

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

P
P
G
E
Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DA TERRA DE FILTRO DE
LAMINAÇÃO USADA COMO ADSORVENTE DE
CORANTES REATIVOS**

Tiago José Marques Fraga

PPEQ - Programa de Pós-graduação em
Engenharia Química

CEP. 50740-521 – Cidade Universitária
Recife – PE

Telefax: 0 – xx – 81 - 21267289

Recife/PE

Junho/2013

TIAGO JOSÉ MARQUES FRAGA

**AVALIAÇÃO DA TERRA DE FILTRO DE LAMINAÇÃO USADA
COMO ADSORVENTE DE CORANTES REATIVOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como pré-requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco.

Área de concentração: Engenharia de processos químicos e bioquímicos

Linha de pesquisa: Engenharia ambiental

Orientadores: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dra. Maria do Carmo Lourenço da Silva
Universidade Federal de Pernambuco

RECIFE, JUNHO DE 2013

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

- F811a Fraga, Tiago José Marques.
Avaliação da terra de filtro de laminação usada como adsorvente de corantes reativos / Tiago José Marques Fraga. – Recife: O Autor, 2013.
97f., il., figs., gráfs., tabs.
- Orientadores: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.
Profa. Dra. Maria do Carmo Lourenço da Silva.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.
Inclui Referências.
1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Corante Têxtil. 4. Resíduo industrial. 5. Terra Filtrante. I. Motta Sobrinho. Maurício Alves da; Silva, Maria do Carmo Lourenço da (Orientadores). II. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UFPE

A comissão examinadora da defesa da Dissertação de Mestrado

intitulada

**Avaliação da terra de filtro de laminação usada como adsorvente de
corantes reativos.**

defendida por

Tiago José Marques Fraga

Considera o candidato _____.

Recife, 02 de Agosto de 2011

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho (DEQ - UFPE)

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Lourenço da Silva (DEQ-UFPE)

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (DEQ-UFPE)

Prof^a. Dr^a. Diana Cristina Silva de Azevedo (DEQ - UFC)

Dedico este trabalho à pessoa que me ensinou os passos de como ser justo e correto em todo proceder. Com simplicidade e amor, esta renunciou de muitas coisas e confiou em seu propósito. À minha avó, que desempenhou o papel de pai e mãe, Edna Marques “*in memoriam*”.

AGRADECIMENTOS

Ao Deus onipotente, onipresente e onisciente, que faz do impossível um fato concreto. Muito obrigado Senhor! Primeiramente, pelo que tens sido na minha vida e também pelo que tens feito. Obrigado pela Tua fidelidade e por tornar realidade meus sonhos.

À minha família, pelo apoio, carinho e pela força nos momentos difíceis, aqueles mais decisivos. Agradeço pelos conselhos que, individualmente me ajudaram a tomar as decisões mais importantes da minha vida.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFPE, pela excelente formação que tive. Tenho certeza que foi de altíssimo nível o serviço prestado por grande parte dos professores, contribuindo para uma graduação de qualidade. O que, com toda certeza, se repetiu no mestrado.

Aos alunos da UFPE e, agora, colegas de profissão, que compartilharam dos momentos de glória, e também de dificuldades. Vossa companhia durante esses tempos foi uma incrível experiência de vida. Cito nesse momento alguns dos que caminharam comigo lado a lado durante essa trajetória: Melissa Martins, Elaine Cabral, Francisco Sousa Jr, Pedro Leíz, Arthur Paiva, Leandro Araújo, Stella Araújo, Érika Silva, Livia Portela, Natália Freitas, José Emmanuel, Thiago Sabino, Viviane Cintra, Patrícia Ferreira, Raphael Caldas, Aldo Santana, Victor Oliveira, Cícero Macedo, Emanuella Lopes, Jadson Paulino, Hollyson William, Jefferson Ferreira, Anderson Marcolino, Lúcio Benevides.

Aos mestrandos, doutorandos, pesquisadores e professores do Grupo de Processos e Tecnologia Ambientais – GPTA/UFPE, agradeço pelas experiências compartilhadas e pelo companheirismo, pelo apoio prestado várias vezes. Citando: André Lucena, Luis C. Zoby, Tharsila Maria, Eveline Oliveira, Jorge Cavalcanti, Joelma Ferreira.

Ao professor e orientador Maurício A. da Motta, pela instrução, sabedoria e conhecimentos prestados. Sobretudo pela paciência em esperar os resultados que por “imprevistos técnicos” teimavam na demora para aparecer. Grato professor... Tenho certeza que sem tua habilidade e conhecimento esse trabalho não seria nada mais que uma proposta.

À minha co-orientadora, Maria do Carmo, que contribuiu incessantemente para o aperfeiçoamento desse trabalho, agradeço cada dica e opinião, que valeram bastante.

À Joelma Moraes pelas correções feitas na parte de planejamento fatorial e tratamento estatístico. Com certeza, sem a sua contribuição este trabalho não seria “estatisticamente viável”.

À aluna de Iniciação científica Daysianne Mikaella, pelo apoio nos experimentos e na obtenção dos resultados. Pela disposição em abdicar de alguns fins de semana e feriados para realizar alguns experimentos.

A Tereza Silva, que fora minha co-orientadora na Iniciação científica e com a qual tive o imenso prazer de trabalhar e contribuir para seu trabalho de conclusão de mestrado. Grato pela inspiração e apoio nas análises do material adsorvente, objeto de estudo desse trabalho.

Aos companheiros do Rotaract Club Recife – Largo da Paz pelo companheirismo e trabalho social prestado com paixão e muita dedicação à sociedade – Carlos Henrique, Emanuella Lopes, Romero S. Leão, Derlan Soares, Érika Rêgo, Francisco Júnior e Daysianne Mikaella. Trabalhar com vocês durante todo esse tempo tem sido uma enorme satisfação. Saudações rotaractárias!

A Aurenita Medeiros, Técnica de segurança e meio-ambiente da TERPHANE Ltda. pela orientação quanto às regras destinação de resíduos sólidos industriais.

A Nair Souza, Analista de QHSE da M&G Fibras Brasil S/A pela orientação e auxílio no estudo da norma ISO 14004 e ISO 14001, além das instruções quanto às normas e legislação de meio-ambiente e segurança industrial.

“O homem é do tamanho do seu sonho. Matar o sonho é matarmo-nos. É mutilar a nossa alma. O sonho é o que temos de realmente nosso, de impenetravelmente e inexpugnavelmente nosso. O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso há momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.”

Fernando Pessoa

RESUMO

Na indústria têxtil, o processo de lavagem e enxágüe são os que consomem a maior quantidade de água, e, conseqüentemente, os que geram a maior quantidade dos efluentes. Do ponto de vista ambiental, a indústria têxtil tem sido considerada de grande impacto, tendo em vista a descarga de grandes volumes de rejeitos contendo altas cargas de compostos e efluentes fortemente coloridos. Nesse trabalho é proposto um método de adsorção para a remoção dos corantes reativos Drimaren Azul, Vermelho e Dourado através de um adsorvente que consiste num resíduo beneficiado da indústria do alumínio. Busca-se assim, uma alternativa sustentável para as indústrias e lavanderias do agreste pernambucano. Foi realizado um planejamento fatorial 2^3 de modo a determinar as condições ótimas de massa de adsorvente, temperatura e velocidade de agitação na remoção dos corantes. Depois de realizado o planejamento fatorial, foi proposto o teste cinético de modo a se determinar o tempo em que o sistema entra em equilíbrio para cada corante. Os estudos de equilíbrio foram realizados para que se obtivesse a isoterma de adsorção para cada corante e se realizasse a modelagem matemática, para a obtenção da constante de adsorção (K_A) e da capacidade de adsorção máxima (q_m). Os testes de termodinâmica de adsorção foram realizados de modo que se obtivessem os valores dos principais parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo adsorptivo para os três corantes estudados: Entalpia (ΔH°), Entropia (ΔS°) e Energia Livre de Gibbs (ΔG°). Os resultados do planejamento fatorial indicaram que a temperatura influencia negativamente no processo de adsorção dos três corantes, onde se obteve os melhores resultados a temperatura de 25°C. Nos experimentos de cinética de adsorção, o corante Drimaren Azul atinge o equilíbrio a partir dos 5min com $q = 0,155 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, o Drimaren Vermelho, a partir de 20min com $q = 0,053 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e o corante Drimaren Dourado, a partir de 5min com $q = 0,059 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Os resultados de equilíbrio obtidos para os três corantes mostraram $q_m = 6,192 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para o Drimaren Azul, $q_m = 0,262 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para o Drimaren Vermelho e $q_m = 1,230 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para o Drimaren Dourado. Foram realizados estudos de termodinâmica de adsorção para os corantes Drimaren Azul, Drimaren Vermelho e Drimaren Dourado seguindo as condições de 1,0g de adsorvente, velocidade de agitação de 300rpm e tempo de contato de 10min. Foram avaliadas as curvas de equilíbrio nas temperaturas de 25°C, 45°C e 65°C para os três corantes. Foram obtidos os resultados para os parâmetros termodinâmicos: $\Delta H^\circ = 9,42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta G^\circ = 10,42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = -4,40 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, para o Drimaren Azul; $\Delta H^\circ = 57,89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta G^\circ = 13,37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = 1,40 \cdot 10^{-1} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, para o Drimaren Vermelho; $\Delta H^\circ = 4,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta G^\circ = 11,95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = -2,30 \cdot 10^{-2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, para o Drimaren Dourado.

Palavras-chave: Adsorção; Drimaren; Resíduo Industrial; Terra Filtrante.

ABSTRACT

At the textile industry, the washing process and rinse are the ones which consume the major amount of water, and, consequently, the ones which generate the major amount of effluents. By the environmental point of view, the textile industry has been considered of great impact, considering the huge reject volumes discharges, containing high charges of compounds and strongly coloured effluents (McKAY, 1979; CORREIA *et al.*, 1994). The main concern in the environmental view point is about the removal of this effluents' contaminants, which among them, the dyes are responsible for the major part. Achieve low costs for dye removal from the industrial wastewaters is the biggest challenge, once the social benefits are also inserted in this context. Some combined processes ensure a high efficiency on the removal percentage for some dyes, such as the class of the reactive ones, indicating that the coagulation followed by adsorption is more efficient than it was made the adsorption before the coagulation process (LEE *et al.*, 2006). In the present work, an adsorption method is proposed for the removal of the reactive dyes: Drimaren Blue, Red and Gold through an adsorbent consisting of a benefited residue from the aluminum industry. Search is thus, a sustainable alternative for the west Pernambuco's laundry. A full factorial design was performed in order to determine the optimum conditions of adsorbent mass, pH and particle size on the dye removal. After the factorial design, it was proposed the kinetic study in order to determine the time in which the system achieve the equilibrium for each dye in the present work. The equilibrium tests were performed to obtain the adsorption isotherm for each dye and for the holding of the mathematical modeling, to obtain the adsorption Constant (K_A) and the maximum adsorption capacity (q_m). The adsorption thermodynamics experiments were performed in order to obtain the values of the main thermodynamic parameters involved on the adsorption process for the three dyes studied – Enthalpy (ΔH°), Entropy (ΔS°), and Gibbs' Free Energy (ΔG°). The results of factorial design indicated that the temperature will negatively influence the adsorption of the three dyes, where we got the best results at 25 ° C. On the kinetic experiments, the Drimaren Blue dye reaches the equilibrium in 5 min, with $q = 0,053 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and the Drimaren Red, in 20 min, with $q = 0,053 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, the Drimaren Gold reaches the equilibrium in 5 min, with $q = 0,059 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. The studies of thermodynamics of adsorption made for the Drimaren Blue, Drimaren Red and Drimaren Gold were conducted at the conditions of 1,0g of adsorbent, steering speed of 300rpm and 10min of contact time. The equilibrium curves were evaluated at the temperatures of 25°C, 45°C and 65°C. The following results were obtained for the thermodynamics parameters: $\Delta H^\circ = 9,42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta G^\circ = 10,42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = -4,40 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, for the Drimaren Blue; $\Delta H^\circ = 57,89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta G^\circ = 13,37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = 1,40 \cdot 10^{-1} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, for the Drimaren Red; $\Delta H^\circ = 4,72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta G^\circ = 11,95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = -2,30 \cdot 10^{-2} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, for the Drimaren Gold.

Keywords: adsorption, Drimaren, residue of lamination, filter earth.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	2
1.1. Uma visão geral	2
1.2. Motivação	3
1.3. Objetivos	4
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
2.1. Fundamentos de adsorção	6
2.1.1. Isotermas de adsorção	7
2.1.2. Modelo de Langmuir-Freundlich	8
2.1.3. Balanço de massa – modelo cinético	10
2.1.4. Termodinâmica de adsorção	13
2.2. Corantes têxteis	15
2.2.1. Classificação, características e aplicabilidade.	15
2.2.2. Tratamento de efluentes têxteis	18
2.2.3. Remoção de corantes têxteis por adsorção	19
2.2.4. Processos convencionais de tratamento de efluentes têxteis combinados com adsorção	23
2.2.5. Variáveis que influenciam no processo adsortivo	25
2.2.6. Efeitos da ativação do adsorvente na remoção de corantes	27
3. METODOLOGIA	29
3.1. Materiais	29
3.1.1. Adsorvente	29
3.1.2. Adsorvato	33
3.2. Métodos	33
3.2.1. Caracterização	33
3.2.2. Experimentos de adsorção	35
3.2.3. Planejamento fatorial 2^3	37
3.2.4. Cinética de adsorção	37
3.2.5. Estudos de equilíbrio	38
3.2.6. Estudos de equilíbrio x Termodinâmica de adsorção	38

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1. Caracterização do material adsorvente	41
4.1.1. pH do resíduo tratado e das terras virgens	41
4.1.2. Classificação granulométrica do resíduo tratado	41
4.1.3. Área superficial específica – BET	42
4.1.4. Microscopia de Varredura Eletrônica com EDS	46
4.1.5. Análise termogravimétrica - TG	51
4.2. Características dos corantes	52
4.3. Estudos preliminares	54
4.3.1. Cinética preliminar – Drimaren Azul	54
4.3.2. Teste de cinética realizado com solução tampão de Drimaren Azul (pH = 4,00)	55
4.3.3. Teste de cinética realizado com solução tampão de Drimaren Dourado (pH = 8,00)	55
4.3.4. Testes de cinética realizado com papel de filtro	56
4.4. Experimentos de Adsorção – Planejamento fatorial 2^3	58
4.4.1. Planejamento fatorial para o corante Drimaren Azul	59
4.4.2. Planejamento fatorial para o corante Drimaren Vermelho	61
4.4.3. Planejamento fatorial para o corante Drimaren Dourado	64
4.5. Cinética de Adsorção	67
4.5.1. Cinética de adsorção – Drimaren Azul	67
4.5.2. Cinética de adsorção – Drimaren Vermelho	68
4.5.3. Cinética de adsorção – Drimaren Dourado	69
4.5.4. Modelagem matemática da cinética de adsorção dos corantes	70
4.6. Estudos de Equilíbrio de Adsorção	72
4.6.1. Equilíbrio de Adsorção – Drimaren Azul	72
4.6.2. Equilíbrio de Adsorção – Drimaren Vermelho	74
4.6.3. Equilíbrio de Adsorção – Drimaren Dourado	76
4.7. Equilíbrio x Termodinâmica	78
4.7.1. Curvas de Equilíbrio – Corante Drimaren Azul	78
4.7.1.1. Modelo de Langmuir para o corante DA em diferentes temperaturas	78
4.7.1.2. Parâmetros termodinâmicos – corante Drimaren Azul	80

4.7.2. Curvas de Equilíbrio – Corante Drimaren Vermelho	81
4.7.2.1. Modelo de Langmuir para o corante DV em diferentes temperaturas	81
4.7.2.2. Parâmetros termodinâmicos – Corante Drimaren Vermelho	83
4.7.3. Curvas de Equilíbrio – Corante Drimaren Dourado	84
4.7.3.1. Modelo de Langmuir para o corante DD em diferentes temperaturas	84
4.7.3.2. Parâmetros termodinâmicos – corante Drimaren Dourado	86
4.8. Sumario dos resultados obtidos nos estudos de cinética e equilíbrio de adsorção	87
 5. CONCLUSÃO	 90
 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação de acordo com a constituição química dos corantes do <i>Color Index</i> [®] .	16
Tabela 2	Valores da capacidade de adsorção (em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) para os três corantes analisados adsorvidos em MOMD e Carvão ativado.	20
Tabela 3	Efeito da dose de coagulante e do pH no percentual de remoção do corante RG 8	23
Tabela 4	Classificação granulométrica do resíduo tratado termicamente a 510°C.	41
Tabela 5	Resultados das análises de BET obtidas para o resíduo pós-tratado termicamente e separado nas diferentes faixas granulométricas	44
Tabela 6	Planejamento fatorial realizado para o corante Drimaren Azul	59
Tabela 7	Planejamento fatorial realizado para o corante Drimaren Vermelho	61
Tabela 8	Tabela ANOVA do Planejamento fatorial para o corante DV.	63
Tabela 9	Planejamento fatorial realizado para o corante Drimaren Dourado	64
Tabela 10	Tabela ANOVA do Planejamento fatorial para o corante DD.	66
Tabela 11	Parâmetros dos testes de equilíbrio para o modelo de Langmuir-Freundlich do corante DA.	73
Tabela 12	Parâmetros dos testes de equilíbrio para o modelo de Langmuir-Freundlich do corante DV.	75
Tabela 13	Parâmetros dos testes de equilíbrio para o modelo de Langmuir-Freundlich do corante DD.	77
Tabela 14	Parâmetros de equilíbrio de adsorção obtidos para o corante Drimaren Azul em diferentes valores de temperatura.	79
Tabela 15	Parâmetros termodinâmicos obtidos para o corante Drimaren Azul	80
Tabela 16	Parâmetros de equilíbrio de adsorção obtidos para o corante Drimaren Vermelho em diferentes valores de temperatura	82
Tabela 17	Parâmetros termodinâmicos obtidos para o corante Drimaren Vermelho	83
Tabela 18	Parâmetros de equilíbrio de adsorção obtidos para o corante Drimaren Dourado em diferentes valores de temperatura	85
Tabela 19	Parâmetros termodinâmicos obtidos para o corante Drimaren Dourado	86
Tabela 20	Sumario dos parâmetros adsorptivos obtidos para os três corantes estudados	87
Tabela 21	Resultados encontrados na literatura de parâmetros de adsorção de corantes em produtos <i>in natura</i> .	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Exemplos de isotermas de adsorção em função do fator de separação (r), representando vários tipos de sistema: favorável, linear, não favorável. Fonte: Perry <i>et al.</i> (1999); McCabe <i>et al.</i> (2004).	10
Figura 2	Corantes reativos nas cores Azul, Vermelha e Laranja, semelhante aos empregados nos experimentos de adsorção, descritos neste trabalho. Fonte: Cestari <i>et al.</i> (2008); Amin (2008); Guaratini & Zanoni (1999).	17
Figura 3	Estruturas dos corantes ácidos na cor Azul e Violeta e o corante direto Vermelho Congo. Fonte: Gupta & Suhas (2008); Guaratini & Zanoni (1999).	18
Figura 4	Fluxograma do processo de laminação a frio e consequente geração do resíduo. Fonte: Silva (2008).	30
Figura 5	Fotografia das terras - da esquerda para a direita: terra TOMSIL Optimum (terra Fuller acidificada); Celite 503 (argila diatomita); resíduo bruto; resíduo após submetido à queima direta; e após calcinação a 510°C	31
Figura 6	Processos convencionais de destino e tratamento de efluentes e resíduos. Cortesia: CETREL/BA..	32
Figura 7	Fotografia da mesa agitadora e centrífuga Quimis utilizadas nos experimentos	36
Figura 8	Incubadora e agitadora Marconi modelo Smacer®.	39
Figura 9	Isotermas de análise de B.E.T-N ₂ realizadas a 77K para as amostras de resíduo tratado: a) separado na faixa de 150 Mesh, b) separado na faixa de 200 Mesh, c) separado na faixa de 325 Mesh e d) sem separação granulométrica.	43
Figura 10	Isotermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio para o resíduo a 150, 200 e 325 MESH.	45
Figura 11	Distribuição de volume poroso (a) e área superficial (b) em função dda faixa de tamanho de poro para o resíduo tratado de 150 Mesh.	46
Figura 12	MEV com EDS dos grãos do material submetido apenas à calcinação a 510°C e separado na faixa de 150Mesh. Imagem ampliada a 300X.	47
Figura 13	MEV com EDS dos grãos do material submetido apenas à calcinação a 510°C e separado na faixa de 200Mesh. Imagem ampliada a 300X.	47
Figura 14	MEV com EDS dos grãos do material submetido apenas á calcinação a 510°C e separado na faixa de 325Mesh. Imagem ampliada a 1000X.	48
Figura 15	MEV com EDS dos grãos do material submetido à queima direta e posterior	48

	calcinação a 510°C, separado na faixa de 150Mesh. Imagem ampliada a 300X.	
Figura 16	MEV com EDS dos grãos do material submetido à queima direta e posterior calcinação a 510°C, separado na faixa de 200Mesh. Imagem ampliada a 300X	49
Figura 17	MEV com EDS dos grãos do material submetido à queima direta e posterior calcinação a 510°C, separado na faixa de 325Mesh. Imagem ampliada a 500X	49
Figura 18	MEV com EDS dos grãos do material bruto submetido à queima direta e posterior calcinação a 510°C. Imagem ampliada a 1000X.	50
Figura 19	Termogramas de amostras coloridas (DV - vermelho, DA - azul e DD - amarelo), com e sem queima, na razão de aquecimento de 10°C/min.	51
Figura 20	Curvas de pH para o corante Drimaren Azul. Titulação da solução com NaOH 0,1M (◆); e com HCl 0,1M (■).	52
Figura 21	Curvas de pH para o corante Drimaren Vermelho. Titulação da solução com NaOH 0,1M (◆); e com HCl 0,1M (■).	53
Figura 22	Curvas de pH para o corante Drimaren Dourado. Titulação da solução com NaOH 0,1M (◆); e com HCl 0,1M (■).	53
Figura 23	Resultados da adsorção preliminar do corante Drimaren Azul em resíduo tratado em função do tempo de contato entre o corante e o material adsorvente em agitação. Condições: pH natural do corante – 6,50; m = 2,0g; ω = 300rpm, 25mL de solução.	54
Figura 24	Resultados da adsorção do corante Drimaren Azul em resíduo tratado em função do tempo. Condições: pH 4,0 com solução tampão: 61,9 mL de solução de ácido cítrico 0,1 M e 38,1 mL de solução de difosfato de sódio (Na_2HPO_4) 0,2 M; massa de adsorvente de 3,0g; velocidade de agitação de 300rpm.	55
Figura 25	Resultados da adsorção do corante Drimaren Dourado em resíduo tratado em função do tempo. Condições: pH 8,0 com solução tampão: 2,8 mL de solução de ácido cítrico 0,1 M e 97,2 mL de solução de Na_2HPO_4 0,2 M; massa de adsorvente de 3,0g; e ω = 300rpm.	56
Figura 26	Resultados da adsorção do corante Drimaren Azul em resíduo tratado em função do tempo de agitação. (◆) uso da filtração pós-processo adsorativo em papel faixa azul; (▲) uso de solução tampão a pH = 4,0: 61,9 mL de solução de ácido cítrico 0,1 M e 38,1 mL de solução de difosfato de sódio (Na_2HPO_4)	57

	0,2 M; (■) uso de centrifugação após adsorção. Concentração inicial = $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 25mL de solução; 2,0g de adsorvente; $T = 25^{\circ}\text{C}$.	
Figura 27	Resultados da adsorção do corante Drimaren Vermelho em resíduo tratado em função do tempo de agitação. (◆) uso da filtração pós-processo adsortivo em papel faixa azul; (■) uso de centrifugação pós-adsorção. Concentração inicial = $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 25mL de solução; 2,0g de adsorvente; $T = 25^{\circ}\text{C}$.	57
Figura 28	Resultados da adsorção do corante Drimaren Dourado em resíduo tratado em função do tempo de agitação. (◆) uso da filtração pós-processo adsortivo em papel faixa azul; (▲) uso de solução-tampão; (■) uso de centrifugação pós-adsorção. Concentração inicial = $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 25mL de solução; 2,0g de adsorvente; $T = 25^{\circ}\text{C}$.	58
Figura 29	Diagrama de Pareto correspondente ao efeito das variáveis: massa (m); temperatura (T); e velocidade de agitação (ω) na adsorção do corante DA.	60
Figura 30	Dispersão dos dados experimentais em relação à linha reta do modelo experimental obtido para o corante DA.	60
Figura 31	Diagrama de Pareto correspondente ao efeito das variáveis massa (M); temperatura (T); e velocidade de agitação (ω) na adsorção do corante DV.	62
Figura 32	Dispersão dos dados experimentais em relação à linha reta do modelo experimental obtido para o corante DV.	62
Figura 33	Superfície de resposta do corante DV. Variáveis: massa (M), temperatura (T) e velocidade de agitação (ω).	63
Figura 34	Diagrama de Pareto correspondente ao efeito das variáveis massa (M); temperatura (T); e velocidade de agitação (ω) na adsorção do corante DD.	65
Figura 35	Dispersão dos dados experimentais em relação à linha reta do modelo experimental obtido para o corante DD.	65
Figura 36	Superfície de resposta do corante DD. Variáveis: massa (M), temperatura (T) e velocidade de agitação (ω).	66
Figura 37	Cinética de adsorção do corante Drimaren Azul em resíduo tratado em função do tempo de agitação. Resultados obtidos a pH 6,0; massa de adsorvente de 1,0g; e $\omega = 300\text{rpm}$; $T = 25^{\circ}\text{C}$.	67
Figura 38	Cinética de adsorção do corante Drimaren Vermelho em resíduo tratado em função do tempo de agitação. Resultados obtidos a pH 6,0; massa de adsorvente de 2,0g; e $\omega = 300\text{rpm}$; $T = 25^{\circ}\text{C}$.	68

Figura 39	Resultados da adsorção do corante Drimaren Dourado em resíduo tratado em função do tempo de agitação. Resultados obtidos a pH 6,0; massa de adsorvente de 3,0g; e $\omega = 300\text{rpm}$; $T = 25^\circ\text{C}$.	69
Figura 40	Modelagem matemática obtida para o corante Drimaren Azul. Resultados obtidos a pH 6,0; massa de adsorvente de 1,0g; $\omega = 300\text{rpm}$; $T = 25^\circ\text{C}$.	70
Figura 41	Modelagem matemática obtida para o corante Drimaren Vermelho. Resultados obtidos a pH 6,0; massa de adsorvente de 2,0g; $\omega = 300\text{rpm}$; $T = 25^\circ\text{C}$	70
Figura 42	Modelagem matemática obtida para o corante Drimaren Dourado. Resultados obtidos a pH 6,0; massa de adsorvente de 3,0g; $\omega = 300\text{rpm}$; $T = 25^\circ\text{C}$	71
Figura 43	Curva de equilíbrio para o corante Drimaren Azul. Experimento realizado a temperatura ambiente, velocidade de agitação de 300 rpm; tempo de agitação de 10 min; 1,0 g de adsorvente.	72
Figura 44	Isoterma de Langmuir aplicado aos dados obtidos nos testes de equilíbrio para o corante Drimaren Azul.	72
Figura 45	Modelo de Langmuir-Freundlich de ordem 2 aplicado aos dados obtidos nos testes de equilíbrio para o corante Drimaren Azul.	73
Figura 46	Curva de equilíbrio para o corante Drimaren Vermelho. Experimento realizado a temperatura ambiente, velocidade de agitação de 300 rpm; tempo de agitação de 20 min; 2,0 g de adsorvente.	74
Figura 47	Isoterma de Langmuir aplicado aos dados obtidos nos testes de equilíbrio para o corante Drimaren Vermelho.	74
Figura 48	Modelo de Langmuir-Freundlich de ordem 2 aplicado aos dados obtidos nos testes de equilíbrio para o corante Drimaren Dourado.	75
Figura 49	Curva de equilíbrio para o corante Drimaren Dourado. Experimento realizado a temperatura ambiente, velocidade de agitação de 300 rpm; tempo de agitação de 30 min; 3,0 g de adsorvente.	76
Figura 50	Isotermas de Langmuir obtidas para o corante DD para as diferentes temperaturas nas condições experimentais apresentadas.	76
Figura 51	Modelo de Langmuir-Freundlich de segunda ordem aplicado aos dados obtidos nos testes de equilíbrio para o corante Drimaren Dourado.	77
Figura 52	Curvas de equilíbrio do corante DA para diferentes faixas de temperatura. Experimento realizado nas condições: $\omega = 300\text{rpm}$; $m = 1,0\text{g}$; $t = 10\text{ min}$.	78
Figura 53	Isotermas de Langmuir obtidas para o corante DA para as diferentes	79

	temperaturas nas condições experimentais: (♦) $T = 25^{\circ}\text{C}$, (■) $T = 45^{\circ}\text{C}$.	
Figura 54	Curvas de equilíbrio do corante DV para diferentes faixas de temperatura. Experimento realizado nas condições: $\omega = 300 \text{ rpm}$; $m = 2,0 \text{ g}$; $t = 20 \text{ min}$.	81
Figura 55	Isotermas de Langmuir obtidas para o corante DV para as diferentes temperaturas nas condições experimentais: (♦) $T = 25^{\circ}\text{C}$, (■) $T = 45^{\circ}\text{C}$.	82
Figura 56	Curvas de equilíbrio do corante DD para diferentes faixas de temperatura. Experimento realizado nas condições: $\omega = 300\text{rpm}$; $m = 3,0\text{g}$; $t = 10 \text{ min}$.	84
Figura 57	Isotermas de Langmuir obtidas para o corante DD para as diferentes temperaturas nas condições experimentais: (♦) $T = 25^{\circ}\text{C}$, (■) $T = 45^{\circ}\text{C}$.	85

