	0,0012	0,1295	0,1403	8,3454	0,0021
0,0010	0,1550	0,1488	3,9671	0,0014	0,1496	0,1502	0,4658	0,0023
0,0015	0,1835	0,1794	2,2563	0,0020	0,1666	0,1735	4,1387	0,0030
0,0034	0,2318	0,2260	2,5216	0,0038	0,2048	0,2073	1,2209	0,0050
0,0064	0,2453	0,2509	2,2560	0,0066	0,2250	0,2297	2,1272	0,0074
0,0089	0,2544	0,2594	1,9389	0,0091	0,2318	0,2393	3,2588	0,0094
		Média =	12,7584			Média =	7,4125	
AR27								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0000	0,0168	0,0087	47,8882	0,0001	0,0158	0,0088	44,5281	0,0001
0,0002	0,0324	0,0483	48,9032	0,0001	0,0308	0,0230	25,2423	0,0002
0,0004	0,0651	0,0836	28,3845	0,0006	0,0919	0,0957	4,1641	0,0009
0,0005	0,0984	0,1048	6,4066	0,0008	0,1087	0,1169	7,6117	0,0010
0,0006	0,1297	0,1141	12,0653	0,0010	0,1292	0,1348	4,2633	0,0013
0,0009	0,1625	0,1479	8,9537	0,0013	0,1576	0,1548	1,7686	0,0017
0,0014	0,1952	0,1852	5,1494	0,0016	0,1822	0,1752	3,8250	0,0021
0,0025	0,2248	0,2296	2,1180	0,0025	0,2073	0,2027	2,2144	0,0033
0,0035	0,2410	0,2518	4,4823	0,0041	0,2296	0,2284	0,5188	0,0052
0,0052	0,2566	0,2737	6,6843	0,0053	0,2401	0,2375	1,0789	0,0060
		Média =	17,1036			Média =	5,6319	

AR66								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe calc</i>	$\delta_{el}(\%)$	<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe calc</i>	$\delta_{el}(\%)$	<i>Ce</i>
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0005	0,0135	0,0100	26,1063	0,0003	0,0150	0,0151	0,0660	0,0000
0,0015	0,0350	0,0318	9,2849	0,0007	0,0297	0,0274	7,8701	0,0000
0,0034	0,0645	0,0686	6,3401	0,0015	0,0548	0,0545	0,4266	0,001
0,0052	0,0971	0,0994	2,2913	0,0036	0,1042	0,1050	0,7669	0,002
0,0088	0,1406	0,1418	0,8483	0,0057	0,1396	0,1402	0,3880	0,003
0,0121	0,1698	0,1694	0,2360	0,0092	0,1743	0,1824	4,6260	0,004
0,0144	0,1868	0,1832	1,9461	0,0113	0,2036	0,2015	1,0226	0,005
0,0197	0,2072	0,2065	0,3743	0,0146	0,2331	0,2244	3,7095	0,007
0,0249	0,2183	0,2216	1,5193	0,0180	0,2473	0,2421	2,0856	0,010
0,0296	0,2283	0,2314	1,3467	0,0214	0,2482	0,2567	3,3990	0,013
		Média =	5,0293			Média =	2,4360	
AR151								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe calc</i>	$\delta_{el}(\%)$	<i>Ce</i>	<i>qe</i>	<i>qe calc</i>	$\delta_{el}(\%)$	<i>Ce</i>
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0001	0,0216	0,0351	62,3688	0,0001	0,0219	0,0141	35,5357	0,000
0,0001	0,0434	0,0431	0,7854	0,0002	0,0437	0,0421	3,6980	0,000
0,0002	0,0869	0,0862	0,7610	0,0003	0,0874	0,0920	5,2127	0,000
0,0003	0,1304	0,1348	3,3807	0,0005	0,1311	0,1339	2,1521	0,000
0,0004	0,1740	0,1641	5,6834	0,0007	0,1746	0,1820	4,2171	0,001
0,0006	0,2184	0,2183	0,0232	0,0009	0,2183	0,2047	6,2646	0,001
0,0015	0,2606	0,2869	10,1016	0,0012	0,2575	0,2361	8,2920	0,002
0,0030	0,3050	0,3132	2,7066	0,0022	0,2860	0,2864	0,1510	0,002
0,0052	0,3365	0,3245	3,5626	0,0048	0,3095	0,3153	1,8639	0,004
0,0069	0,3523	0,3280	6,8884	0,0068	0,3264	0,3219	1,3634	0,007
		Média =	9,6262			Média =	6,8751	

Anexo IX - Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas Corantes/Al-MCM-41 segundo modelo de D