NOMENCLATURA

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE
ω	Velocidade de agitação	rpm
C	Concentração final de adsorvato	mg.L ⁻¹
C_0	Concentração inicial de adsorvato	mg.L ⁻¹
R	Eficiência do processo adsorativo	%
G	Granulometria	mesh
r_{ads}	Taxa de adsorção	g.min ⁻¹
r_d	Taxa de dessorção	g.min ⁻¹
k_{ads}	Constante cinética de adsorção	min ⁻¹
k_d	Constante cinética de dessorção	
K_{Eq}	Constante de equilíbrio de adsorção	L.mg ⁻¹
K_1	Constante de equilíbrio de adsorção associada a uma dada temperatura T ₁	L.mg ⁻¹
K_2	Constante de equilíbrio de adsorção associada a uma dada temperatura T ₂	L.mg ⁻¹
m	Massa de adsorvente	g
n	Parâmetro de heterogeneidade	-
q	Capacidade adsorativa no equilíbrio	mg.g ⁻¹
q_m	Capacidade de adsorção de saturação na monocamada (capacidade adsorativa máxima)	mg.g ⁻¹
q_t	Capacidade adsorativa no tempo t	mg.g ⁻¹
R	Constante universal dos gases perfeitos	J.(mol.K) ⁻¹
T	Temperatura de adsorção	K
t	Tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato	min
V	Volume de líquido	L
ΔH°	Variação de entalpia de adsorção	kJ.mol ⁻¹
ΔG°	Variação da energia livre de Gibbs de adsorção	kJ.mol ⁻¹
ΔS°	Variação de entropia de adsorção	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda máximo	nm
θ	Razão entre a capacidade adsorativa no equilíbrio e a	-

capacidade de adsorção máxima

Introdução

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. Uma visão geral

Um dos maiores problemas ambientais gerados durante o processo de tingimento nas lavanderias industriais é a grande quantidade de efluentes líquidos altamente poluidores, contendo elevada carga de substâncias tóxicas. Os efluentes têxteis contêm quantidades consideráveis de sólidos suspensos e substâncias fracamente biodegradáveis, como aditivos, detergentes, surfactantes e corantes, exibindo, portanto, alta flutuação de pH, altas temperaturas e altas concentrações de Demanda Química de Oxigênio (DQO). O efluente líquido final provém de águas de processo, águas de lavagem e águas de resfriamento. As águas de lavagem representam de 60 % a 70 % do total do consumo de água (SILVA, 2008). Segundo Al-Ghouti *et al.* (2009), os efluentes têxteis são considerados como os mais perigosos no setor industrial com relação ao volume da descarga e a sua composição. O maior problema corresponde à remoção de cor devido ao aumento da presença de corantes reativos e solúveis na água.

Durante as três últimas décadas, vários métodos físicos, químicos e biológicos de descoloração têm sido propostos, porém, poucos têm sido aceitos pelas indústrias têxteis e de papel (GHOREISHI & HAGHIGHI, 2003; CRINI, 2005). Muitos tipos de efluentes têxteis são tratados por processos combinados com a adsorção, tais como: floculação, precipitação, nanofiltração, biodegradação, entre outros, que garantem uma maior eficiência na remoção dos contaminantes. Muitos pesquisadores têm estudado alternativas que sejam viáveis economicamente para a substituição dos adsorventes clássicos dos corantes têxteis, como o carvão ativado (GUPTA & SUHAS, 2009).

O reuso de resíduo industrial ou passivo ambiental consiste numa prática cada vez mais empregada nas indústrias, que visam à minimização de impacto e às boas práticas ambientais. Portanto, o que será realizado nesse trabalho tem a possibilidade de ser uma grande alternativa do ponto de vista ambiental, uma vez que será reutilizado um resíduo perigoso, agregando-se valor a este resíduo e, posteriormente, a utilização para a remoção de um dos maiores contaminantes de água no estado de Pernambuco.

1.2. Motivação

Em Pernambuco, atualmente, um dos grandes problemas enfrentados pelo órgão ambiental é a poluição hídrica provocada pelo lançamento de efluentes das indústrias têxteis, em especial aquelas localizadas na Região do Agreste, no Pólo de Confeccões localizado nos municípios de Caruaru, Santa Cruz do Capibaribe e Toritama. Essas empresas enquadram-se na tipologia de pequenas tingidoras industriais, que prestam serviços às diversas empresas de confeccões de *jeans* espalhados pelo município, não dispondo de recursos financeiros e tecnológicos para a realização de um tratamento eficaz de remoção de corantes do efluente gerado em seus processos. O problema ambiental se agrava à medida que esses efluentes são lançados em corpos hídricos da Região, responsáveis pelo abastecimento de água dos municípios citados, o que vem acarretando problemas de qualidade de água para o abastecimento, elevando de certa forma o custo da empresa de saneamento responsável pelo abastecimento.

O trabalho proposto consiste num processo ambiental de “duplo impacto”, uma vez que um resíduo perigoso de Classe II será beneficiado e utilizado no tratamento de efluentes têxteis industriais. Espera-se que esse material adsorvente possa ser vendido a um custo acessível aos proprietários das lavanderias de algumas cidades do Agreste de Pernambuco, consistindo, dessa forma, numa solução alternativa para o problema da contaminação dos corpos d’água por efluentes têxteis. Na Tabela 21 encontram-se alguns resultados de trabalhos de adsorção de corantes em produtos naturais.

A partir do início da década anterior, verifica-se um aumento na preocupação quanto à destinação dos resíduos gerados pelas indústrias. A partir de então, as associações de normas técnicas nos diversos países passam a incorporar como item de avaliação de auditoria no escopo das normas que versam sobre meio-ambiente o termo “reuso dos resíduos”, bem como o “tratamento e recuperação dos efluentes gerados”, assemelhando-se ao monitoramento do consumo da água, energia ou matérias-primas (ABNT NBR ISO 14004, 2005).

1.3. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade do resíduo da terra filtrante, utilizada no processo de laminação das chapas de alumínio da Alcoa Alumínio S/A, como material adsorvente de corantes utilizados largamente na indústria têxtil.

Para que a avaliação do resíduo como material adsorvente fosse efetuada, foi realizado um pré-tratamento térmico – queima direta para a remoção do excesso de óleo impregnado na terra e posterior calcinação a 510°C – valorizando desta forma o resíduo gerado na laminação, que passa então a ser utilizado no tratamento dos efluentes gerados nas indústrias têxteis, sobretudo, nas indústrias do agreste e sertão pernambucano.

Estudos de cinética e equilíbrio de adsorção foram realizados com o objetivo de se determinar o tempo em que o sistema atinge o equilíbrio e a capacidade máxima de adsorção, bem como a determinação parâmetros termodinâmicos. Foi então realizada a modelagem matemática do processo com o objetivo de determinar qual o modelo que melhor representa seu comportamento.

Fundamentação Teórica

Capítulo 2

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As hipóteses de base que orientam o comportamento fenomenológico dos processos de adsorção fluido-sólido compondo as etapas de interação na superfície do adsorvente recorrem à Teoria da Adsorção de Langmuir cujas bases assim se apresentam: a adsorção ocorre com o adsorvato interagindo com a superfície do adsorvente em sítios ativos, com cada sítio adsorvendo uma só molécula; a superfície sólida adsorvente apresenta-se homogênea do ponto de vista energético; a adsorção ocorre de forma localizada em sítios ativos e os componentes adsorvidos não interagem; a adsorção se completa quando a superfície estiver recoberta por uma monocamada molecular dos componentes adsorvidos; adsorção e dessorção compõem o processo de forma dinâmica, associando velocidades diretas de adsorção e inversas de dessorção no sentido do estabelecimento do equilíbrio, que é alcançado quando essas velocidades se igualam (BARROS *et al.*, 2001; PERRY *et al.*, 1999).

Define-se adsorção física como aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Por outro lado, a adsorção química, ou quimiossorção, envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção (RUTHVEN, 1984).

2.1. Fundamentos da Adsorção

O percentual de remoção, ou eficiência da remoção de corantes, é apresentado pela Equação 1

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Em que R é a eficiência de remoção; C_0 é a concentração inicial da solução; C a concentração da solução após o processo adsorativo.

A capacidade de adsorção – concentração adsorvida em equilíbrio – é calculada segundo a Equação 2, significando um balanço global de massa entre as duas fases fluido e sólido num

sistema fechado onde o solvente é inerte e não há variação significativa de volume de fluido mediante a adsorção:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (2)$$

sendo q é a capacidade de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); V é o volume da solução (L); m é a massa de adsorvente (g).

2.1.1. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção usadas para descrever o comportamento de processos adsorptivos em fase líquida de corante são as isotermas de Langmuir e de Freundlich ou a combinação delas. A isoterma clássica utilizada para uma superfície considerada plana e homogênea, e a mais popular das isotermas não lineares é a isoterma de Langmuir (PERRY *et al.*, 1999). A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza às aquelas que envolvem combinação química – pseudo-reação (RUTHVEN, 1984). Considera-se implicitamente que o sistema é ideal; as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea, onde cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida; a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e independe da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas (BARROS *et al.*, 2001).

A isoterma clássica de Freundlich indica a ocorrência de uma distribuição exponencial das energias de adsorção (PERRY *et al.*, 1999). Apesar da inexistência do comportamento linear, exigido para aplicação na região da Lei de Henry, esta isoterma é frequentemente aplicada para correlacionar dados de adsorventes heterogêneos para uma larga faixa de concentrações. A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato (RUPP, 1996).

A isoterma de Langmuir é apresentada conforme a Equação 3.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_{Eq} C}{1 + K_{Eq} C} \quad (3)$$

Com q_m é a capacidade máxima de adsorção ou a capacidade de saturação em monocamada por adsorção na superfície do sólido no equilíbrio; K_{Eq} a constante de equilíbrio; C a concentração do adsorvato; e q a capacidade de adsorção para aquela determinada concentração.

A isoterma de Freundlich é apresentada na Equação 4.

$$q = KC^{1/n} \quad (4)$$

sendo q e C os mesmos significados já definidos para isoterma de Langmuir e K e n são constantes que se relacionam, respectivamente, com a distribuição da capacidade de adsorção dos sítios ativos e a do adsorvente (CAVALCANTE JR., 1998).

Abaixo, seguem as formas linearizadas das isotermas de Langmuir (Equação 5) e de Freundlich (Equação 6), que serão utilizadas para ajuste dos resultados experimentais por uma reta.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_{Eq} q_m} \left(\frac{1}{C} \right) \quad (5)$$

$$\log q = \log K + \left(\frac{1}{n} \right) \log C \quad (6)$$

2.1.2. Modelo de Langmuir-Freundlich

Várias isotermas combinam aspectos das isotermas de Langmuir e de Freundlich, dentre elas, destacam-se: a isoterma de Tóth, a de Radke-Prausnitz e a de Sips (PERRY *et al.*, 1999). O modelo que combina as duas isotermas mais aplicadas para estudos de adsorção para sistemas sólido-líquido constitui-se na isoterma de Langmuir-Freundlich, que é dada pela Equação 7.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_{Eq} C^n}{1 + K_{Eq} C^n} \quad (7)$$

Na forma linear, se escreve a Equação 8.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_{Eq}q_m} \left(\frac{1}{C} \right)^n \quad (8)$$

Fator de separação (r_{AB}) e seletividade

A seletividade pode depender de “diferenças” na cinética de adsorção ou no equilíbrio de adsorção (RUTHVEN, 1984).

O fator de separação é definido através da equação 9: $r_{AB} = \frac{\left(\frac{X_A}{X_B} \right)}{\left(\frac{Y_A}{Y_B} \right)}$ (9)

Onde X_A e X_B são frações molares dos componentes A e B na fase líquida, respectivamente; e Y_A e Y_B são as frações molares dos componentes A e B na fase adsorvida, respectivamente.

O fator de separação, definido dessa forma é precisamente análogo à volatilidade relativa, que mede a facilidade com que cada componente pode ser separado via destilação. Para cada mistura geralmente é possível encontrar um adsorvente no qual o fator de separação de adsorção é muito maior do que a volatilidade relativa, então uma separação adsortiva é, em princípio, possível (RUTHVEN, 1984).

Dependendo do comportamento da isoterma de adsorção do sistema, este pode ser classificado em: irreversível; favorável, linear ou não favorável. As isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. A Figura 1 mostra as diferentes isotermas de adsorção e sua relação de equilíbrio.

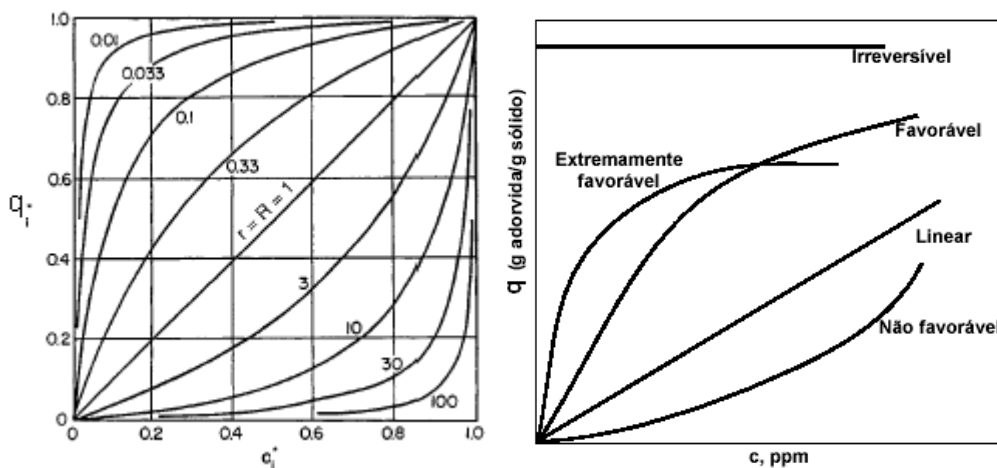


Figura 1. Exemplos de isothermas de adsorção em função do fator de separação (r), representando vários tipos de sistema: favorável, linear, não favorável. Fonte: Perry *et al.* (1999); McCabe *et al.* (2004).

A maioria dos adsorventes são altamente porosos, e a adsorção ocorre primariamente nas paredes dos poros ou em sítios específicos dentro das partículas. Devido aos poros serem geralmente muito pequenos, a área da superfície interna é de ordem de magnitude maior que a área externa, sendo frequentemente de 500 a 10000 m²·g⁻¹ (McCABE *et al.* 2004).

A separação ocorre por causa de diferenças no peso molecular, forma ou polaridade, que pode segurar algumas moléculas mais fortemente na superfície do que outras ou por que os poros são tão pequenos para comportar moléculas maiores (RUTHVEN, 1984; McCABE *et al.* 2004).

2.1.3. Balanco de massa – modelo cinético

O balanço de massa que engloba o processo adsorptivo puro, desprezadas as resistências à transferência de massa, sobretudo a difusão no interior dos poros das partículas (assumindo que as partículas são predominantemente de tamanho pequeno), de modo a quantificar a presença do componente assim se escreve:

$$r = k_{ads} \cdot C \cdot (1 - \theta)^n - k_d \cdot \theta^n \quad (10)$$

$$\text{tendo-se o termo de adsorção: } r_{ads} = k_{ads} \cdot C \cdot (1 - \theta)^n \quad (11)$$

$$\text{e o termo de dessorção: } r_d = k_d \cdot \theta^n \quad (12)$$

sendo: $\theta = q/q_m$ e $r = dq/dt = r_{ads} - r_{des}$

(13)

nas quais r_{ads} é a taxa de adsorção e r_{des} é a taxa de dessorção.

Substituindo-se as Equações 10 e 11 na Equação 13, obtém-se:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads} \cdot \frac{1}{q_m^n} \cdot \left[C(q_m - q)^n - \frac{1}{K_{Eq}} \cdot q^n \right] \quad (14)$$

$$r = k_{ads} \cdot C \cdot \left(1 - \frac{q}{q_m}\right)^n - k_d \cdot \left(\frac{q}{q_m}\right)^n \quad (15)$$

com: $k_d / k_{ads} = 1 / K_{Eq}$

sendo k_{ads} denominado como a constante cinética de adsorção e k_d definido como a constante cinética de dessorção.

A Equação 15 pode ser apresentada na seguinte forma:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads} \cdot \frac{1}{q_m^n} \cdot \left[C(q_m - q)^n - \frac{1}{K_{Eq}} \cdot q^n \right] \quad (16)$$

da Equação 2, vem:
$$q = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V$$

Substituindo-se a Equação 2 na Equação 16, obtém-se:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads} \cdot \frac{1}{q_m^n} \cdot \left[C \left(q_m - \frac{(C_0 - C)}{m} V \right)^n - \frac{1}{K_{Eq}} \cdot \left(\frac{(C_0 - C)}{m} V \right)^n \right] \quad (17)$$

Pelo balanço de massa sobre o soluto, tem-se:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{m}{V_L} \frac{dq}{dt} \quad (18)$$

Finalmente obtém-se:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{m}{V_L} k_{ads} \cdot \frac{1}{q_m^n} \cdot \left[C \left(q_m - \frac{(C_0 - C)}{m} V \right)^n - \frac{1}{K_{Eq}} \cdot \left(\frac{(C_0 - C)}{m} V \right)^n \right] \quad (19)$$

A Equação 19 foi empregada na modelagem cinética, a partir do programa Matlab[®] utilizando o método de Runge-Kutta de 2ª ordem de modo a obter, as curvas de cinética, as constantes de velocidade de adsorção – k_{ads} e os respectivos fatores de correção - R^2 .

2.1.4. Termodinâmica de Adsorção

Os parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos corantes DA, DV e DD mediante o resíduo termicamente tratado foram obtidos mediante as Equações 21 (Entalpia de adsorção), 23 (Energia livre de Gibbs para a adsorção) e 24 (Entropia, ou nível de desordem da adsorção) (PERRY *et al*, 1999, JAIN & SIKAWAR, 2008):

A entalpia de adsorção (ΔH°) é determinada pela Equação de Van't Hoff (Equação 20).

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (20)$$

Resolvendo a equação diferencial para dois estados de temperatura (T_1 e T_2) e as respectivas constantes de equilíbrio avaliadas nessas temperaturas (K_1 e K_2), chega-se a:

$$\Delta H^\circ = -R \left[\frac{T_2 T_1}{(T_2 - T_1)} \right] \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right). \quad (21)$$

onde: R é a constante universal dos gases perfeitos $8,314 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$; T_1 e T_2 as temperaturas em que o processo foi conduzido; K_1 e K_2 as constantes de equilíbrio adsorção segundo o modelo de Langmuir obtidas para as temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente (PERRY *et al*, 1999, JAIN & SIKAWAR, 2008).

Sendo o K_i dado pela Equação de Henry da adsorção, representada pela Equação 21:

$$K_i = K_{Ai} q_{mi} \quad (\text{com } i = 1, 2, 3, \dots) \quad (22)$$

A energia livre de adsorção (ΔG°) pela Equação 23.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (23)$$

e a entropia de adsorção (ΔS°) pela equação 24.

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (24)$$

De acordo com a literatura clássica, valores negativos de ΔG° indicam que a adsorção dos corantes no material adsorvente foi espontânea. Valores positivos de ΔH° indicam a natureza

endotérmica do processo, enquanto que valores negativos indicam que o processo é de natureza exotérmica (SMITH, *et al*, 2000). Valores negativos de ΔS° mostram uma diminuição da desordem na interface sólido-líquido durante a adsorção do corante.

2.2. Corantes Têxteis

Corantes são definidos como substâncias orgânicas corantes (que conferem cor) insolúveis no meio em que estão sendo utilizadas e normalmente não têm características ou funções anticorrosivas. Apresentam-se geralmente como pequenos cristais das mais variadas formas, porém normalmente articulares, ou seja, na forma de pequenas agulhas.

As propriedades técnicas de aplicação dos pigmentos orgânicos estão diretamente relacionadas com as características da sua estrutura química e também do seu estado físico, ou seja, dos cristais de pigmento (sua forma, tamanho, tratamento físico e químico durante a fabricação, etc.), e por isso a definição do tipo de pigmento a ser utilizado em cada caso deve levar em consideração essas características físico-químicas ao lado das características de cor.

2.2.1. Classificação, características e aplicabilidade

Segundo Guaratini & Zanoni (1999), os corantes têxteis recebem uma classificação que pode variar de acordo com diversos fatores, como estrutura molecular, solubilidade em água, aderência à fibra, tipo de fibra, entre outras. Quanto à aderência à fibra eles são classificados em corantes: básicos; ácidos; diretos; de enxofre; à cuba; azóicos; dispersos; reativos e metalizados.

Corantes reativos são aqueles que contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxilas e tiois das fibras protéicas e também com os grupos amino das poliamidas. Fazem parte desse grupo os corantes da linha Drimaren[®] da Clariant, que foram empregados nos testes realizados nesse trabalho. Enquanto que os corantes ácidos correspondem a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos, que tornam o corante solúvel em água.

Corantes diretos caracterizam-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose através de interações de Van der Waals. Já os corantes azóicos (azo, diazo, etc) são compostos coloridos insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento (tintura a seco).

Os corantes dispersos constituem-se numa classe de corantes insolúveis em água, aplicados a fibras de celulose e a outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Durante o processo de pintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre a ação do acetato de celulose.

Estes corantes podem ainda ser classificados de acordo com sua estrutura química de seu grupo cromóforo, conforme a Tabela 1 (MELO, 2007).

Tabela 1. Classificação de acordo com a constituição química dos corantes do *Color Index*[®].

Classe Química	Referência do Color Index (CI)	Classe Química	Referência do Color Index (CI)
Nitroso	10000-10299	Indamina	49400-49699
Nitro	10300-10999	Indofenol	49700-49999
Monoazo	11000-19999	Azina	50000-50999
Diazo	20000-29999	Oxazina	51000-51999
Triazo	30000-34999	Triazina	52000-52999
Pliazo	35000-36999	Sulfuroso	53000-54999
Azóico	37000-39999	Lactona	55000-55999
Estilbeno	40000-40799	Aminocetona	56000-56999
Carotenóide	40800-40999	Hidroxicetona	57000-57999
Difenilmetano	41000-41999	Antraquinona	58000-72999
Triarilmetano	42000-44999	Indigóide	73000-73999
Xantenos	45000-45999	Ftalocianina	74000-74999
Acridina	46000-46999	Natural	75000-75999
Quinolina	47000-47999	Base de oxidação	76000-76999
Metina	48000-48999	Pigmento Inorgânico	77000-77999
Triazol	49000-49399		

Fonte: Geada (2006).

Estes grupos são responsáveis pela intensidade e modificação nas propriedades de cor, tais como: tonalidade, intensidade e limpeza.

De acordo com Guaratini & Zanoni (1999), a forma de fixação das moléculas de corante com as fibras têxteis naturais ou sintéticas geralmente ocorrem por meio de soluções aquosas e podem envolver basicamente quatro tipos de interações: ligação iônica, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes.

As Figuras 2 e 3 mostram as estruturas moleculares de alguns corantes reativos – classe empregada nos experimentos do presente trabalho, ácidos e diretos, que compreendem os corantes mais utilizados na indústria têxtil.

As fórmulas moleculares, bem como demais dados relacionado á funcionalidade dos corantes estudados neste trabalho não foram cedidos pela Clariant do Brasil. As estruturas moleculares apresentadas a diante são para ilustração quanto à classificação de alguns corantes presentes no mercado em função de seus grupos cromóforos.

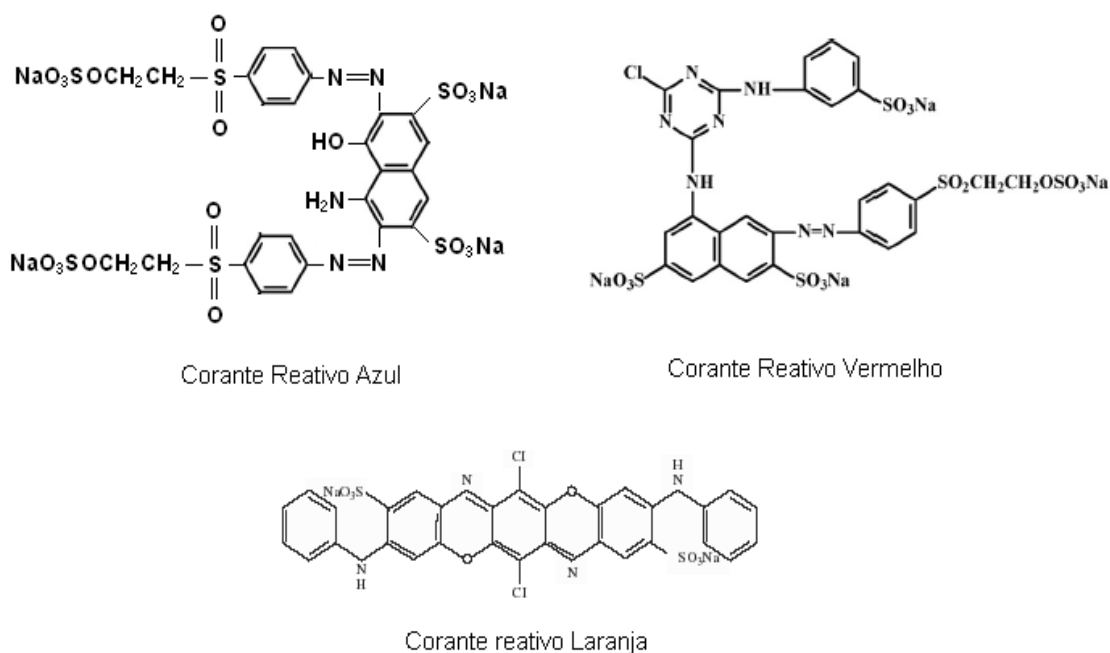


Figura 2. Corantes reativos nas cores Azul, Vermelha e Laranja, semelhante aos empregados nos experimentos de adsorção, descritos neste trabalho. Fonte: Cestari *et al.* (2008); Amin (2008); Guaratini & Zanoni (1999).

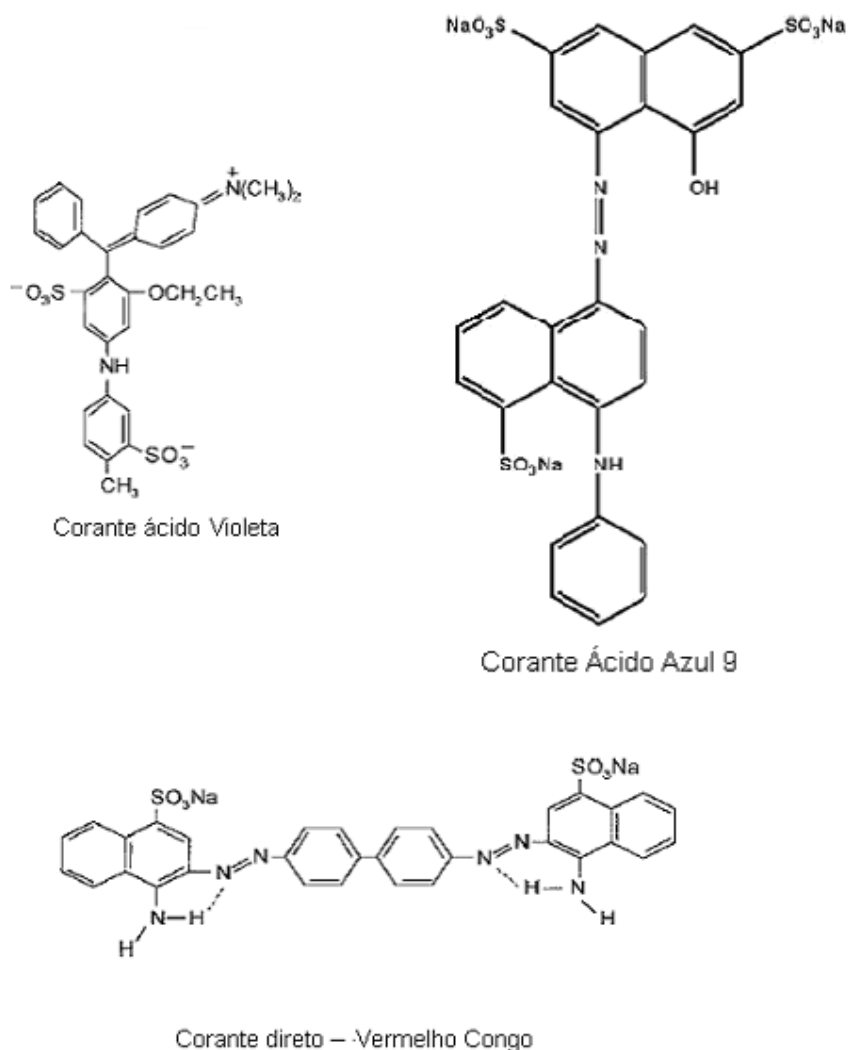


Figura 3. Estruturas dos corantes ácidos na cor Azul e Violeta e o corante direto Vermelho Congo. Fonte: Gupta & Suhas (2008); Guaratini & Zanoni (1999).

2.2.2. Tratamento de Efluentes Têxteis

A remoção de cor de efluentes têxteis tem sido objeto de grande atenção nos últimos anos. A presença de pequenas concentrações de corantes em fluxos de efluentes é altamente visível e indesejável (KHRAISHEH *et al.*, 2005), porque reduz a penetração da luz e potencialmente inibe a ocorrência da fotossíntese por microalgas e microorganismos presentes no curso hídrico. Alguns corantes podem se degradar para produzir produtos tóxicos e cancerígenos (SHAWABKEH & TUTUNJI, 2003). Várias técnicas como oxidação, tratamento biológico, aplicação de carvão ativado como adsorvente, remoção por troca iônica e a aplicação de quitosanas tem sido aprimoradas para emprego na remoção de corantes (LUO *et al.*, 2011)

Pesquisas que abordam a utilização de novos materiais adsorventes como alternativa aos materiais clássicos, como carvão ativado, tendo em vista diminuir o custo no tratamento dos efluentes têxteis tem sido realizadas por diversos autores. Uma grande variedade de argilas, como as esmectitas, bentonitas, caulin, zeólitas e diatomitas têm sido empregadas na remoção de corantes por adsorção (VIMONSES *et al.*, 2009; CRINI, 2005; GUPTA & SUHAS, 2009).

2.2.3. Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção

Al-Ghouti *et al.* (2003) avaliaram os mecanismos de adsorção dos corantes Azul de Metileno (MB) e Cibacron Reativo Preto (CRB) em argila diatomita, e através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de Infravermelho investigaram suas características físicas. Através do Método Sears, foi estimada a área superficial da diatomita (1,5 g com tamanho médio de partícula de 106 – 150 μm) no valor de 27,80 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Apesar de este método ter sido desenvolvido largamente para estimar a área superficial de sílica, os resultados mostraram que também pode ser aplicado para estudos de adsorventes naturais que contém grande quantidade de sílica. Em seus experimentos, foi utilizado 0,05 g de argila diatomita com tamanho de partícula na faixa de 106 a 250 μm ; 50 mL de soluções com concentração inicial de 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH das soluções de 11,3 e 3; velocidade de agitação de 125 rpm; temperatura de 20 °C. Foi atingido o equilíbrio em 48 h e alcançado 100 % de remoção para o MB na concentração de 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 30,76 % para CRB a 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Segundo Erdem *et al.* (2005), processos de captura de corantes usando argilas diatomitas tem uma grande potencial para tratamentos de descargas industriais em larga escala. Foi investigada a remoção dos corantes *Sif Blau BRF* (SB), *Everzol Brill Red* (EBR) e *Yellow 5GF* (IY) por adsorção em argila diatomita a 30°C. De acordo com seus estudos de equilíbrio, a sequência de seletividade da argila é dada como se segue: IY > SB > EBR. Os valores da eficiência na remoção dos corantes variaram de 28,6 a 99,2%, mostrando que a argila diatomita tem um grande potencial para remover corantes têxteis de efluentes.

A mistura de três tipos de argilas minerais australianas, a caulin, bentonita sódica e zeólitas foram utilizadas na remoção de um corante aniônico, o Congo Vermelho (CR), de efluentes

têxteis por Vimonses *et al.* (2009). Eles Investigaram a influência das proporções ótimas de mistura e faixa de temperatura de calcinação do material na eficiência da remoção de cor. Foi observado que a eficiência na remoção dos corantes aumenta bastante quando as argilas estão misturadas e quando a calcinação do material é feita na faixa de 100 a 300 °C.

Al-Ghouti *et al.* (2009) avaliaram os mecanismos de adsorção dos corantes Azul de Metileno (MB), Reativo Preto (RB) e Reativo Amarelo (RY) por meio de argila diatomácea modificada por impregnação de óxido de manganês (do inglês, Manganese Oxides-Modified Diatomite – MOMD) e obteve nos seus estudos a capacidade de adsorção de 320, 419 e 204 mg·g⁻¹ para os corantes hidrolisados de Azul de Metileno, Reativo Preto e reativo Amarelo, respectivamente. Pelos resultados obtidos nas análises de espectroscopia no infravermelho e pela difração de raios X, observou-se que a estrutura da MOMD foi levemente modificada após a adsorção dos corantes. Através dos resultados dos estudos de equilíbrio de adsorção foram obtidas as capacidades de adsorção máximas (q_m) nos valores de 376, 432 e 228 mg·g⁻¹ para o MB, RB e RY, respectivamente.

A Tabela 2 apresenta os valores da capacidade de adsorção (q) obtidos por Al-Ghouti *et al.* (2009) em comparação com os mesmos corantes em carvão ativado. Os resultados foram modelados usando as isotermas de Langmuir e de Freundlich.

Tabela 2. Valores da capacidade de adsorção máxima (em mg·g⁻¹) para os três corantes analisados adsorvidos em MOMD e Carvão ativado.

Adsorvente	Capacidade de adsorção (mg·g ⁻¹)		
	MB	RB	RY
MOMD	376	432	228
Carvão ativado	388	490	259

Fonte: Al-Ghouti *et al.* (2009).

Através dos resultados obtidos pelas análises de absorção atômica, foi verificado que a estrutura birnessita formada e impregnada na superfície da diatomita, possui uma camada com íons de sódio, como sendo estes os íons permutáveis, sendo verificado que a capacidade de adsorção varia da seguinte maneira para cada corante: RB > MB > RY.

Gómez *et al.* (2007) estudaram a adsorção de corantes ácidos em soluções aquosas, o Ácido Vermelho 97 (AR97), Ácido Laranja 61 (AO61) e o Ácido Marrom 425 (AB425), por meio de carvão ativado a temperatura ambiente. Em seus estudos, obteve valores da capacidade de adsorção calculada $21,58 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o AR97, $10,38 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o AO61 e $8,82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o AB425. A equação de Freundlich foi adotada em seus experimentos de equilíbrio, pois, proveu uma descrição mais satisfatória do que a isoterma de Langmuir. A ineficácia do modelo de Langmuir na representação dos dados experimentais pode ter sido devido ao fato dessa isoterma não levar em conta as interações adsorvente-adsorvato.

Jain & Sikarwar (2008) investigaram métodos de remoção de cor de efluentes usando resíduos de serragem como material adsorvente após ativação química com peróxido de hidrogênio. A serragem, utilizada como biosorvente, foi utilizada com sucesso na remoção do corante azo Vermelho Congo (VC) solúvel em água. Foi investigado o efeito do pH, temperatura, quantidade de adsorvente, tempo de contato, concentração de adsorvato e do tamanho da partícula na adsorção. As constantes do processo foram calculadas através de estudos de cinética de adsorção, sendo observada uma cinética de adsorção de primeira ordem em cada caso. Os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich foram então aplicados para calcular os parâmetros termodinâmicos bem como, para sugerir o mecanismo plausível de adsorção no processo em curso. A dose de adsorvente variou de $0,06$ a $0,33 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para o carvão ativado e de $0,5$ a $3,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para serragem ativada. Foi verificado que, a temperaturas mais elevadas, os valores obtidos para a capacidade de adsorção aumentavam. Também se verificou que com o aumento do tempo de contato, o valor da capacidade máxima de adsorção também aumentou; baseados nesses resultados foram selecionados o tempo de equilíbrio de 20 min para adsorção do VC em carvão ativado e de 60 min para adsorção do VC em serragem ativada.

A utilização de cinzas de bagaço (BFA) para adsorver os corantes Laranja-G (OG) e Metil Violeta (MV) foi realizada por Mall *et al.* (2006). Realizaram-se estudos em batelada para avaliar o efeito de vários parâmetros experimentais, tais como: pH, tempo de contato, dose de adsorvente e concentração inicial sobre a remoção desses corantes. Estudos termodinâmicos mostraram que a adsorção de MV em BFA (com uma energia livre Gibbs mais negativa) é a mais favorecida entre os corantes analisados. A BFA que foi utilizada sem nenhum pré-tratamento apresentou grande área superficial, volume poroso e tamanho do poro, exibindo seu potencial para ser usada como um adsorvente na remoção do OG e MV.

Lin *et al.* (2008) avaliaram a utilização de cinzas, obtidas da usina termo elétrica *Ningbo*, localizada na província de Zhejiang /China, ativadas com ácido sulfúrico para o tratamento de efluentes têxteis contendo Azul de Metileno (MB). Foram averiguadas as isotermas de adsorção e a cinética para a cinza tratada. Observou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem é a melhor escolha para descrever o comportamento de adsorção. Os estudos também revelaram que o valor da Entalpia de adsorção foi positivo ($5,63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), sugerindo que o processo adsorptivo é de natureza endotérmica.

Silva (2008) avaliou a capacidade de adsorção do resíduo do processo de laminação do alumínio tratado termicamente. Resíduo cuja origem provém da mistura de duas argilas: uma clarificante e outra com grande capacidade derreter partículas. Quando se trabalhou com o Remazol Preto B (RB), obteve-se um percentual de remoção de 85,48% e capacidade de adsorção de $0,102 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Para o corante Remazol Vermelho (RR), foi alcançado um percentual de remoção de 85,72%, muito embora o valor maior da capacidade de adsorção foi de $q = 0,146 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Para o Solophenyl Vermelho (SR), alcançou-se 99,29% de remoção com capacidade de adsorção de $0,124 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Eren *et al.* (2005) estudaram os efeitos da troca catiônica através do método termodinâmico em argilas bentonitas na agregação de um corante básico cresol (Verde Bromocresol), e verificaram que a agregação do corante na suspensão de bentonita é altamente afetada pelas características superficiais da bentonita.

Robinson *et al.* (2001) avaliaram a capacidade de remoção de corantes Cibacron Amarelo C-2R, Cibacron Vermelho C-2G, Cibacron Azul C-R, Remazol Preto B e Remazol Vermelho RB por adsorção utilizando polpa de maçã. Foi verificado que 1,0 g de polpa de maçã foi suficiente para reduzir 81 % da concentração inicial do efluente sintético preparado mediante a mistura dos cinco corantes. Nos testes de equilíbrio, ambas as isotermas, de Langmuir e de Freundlich foram aplicadas satisfatoriamente para descrever o comportamento adsorptivo.

2.2.4. Processos convencionais de tratamento de efluentes têxteis combinados com adsorção

Geralmente, os processos adsorptivos são empregados após o uso de algum processo, tais como coagulação, ultra-filtração, biodegradação, entre outros, uma vez que os efluentes sofrem boa parte da remoção de suas concentrações iniciais após estes processos, podendo então ser submetidos a processo adsorptivo (ALINSAFI *et al.*, 2006).

Papíc *et al.* (2004) estudaram a combinação dos processos de coagulação com Al (III) e de adsorção mediante o uso de carvão ativado para remover os corantes Reativo Vermelho 45 (RR 45) e o Reativo Verde 8 (RG 8) de efluentes têxteis. Em seu trabalho, foram avaliados os efeitos da dosagem de coagulante, o efeito do pH, bem como os efeitos do tempo de contato e quantidade de carvão ativado. Alcançaram-se resultados expressivos para o percentual de remoção dos corantes no efluente – em torno de 90 %. Os dados obtidos para os valores do percentual de remoção do RG 8 estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Efeito da dose de coagulante e do pH no percentual de remoção do corante RG 8.

RG 8 – % de remoção de corante					
pH	Dose de coagulante (g·L ⁻¹)				
	0,4	0,8	1,5	3,0	5,0
3,0	17,9	59,2	60,1	40,0	43,2
3,5	36,1	71,2	80,0	60,0	51,2
4,0	65,8	98,4	99,6	99,8	99,7
4,5	83,6	99,0	99,1	88,0	73,8
5,0	63,0	96,2	99,9	98,9	98,6

Fonte: Papíc *et al.* (2004).

Sob as condições experimentais, ambos os casos aproximaram-se do equilíbrio depois de decorrido um tempo de contato de 2h, pelo qual se obteve o percentual máximo de remoção de 98% para o RR45 e de 91% para RG8. A relação empírica de Freundlich serviu para descrever a adsorção dos solutos do líquido para uma interface sólida. A remoção desses corantes foi quase completa (99,90%) quando se utilizou o pré-tratamento com 1,5 g·L⁻¹ de agente coagulante Al(III) à um pH 5,0, seguido da adsorção por carvão ativado em pó. Com o tratamento simples de coagulação (primeiro tratamento), obteve-se percentual de remoção

maior que 90 % nos parâmetros ecológicos, como Carbono Orgânico Total (COT), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Concentração de Oxigênio em meio Anaeróbico (COA) (PAPÍC *et al.*, 2004).

Al-Bastaki & Banat (2004) utilizaram uma combinação dos processos de ultrafiltração e adsorção com argila bentonita caracterizado por um conjunto de reator de membrana em série com um tanque de alimentação onde foi inserido o material adsorvente em diferentes concentrações para remover o Azul de Metileno (MB) do efluente. Foram investigados os efeitos da concentração de bentonita na alimentação (200, 400 e 800 mg·L⁻¹), temperatura e pressão de operação no fluxo permeado para avaliar a remoção de cor. Foi verificado que a adição de bentonita aumenta significativamente o coeficiente de rejeição do MB, mas diminuiu o fluxo permeado; este aumentou linearmente com o aumento da pressão, enquanto a sua concentração permaneceu praticamente constante. A concentração inicial de bentonita de 400 mg·L⁻¹ na alimentação do sistema foi suficiente para alcançar 97% de remoção do MB. A performance do processo foi levemente melhor quando se trabalhou com temperatura de alimentação mais alta a 35°C, com eficiência de 97,5%, em comparação com a temperatura de alimentação de 25°C, onde foi obtido 95% de eficiência.

Lee *et al.* (2006) realizaram experimentos físico-químicos de adsorção e coagulação para avaliar a eficiência, em termos percentuais, na remoção dos corantes Reativo Laranja 16 (RO16) e Reativo Preto 5 (RB5) de efluentes têxteis em escala laboratorial. Foi utilizado carvão ativado como material adsorvente. Os percentuais de remoção avaliados para soluções de concentração de 100 mg·L⁻¹ de corantes de RO16 e RB5 por meio da coagulação, foram de aproximadamente 99 % e 80 %, respectivamente. Em seu processo adsorativo, foram obtidos os seguintes valores de capacidade de adsorção máxima: 313,8 mg·g⁻¹ para o corante RB5 e 509,0 mg·g⁻¹ para o RO16.

Alinsafi *et al.* (2006) estudaram o efeito da variabilidade dos efluentes têxteis sintéticos, contendo corantes reativos, na bioremoção dos contaminantes e nas características do lodo ativado, tais como: índice volumétrico de lodo (IVL), forma e tamanho dos flocos, abundância de bactérias filamentosas. Os experimentos foram realizados através de um processo de biodegradação, utilizando lodo ativado para remover corantes da família Drimaren (cedido pela Clariant) de efluentes têxteis em escala piloto. Verificou-se que uma

boa quantidade de corante foi adsorvido no próprio lodo ativado. Durante os experimentos, também foi observado um constante decréscimo na abundância das bactérias filamentosas.

2.2.5. Variáveis que influenciam o processo adsorativo

Algumas variáveis são apontadas por especialistas como cruciais na obtenção de uma boa eficiência de adsorção de corantes, como: pH, massa de adsorvente, velocidade de agitação, temperatura, granulometria, tempo de contato, entre outras (AL-GHOUTI *et al.*, 2009; CESTARI *et al.*, 2008; CRINI, 2005). Alguns trabalhos, citados abaixo, apresentam estudos sobre a influência destas variáveis na remoção de corantes.

O efeito da temperatura na remoção dos corantes Azul de Metileno (MB), Cibacron Reativo Amarelo-dourado (RY) e Reativo Preto (CRB) de soluções usando argila diatomita modificada (MOMD) foi avaliado por Al-Ghouti *et al.* (2005), por meio de um minucioso estudo termodinâmico, onde obtiveram os valores da energia de ativação para os três corantes estudados, CRB, RY e MB: -6,74; 56,65 e 99,80 kJ·mol⁻¹, respectivamente. Foi constatado que, ao elevar a temperatura de 22°C para 60°C, a capacidade máxima de adsorção da argila diatomita modificada no estudo realizado com o corante MB subiu de 125 para 160 mg·g⁻¹.

Papíc *et al* (2004) avaliaram em seu trabalho os efeitos do pH no processo de coagulação, bem como os efeitos do tempo de contato e quantidade de carvão ativado no processo adsorativo para os corantes Reativo Vermelho 45 (RR45) e Reativo Verde 8 (RG8). Foram obtidos valores de eficiência de remoção para o corante RG8 de 99,8% ao trabalhar com pH de solução de 4,0 e 3,0 g·L⁻¹ de agente coagulante Al(III) e 99,9% quando se trabalhou com pH de solução de 5,0 e 1,5 g·L⁻¹ de agente coagulante Al(III). Foi verificado também que ambos os corantes atingem o equilíbrio de adsorção num tempo de contato de 2h, no qual o percentual de remoção para o corante RR45 foi de 98%, e de 91% para o RG8.

A habilidade da bentonita em remover o corante Verde de Malaquita de soluções aquosas foi estudada em diferentes valores de concentrações iniciais de corante, variação na quantidade de adsorvente, temperatura, pH, e tempo de agitação por Tahir & Rauf (2005). A adsorção máxima de corante verificada, ou seja, mais de 90% foi obtida utilizando 0,05 g de argila bentonita a um pH de 9.

Nos estudos realizados por Özcan *et al.* (2005) foi verificado que a temperatura possui uma influência negativa no processo de adsorção do corante Ácido Azul 193 (AB193) através do uso de argila modificada benziltrimetilamonio (BTMA – bentonita) como adsorvente. Foram realizados testes de cinética e de equilíbrio de adsorção nas faixas de temperatura de 20°C, 30°C e 40°C, onde foram obtidos os valores de q para diferentes concentrações iniciais de AB193. Os melhores valores de q foram obtidos a concentração inicial de AB193 de 250 mg·L⁻¹: 515 mg·g⁻¹ a 20°C, 493 mg·g⁻¹ a 30°C e 487,1 mg·g⁻¹ a 40°C.

Um planejamento fatorial 2³ foi empregado por Cestari *et al.* (2008) para avaliar as condições ótimas da remoção do corante Índigo Carmine (IC) de soluções aquosas utilizando uma alga - quitosana glutaraldeído cruzada - tendo como variáveis: a quantidade de quitosana, a concentração inicial de IC e a temperatura do processo. Os fatores experimentais e seus respectivos níveis estudados foram a concentração inicial de corante em solução (25 ou 600 mg·L⁻¹), a ausência ou presença do surfactante aniônico dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBS) e a temperatura de adsorção (25 ou 55 °C). Seus resultados mostram que o aumento da concentração inicial da solução resulta num aumento na adsorção do corante, também favorecido pela presença do surfactante DBS. Foi constatado no planejamento fatorial que a adsorção aumenta para valores mais altos de massa de quitosana e de temperatura e que no intervalo de confiança de 95% a interação entre estas duas variáveis foram estatisticamente importantes.

Através de um planejamento fatorial, Karim *et al.* (2009) verificaram que o tempo em que o corante Vermelho Básico 46 atinge o equilíbrio em solução aquosa diminui de 20 para 10 minutos utilizando valores baixos de pH, atingindo 54 mg·g⁻¹ na monocamada de argila marroquina *in natura*.

Al-Ghouti *et al.* (2009) utilizaram as seguintes condições experimentais para estudar os mecanismos de adsorção do Azul de Metileno por argila diatomita Jordânia: concentração inicial de corante de 1000 mg·L⁻¹; pH da solução; tamanho das partículas de adsorvente - menor que 106 µm; tempo de agitação de 48 h; velocidade de agitação de 125 rpm; e temperatura de 22 °C. Nos resultados obtidos, a capacidade máxima de adsorção aumentou de 75 para 105 mg·g⁻¹ quando o pH da solução de corante variou de 4,0 para 11,0.

2.2.6. Efeitos da ativação do adsorvente na remoção de corantes

Özcan *et al.* (2005) estudaram o efeito da modificação da argila bentonita através de benziltrimetilamonio (BTMA – bentonita) na remoção do corante Ácido Azul 193 (AB193). A modificação na interface da argila foi analisada por espectrofotometria infravermelho com transformada de Fourier FTIR. Foram testados os modelos de Langmuir, Freundlich e de Dubinin Radushkevich (DR) para descrever as isotermas de equilíbrio e na obtenção das constantes de equilíbrio. Em seu estudo, foi obtida a capacidade máxima de adsorção a 20°C de 513,5 mg·g⁻¹ para uma concentração inicial de 250 mg·L⁻¹.

Outros efeitos provenientes da modificação em argilas no desempenho da adsorção de corantes foram estudados por Hislari (2005), onde foram realizados tratamentos ácidos e básicos em Terra Fuller (TF), de forma a melhorar a adsorção do corante catiônico Azul de Toluidino (TB). No processo de ativação ácida da TF, foram utilizadas amostras de 5g, misturadas com 500 mL de uma solução 6,0 M de HCl a 368K – em refluxo – num recipiente Pyrex colocado em banho de óleo. A mistura foi colocada sob agitação por 24 h. Para a ativação alcalina da TF, foi utilizada solução 5,0 M de NaOH sob as mesmas condições que o tratamento ácido. Foi constatado que os modelos de Langmuir e Freundlich se aplicam para descrever o comportamento do processo adsorptivo nas temperaturas de 290, 298, 318 e 333 K.

Garg *et al.* (2003) utilizaram serragem tratada com ácido sulfúrico e formaldeído na remoção do corante Verde de Malaquita (VM). Nos experimentos, foi obtido um percentual de remoção de VM de 98,9% em 15 min quando se utilizou solução de 50 mg·L⁻¹ de ácido sulfúrico no tratamento do adsorvente. Quando se ativou a serragem com formaldeído, na mesma concentração, obteve-se um percentual de remoção nos testes adsorptivos de 95,8% para o mesmo intervalo de tempo. Os autores não avaliaram a capacidade máxima de adsorção no trabalho.

Materiais e Métodos

Capítulo 3

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

3.1.1. Adsorvente

O adsorvente utilizado é um resíduo proveniente da indústria de alumínio, fornecido pela Alcoa Alumínio S/A da unidade de Itapissuma/PE. O processo no qual o resíduo é gerado é denominado laminação a frio (Figura 4), o qual consiste de passar o metal entre dois cilindros num eixo horizontal, alinhados verticalmente e contidos em uma carcaça de aço. O metal então passa diversas vezes por esse conjunto de cilindros de modo que tem sua espessura reduzida. No processo de redução das chapas de alumínio, é gerado calor na área de contato entre os cilindros e o metal. Para o resfriamento é aplicado óleo de laminação (hidrocarboneto alifático) sob pressão, através de bicos spray, sobre a área de contato. Após ser aplicado no processo, o fluído é coletado para filtração e reuso.

A filtração é feita através de filtros contendo os meios filtrantes específicos, como terra diatomácea e argila ativada. Em qualquer tipo de filtro, é possível encontrar os micro furos por onde passam as terras clarificantes devido ao seu pequeno tamanho. Para evitar a passagem de terras, usa-se uma terra auxiliar a de filtração, que não tem propriedades clarificantes, mas sim de permeabilizar as lonas ou telas metálicas, fazendo com que nesse momento fiquem retidas ali as terras de clarificação. A terra auxiliar de filtração mais usada é a diatomácea ou diatomita (LIMA, 2003).

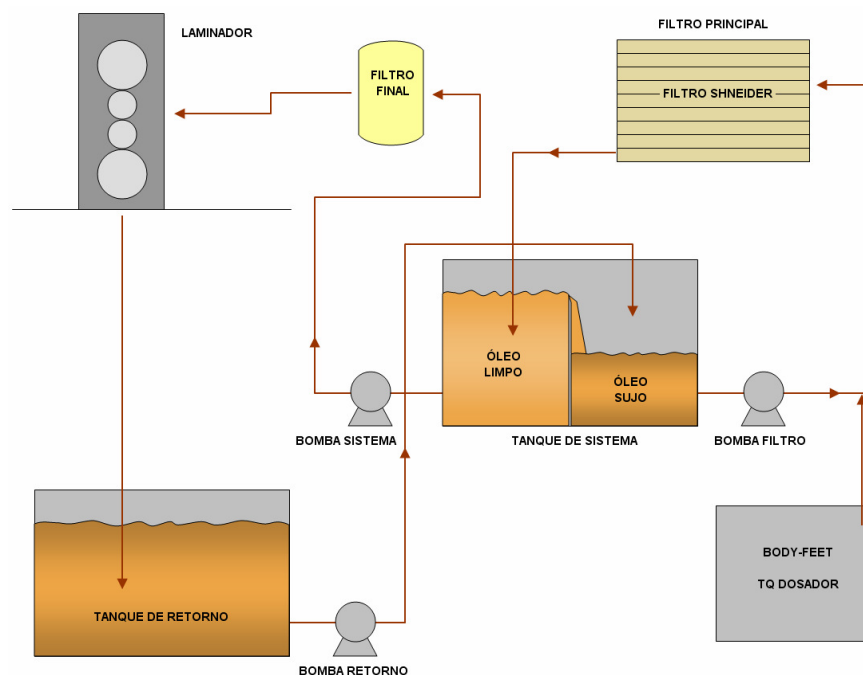


Figura 4. Fluxograma do processo de laminação a frio e consequente geração do resíduo.

Fonte: Silva (2008).

A filtração se faz necessária, pois durante a laminação do alumínio são geradas partículas (finos de alumínio) em grandes quantidades, produtos oxidados, sabões metálicos, etc. Esses produtos devem ser removidos do fluido refrigerante /lubrificante através de filtração, para devolver um fluido com as características originais para garantir a qualidade final do produto laminado.