AR18								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0000	0,0157	0,0208	32,4543	0,0000	0,0149	0,0230	54,2735	0,0001
0,0001	0,0327	0,0427	30,5960	0,0001	0,0318	0,0464	46,0410	0,0002
0,0003	0,0649	0,0843	29,8037	0,0004	0,0784	0,0838	6,8933	0,0006
0,0005	0,0972	0,1061	9,1445	0,0007	0,1052	0,1061	0,8186	0,0010
0,0009	0,1303	0,1290	0,9677	0,0012	0,1295	0,1313	1,3676	0,0021
0,0010	0,1550	0,1387	10,5328	0,0014	0,1496	0,1392	6,9255	0,0023
0,0015	0,1835	0,1637	10,8110	0,0020	0,1666	0,1595	4,2479	0,0030
0,0034	0,2318	0,2170	6,3802	0,0038	0,2048	0,1972	3,7151	0,0050
0,0064	0,2453	0,2666	8,6853	0,0066	0,2250	0,2336	3,8321	0,0074
0,0089	0,2544	0,2932	15,2438	0,0091	0,2318	0,2551	10,0626	0,0094
		Média =	15,4619			Média =	13,8177	
AR27								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e	q_e	$q_{e\text{ calc}}$	$\delta_{el}(\%)$	C_e
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0000	0,0168	0,0174	3,6439	0,0001	0,0158	0,0273	72,1642	0,0001
0,0002	0,0324	0,0592	82,6340	0,0001	0,0308	0,0459	49,2649	0,0002
0,0004	0,0651	0,0879	35,1372	0,0006	0,0919	0,1017	10,6266	0,0009
0,0005	0,0984	0,1045	6,1410	0,0008	0,1087	0,1160	6,7534	0,0010
0,0006	0,1297	0,1118	13,8211	0,0010	0,1292	0,1285	0,5448	0,0013
0,0009	0,1625	0,1393	14,2585	0,0013	0,1576	0,1438	8,7913	0,0017
0,0014	0,1952	0,1733	11,2524	0,0016	0,1822	0,1612	11,5112	0,0021
0,0025	0,2248	0,2245	0,1432	0,0025	0,2073	0,1905	8,0994	0,0033
0,0035	0,2410	0,2588	7,3764	0,0041	0,2296	0,2305	0,4137	0,0052
0,0052	0,2566	0,3039	18,4301	0,0053	0,2401	0,2512	4,6147	0,0060
		Média =	19,2838			Média =	17,2784	

AR66								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
Ce	qe	qe_{calc}	$\xi_{el}(\%)$	Ce	qe	qe_{calc}	$\xi_{el}(\%)$	Ce
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0005	0,0135	0,0164	21,5116	0,0003	0,0150	0,0174	15,4281	0,0004
0,0015	0,0350	0,0406	15,7576	0,0007	0,0297	0,0304	2,3037	0,0005
0,0034	0,0645	0,0728	12,9668	0,0015	0,0548	0,0562	2,5945	0,0013
0,0052	0,0971	0,0980	0,9435	0,0036	0,1042	0,0999	4,0976	0,0022
0,0088	0,1406	0,1346	4,3088	0,0057	0,1396	0,1301	6,7962	0,0031
0,0121	0,1698	0,1616	4,8312	0,0092	0,1743	0,1684	3,3938	0,0041
0,0144	0,1868	0,1768	5,3443	0,0113	0,2036	0,1871	8,1106	0,0052
0,0197	0,2072	0,2067	0,2727	0,0146	0,2331	0,2111	9,4221	0,0073
0,0249	0,2183	0,2303	5,4741	0,0180	0,2473	0,2313	6,4677	0,0104
0,0296	0,2283	0,2481	8,6690	0,0214	0,2482	0,2492	0,4075	0,0135
		Média =	8,0080			Média =	5,9022	
AR151								
Temperatura = 30 °C				Temperatura = 45 °C				
Ce	qe	qe_{calc}	$\xi_{el}(\%)$	Ce	qe	qe_{calc}	$\xi_{el}(\%)$	Ce
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0001	0,0216	0,0449	107,4239	0,0001	0,0219	0,0536	144,9962	0,0001
0,0001	0,0434	0,0500	15,0220	0,0002	0,0437	0,0830	89,8603	0,0002
0,0002	0,0869	0,0729	16,1156	0,0003	0,0874	0,1151	31,7387	0,0004
0,0003	0,1304	0,0958	26,5307	0,0005	0,1311	0,1377	5,0591	0,0007
0,0004	0,1740	0,1101	36,7450	0,0007	0,1746	0,1640	6,0872	0,0010
0,0006	0,2184	0,1409	35,4949	0,0009	0,2183	0,1777	18,6018	0,0013
0,0015	0,2606	0,2065	20,7329	0,0012	0,2575	0,1999	22,3729	0,0020
0,0030	0,3050	0,2648	13,1694	0,0022	0,2860	0,2536	11,3232	0,0028
0,0052	0,3365	0,3174	5,6628	0,0048	0,3095	0,3232	4,4399	0,0049
0,0069	0,3523	0,3458	1,8608	0,0068	0,3264	0,3578	9,6291	0,0071
		Média =	27,8758			Média =	34,4108	