Tratamento do adsorvente

A terra filtrante utilizada no processo de laminação a frio consiste numa mistura de argilas: a Celite 503, com grande poder de retenção de partículas, e a Tonsil Optimum, uma argila diatomita acidificada, também conhecida por “terra clarificante”. Estas terras clarificantes são silicatos de composição diversa, sendo seus principais constituintes o SiO_2 e Al_2O_3 , contendo ainda os óxidos de cálcio, magnésio e ferro, além de água quimicamente combinada (LIMA, 2003). Este resíduo bruto foi submetido à queima direta para que o excesso de óleo de laminação presente na terra filtrante seja eliminado. Após o processo de queima, o resíduo é então submetido à calcinação a 510 °C por 4 horas numa mufla, de modo que a matéria orgânica presente no material seja removida. Após a calcinação, o resíduo, agora beneficiado, pôde ser usado como material adsorvente nos experimentos de adsorção.

A Figura 5 apresenta o resíduo antes e após o tratamento térmico e as terras virgens que compõem o material de filtro usado no processo de laminação da ALCOA.

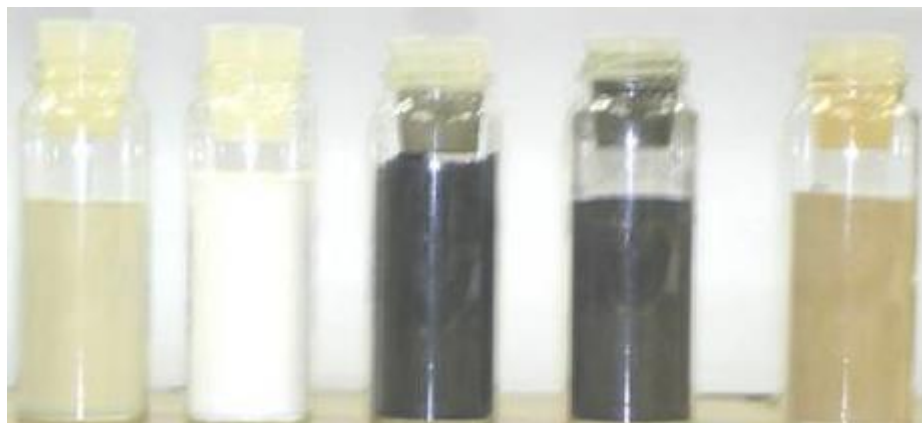


Figura 5. Fotografia das terras - da esquerda para a direita: terra TOMSIL Optimum (terra Fuller acidificada); Celite 503 (argila diatomita); resíduo bruto; resíduo após submetido à queima direta; e após calcinação a 510°C

No presente trabalho, não foram adotadas outras formas convencionais de tratamento e ativação do material, conforme realizado por Lin *et al.* (2008), uma vez que Silva (2008) constatou que a ativação ácida do resíduo já tratado termicamente não é viável apesar do alto percentual na remoção de cor, pois ocorre alteração na coloração do efluente ao final do processo.

O processo de destino final do resíduo sólido se dá por meio de incineração, conforme pode ser indicado na Figura 6. Esse processo demanda grande quantidade de energia dependendo do resíduo a ser incinerado. O resíduo da terra filtrante de laminação consiste num material inflamável devido à presença do óleo lubrificante e refrigerante usado no processo de laminação que fica impregnado no material; dessa forma, é possível utilizar seu poder de inflamabilidade para geração de energia no momento em que o óleo impregnado na terra toma o lugar do combustível. Após todo o consumo do óleo impregnado no material, resta a matéria orgânica impregnada nas partículas, a qual é removida via calcinação a temperaturas partir de 500°C.

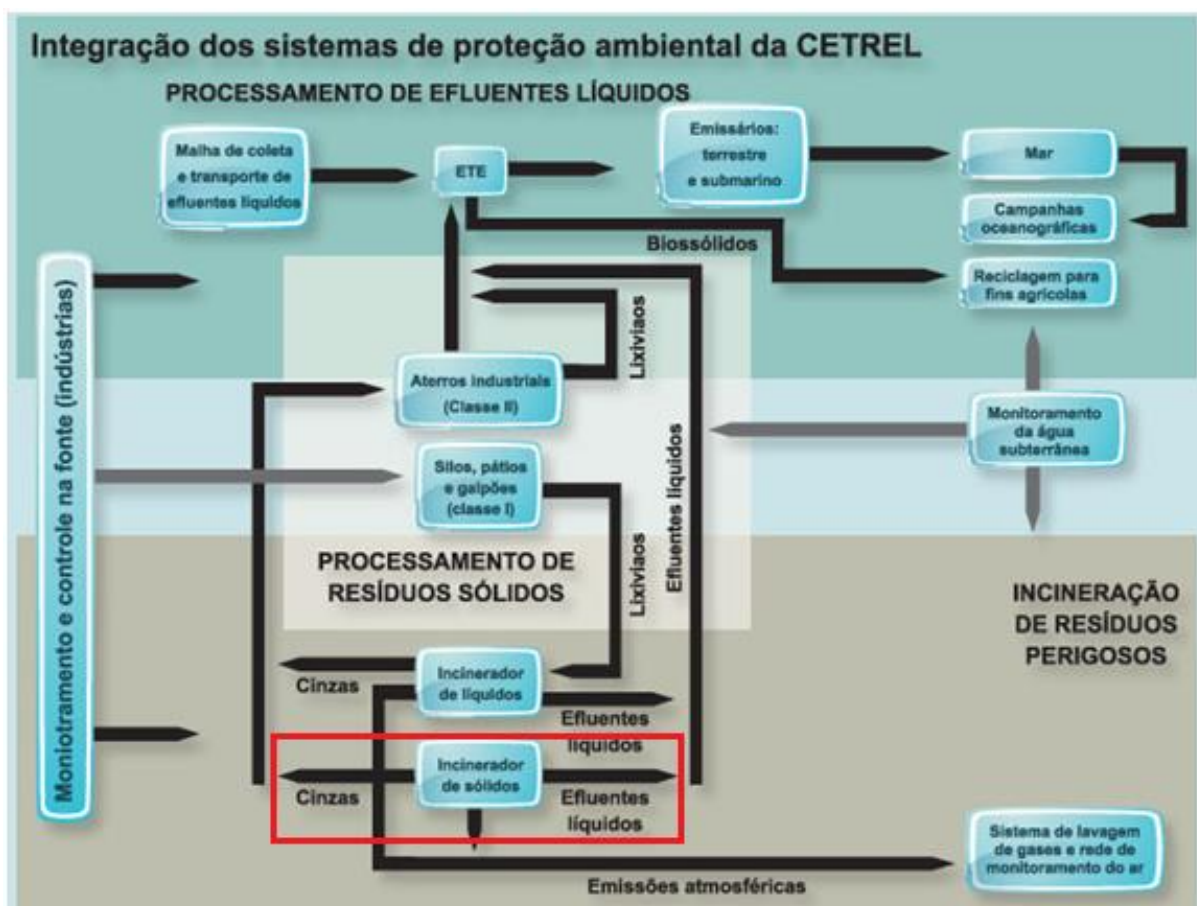


Figura 6. Processos convencionais de destino e tratamento de efluentes e resíduos. Cortesia: CETREL/BA.

3.1.2. Adsorvato

Os corantes em pó Drimaren Azul, Drimaren Vermelho e Drimaren Dourado foram cedidos pela Clariant do Brasil S/A. Foram preparadas soluções-mãe de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ destes corantes, a partir das quais foram feitas soluções de concentrações menores a serem utilizadas nos experimentos, como $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, entre outras. A padronização da curva foi realizada para cada corante, em relação à absorbância em espectrofotômetro UV-Visível, com as seguintes concentrações de corante: 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 10, 20, 40, 50 e $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. As leituras foram efetuadas nos comprimentos de onda para a adsorção máxima (λ_{max}): 595 nm para o Drimaren Azul; 416 nm para o Drimaren Dourado; o corante Drimaren Vermelho apresentou dois picos na sua varredura – 540nm e 518nm.

A curva de calibração, bem como a determinação das concentrações de corantes durante a pesquisa foi realizada através de um espectrofotômetro UV-Visível Thermo modelo Genesys 10.

Foram realizados testes de verificação do ponto de viragem das soluções de corante de modo a traçar uma curva para se verificar em qual volume de solução de HCl 0,1M e de NaOH 0,1 M o corante muda de pH bruscamente. Tais testes são importantes para a determinação de uma quantidade mais precisa de solução de ácido ou base a ser usada no controle do pH, quando necessário.

3.2. Métodos

3.2.1. Caracterização

Análises de Classificação Granulométrica por peneiramento, Área Superficial Específica – Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Microscopia de Varredura Eletrônica com EDS foram realizadas para caracterizar o resíduo tratado nas três faixas granulométricas utilizadas no planejamento fatorial 2^3 antes de sua utilização no processo adsortivo. Dessa forma foi possível descrever a área superficial específica, o tamanho e volume dos poros, a composição do material e a verificação do formato do mesmo foi possível pela análise das fotografias.

O pH do resíduo após tratamento térmico e das terras virgens que o compõem foi medido, utilizando-se um pH-âmetro Quimis após deixar 5g de material em solução de 50mL por cerca de 10min.

Classificação granulométrica do resíduo tratado

Foi realizada a separação granulométrica do material após queima direta e posterior calcinação a 510°C para se classificar o material no Laboratório do Grupo de Tecnologia Mineral do DEMinas da UFPE. Foram utilizadas 78,01g do material adsorvente para fazer a separação granulométrica em peneiras de 100, 150, 200, 250 e 325Mesh. Após peneiramento, o material retido em cada peneira foi pesado, para posterior cálculo do percentual de grãos de cada faixa granulométrica presente no resíduo tratado.

Avaliação da superfície específica e volume de poros (BET)

As superfícies específicas dos resíduos foram avaliadas através do método BET utilizando-se o Quantachrome Nova 100e, o qual mede a adsorção isotérmica do N₂ a 77K baseada na equação BET. O método utilizado proporciona igualmente a determinação do volume poroso.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de microsonda de energia dispersada EDS

Foi utilizada a análise do material via equipamento de microscopia de varredura eletrônica com EDS para a determinação dos componentes do resíduo tratado a 510°C, assim como a determinação do percentual de cada elemento químico (sódio, ferro, alumínio, potássio, por exemplo) nas partículas do material. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual a visão humana está habitualmente acostumada. Um sistema de microsonda de energia dispersada (EDS) foi utilizado para o imageamento dos constituintes, bem como a identificação de elementos químicos que constituem o material.

Análise termogravimétrica pós-processo adsortivo

Após a realização dos testes de cinética de adsorção, foram separadas amostras do material adsorvente após processo adsortivo realizado para cada corante para que fossem realizadas as análises termogravimétricas. As curvas TG dinâmicas foram obtidas usando uma termobalança modelo TGA-50H, da Shimadzu, na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até temperatura de 900°C , em atmosfera de ar sintético e nitrogênio, com fluxo de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. As amostras foram acondicionadas em cadinho de alumina com uma massa de $5,00\text{ mg}$ ($\pm 0,05$). O instrumento TG foi calibrado usando oxalato de cálcio monohidratado.

3.2.2. Experimentos de adsorção

Os ensaios preliminares foram realizados em batelada numa mesa agitadora Quimis Q225M (Figura 7), com velocidade de agitação pré-estabelecida (300 rpm). Para os experimentos do planejamento fatorial 2^3 foi utilizada a incubadora (*Shaker*) Marconi MA-420 (Figura 8) sendo operadas a diferentes velocidades (100, 200 e 300 rpm). Os estudos de cinética e equilíbrio de adsorção foram realizados com velocidade de agitação determinada após realização do Planejamento Fatorial 2^3 . Após processo adsortivo, convencionou-se efetuar a separação do adsorvente e do adsorvato mediante o processo de centrifugação numa centrífuga Quimis modelo R222T204, conforme mostra a Figura 7.

Uso de soluções tampão

Foram preparadas soluções tampão para avaliar a estabilidade do pH e a interferência do tampão no processo adsortivo. Foram utilizadas soluções de ácido cítrico 0,1 M e difosfato de sódio (Na_2HPO_4) na composição dos tampões. As soluções tampão utilizadas para fixar o pH do processo foram preparadas para os seguintes valores de pH de solução de corante: pH = 4,0: 61,9 mL de solução de ácido cítrico 0,1 M e 38,1 mL de solução de difosfato de sódio Na_2HPO_4 0,2 M; pH = 6,0: 37,5 mL de solução de ácido cítrico 0,1 M e 72,5 mL de solução de Na_2HPO_4 0,2 M; pH = 8,0: 2,8 mL de solução de ácido cítrico 0,1 M e 97,2 mL de solução de Na_2HPO_4 0,2 M.



Figura 7. Fotografia da mesa agitadora e centrífuga Quimis utilizadas nos experimentos.

Em processos adsortivos é comum realizar a filtração da amostra após a adsorção para posteriormente fazer sua leitura. Todavia, ressalta-se que os filtros podem adsorver parte do adsorvato e indicar falsos resultados. Foi realizada uma regressão linear dos pontos obtidos no gráfico da concentração inicial x concentração final após realização de filtração (em papel de filtro Faixa Azul) de soluções de corante em diferentes concentrações (0,5, 1, 2, 4, 5, 10, 20, 40 e 50mg·L⁻¹). Neste caso, foram realizados testes em duplicata, para obter um fator de correlação entre a concentração inicial e a concentração final após processo adsortivo e filtração de modo a corrigir os resultados obtidos nos testes de adsorção.

Para se determinar a influencia da centrifugação na separação do adsorvente, foram preparadas soluções de corante em concentrações que variaram de 1 a 100 mg·L⁻¹ sendo deixadas sob agitação a 300rpm por 10 minutos. Após esse procedimento as amostras foram centrifugadas a uma velocidade de 3500rpm, em seguida foram lidas no espectrofotômetro UV-visível nos comprimentos de onda máximo (λ_{max}) para cada corante estudado no presente trabalho.

Através da comparação com os dados obtidos fazendo uso da filtração e da centrifugação como método de separação do adsorvente, foi possível determinar o uso da filtração como processo de separação do adsorvente após a realização do processo adsortivo.

3.2.3. Planejamento Fatorial 2³

Foi realizado um planejamento fatorial 2³ com as seguintes variáveis: temperatura (25°C, 45°C e 65°C), velocidade de agitação – ω – (100rpm, 200rpm e 300rpm) e massa de adsorvente (1,0 g, 2,0 g e 3,0 g). Em erlenmeyers de 125 mL foram colocados 25 mL de solução de 10 mg·L⁻¹ que foi deixado em contato com o resíduo tratado em batelada, sob agitação por um tempo determinado num experimento prévio de cinética, no qual a temperatura foi mantida a 25° C no laboratório sob climatização. Os ensaios foram realizados em duplicata com triplicata no ponto central.

Os experimentos foram realizados em ordem aleatória e a resposta estudada foi a capacidade adsorptiva, ou seja, quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do adsorvente (q), dada pela Equação 2.

3.2.4. Cinética de adsorção

Os testes de cinética de adsorção foram realizados de semelhante modo, em batelada, respeitando algumas variáveis do Planejamento Fatorial. A solução do corante ficou em contato com a quantidade do resíduo tratado, definida através do planejamento fatorial 2³, por instantes de tempo de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 90 minutos, de modo que foi verificado em qual instante o processo entra em equilíbrio, e em qual instante ocorre a dessorção do corante. Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente (25°C), velocidade de agitação de 300rpm, massa de adsorvente definida através de sua influencia no planejamento fatorial. pH natural da solução – varia de acordo com o corante – concentração inicial de 10 mg·L⁻¹. A leitura foi realizada em um espectrofotômetro UV-Vis Genesis II da *Thermo Scientific*, após centrifugação. Foram realizados experimentos em paralelo para se avaliar o efeito da centrifugação, comparando-se este processo com a filtração e com a adsorção dos corantes em solução utilizando-se tampão para fixar o pH.

3.2.5. Estudos de equilíbrio

Depois de realizados os testes de cinética de adsorção, foram realizados os testes de equilíbrio, onde foram preparadas soluções de cada corante em diferentes concentrações (1, 2, 4, 10, 15, 20, 40, 50 e 100mg·L⁻¹), e postas em contato com o resíduo tratado também mediante processo em batelada. O tempo de contato do adsorvato com o adsorvente foi determinado individualmente para cada corante de acordo com o tempo de equilíbrio obtido no experimento de cinética de adsorção. Após a aquisição dos dados experimentais, foi realizada a linearização destes, através do Método de Regressão Linear segundo as isothermas de Langmuir e de Langmuir-Freundlich. A regressão linear foi realizada por meio do programa Microsoft Excel[®]. Após a linearização, foi possível determinar o modelo de adsorção que melhor descreve o processo através da análise do coeficiente de ajuste (R^2) de cada modelo. Após a determinação do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, foram obtidas a capacidade de adsorção máxima (q de saturação – q_m) e a constante de adsorção (K_A) para cada corante a temperatura ambiente – 25°C.

3.2.6. Estudos de Equilíbrio x Termodinâmica de Adsorção

Foram realizados os testes de equilíbrio de adsorção (semelhante ao realizado no item 3.2.5) mediante a variação da temperatura, de modo que foi possível determinar os seguintes parâmetros termodinâmicos do processo: Entalpia de adsorção (ΔH°); Energia livre de Gibbs da adsorção (ΔG°); e Entropia de adsorção (ΔS°).

Os erlenmeyers, contendo as diferentes soluções de corante utilizadas no experimento, foram postos na incubadora (*Shaker*) Marconi MA-420 (Figura 8) pré-aquecida na temperatura estabelecida para os experimentos 25°C, 45°C e 65°C. Em seguida, foi posto em contato o material adsorvente na quantidade determinada para cada corante no planejamento fatorial 2³ e colocou-se o adsorvato (cada corante) para agitar na velocidade de 300rpm. O tempo de duração do experimento para cada corante foi determinado de acordo com o tempo de equilíbrio obtido no experimento de cinética de adsorção.

Os valores dos parâmetros termodinâmicos, bem como os gráficos e respectivas linearizações obtidas no experimento foram conseguidos mediante uso do programa Microsoft Excel[®].



Figura 8. Incubadora e agitadora Marconi modelo Smacer[®].

Resultados e Discussão

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do material adsorvente

4.1.1. pH do resíduo tratado e das terras virgens

Foram medidos os pHs das terras virgens que compõem a terra filtrante utilizada na Alcoa Alumínio S/A, e o resíduo tratado termicamente. A Tomsil Optimum apresentou um pH de 3,51, caracterizando que esta corresponde a uma terra Fuller ativada por via ácida. A Celite 503 apresentou um pH de 10,22. O resíduo tratado termicamente apresentou um pH de 5,96. Ao misturar os materiais virgens na proporção de 1:1 de Tonsil Optimun e Celite 503, foi possível obter o pH de 7,80.

4.1.2. Classificação granulométrica do resíduo tratado

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos na análise granulométrica, realizada no Grupo de Tecnologia Mineral do DEMinas da UFPE, para fazer a classificação granulométrica do material adsorvente. O percentual de perda do processo de peneiramento foi 7,22% (5,64g).

Tabela 4. Classificação granulométrica do resíduo tratado termicamente a 510°C.

Tamanho (Mesh)	Massa (g)	Percentual (%)
≥100 mesh	3,58g	4,94
≥150 mesh	4,06g	5,61
≥200 mesh	8,90g	12,30
≥250 mesh	4,81g	6,65
≥325 mesh	14,80g	20,45
<325 mesh(material passante)	36,22g	50,05

Pelos resultados apresentados na Tabela 4 pode-se concluir que o material é composto na sua grande maioria por partículas de tamanho pequeno, uma vez que o material passante (na peneira de 325Mesh) corresponde à metade do peso de todo o material obtido do processo de calcinação. O fato de ter um material composto por partículas na sua maioria pequenas inviabiliza o uso de frações desse material com tamanho de partículas maiores. Após a realização de testes mediante um planejamento fatorial 2^3 utilizando as variáveis pH (4,0, 6,0 e 8,0), massa de adsorvente (1,0g, 2,0g e 3,0g) e faixa granulométrica (150, 200 e 325Mesh), verificou-se que os modelos gerados não obtiveram boa confiabilidade nos resultados, com baixos valores do coeficiente de ajuste (R^2) para os corantes DA ($R^2 = 0,45$) e DV ($R^2 = 4,65$). A partir de então, propôs-se a realização do planejamento fatorial com as variáveis temperatura, velocidade de agitação e massa de adsorvente, onde foi utilizado o resíduo tratado sem que fosse realizada a separação granulométrica do mesmo, uma vez que dessa forma se dispunha de uma quantidade satisfatória do adsorvente para que fossem realizados os demais experimentos.

4.1.3. Área superficial específica – BET

A Figura 9 – a, b, c e d mostra as isotermas de análise de BET para o resíduo tratado nas condições de tratamento: com queima direta e calcinação a 510°C e apenas calcinação a 510°C e posterior separação granulométrica nas faixas de 150 Mesh (a), 200 Mesh (b) e 325 Mesh (c) e sem separação granulométrica. A Tabela 5 apresenta o sumário área-volume das análises de Bernauer-Emmett-Teller (BET) para o material tratado termicamente e separados nas faixas granulométricas de 150, 200 e 325 Mesh – tamanhos médio de partícula de 106, 75 e 44µm, respectivamente.

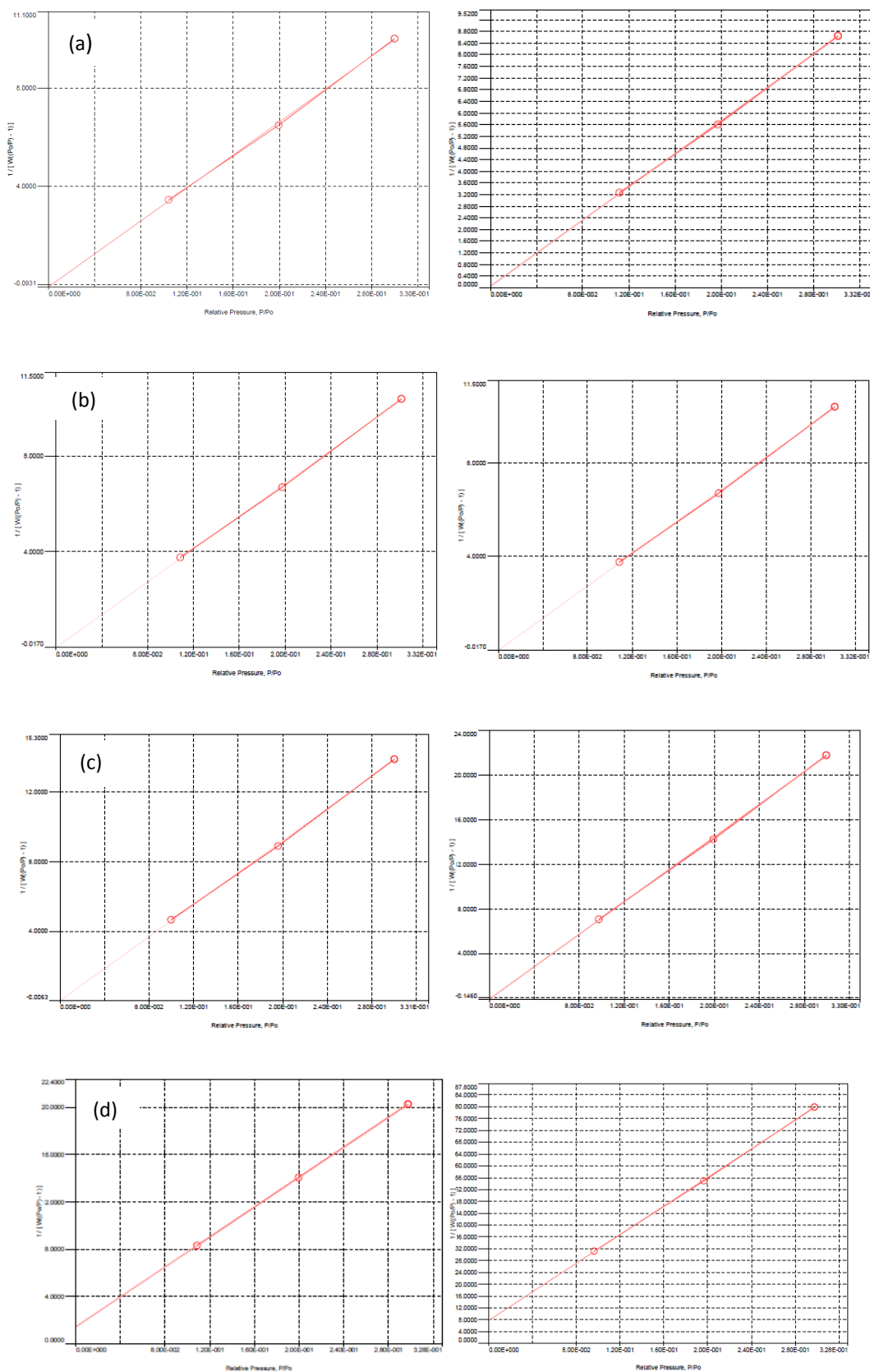


Figura 9. Isotermas de análise de B.E.T-N₂ realizadas a 77K para as amostras de resíduo tratado: a) separado na faixa de 150 Mesh, b) separado na faixa de 200 Mesh, c) separado na faixa de 325 Mesh e d) sem separação granulométrica.

Tabela 5. Resultados das análises de BET obtidas para o resíduo pós-tratado termicamente e separado nas diferentes faixas granulométricas

	150Mesh	200 Mesh	325 Mesh
Área			
Área Superficial BET	141.5808 m ² /g	84.2375 m ² /g	40.9652 m ² /g
Área Superficial Langmuir	192.8649 m ² /g	114.9416 m ² /g	56.1876 m ² /g
Área Microporosa	41.3046 m ² /g	23.9688 m ² /g	10.5709 m ² /g
Área Superficial Externa	100.2762 m ² /g	60.2686 m ² /g	30.3943 m ² /g
Volume do Poro			
Volume Microporoso:	0.018144 cm ³ /g	0.010512 cm ³ /g	0.004581 cm ³ /g
Tamanho do Poro			
Diâmetro Médio (4V/A):	105.755 Å	108.749 Å	96.246 Å

De acordo com SING et al. (1985), as isotermas dos resíduos tratados termicamente (Figuras 10 a, b e c), são do tipo IV. A histerese entre a adsorção e a dessorção é provocada por condensação capilar que ocorre nos mesoporos. A parte inicial desta isoterma é atribuída a adsorção mono-multicamada, na parte não porosa ou mesoporosa do adsorvente. Ainda segundo este autor, as isotermas do tipo IV são características de adsorventes mesoporosos industriais. Quanto à histerese é do tipo H1, a qual é frequentemente associada a materiais porosos conhecidos, que consistem geralmente de aglomerados ou esferas compactas de tamanho aproximadamente uniformes em matrizes bastante regulares.

Pelos resultados obtidos é possível verificar que à medida que a granulometria – tamanho da partícula – do material aumenta, a área superficial específica aumenta. Também verifica-se que ocorre um aumento na área superficial específica quando o material é submetido à queima direta (tratamento prévio) e posteriormente à calcinação.

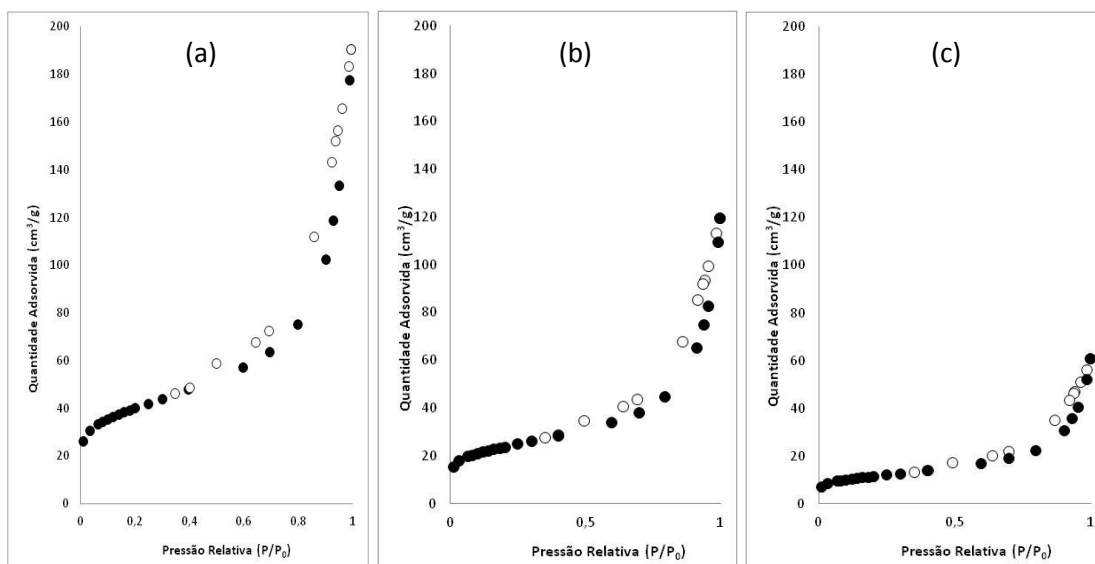


Figura 10 - Isothermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio para o resíduo a 150, 200 e 325 MESH.

SING et al. (1985) classifica os tamanhos de poros dos adsorventes como: macroporos, os que possuem diâmetros maiores que 50 nm (0,05 μm); os mesoporos entre 2 e 50 nm; e os microporos com diâmetros menores que 2 nm. Desta forma, pode-se verificar através da Figura 11, que o resíduo a 150 Mesh apresenta um volume de poros que indicaria um material macroporoso. Todavia, o poro permite a entrada do material, mas quem irá retê-lo é a superfície, logo ao se analisar a distribuição de área superficial (Figura 11b), observa-se que se trata de um material mesoporoso.

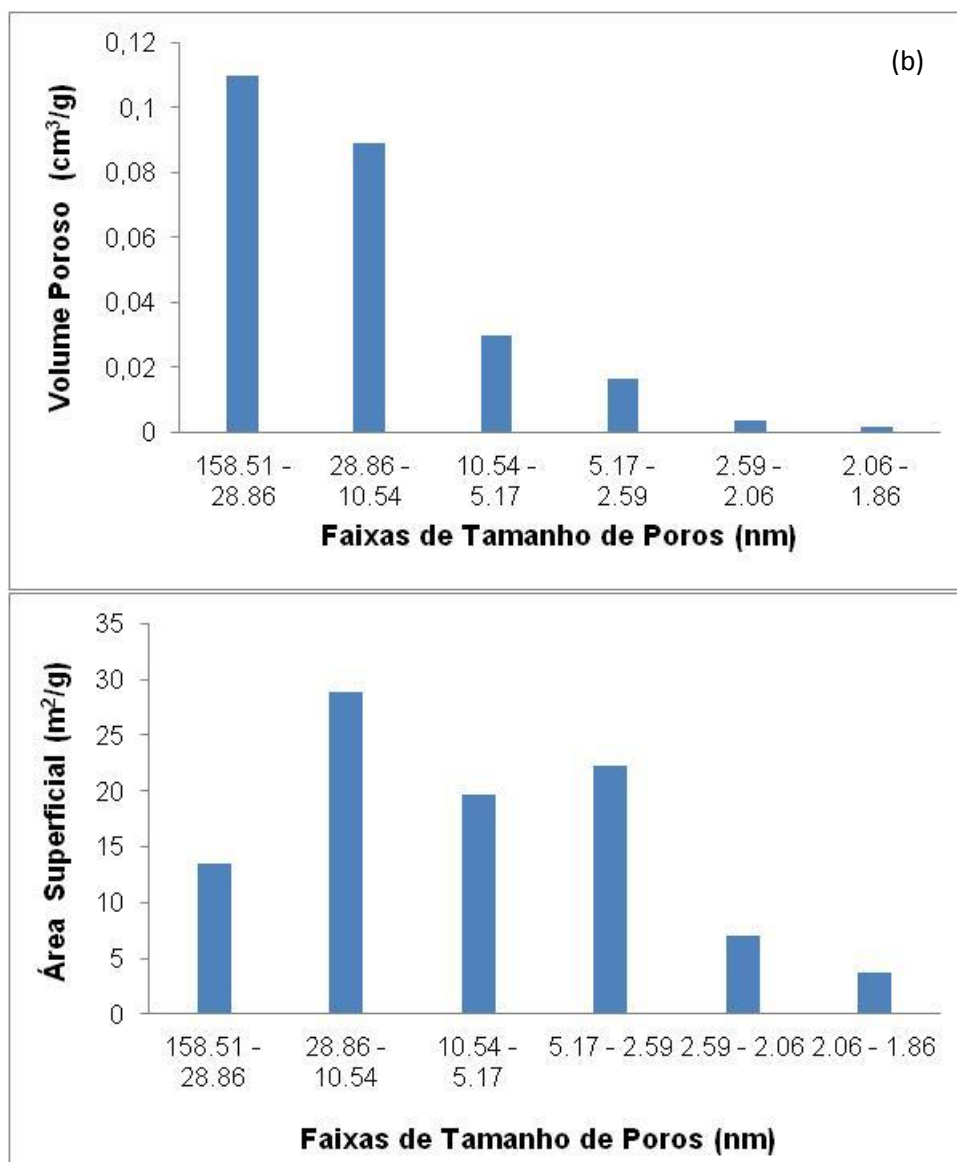


Figura 11 - Distribuição de volume poroso (a) e área superficial (b) em função da faixa de tamanho de poro para o resíduo tratado de 150 Mesh.

4.1.4. Microscopia de Varredura Eletrônica com EDS

As análises de MEV com EDS foram realizadas na Alcoa Alumínio S/A. A Figura 12 mostra as imagens e o gráfico da análise de Microscopia de varredura Eletrônica (MEV) com EDS descrevendo a composição elementar dos grãos do material adsorvente não submetido ao tratamento térmico preliminar (queima direta) separado na faixa de 150Mesh.

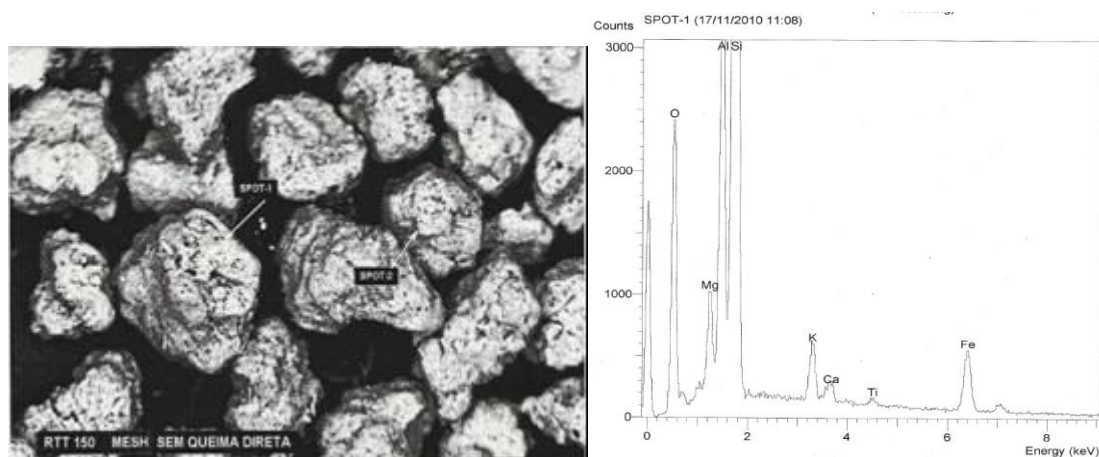


Figura 12. MEV com EDS dos grãos do material submetido apenas à calcinação a 510°C e separado na faixa de 150Mesh. Imagem ampliada a 300X.

A Figura 13 mostra as imagens e o gráfico da análise de Microscopia de varredura Eletrônica (MEV) com EDS descrevendo a composição elementar dos grãos do material adsorvente não submetido ao tratamento térmico preliminar (queima direta) separado na faixa de 200Mesh.

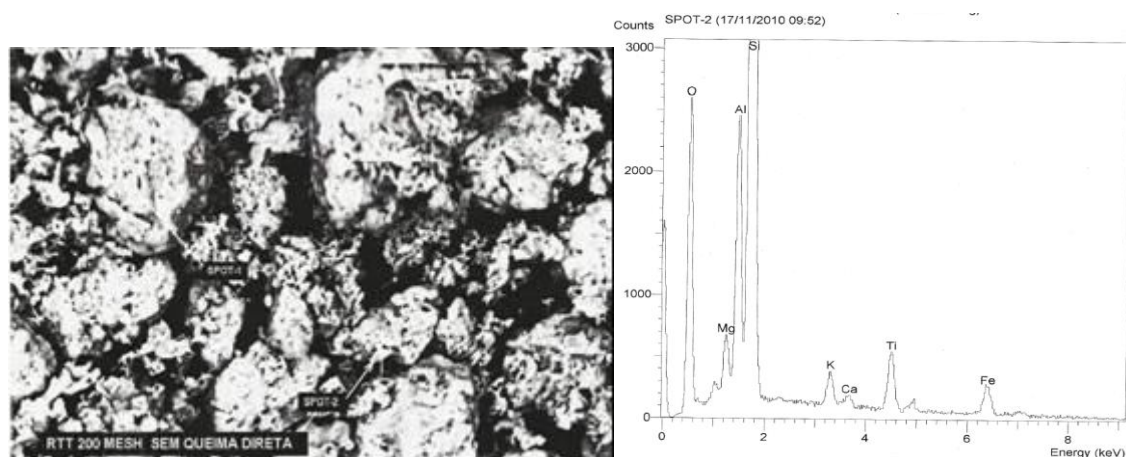


Figura 13. MEV com EDS dos grãos do material submetido apenas à calcinação a 510°C e separado na faixa de 200Mesh. Imagem ampliada a 300X.

A Figura 14 mostra as imagens e o gráfico da análise de Microscopia de varredura Eletrônica (MEV) com EDS descrevendo a composição elementar dos grãos do material adsorvente não submetido ao tratamento térmico preliminar (queima direta) separado na faixa de 325Mesh.

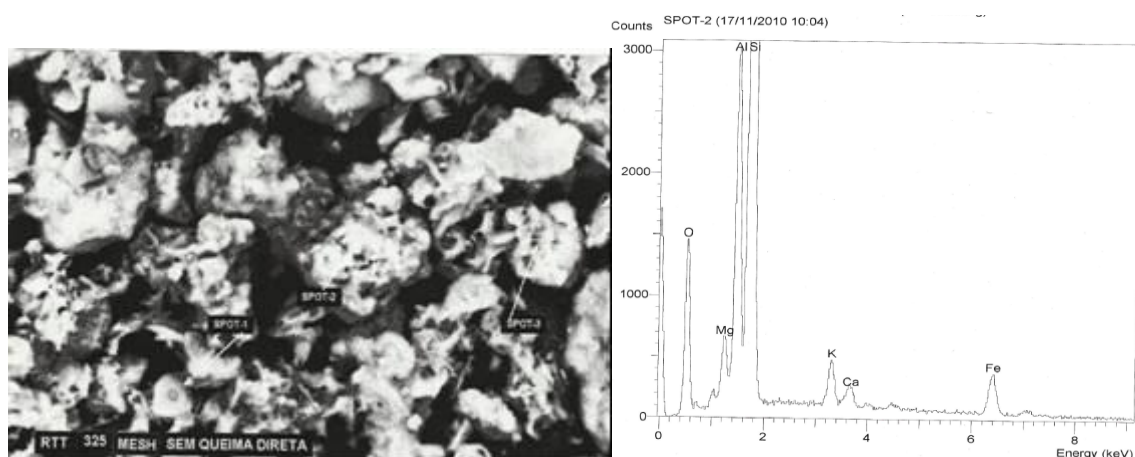


Figura 14. MEV com EDS dos grãos do material submetido apenas á calcinação a 510°C e separado na faixa de 325Mesh. Imagem ampliada a 1000X.

Nas figuras seguintes (Figuras 15, 16 e 17), são mostrados os resultados da análise de MEV com EDS para as amostras de resíduo calcinado submetido ao tratamento térmico prévio – a queima direta.

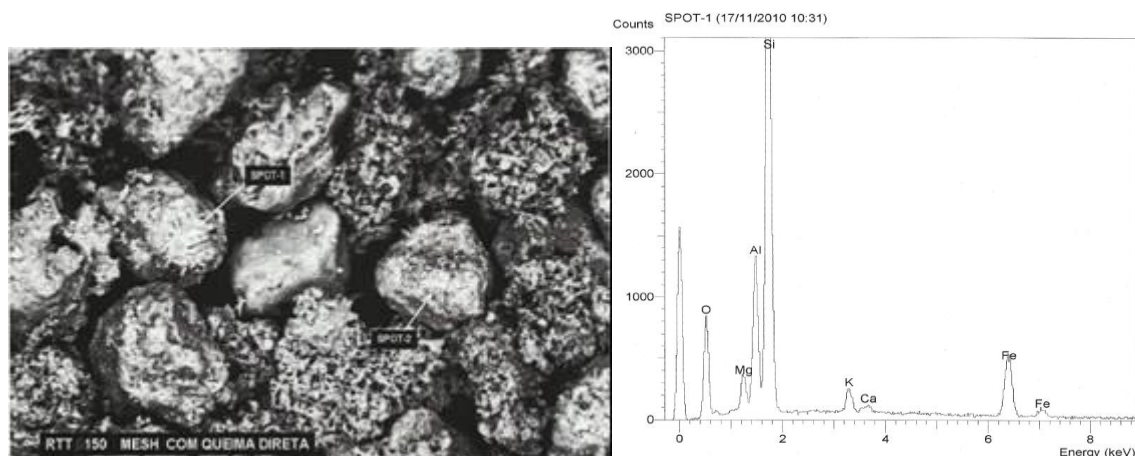


Figura 15. MEV com EDS dos grãos do material submetido à queima direta e posterior calcinação a 510°C, separado na faixa de 150Mesh. Imagem ampliada a 300X.

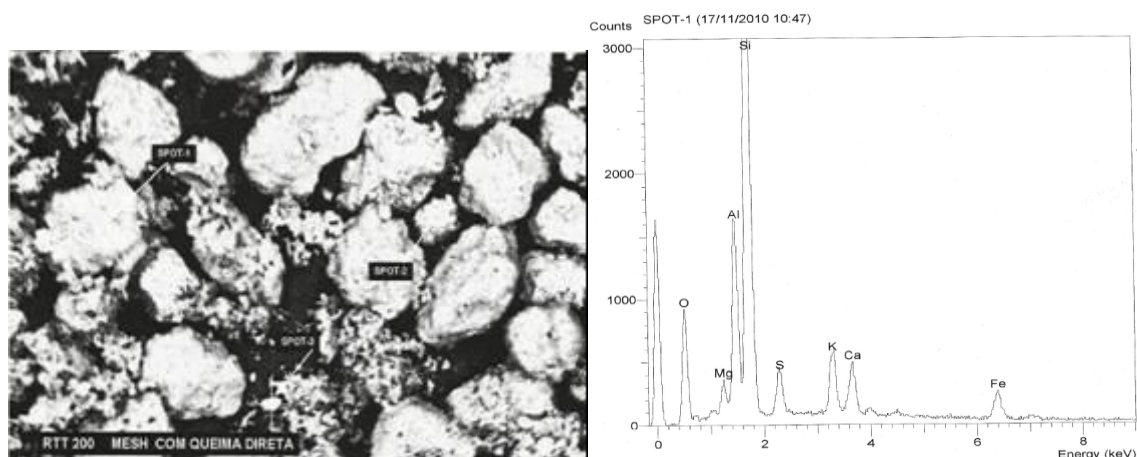


Figura 16. MEV com EDS dos grãos do material submetido à queima direta e posterior calcinação a 510°C, separado na faixa de 200Mesh. Imagem ampliada a 300X

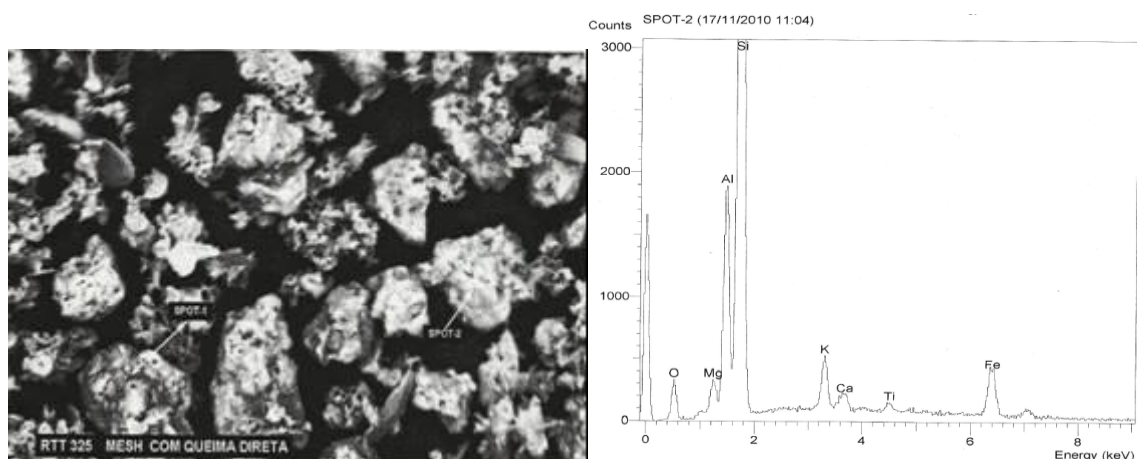


Figura 17. MEV com EDS dos grãos do material submetido à queima direta e posterior calcinação a 510°C, separado na faixa de 325Mesh. Imagem ampliada a 500X

Ao se comparar os resultados da EDS com tratamento prévio (Figuras 15 a 17) e sem tratamento prévio (Figuras 12 a 14), verifica-se que o mesmo promove uma redução nos teores de Al e Mg do material adsorvente. Para ambos os materiais, nas faixas 150 e 325 Mesh observa-se uma maior uniformidade da distribuição de partículas. Já para as amostras de 200 Mesh há uma maior amplitude na distribuição de tamanho das mesmas.

A Figura 18 mostra o resultado da análise de MEV com EDS do resíduo tratado bruto (sem separação granulométrica) submetido à queima direta e posterior tratamento térmico mediante calcinação a 510°C.

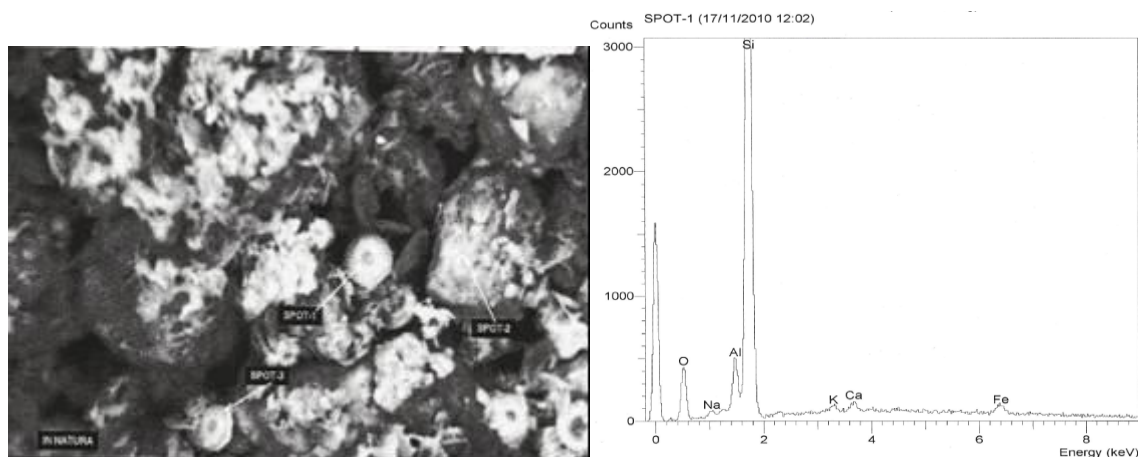


Figura 18. MEV com EDS dos grãos do material bruto submetido à queima direta e posterior calcinação a 510°C. Imagem ampliada a 1000X.

Os resultados apresentados da EDS para cada material foi o que representou um comportamento médio das várias amostragens (spots). Ressalta-se que não houveram diferenças significativas entre as amostragens de cada material, preconizando uma composição homogênea do mesmo, no que tange os elementos apresentados (O, Na, Al, Mg, Si, K, Ca e Fe).

4.1.5. Análise termogravimétrica - Tg

Conforme os termogramas da Figura 19 pode ser observada uma semelhança no comportamento térmico das amostras analisadas, com e sem queima nas diferentes colorações: após processo adsorptivo realizado com corante Drimaren Vermelho, Driamaren Azul e Drimaren Dourado. Não ocorreu nenhuma etapa de perda de massa durante a análise, caracterizando um material de elevada estabilidade térmica.

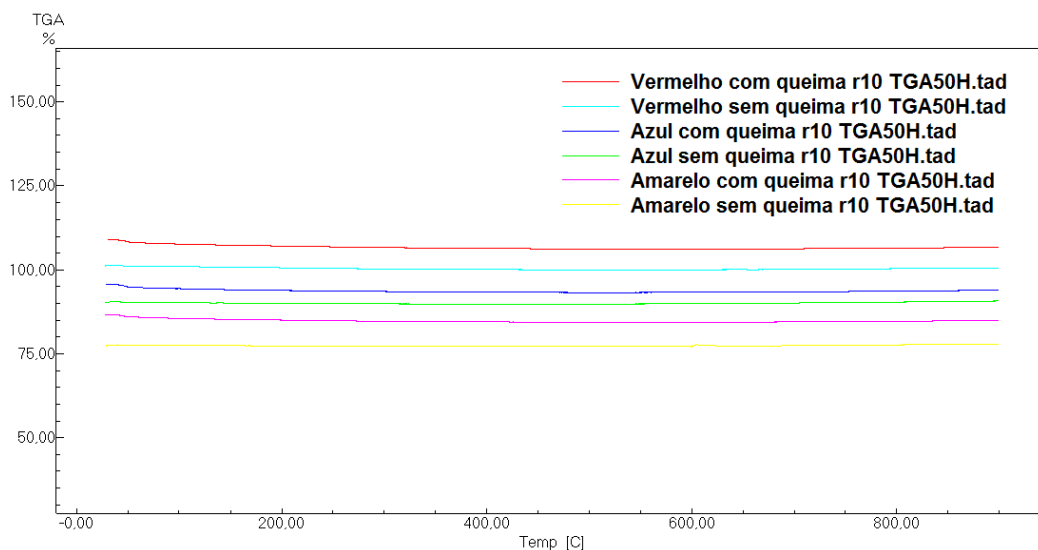


Figura 19. Termogramas de amostras coloridas (DV - vermelho, DA - azul e DD - amarelo), com e sem queima, na razão de aquecimento de 10°C/min.

4.2. Características dos corantes

Os valores dos comprimentos de onda nos quais foi observado um pico de absorção para os corantes foram obtidos a partir da varredura do espectro (*scanning*) de 200 a 1100 nm. Foram observados os seguintes comprimentos de onda máximos (λ_{max}): 595 nm para o Drimaren Azul, 416 nm para o Drimaren Dourado o corante Drimaren Vermelho apresentou dois picos na sua varredura – 540nm e 518nm.

Tendo em vista que o pH é uma variável importante no processo adsorptivo, foram realizadas as titulações das soluções a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dos corantes Drimaren Azul, Drimaren Vermelho e Drimaren Dourado com HCl 0,1M e NaOH 0,1M, de modo a se avaliar o volume de solução a ser adicionado para fins de estabelecimento do pH inicial de operação e determinação do “ponto de viragem” da solução de corante. Pelas Figuras 20, 21 e 22 é possível verificar que o comportamento da curva de pH é semelhante para os três corantes: o pH sobe de 6 (pH natural da solução dos corantes) para 10 com a adição de 1,0mL de NaOH 0,1M, elevando-se gradativamente a cada adição de 1,0mL até estabilizar em torno de 11. Com a adição de HCl 0,1M, verifica-se que a queda no valor do pH da solução não se dá de maneira brusca, como ocorre na adição de base – o pH decresce de 6,0 para 4,0, decrescendo continuamente a cada 1,0mL de HCl adicionado. Todos os estudos de adsorção dos corantes foram realizados com soluções de corantes no seu pH natural: 6,0.

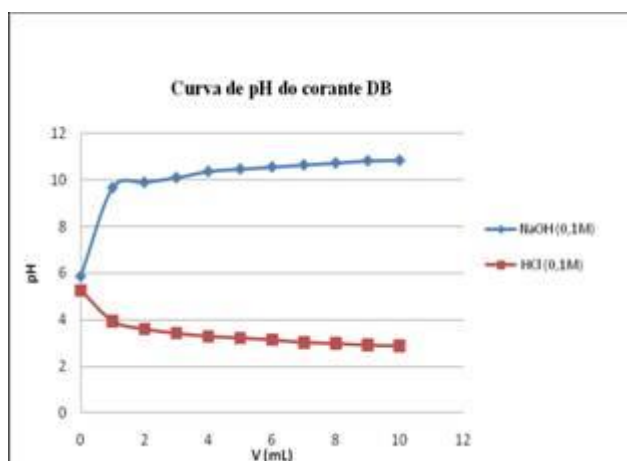


Figura 20. Curvas de pH para o corante Drimaren Azul. Titulação da solução com NaOH 0,1M (♦); e com HCl 0,1M (■).

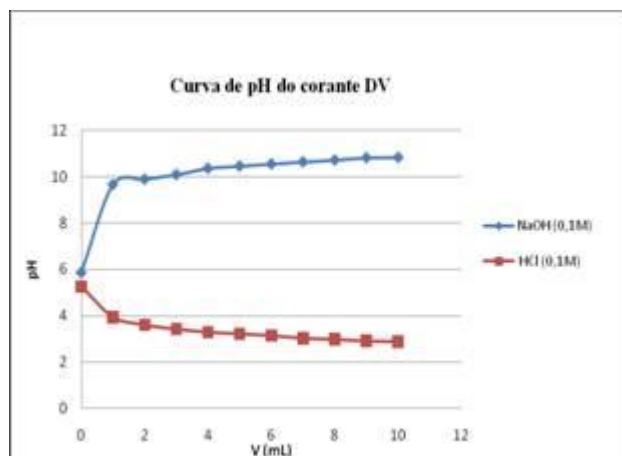


Figura 21. Curvas de pH para o corante Drimaren Vermelho. Titulação da solução com NaOH 0,1M (♦); e com HCl 0,1M (■).

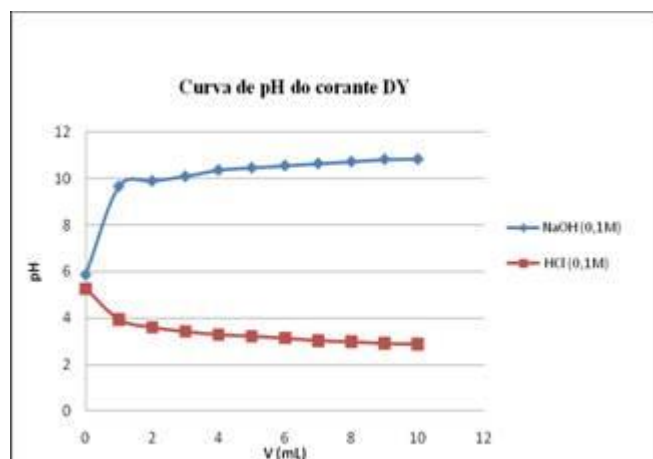


Figura 22. Curvas de pH para o corante Drimaren Dourado. Titulação da solução com NaOH 0,1M (♦); e com HCl 0,1M (■).

4.3. Estudos preliminares

4.3.1. Cinética preliminar – Drimaren Azul

Um teste cinético preliminar foi desenvolvido utilizando-se o corante Drimaren Azul, de modo a se obter os primeiros dados relativos ao tempo de equilíbrio do sistema. A determinação do tempo de equilíbrio de maneira consolidada, como se obteve no teste de cinética otimizado (usando as variáveis otimizadas através do planejamento fatorial 2^3) para os três corantes foi utilizado para os demais estudos – equilíbrio e termodinâmica.

Pela Figura 23 é possível afirmar que o processo entra em equilíbrio num tempo de 10 minutos, pois a partir desse instante, observa-se que o sistema mantém os valores da capacidade de adsorção constantes em torno de $0,230 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. No instante de tempo $t = 10 \text{ min}$, foi obtido o valor mais elevado da capacidade de adsorção $q = 0,243 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. O processo adsorptivo ocorre num curto intervalo de tempo, conforme pode ser visto na Figura 23, no intervalo de 1 a 5 minutos, quando 43% do Drimaren Azul foi removido da solução.

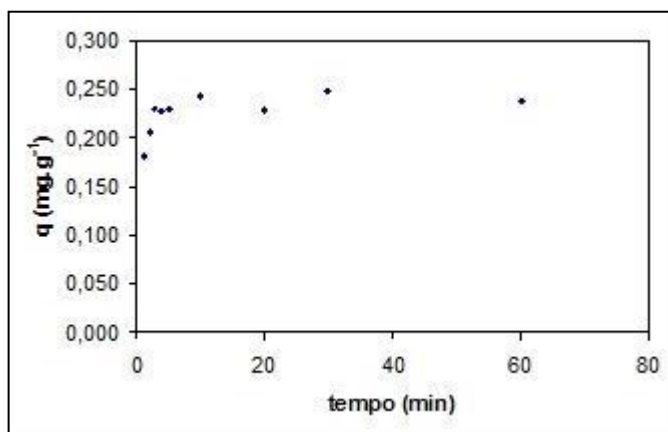


Figura 23. Resultados da adsorção preliminar do corante Drimaren Azul em resíduo tratado em função do tempo de contato entre o corante e o material adsorvente em agitação.

Condições: pH natural do corante – 6,50; $m = 2,0\text{g}$; $\omega = 300\text{rpm}$, 25mL de solução.

4.3.2. Teste de cinética realizado com solução tampão de Drimaren Azul (pH = 4,00)

A Figura 24 mostra os resultados dos testes de cinética de adsorção obtidos para o corante DA, realizado com solução tampão, de modo a tornar o pH constante ao longo de todo o processo e verificar a influência da solução tampão nos resultados adsorptivos.

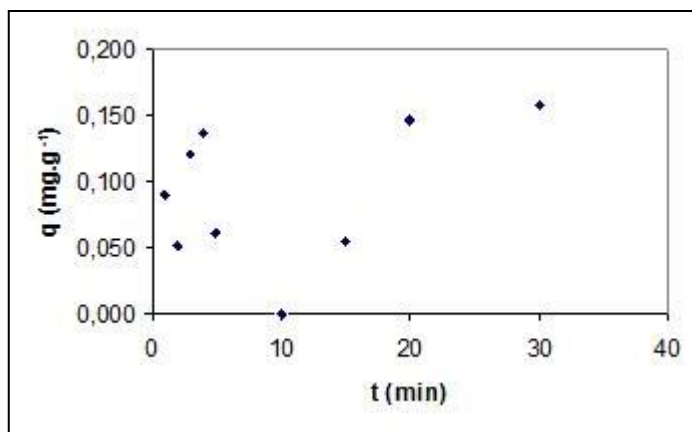


Figura 24. Resultados da adsorção do corante Drimaren Azul em resíduo tratado em função do tempo. Condições: pH 4,0 com solução tampão: 61,9 mL de solução de ácido cítrico 0,1 M e 38,1 mL de solução de difosfato de sódio (Na_2HPO_4) 0,2 M; massa de adsorvente de 3,0g; velocidade de agitação de 300rpm.

Verifica-se que não há uma tendência definida nos resultados obtidos entre os testes realizados para o corante com solução tampão, uma vez que os resultados apresentam grande dispersão. Nos testes posteriores não foi utilizado solução tampão, pois os resultados mostraram grande variabilidade (Figura 24), além de haver a possibilidade do tampão competir com o corante pelos sítios ativos do adsorvente.

4.3.3. Teste de cinética realizado com solução tampão de Drimaren Dourado (pH = 8,0)

A Figura 25 mostra os resultados dos testes de cinética de adsorção obtidos para o corante DA, realizado com solução tampão, de modo a tornar o pH constante ao longo de todo o processo e verificar a influência da solução tampão nos resultados adsorptivos.

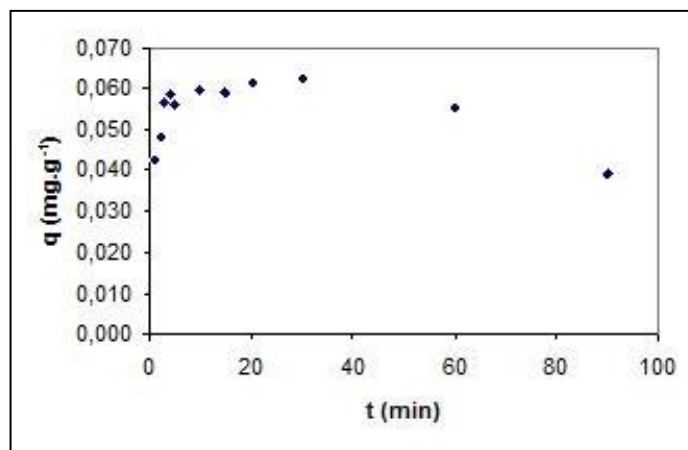


Figura 25. Resultados da adsorção do corante Drimaren Dourado em resíduo tratado em função do tempo. Condições: pH 8,0 com solução tampão: 2,8 mL de solução de ácido cítrico 0,1 M e 97,2 mL de solução de Na₂HPO₄ 0,2 M; massa de adsorvente de 3,0g; e $\omega = 300\text{rpm}$.

4.3.4. Testes de cinética realizados com papel de filtro

Foi realizado o teste cinético utilizando papel de filtro (Faixa azul – 12 μm) de modo a avaliar a interferência do processo de centrifugação nos resultados obtidos nos testes de adsorção. Pelas Figuras 26, 27 e 28 verifica-se que os resultados obtidos mediante o uso da filtração como método de separação do adsorvente-adsorvato, é levemente mais eficiente do que o método da centrifugação, uma vez que foram obtidos valores de q levemente maiores para os três corantes: DA – $0,1832 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, DV – $0,0739 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e DD – $0,0725 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, em comparação com a centrifugação: DA – $0,1549 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, DV – $0,0528 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e DD – $0,0563 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Os resultados obtidos com papel de filtro ainda superaram aqueles obtidos mediante o uso de solução-tampão no processo adsorptivo, seguido de centrifugação ($q = 0,062 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (DA) e $q = 0,0558 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (DD)).

Como verificado nas Figuras 26, 27 e 28, o uso da centrifugação pós-processo adsorptivo resultam em resultados menores para a capacidade adsorção obtida na curva cinética em comparação com os resultados obtidos mediante o uso da filtração, indicando que pode ocorrer dessorção dos corantes ao empregar-se o uso da força centrípeta. A partir destes resultados, convencionou-se o uso da filtração para separar o adsorvente do adsorvato nos experimentos decorrentes.

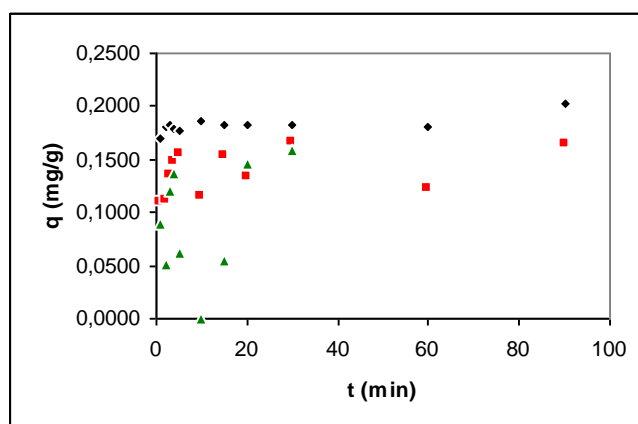


Figura 26. Resultados da adsorção do corante Drimaren Azul em resíduo tratado em função do tempo de agitação. (◆) uso da filtração pós-processo adsortivo em papel faixa azul; (▲) uso de solução tampão a pH = 4,0: 61,9 mL de solução de ácido cítrico 0,1 M e 38,1 mL de solução de difosfato de sódio (Na_2HPO_4) 0,2 M; (■) uso de centrifugação após adsorção. Concentração inicial = $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 25mL de solução; 2,0g de adsorvente; $T = 25^\circ\text{C}$.

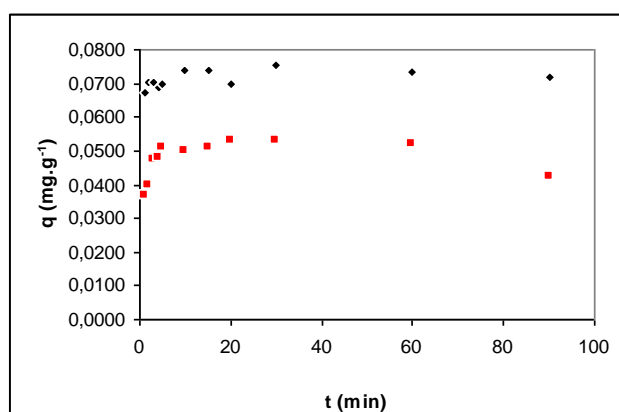


Figura 27. Resultados da adsorção do corante Drimaren Vermelho em resíduo tratado em função do tempo de agitação. (◆) uso da filtração pós-processo adsortivo em papel faixa azul; (■) uso de centrifugação pós-adsorção. Concentração inicial = $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 25mL de solução; 2,0g de adsorvente; $T = 25^\circ\text{C}$.

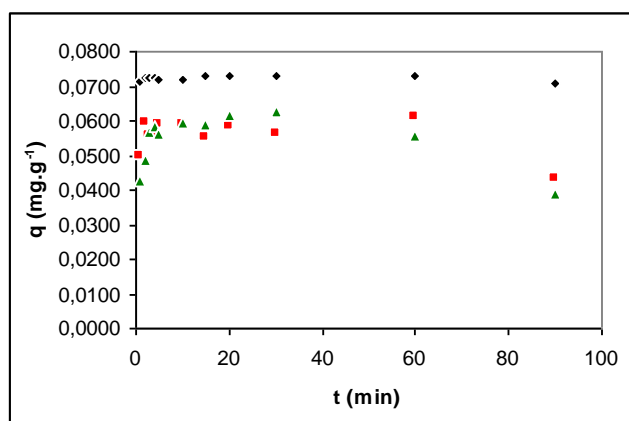


Figura 28. Resultados da adsorção do corante Drimaren Dourado em resíduo tratado em função do tempo de agitação. (◆) uso da filtração pós-processo adsortivo em papel faixa azul; (▲) uso de solução-tampão; (■) uso de centrifugação pós-adsorção. Concentração inicial = $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 25mL de solução; 2,0g de adsorvente; $T = 25^{\circ}\text{C}$.

4.4. Experimentos de Adsorção – Planejamento fatorial 2^3

O material adsorvente utilizado nos experimentos e ensaios de adsorção é o mesmo utilizado por Silva (2008) então, foi esperada a obtenção de resultados próximos utilizando os corantes da classe Drimaren[®] (Clariant) nas mesmas condições experimentais, uma vez que esse corante é da mesma família e classe do Remazol[®] (DyStar).

Os resultados tratados mediante o programa Statistica[®] são apresentados em anexo, após o tratamento dos dados, tem-se a discussão de qual variável analisada no planejamento influenciou de maneira mais significativa nos resultados.

4.4.1. Planejamento fatorial para o corante Drimaren Azul

Para todos os estudos de planejamento fatorial, os experimentos partiram da mesma condição inicial de concentração inicial ($10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), volume de solução (25mL), pH (natural da solução – 6,0). No planejamento realizado para o corante Drimaren Azul (DA), foram obtidos os melhores resultados nas seguintes condições: massa de adsorvente de 1,00g, temperatura de 25°C e velocidade de agitação de 100rpm, onde se alcançou 22,75% de remoção de corante e capacidade de adsorção de $0,057\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Os resultados com os valores dos testes realizados no planejamento fatorial para o corante DA estão presentes na Tabela 6. Ressalta-se que os resultados da concentração final (C_f) é a média da duplicata dos experimentos.

Tabela 6. Planejamento fatorial realizado para o corante Drimaren Azul.

T ($^\circ\text{C}$)	ω (rpm)	m (g)	$C_{(A)}$ (mg/L)	$C_{(B)}$ (mg/L)	erro (%)	% remoção	q_{med} (mg/g)	pH _{final}
65	300	3	7,947	7,683	3,38%	22,45%	0,019	6,04
65	300	1	8,848	8,692	1,78%	12,98%	0,033	6,38
65	100	3	7,551	7,311	3,23%	26,27%	0,022	6,48
65	100	1	8,475	8,56	1,00%	15,48%	0,039	6,50
25	300	3	5,438	5,39	0,89%	46,28%	0,039	6,48
25	300	1	8,247	8,764	6,08%	15,60%	0,039	6,60
25	100	3	5,21	4,982	4,47%	49,43%	0,042	6,60
25	100	1	7,947	7,623	4,16%	22,75%	0,057	6,53
45	200	2	6,291					
45	200	2	5,882	6,002		40,44%	0,051	6,47
45	200	2	5,834					

Pela Figura 29, é possível verificar a influência de cada variável estatisticamente analisada, bem como a influência das variáveis combinadas. Para o corante DA, verifica-se claramente a influencia da massa de adsorvente sobre os resultados obtidos para q, uma vez que obteve o maior valor no diagrama de Pareto para estimativa de efeito.

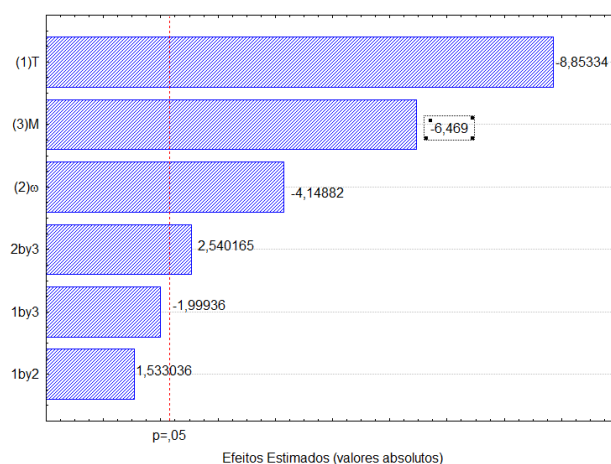


Figura 29. Diagrama de Pareto correspondente ao efeito das variáveis: massa (m); temperatura (T); e velocidade de agitação (ω) na adsorção do corante DA.

No tratamento estatístico, foi obtido um valor de 0,63 – considerado baixo – para o coeficiente de determinação (R^2): identificando o modelo como preditivo, porém não significativo. Pode-se inferir então que a qualidade dos dados experimentais é baixa, pois está havendo uma grande dispersão entre seus valores, visto que os pontos localizam-se afastados à linha reta (Figura 30), portanto, o modelo proposto poderia descrever bem os dados experimentais.

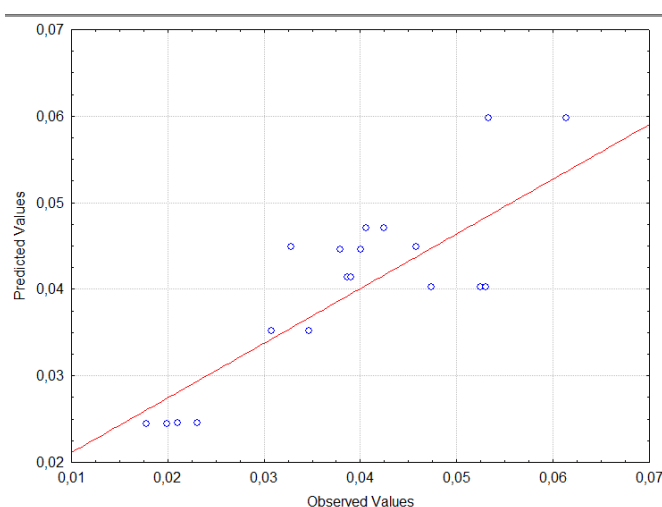


Figura 30. Dispersão dos dados experimentais em relação à linha reta do modelo experimental obtido para o corante DA.

4.4.2. Planejamento fatorial para o corante Drimeren Vermelho

O corante Drimaren Vermelho (DV) obteve os melhores resultados nas seguintes condições: massa de adsorvente de 1,00g, temperatura de 25°C e velocidade de agitação de 300rpm, onde se alcançou 18,30% de remoção de corante e capacidade de adsorção de 0,046 mg·g⁻¹. Os testes realizados no planejamento fatorial para o corante DV estão presentes na Tabela 7.

Tabela 7. Planejamento fatorial realizado para o corante Drimaren Vermelho.

T (°C)	ω (rpm)	m (g)	C _(A) (mg/L)	C _(B) (mg/L)	erro (%)	% remoção	q _{med} (mg/g)	pH _{final}
65	300	3	8,435	8,1	4,05%	17,54%	0,015	6,16
65	300	1	9,672	9,691	0,20%	3,43%	0,009	6,33
65	100	3	8,487	8,320	1,99%	16,18%	0,014	6,42
65	100	1	9,748	9,438	3,23%	4,31%	0,011	6,64
25	300	3	5,856	5,894	0,65%	41,40%	0,035	6,47
25	300	1	8,196	8,186	0,12%	18,30%	0,046	6,57
25	100	3	6,442	6,257	2,91%	36,67%	0,031	6,43
25	100	1	8,497	8,326	2,03%	16,10%	0,040	6,64
45	200	2	7,785					
45	200	2	7,585	7,785		22,34%	0,028	6,64
45	200	2	7,986					

Segundo o diagrama apresentado na Figura 31, para o corante DV, verifica-se que a temperatura influencia negativamente sobre os resultados obtidos para q, uma vez que obteve o maior valor no diagrama de Pareto para estimativa de efeito. O sinal negativo indica que à medida que a temperatura aumenta, o valor de q diminui.

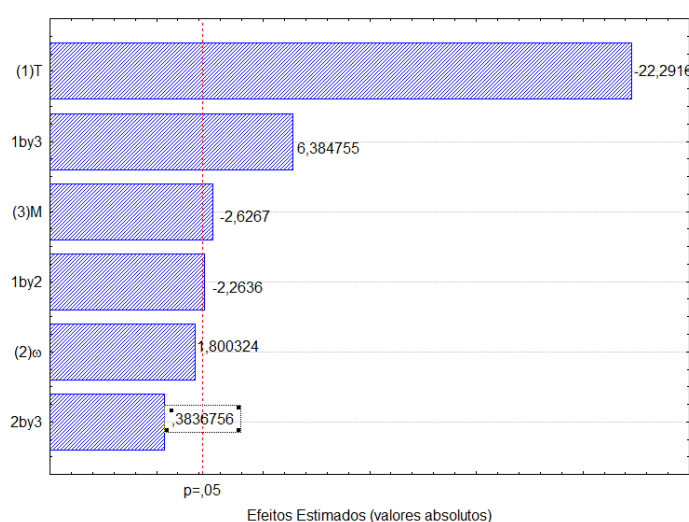


Figura 31. Diagrama de Pareto correspondente ao efeito das variáveis massa (M); temperatura (T); e velocidade de agitação (ω) na adsorção do corante DV.

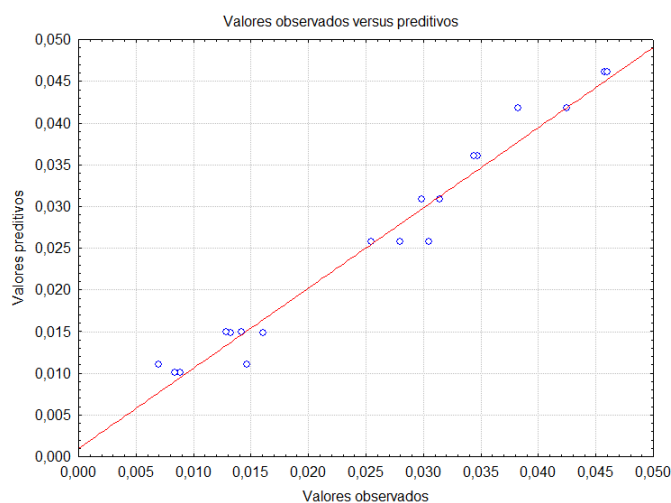


Figura 32. Dispersão dos dados experimentais em relação à linha reta do modelo experimental obtido para o corante DV.

No tratamento estatístico, foi obtido um valor de 0,96 para o R^2 – considerado bom, sendo o modelo preditivo e significativo. Conclui-se que a qualidade dos dados experimentais é boa, pois ao contrário do obtido no corante DA, não há grande dispersão entre seus valores. O gráfico revela que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais, visto que os

pontos localizam-se próximos à linha reta (Figura 32). A Tabela 8 mostra os dados da Tabela ANOVA, obtida no tratamento estatístico realizado mediante uso do software Statistica® para o planejamento fatorial 2^3 para o corante DV.

Tabela 8. Tabela ANOVA do Planejamento fatorial para o corante DV.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Números de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,003	6	0,0005
Resíduos	0,00012	13	0,00001
Falta de Ajuste	0,00005	2	0,00002
Erro Puro	0,00007	13	0,00001
Total	0,00	21	
Ftabelado REG	8,94	Fc/Ftab	6,06
%Mx. Explicada	96,15		
%Mx. Explicável	97,72		
R ²	0,96		

O modelo empírico obtido para prever a capacidade de adsorção do corante DV mediante o resíduo tratado através do planejamento fatorial 2^3 usando as variáveis analisadas (T, M e ω) é dado pela Equação 25. A Figura 33 mostra a superfície de resposta obtida mediante tratamento estatístico realizado para o corante DV.

$$Q = 0,0257 - 0,013 T - 0,001530 M - 0,00013 T \omega + 0,0037 T M \quad (25)$$

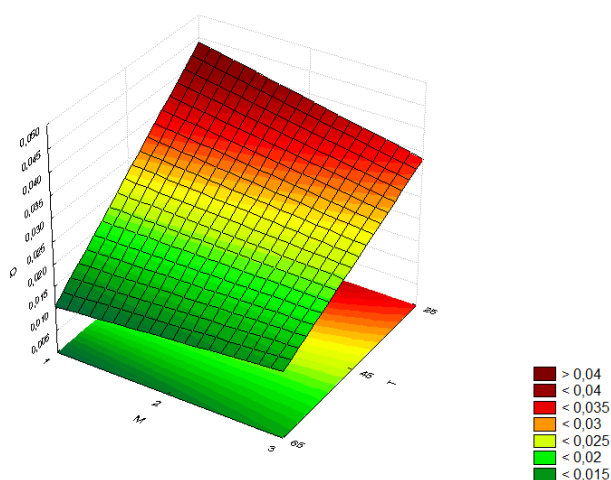


Figura 33. Superfície de resposta do corante DV. Variáveis: massa (M), temperatura (T) e velocidade de agitação (ω).

4.4.3. Planejamento fatorial para o corante Drimeren Dourado

Pela Tabela 9, é possível observar que o corante Drimeren Dourado (DD) obteve o valor mais alto de q nas seguintes condições: massa de adsorvente de 1,0g, temperatura de 25°C e velocidade de agitação de 300rpm, onde se alcançou 25,49% de remoção de corante e capacidade de adsorção de $0,064 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1} \pm 5\%$, mesmo havendo o maior erro na leitura das concentrações finais.

Tabela 9. Planejamento fatorial realizado para o corante Drimeren Dourado.

T (°C)	ω (rpm)	m (g)	C _(A) (mg/L)	C _(B) (mg/L)	erro (%)	% remoção	q _{med} (mg/g)	pH _{final}
65	300	3	7,406	7,481	1,01%	25,92%	0,022	6,77
65	300	1	9,673	9,856	1,87%	2,82%	0,007	6,68
65	100	3	7,541	7,470	0,95%	25,30%	0,021	6,62
65	100	1	8,518	8,777	3,00%	13,94%	0,035	6,78
25	300	3	4,588	4,604	0,35%	54,26%	0,045	6,44
25	300	1	7,692	7,282	5,48%	25,49%	0,064	6,47
25	100	3	6,601	6,267	5,19%	35,97%	0,030	6,52
25	100	1	7,940	7,821	1,51%	21,57%	0,054	6,84
45	200	2	7,179					
45	200	2	7,174	7,104		29,30%	0,037	6,51
45	200	2	6,958					

Pela Figura 34, verifica-se que a temperatura influencia negativamente sobre os resultados obtidos para q , uma vez que obteve o maior valor no diagrama de Pareto para estimativa de efeito, assemelhando-se aos demais corantes.

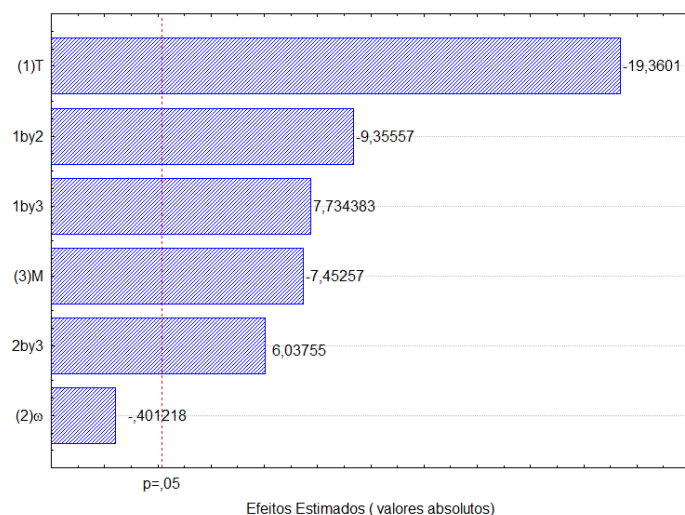


Figura 34. Diagrama de Pareto correspondente ao efeito das variáveis massa (M); temperatura (T); e velocidade de agitação (ω) na adsorção do corante DD.

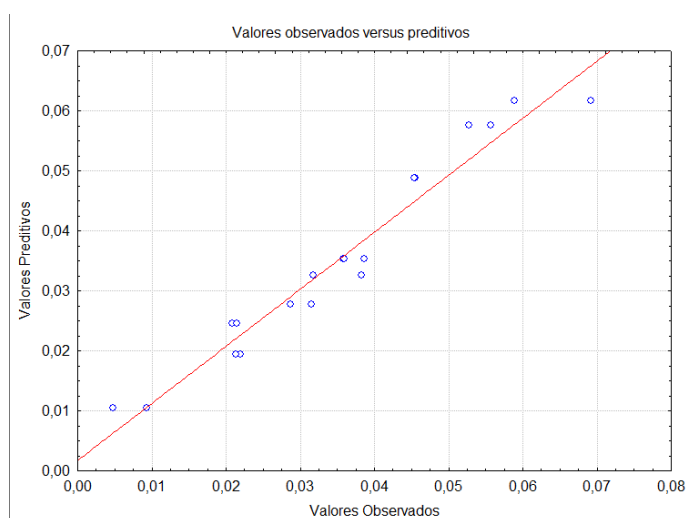


Figura 35. Dispersão dos dados experimentais em relação à linha reta do modelo experimental obtido para o corante DD.

No tratamento estatístico, foi obtido um valor de 0,95 para o R^2 – considerado bom, sendo o modelo preditivo e significativo. Conclui-se que a qualidade dos dados experimentais é boa, não havendo grande dispersão entre seus valores. O gráfico revela que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais, visto que os pontos localizam-se próximos à linha reta

(Figura 35). A Tabela 10 mostra os dados da Tabela ANOVA, obtida no tratamento estatístico realizado para o planejamento fatorial 2^3 para o corante DD.

Tabela 10. Tabela ANOVA do Planejamento fatorial para o corante DD.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Números de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,004848	6	0,0008
Resíduos	0,000252	13	0,00002
Falta de Ajuste	0,00015	2	0,00007
Erro Puro	0,00010	13	0,00001
Total	0,01	21	
Ftabelado REG	8,94		
Fcalculado	41,68	Fc/Ftab	4,66
%Mx. Explicada	95,06		
%Mx. Explicável	97,98		
R ²	0,95		

O modelo empírico obtido para prever a capacidade de adsorção do corante DV mediante o resíduo tratado através do planejamento fatorial 2^3 usando as variáveis analisadas (T, M e ω) é dado pela Equação 26. A Figura 36 mostra a superfície de resposta obtida mediante tratamento estatístico realizado para o corante DD.

$$Q = 0,035 - 0,0136 T - 0,0052 M - 0,0066 T \omega + 0,0054 T M + 0,0042 \omega M \quad (26)$$

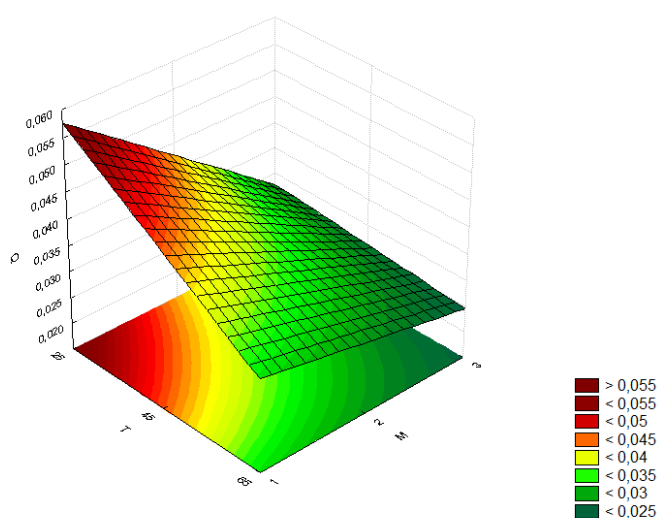


Figura 36. Superfície de resposta do corante DD. Variáveis: massa (M), temperatura (T) e velocidade de agitação (ω).

4.5. Cinética de Adsorção

4.5.1. Cinética de adsorção – Drimaren Azul

Nos testes de cinética de adsorção realizados para o corante DA, foram utilizadas as condições otimizadas para a temperatura (25°C), massa de adsorvente (1,0g) e velocidade de agitação (300 rpm), pois nessas condições foram obtidos os melhores resultados para o q_m de acordo com o planejamento fatorial. Depois de realizado o planejamento fatorial para o corante DA, iniciaram-se os testes de cinética, mediante variação do tempo conforme descrito na metodologia. Os resultados podem ser vistos na Figura 38 e foram comparados com os resultados obtidos por Silva (2008) para o corante Remazol Preto B. É possível verificar a tendência a ser tomada por corantes da mesma classe em processo adsorptivo utilizando-se o resíduo tratado – material adsorvente em comum.

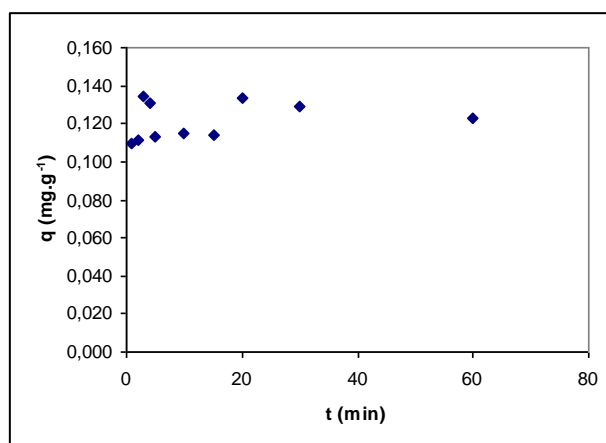


Figura 37. Cinética de adsorção do corante Drimaren Azul em resíduo tratado em função do tempo de agitação. Resultados obtidos a pH 6,0; massa de adsorvente de 1,0g; e $\omega = 300\text{rpm}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

Semelhantemente ao que foi obtido na cinética preliminar, pode-se afirmar que o processo entra em equilíbrio a partir de 10 minutos, pois a partir desse instante, observa-se que o sistema mantém os valores da capacidade de adsorção constantes em torno de $0,230 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Figura 23). No instante de tempo igual a 5 minutos, foi obtido o valor mais elevado da capacidade de adsorção, com q igual a $0,155 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. O processo adsorptivo mostra que no intervalo de 1 a 5 minutos, cerca de 62% do Drimaren Azul é removido da solução.

4.5.2. Cinética de adsorção – Drimaren Vermelho

Nos testes de cinética de adsorção realizados para o corante DV, foram utilizadas as condições otimizadas para a temperatura (25°C), massa de adsorvente (2,0g) e velocidade de agitação (300 rpm), pois nessas condições foram obtidos os melhores resultados para o q_m de acordo com o planejamento fatorial. Assim como procedido com o corante DA, depois de realizado o planejamento fatorial para o corante DV, iniciaram-se os testes de cinética, mediante variação do tempo conforme descrito na metodologia. Os resultados do corante DV podem ser vistos na Figura 38 e são posteriormente comparados com os resultados obtidos por Silva (2008) para o corante Remazol Vermelho.

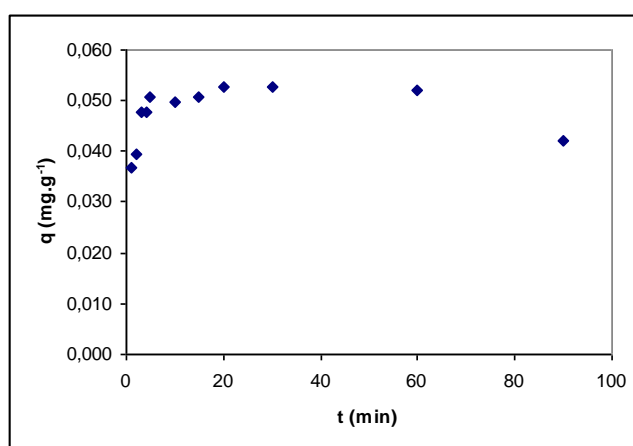


Figura 38. Cinética de adsorção do corante Drimaren Vermelho em resíduo tratado em função do tempo de agitação. Resultados obtidos a pH 6,0; massa de adsorvente de 2,0g; e $\omega = 300\text{rpm}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

Observa-se, pela Figura 38 que o sistema atinge o equilíbrio em um tempo de 20 minutos, com capacidade de adsorção de $0,053 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Nos resultados obtidos por Silva (2008), para um corante de mesma natureza (Remazol Vermelho), verifica-se que o sistema atinge o equilíbrio num instante de tempo de 10 min, porém, com um maior valor de q ($0,1758 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ – 1g de adsorvente e $0,2115 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ – 0,5g de adsorvente). Após o tempo de 60 min, é possível verificar que o sistema entrou em processo de dessorção.

4.5.3. Cinética de adsorção – Drimaren Dourado

Nos testes de cinética de adsorção realizados para o corante DD, foram utilizadas as condições otimizadas para a temperatura (25°C), massa de adsorvente (3,0g) e velocidade de agitação (300 rpm), pois nessas condições foram obtidos os melhores resultados para o q_m de acordo com o planejamento fatorial. Assim como procedido com o corante DV e DA, depois de realizado o planejamento fatorial para o corante DD, iniciaram-se os testes de cinética, mediante variação do tempo conforme descrito na metodologia. A Figura 39 mostra os resultados do teste de cinética realizado para o corante DD. Observa-se que o sistema atinge o equilíbrio em um tempo de 5 minutos, com capacidade de adsorção de 0,056 mg·g⁻¹.

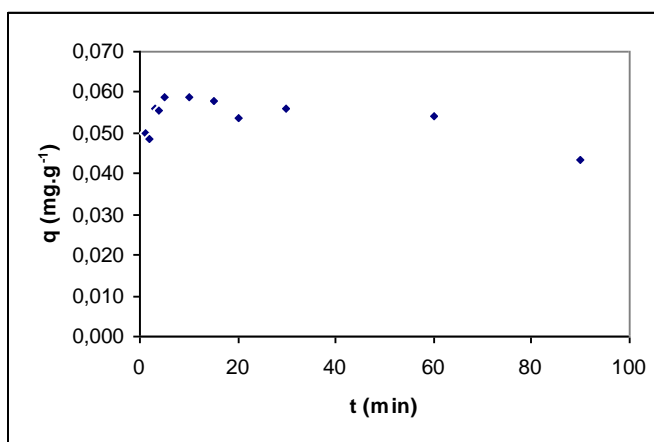


Figura 39. Resultados da adsorção do corante Drimaren Dourado em resíduo tratado em função do tempo de agitação. Resultados obtidos a pH 6,0; massa de adsorvente de 3,0g; e $\omega = 300\text{rpm}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

Pela Figura 39, verifica-se que o corante Drimaren Dourado atinge a saturação do adsorvente a partir dos 5 min; também é possível observar que, a partir de 20 min, o processo passar a sofrer dessorção do corante.

4.5.4. Modelagem matemática da cinética de adsorção dos corantes

Foi realizada a modelagem matemática no programa Matlab[®] de acordo com os modelos cinéticos descritos nas equações 17, 18 e 19. Para efeito de parâmetros, foram usados aqueles obtidos empiricamente mediante os testes de equilíbrio realizados para os três corantes. As Figuras 40, 41 e 42 mostram os gráficos contendo os resultados experimentais obtidos para cada corante estudado e suas respectivas curvas obtidas mediante a modelagem matemática demonstrando o decréscimo da concentração (à esquerda) e o comportamento da capacidade de adsorção ao longo do tempo (à direita).

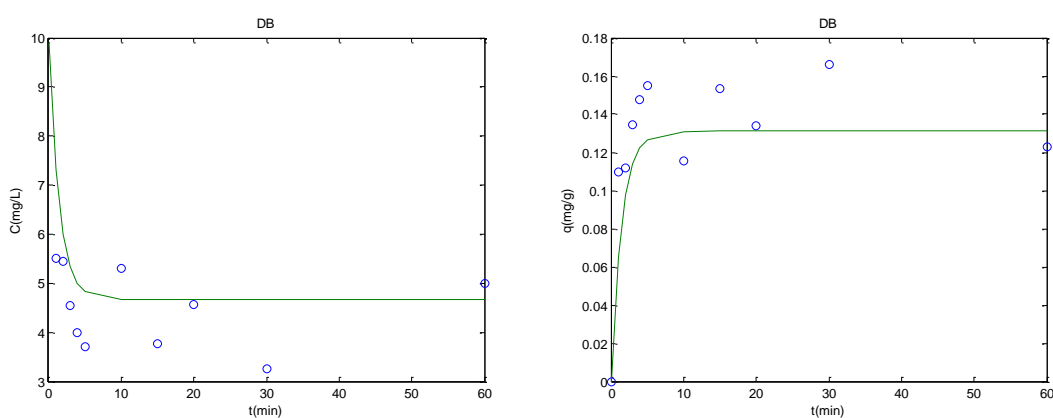


Figura 40. Modelagem matemática obtida para o corante Drimaren Azul. Resultados obtidos a pH 6,0; massa de adsorvente de 1,0g; $\omega = 300\text{rpm}$; $T = 25^\circ\text{C}$

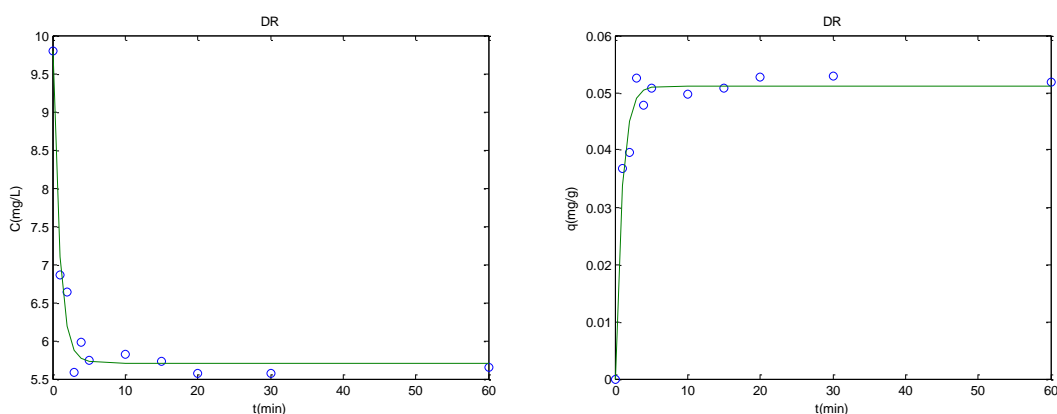


Figura 41. Modelagem matemática obtida para o corante Drimaren Vermelho. Resultados obtidos a pH 6,0; massa de adsorvente de 1,0g; $\omega = 300\text{rpm}$; $T = 25^\circ\text{C}$

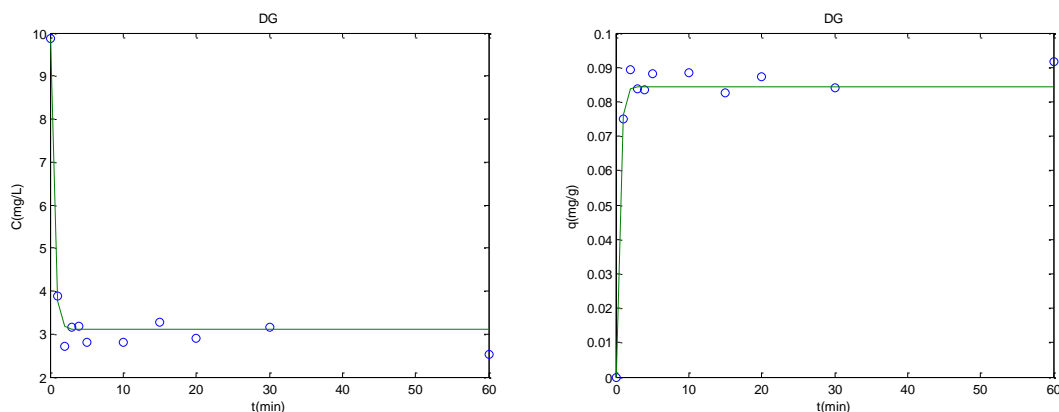


Figura 42. Modelagem matemática obtida para o corante Drimaren Dourado. Resultados obtidos a pH 6,0; massa de adsorvente de 1,0g; $\omega = 300\text{rpm}$; $T = 25^\circ\text{C}$

As curvas representadas permitem estimar os valores dos parâmetros cinéticos de adsorção para os três corantes. Mediante a simulação realizada, foram obtidos para os três corantes, as constantes de velocidade de adsorção (k_{ads}) e seus respectivos coeficientes de ajuste (R^2). Para o corante Drimaren Azul: $k_{\text{ads}} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0,993$; Drimaren Vermelho: $k_{\text{ads}} = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,986$; Drimaren Dourado: $k_{\text{ads}} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0,909$.

Entre os três corantes estudados, o DV obteve uma simulação da variação da capacidade de adsorção e da concentração com maior grau de aproximação com os valores experimentais. A dispersão verificada nos resultados obtidos pelo corante DA (Figura 40) pode ser devido ao erro experimental, que foi de 4,16% como pode ser verificado no planejamento fatorial 2^3 (Tabela 6) ou ao método analítico empregado.

De acordo com os resultados obtidos, verifica que o corante DA possui maior constante de velocidade de adsorção (k_{ads}) em comparação aos demais corantes e consequentemente, maior velocidade de adsorção. O corante DD, possui constante de velocidade de adsorção levemente maior comparado com o corante DV.

4.6. Estudos de Equilíbrio de Adsorção

4.6.1. Equilíbrio de Adsorção – Drimaren Azul

Pela Figura 43, é possível observar a curva de adsorção para o corante DA. As Figuras 44 e 45 mostram o gráfico obtido mediante a linearização dos dados segundo a isoterma de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

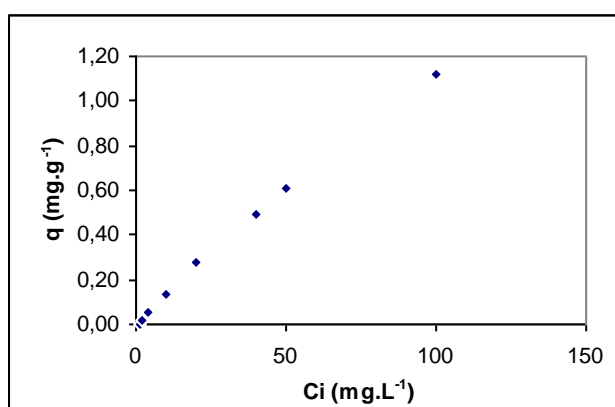


Figura 43. Curva de equilíbrio para o corante Drimaren Azul. Experimento realizado a temperatura ambiente, velocidade de agitação de 300 rpm; tempo de agitação de 10 min; 1,0 g de adsorvente.

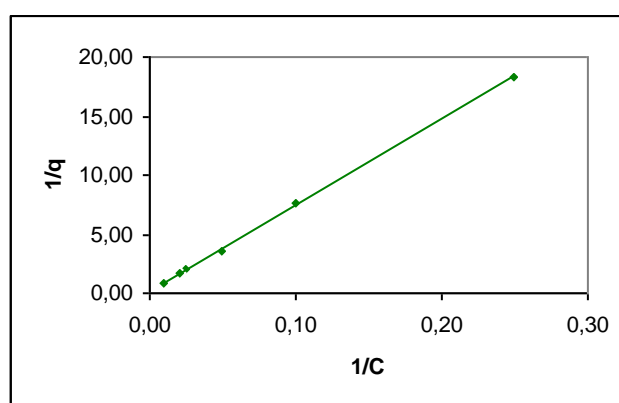


Figura 44. Isoterma de Langmuir aplicado aos dados obtidos nos testes de equilíbrio para o corante Drimaren Azul.

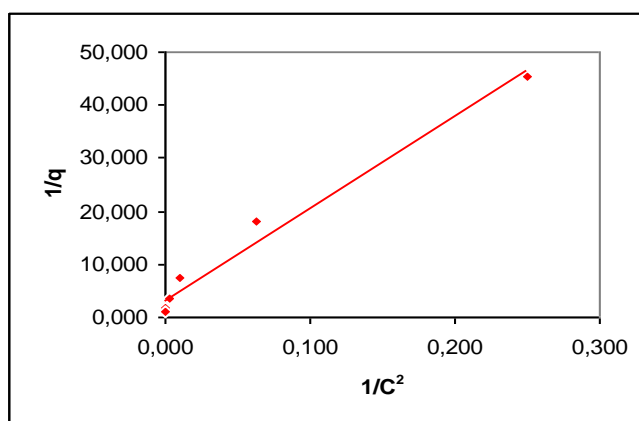


Figura 45. Modelo de Langmuir-Freundlich de ordem 2 aplicado aos dados obtidos nos testes de equilíbrio para o corante Drimaren Azul.

Verifica-se que a própria isoterma de equilíbrio apresentou um caráter muito próximo do linear (Figura 43); depois de realizada as regressões lineares, a curva que demonstrou uma melhor aproximação dos dados foi a correspondente ao modelo de Langmuir.

Através do valor do R^2 obtido ao se realizar a linearização (Tabela 11) utilizando vários parâmetros de n , foi possível concluir que o modelo de Langmuir-Freundlich de primeira ordem ($n = 1$), que corresponde à isoterma de Langmuir, se aplica melhor ao processo adsorptivo do corante DA, pois este modelo apresentou um maior valor do coeficiente de ajuste ($R^2 = 0,998$) em comparação aos demais modelos.

De acordo com a linearização dos resultados experimentais, foi possível obter os seguintes parâmetros segundo o Modelo de Langmuir: $q_m = 3,20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e $K_{Eq} = 0,01 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$;

Tabela 11. Parâmetros dos testes de equilíbrio para o modelo de Langmuir-Freundlich do corante DA.

n	$q_m (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_{Eq} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
1	3,20	0,01	0,998
1,2	0,49	0,05	0,996
1,4	0,38	0,05	0,988
1,6	0,45	0,03	0,986
1,8	0,35	0,04	0,991
2	0,427	0,04	0,993

4.6.2. Equilíbrio de Adsorção – Drimaren Vermelho

Pela Figura 46, é possível observar a curva de adsorção para o corante DV. As Figuras 47 e 48 mostram os gráficos obtidos mediante a linearização dos dados segundo a isoterma de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

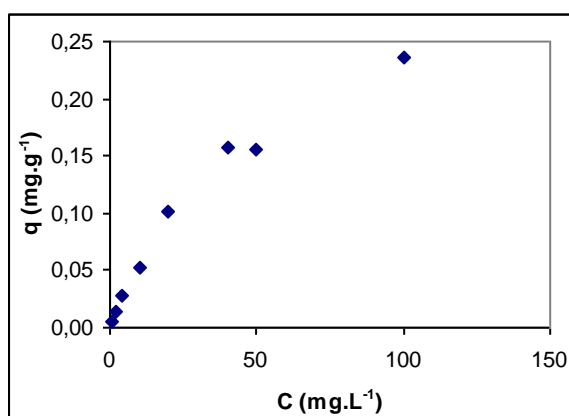


Figura 46. Curva de equilíbrio para o corante Drimaren Vermelho. Experimento realizado a temperatura ambiente, velocidade de agitação de 300 rpm; tempo de agitação de 20 min; 2,0 g de adsorvente.

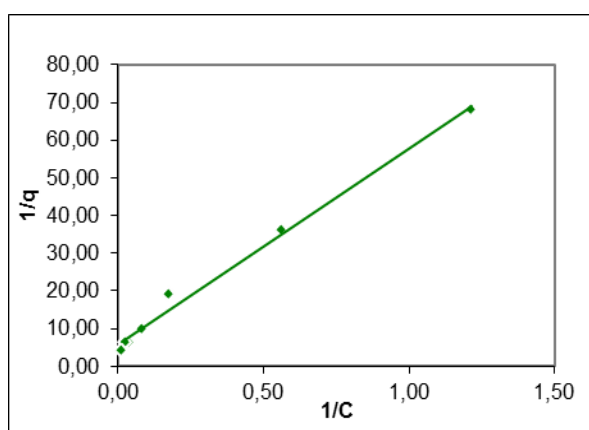


Figura 47. Isoterma de Langmuir aplicado aos dados obtidos nos testes de equilíbrio para o corante Drimaren Vermelho.

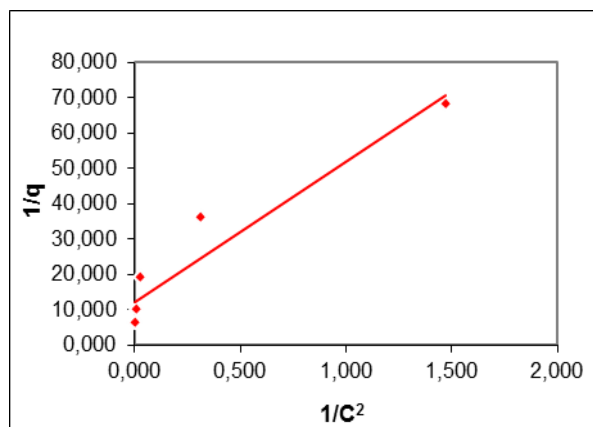


Figura 48. Modelo de Langmuir-Freundlich de ordem 2 aplicado aos dados obtidos nos testes de equilíbrio para o corante Drimaren Vermelho.

Verifica-se que isoterma de equilíbrio do corante DV apresentou uma concavidade para cima (Figura 46), caracterizando uma adsorção favorável; depois de realizada as regressões lineares, a curva que demonstrou uma melhor aproximação dos dados foi a correspondente ao modelo de Langmuir.

De acordo com os valores de R^2 (parâmetro de aproximação dos dados à linha de tendência – Microsoft Excel[®]) é possível concluir que o modelo de Langmuir-Freundlich com $n = 1,2$ se aplica melhor ao processo adsorptivo do corante DV nas circunstâncias dadas, pois este modelo apresentou o maior valor do R^2 (0,997) entre os demais modelos testados (Tabela 12).

Mediante as equações obtidas, foi possível obter os seguintes parâmetros: $q_m = 0,42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $K_{Eq} = 0,05 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$.

Tabela 12. Parâmetros dos testes de equilíbrio para o modelo de Langmuir-Freundlich do corante DV.

n	$q_m (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_{Eq} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
1	0,18	0,11	0,992
1,2	0,42	0,05	0,997
1,4	0,29	0,08	0,996
1,6	0,24	0,10	0,991
1,8	0,21	0,12	0,984
2	0,08	0,31	0,918

4.6.3. Equilíbrio de Adsorção – Drimaren Dourado

A Figura 49 mostra a curva de equilíbrio de adsorção para o corante DD. As Figuras 50 e 51 mostram o gráfico obtido mediante a linearização dos dados segundo a isoterma de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

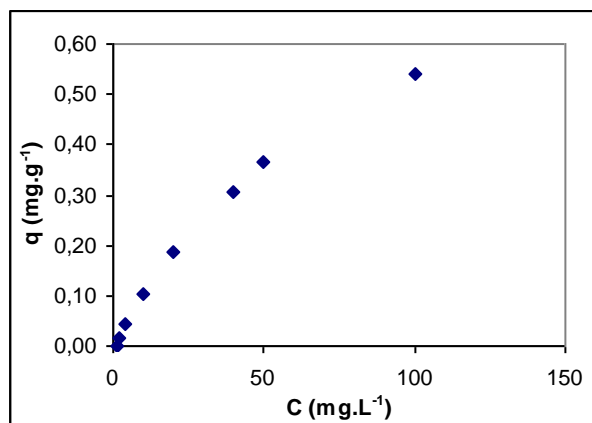


Figura 49. Curva de equilíbrio para o corante Drimaren Dourado. Experimento realizado a temperatura ambiente, velocidade de agitação de 300 rpm; tempo de agitação de 30 min; 3,0 g de adsorvente.

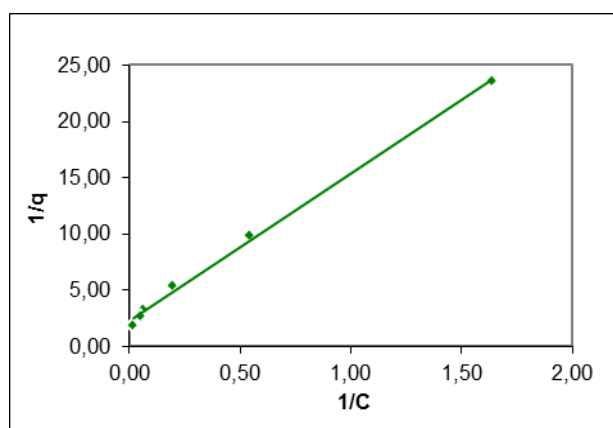


Figura 50. Isoterma de Langmuir aplicado aos dados obtidos nos testes de equilíbrio para o corante Drimaren Dourado.

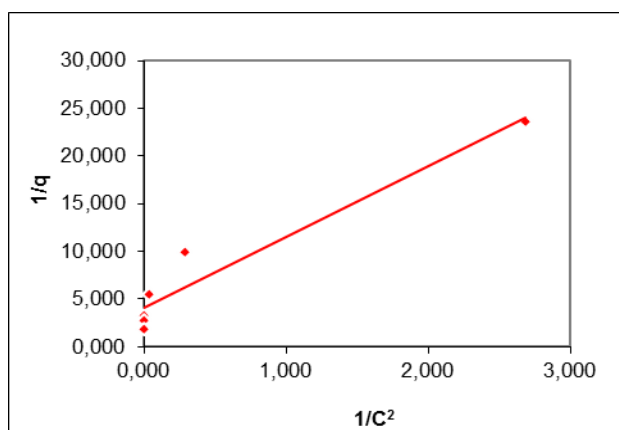


Figura 51. Modelo de Langmuir-Freundlich de segunda ordem aplicado aos dados obtidos nos testes de equilíbrio para o corante Drimaren Dourado.

Semelhante ao ocorrido com o corante DV, a isoterma de equilíbrio do corante DD apresenta uma concavidade para cima (Figura 49), caracterizando uma adsorção favorável; depois de realizada as regressões lineares, a curva que demonstrou uma melhor aproximação dos dados foi a correspondente ao modelo de Langmuir.

Através do valor do R^2 obtido ao se realizar a linearização (Tabela 13), foi possível concluir que o modelo de Langmuir-Freundlich de primeira ordem, que corresponde à isoterma de Langmuir, se aplica melhor ao processo adsorptivo do corante DD, pois este modelo apresentou um maior valor do coeficiente de ajuste ($R^2 = 0,997$) em comparação aos demais modelos.

De acordo com as equações obtidas (Tabela 13), foi possível obter os seguintes parâmetros: $q_m = 0,43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; e $K_{Eq} = 0,18 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$.

Tabela 13. Parâmetros dos testes de equilíbrio para o modelo de Langmuir-Freundlich do corante DD.

n	$q_m (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_{Eq} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
1	0,43	0,18	0,997
1,2	0,34	0,25	0,988
1,4	0,30	0,32	0,975
1,6	0,27	0,40	0,962
1,8	0,26	0,47	0,949
2	0,25	0,54	0,937

4.7. Equilíbrio x Termodinâmica

4.7.1. Curvas de Equilíbrio – Corante Drimaren Azul

Foram realizados os testes de equilíbrio com variação de temperatura para o corante DA, possibilitando o cálculo dos parâmetros termodinâmicos mediante a utilização das Equações 21, a 24. A Figura 52 mostra as curvas de equilíbrio ($q \times C$) obtidas nas diferentes temperaturas.

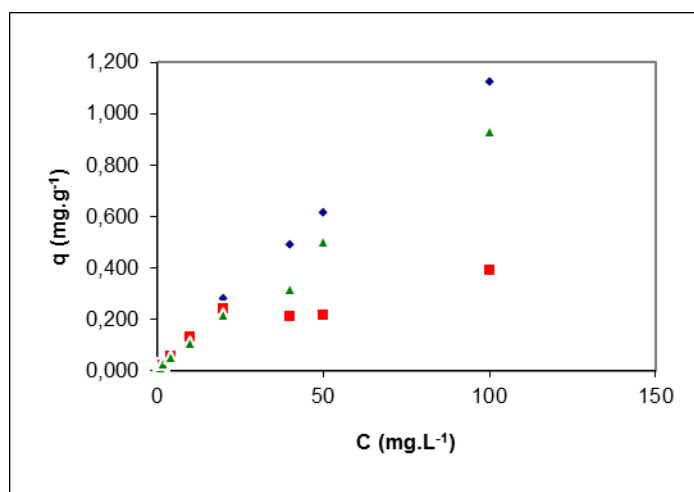


Figura 52. Curvas de equilíbrio do corante DA para diferentes faixas de temperatura.

Experimento realizado nas condições: $\omega = 300\text{rpm}$; $m = 1,0\text{g}$; $t = 10\text{ min}$.

4.7.1.1. Modelo de Langmuir para o corante DA em diferentes temperaturas

Após a obtenção dos valores de equilíbrio de adsorção nas três temperaturas analisadas, 25°C, 45°C e 65°C, realizou-se a linearização dos resultados objetivando-se obter o modelo que mais se aplica ao processo em cada temperatura, bem como os parâmetros de equilíbrio que foram utilizados na obtenção dos parâmetros termodinâmicos. As curvas de equilíbrio linearizadas segundo o modelo de Langmuir são mostradas na Figura 53.

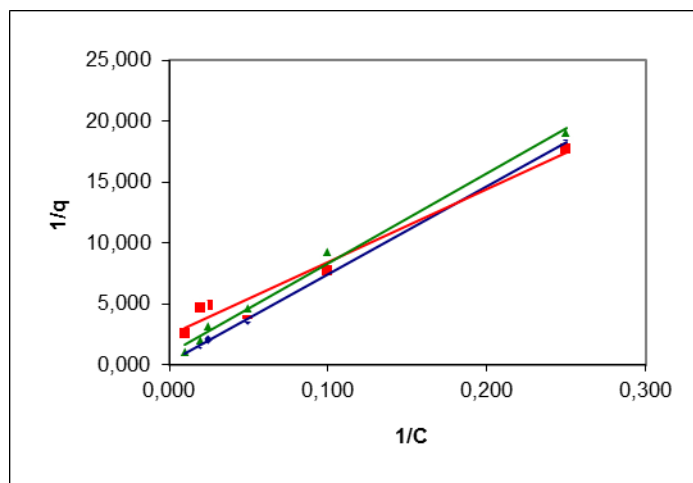


Figura 53. Isothermas de Langmuir obtidas para o corante DA para as diferentes temperaturas nas condições experimentais: (\blacklozenge) $T = 25^{\circ}\text{C}$, (\blacksquare) $T = 45^{\circ}\text{C}$.

As equações obtidas a partir da linearização dos dados obtidos no experimento de termodinâmica para o corante DA realizadas no programa Microsoft Excel[®] para cada temperatura estudada, bem como os parâmetros de equilíbrio de adsorção – q_m e K_{Eq} – avaliados em cada experimento estão presentes na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros de equilíbrio de adsorção obtidos para o corante Drimaren Azul em diferentes valores de temperatura.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Equação da reta	R^2	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_{Eq} ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)
25	$Y = 32,514X + 0,3123$	0,998	3,20	0,01
45	$Y = 25,29X + 2,9429$	0,969	0,34	0,12
65	$Y = 38,63X + 1,0638$	0,992	0,94	0,03

4.7.1.2. Parâmetros termodinâmicos – corante Drimaren Azul

A Tabela 15 fornece os valores dos parâmetros termodinâmicos avaliados no estudo de equilíbrio de adsorção, com variação de temperatura, referentes ao corante DA.

Tabela 15. Parâmetros termodinâmicos obtidos para o corante Drimaren Azul.

T (K)	q_m (mg·g ⁻¹)	K_{Eq} (L·mg ⁻¹)	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (kJ·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
298	6,19	0,02	9,42	10,42	-4,40·10 ⁻³
318	0,42	0,04			

De acordo com os resultados obtidos, pode-se inferir que o processo adsorativo do corante DV é exotérmico, uma vez que se obteve um valor negativo para o ΔH° . O valor positivo do ΔG° indica a natureza não espontânea da adsorção. O processo apresenta um grau de desordem baixo devido ao valor negativo do ΔS° .

4.7.2. Curvas de Equilíbrio – Corante Drimaren Vermelho

Os testes realizados para o corante DA foram procedidos para o corante Drimaren Vermelho, possibilitando o cálculo dos parâmetros termodinâmicos mediante a utilização das Equações 21 a 24. A Figura 54 mostra as curvas de equilíbrio ($q \times C$) obtidas para o corante DV nas diferentes temperaturas.

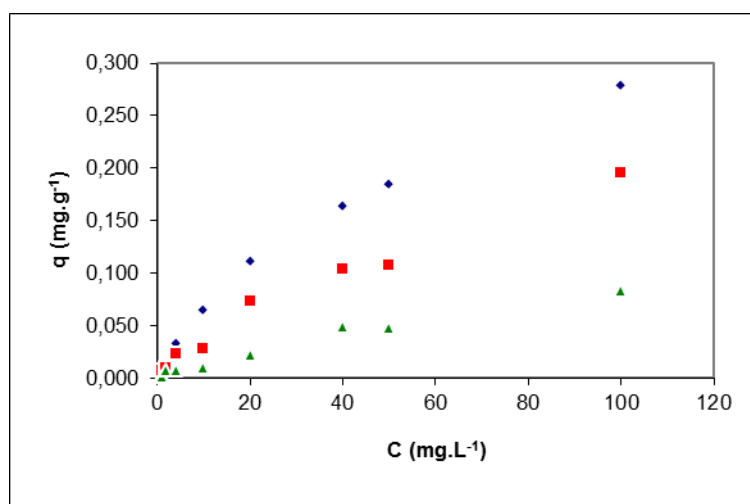


Figura 54. Curvas de equilíbrio do corante DV para diferentes faixas de temperatura.

Experimento realizado nas condições: $\omega = 300$ rpm; $m = 2,0$ g; $t = 20$ min.

4.7.2.1. Modelo de Langmuir para o corante DV em diferentes temperaturas

Após a obtenção dos valores de equilíbrio de adsorção nas três temperaturas analisadas, 25°C, 45°C e 65°C, realizou-se a linearização dos resultados segundo o modelo de Langmuir para cada temperatura estudada, bem como os parâmetros de equilíbrio que foram utilizados na obtenção dos parâmetros termodinâmicos. As curvas de equilíbrio linearizadas segundo o modelo de Langmuir são mostradas na Figura 55.

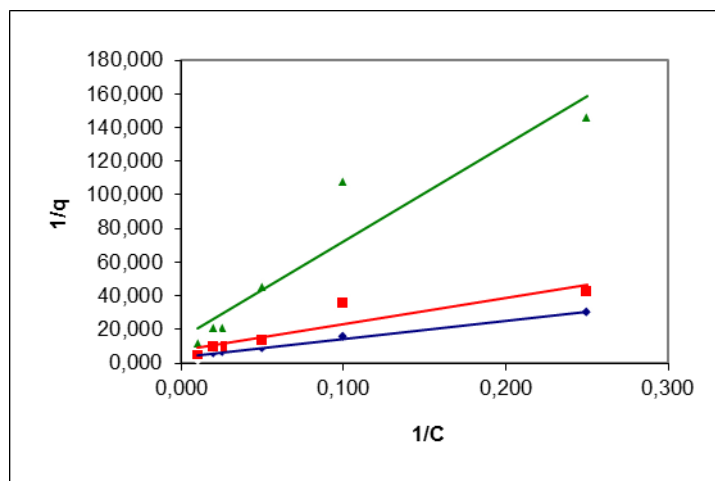


Figura 55. Isotermas de Langmuir obtidas para o corante DV para as diferentes temperaturas nas condições experimentais: (♦) $T = 25^{\circ}\text{C}$, (■) $T = 45^{\circ}\text{C}$.

As equações obtidas a partir da linearização dos dados obtidos no experimento de termodinâmica para o corante DV realizadas no Microsoft Excel[®] para cada temperatura estudada, bem como os parâmetros de equilíbrio de adsorção – q_m e K_{Eq} - avaliados em cada experimento estão presentes na Tabela 16.

Tabela 16. Parâmetros de equilíbrio de adsorção obtidos para o corante Drimaren Vermelho em diferentes valores de temperatura.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Equação da reta	R^2	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_{Eq} ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)
25	$Y = 35,771X + 5,0378$	0,972	0,20	0,14
45	$Y = 157,19X + 7,2686$	0,935	0,13	0,08
65	$Y = 489,99X + 16,882$	0,881	0,06	0,03

4.7.2.2. Parâmetros termodinâmicos – Corante Drimaren Vermelho

A Tabela 17 fornece os valores dos parâmetros termodinâmicos avaliados no estudo de equilíbrio de adsorção, com variação de temperatura, referentes ao corante DV.

Tabela 17. Parâmetros termodinâmicos obtidos para o corante Drimaren Vermelho.

T (K)	q_m (mg·g ⁻¹)	K_{Eq} (L·mg ⁻¹)	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (kJ·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
298	0,20	0,14	57,89	13,37	$1,4 \cdot 10^{-1}$
318	0,13	0,08			

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que o processo adsorptivo do corante DV é endotérmico, uma vez que se obteve valor positivo do ΔH° . O valor positivo do ΔG° indica a natureza não espontânea da adsorção, assemelhando-se ao que foi obtido para o corante DA.

4.7.3. Curvas de Equilíbrio – Corante Drimaren Dourado

Foram realizados os testes de equilíbrio com variação de temperatura para o corante DD, possibilitando o cálculo dos parâmetros termodinâmicos mediante a utilização das Equações 21 a 24. A Figura 56 mostra as curvas de equilíbrio ($q \times C$) obtidas para o corante DD nas diferentes temperaturas.

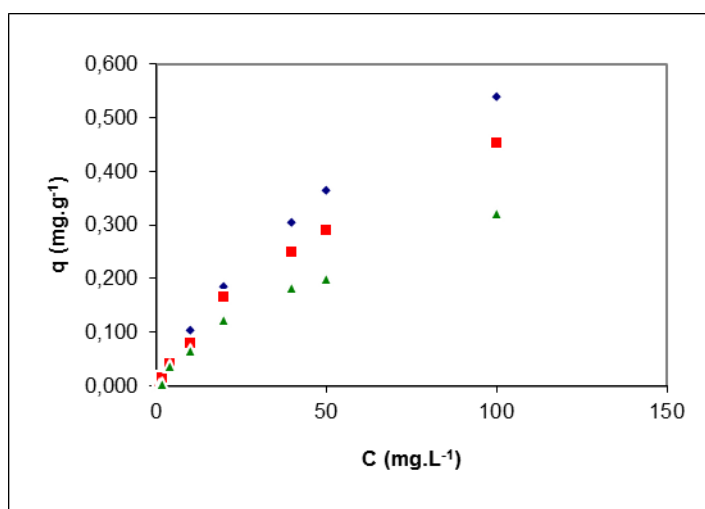


Figura 56. Curvas de equilíbrio do corante DD para diferentes faixas de temperatura.

Experimento realizado nas condições: $\omega = 300\text{rpm}$; $m = 3,0\text{g}$; $t = 10\text{ min}$.

4.7.3.1. Modelo de Langmuir para o corante DD em diferentes temperaturas

Após a obtenção dos valores de equilíbrio de adsorção nas três temperaturas analisadas, 25°C, 45°C e 65°C, realizou-se a linearização dos resultados objetivando-se obter o modelo que mais se aplica ao processo em cada temperatura, bem como os parâmetros de equilíbrio que foram utilizados na obtenção dos parâmetros termodinâmicos. As curvas de equilíbrio linearizadas segundo o modelo de Langmuir são mostradas na Figura 57.

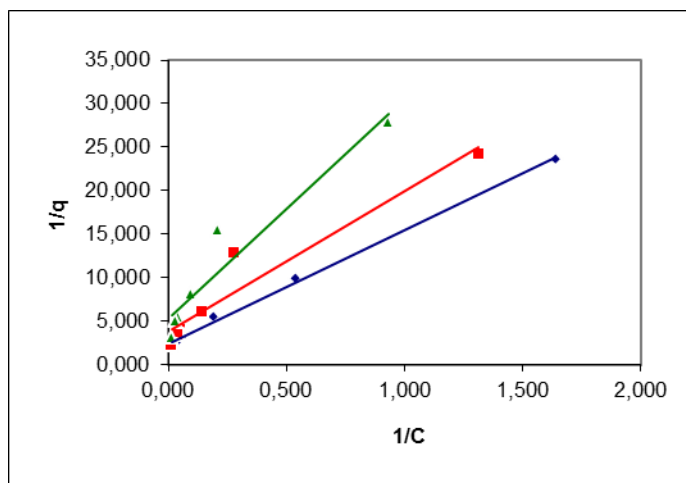


Figura 57. Isotermas de Langmuir obtidas para o corante DD para as diferentes temperaturas nas condições experimentais: (♦) $T = 25^{\circ}\text{C}$, (■) $T = 45^{\circ}\text{C}$.

As equações obtidas a partir da linearização dos dados obtidos no experimento de termodinâmica para o corante DD realizada no Microsoft Excel[®] para cada temperatura estudada, bem como os parâmetros de equilíbrio de adsorção – q_m e K_{Eq} - avaliados em cada experimento estão presentes na Tabela 18.

Tabela 18. Parâmetros de equilíbrio de adsorção obtidos para o corante Drimaren Dourado em diferentes valores de temperatura.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Equação da reta	R^2	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_{Eq} ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)
25	$Y = 13,096X + 2,3184$	0,997	0,43	0,18
45	$Y = 14,471X + 4,0441$	0,914	0,25	0,28
65	$Y = 26,68X + 5,1819$	0,928	0,19	0,19

4.7.3.2. Parâmetros termodinâmicos – corante Drimaren Dourado

A Tabela 19 fornece os valores dos parâmetros termodinâmicos avaliados no estudo de equilíbrio de adsorção, com variação de temperatura, referentes ao corante DD.

Tabela 19. Parâmetros termodinâmicos obtidos para o corante Drimaren Dourado.

T (K)	q_m (mg·g ⁻¹)	K_{Eq} (L·mg ⁻¹)	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (kJ·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
298	0,43	0,18	4,72	11,95	-2,3·10 ⁻²
318	0,25	0,28			

De acordo com os resultados obtidos, pode-se inferir que o processo adsorativo do corante DD é exotérmico (semelhantemente ao ocorrido ao corante DV), uma vez que se obteve um valor negativo para o ΔH° . O valor positivo do ΔG° , associado ao resultado negativo obtido para o ΔS° indicam a natureza não espontânea da adsorção e um grau de desordem relativamente baixo.

4.8. Sumario dos resultados obtidos nos estudos de cinética e equilíbrio de adsorção

Após a realização de todos os ensaios de adsorção abordando aspectos de cinética, equilíbrio e a modelagem da cinética do processo, a Tabela 20 foi desenvolvida como um sumário da adsorção de cada corante. Nela estão presentes os parâmetros n , q_m , K_{Eq} , obtidos após os testes de equilíbrio e linearização e ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich e k_{ads} , constante da cinética de adsorção, obtida na simulação matemática em Matlab[®].

Tabela 20. Sumario dos parâmetros adsortivos obtidos para os três corantes estudados.

Corante	n	q_m (mg·g ⁻¹)	K_{Eq} (L·mg ⁻¹)	k_{ads} (min ⁻¹)
Drimaren Azul	1,0	3,20	0,01	$3,0 \cdot 10^{-2}$
Drimaren Vermelho	1,2	0,42	0,05	$6,0 \cdot 10^{-3}$
Drimaren Dourado	1,0	0,43	0,18	$9,0 \cdot 10^{-3}$

Observa-se pela Tabela 20 que entre os corantes estudados, o DA possui maior capacidade de adsorção, $q_m = 3,20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto o corante DD possui o maior valor da constante de equilíbrio de adsorção entre todos, $K_{Eq} = 0,18 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ indicando que possui maior afinidade entre os corantes analisados. O corante DA apresentou maior constante cinética entre todos $k_{ads} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, indicando que este corante é o que adsorve num menor intervalo de tempo, o que pode ser comprovado mediante a observação da curva de cinética de adsorção.

Através da Tabela 21, comparamos os resultados obtidos por diversos pesquisadores usando uma gama diversificada de materiais como adsorventes de corantes de diferentes classes. É possível inferir que o valor do q_m obtido nos experimentos para o corante DA ($3,20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) supera os resultados obtido por Robinson *et al*, 2001, utilizando poupa de maçã para remover o corante Remazol Preto B ($2,79 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e Bonan *et al.*, 2000, que utilizou resíduo de serragem tratado para adsorver o corante Remazol Vermelho RG ($2,19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Tabela 21. Resultados encontrados na literatura de parâmetros de adsorção de corantes em produtos *in natura*.

Adsorvente	q _m (mg.g ⁻¹)	Tempo (min)	Corante	Referência
Carvão – casca de coco	11,04	<400	Remazol vermelho RG	Bonan <i>et al.</i> , 2000
Serragem	2,19	400	Remazol vermelho RG	Bonan <i>et al.</i> , 2000
Carvão (biomassa)	0,38	25	Monoclorotriazina Vermelho	Zanotta, 2000
Polpa de maçã	2,79	10	Mistura de Cibacron Amarelo C-2R, Cibacron Vermelho C-2G, Cibacron Azul C-R, Remazol Preto B e Remazol Vermelho RB	Robinson <i>et al.</i> , 2001
Argila diatomácea	5,92	–	Everzol Vermelho 3BS	Erdem <i>et al.</i> 2005
Argila diatomácea	10,11	3	Sif Blau BRF	Erdem <i>et al.</i> 2005
Cinzas de bagaço	1,24	175	Laranja-G	Mall <i>et al.</i> , 2006
Cinzas de bagaço	3,71	175	Metil Violeta	Mall <i>et al.</i> 2006
Resíduo tratado de laminação do alumínio	3,20	5	Drimaren Azul	
	0,42	20	Drimaren Vermelho	
	0,43	20	Drimaren Dourado	

Conclusão

Capítulo 5

5. CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi apresentado um material adsorvente que pode ser aplicado na remoção de corantes presentes em efluentes têxteis: um resíduo perigoso (Classe I) tratado termicamente, podendo ser usado após uma nova ativação (ácida, básica, etc.) em substituição aos adsorventes clássicos, porém caros, como o carvão ativado.

Tendo em vista à utilização de materiais disponíveis nas condições de rejeitos industriais foi aplicado o resíduo do processo de laminação a frio do alumínio, após ativação térmica, como adsorvente na remoção de corantes presentes em efluentes têxteis. O material, classificado como um resíduo Classe I, foi tratado termicamente e usado em substituição aos adsorventes clássicos, para a remoção de efluentes orgânicos.

Para fins de utilização do material adsorvente procedeu-se um planejamento experimental do tipo fatorial 2^3 , verificando-se as influências da temperatura, dos valores da velocidade de agitação e da massa do adsorvente. Verificaram-se para os tipos de corantes Drimaren Azul (DA), Vermelho (DV) e Dourado (DD) os melhores níveis de capacidade de adsorção máxima das ordens de $5,7 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e $6,4 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente, obtidos para as amostras avaliadas no menor valor de temperatura (25°C) e maior valor de velocidade de agitação (300 rpm), porém com massa de adsorvente de 1,0g para o corante DA, 2,0g para o corante DV, 3,0g para o corante DD. No planejamento fatorial foi verificado que a temperatura é a variável que mais influenciou no processo adsorptivo para os três corantes. Esta influência se deu de maneira negativa, uma vez que a capacidade de adsorção diminuía à medida que se aumentava a temperatura.

Isotermas de adsorção do tipo Langmuir-Freundlich foram utilizadas e forneceram as capacidades máximas de adsorção do adsorvente em relação aos corantes, as quais se situaram nos níveis de $3,20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $0,42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente para os corantes DA, DV e DD.

Evoluções observadas nos processos caracterizaram as cinéticas de adsorção dos corantes, conduzindo as indicações de que com corante reativo Drimaren Azul o processo entra em equilíbrio em um tempo menor (5 min) que com o corante Drimaren Vermelho (20 min). O

corante Drimaren Dourado entra em equilíbrio com um tempo de 30 min. Foram observados os melhores resultados na remoção do corante Dimarem Azul, de $q = 1,55 \cdot 10^{-1} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, quando comparado ao Dimaren Vermelho, de $q = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Para o corante Drimaren Dourado, foi obtido $q = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Nos testes de termodinâmica realizados mediante experimentos de adsorção conduzidos nas temperaturas de 25°C, 45°C e 65°C, foram obtidos os parâmetros de termodinâmica Entalpia de adsorção (ΔH°): 9,42 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o DA, 10,83 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o DV e $-4,40 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o corante DD; Energia Livre de Gibbs da adsorção (ΔG°): 10,83 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o DA, 13,37 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o DV e 11,95 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o DD; e Entropia de Adsorção (ΔS°): $-4,40 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o corante DA, $1,40 \cdot 10^{-1} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o corante DV e $-2,30 \cdot 10^{-2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o corante DD.

Diante dos resultados de cinética de adsorção, é possível concluir que, para o corante reativo Drimaren Azul o processo entra em equilíbrio num instante menor que o corante Drimaren Vermelho. Também foram observados melhores resultados na remoção do corante Dimarem Azul quando comparado ao Dimaren Vermelho nos testes de cinética do ponto de vista da capacidade de adsorção máxima (q_m).

Referências Bibliográficas

Capítulo 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT NBR ISO 14004. 2005. Sistemas de Gestão ambiental – Diretrizes gerais sobre princípios, sistemas e técnicas de apoio, 2ª edição, 45 pág. ABNT, Rio de Janeiro/RJ.
2. AL-BASTAKI, N., BANAT, F. 2004. Combining ultrafiltration and adsorption on bentonite in a one-step precess for treatment of colored waters. *Resources and Conservation & Recycling*. 41. 103 – 113.
3. 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, *Wat. Res.*, v 34, n.3, p. 927-935, 2000.
4. AL-GHOUTI, M.A., KHRAISHEH, M.A.M. AHMAD, M.N., ALLEN, S. 2005. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science*. 287. 6 – 13.
5. AL-GHOUTI, M.A., KHRAISHEH, M.A.M., ALLEN, M.N., AHMAD, M.N. 2003. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Enviromental Management*. 69. 229 – 238.
6. AL-GHOUTI, M.A., AL-DEGS, Y. S., KHRAISHEH, A.M., AHMAD, M.N., ALLEN, S.J. 2009. Mechanisms and chemistry of dye adsorption on maganese oxides-modified diatomite. *Journal of Enviromental Management*.
7. ALINSAFI, A., DA MOTTA, M., LE BONTÉ, S., PONS, M.N., BENHAMMOU, A. 2006. Effect of variability on the treatment of textile dyeing wastewater by activated sludge. *Dyes and Pigments*, 69. 31 – 39.
8. AMIN, N.K. 2008. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*. 233. 152 – 161.
9. ARROYO, P.A. BARROS, M.A.S.D., QUERINO, M.V., FERREIRA Jr., I.A., SOUSA-AGUIAR, E.F. 2000. Troca Multicomponente Dinâmica em Sistema Zeolíticos, *Revista Tecnológica*, Ed. Especial, 31-38.
10. BARROS, A.R.B., MOREIRA, R.F.P.M., JOSÉ, H.J. 2001. Remoção de Metais em Água Utilizando Diversos Adsorventes. *Revista Tecnológica*, Ed. Especial, 65-72.

11. BONAN, L. C.; KOROISHI, E.T.; SILVA, C. F. 2000. Remoção de corantes de efluentes de indústrias têxteis utilizando diferentes adsorventes. Anais do III Encontro Brasileiro sobre Adsorção, p. 217.
12. CAVALCANTE JR.,C. 1998. Separação de Misturas por Adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial. Tese submetida ao concurso público para professor titular da Universidade Federal do Ceará.
13. CESTARI, A.R., VIEIRA, E.F.S., TAVARES, A.M.G., BRUNS, R.E. 2008. The removal of índigo carmine dye from aqueous solutions using cross-linked chitosan – evaluating of adsorption thermodynamics using a full factorial design. Journal of Hazardous Materials. 153. 566 – 574.
14. CESTARI, A.R., VIEIRA, E.F.S., MOTA, J.A. 2008. The removal of na anionic red dye from aqueous solutions using chitosan beads – the role of experimental factors on adsorption using a full factorial design. Journal of Hazardous Materials. 160. 337 – 343.
15. COELHO, A.C.V., SANTOS, P.S., SANTOS, H.S. 2007. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. Química Nova. V.30, nº 1.
16. CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. 1994. Characterisation of textile wastewaters – a review. Environmental Technology, vol. 15, p. 917-929.
17. CRINI, G. 2005. Non-conventional low cost adsorbents for dye removal: a review. Bioresource Technology. 97. 1061 – 1085.
18. ERDEM, E., CÖLGEÇEN, G., DONAT, R. 2005. The removal of textile dyes by diatomite earth. Journal of Colloid and Interface Science. 282. 314 – 319.
19. EREN, E., AFSIN, B. 2005. Effect of cation exchanged bentonites (CEBs) on the agregation of a cresol based dye. Dyes and Pigments. 33. 1 – 5.
20. FINCATO, F., WALBER, M., SCHNEIDER, I. A. H. 1998. Remoção do corante Rodamina B de efluentes do tingimento de ágatas por adsorção na biomassa do macrófito aquático salvínia sp.. Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Florianópolis, SC, p. 357-364.
21. FURLAN, L., FÁVERE, V. T., LARANJEIRA, M. C. M., DURAN, N. 1998. Adsorção do corante C. I. Amarelo Reativo 135 sobre o biopolímero Quitosana. Anais do. II Encontro Brasileiro de Adsorção, p. 439-447, Florianópolis, SC.
22. GARG, V.K., GUPTA, R., YADAV, A.B., KUMAR, R. 2003. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. Bioresource Technology. 89. 121 – 124.

23. GHOREISHI, S.M., HAGHIGHI, R., 2003. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chem. Eng. J.* 95, 163–169.
24. GÓMEZ, V., LARRECHI, M.S., CALLAO, M.P. 2007. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere*, 69.1151 – 1158.
25. GUARATINI, C.C.I., ZANONI, M.V.B. 1999. Corantes Têxteis. *Química Nova*, 71 – 78.
26. GUPTA, V.K., SUHAS. 2009. Applications of low-cost adsorbents for dye removal – a review. *Journal of Environmental Management*. 90. 2313 – 2342.
27. HISARLI, G. 2005. The effects of acid and alkali modification on the adsorption performance of fuller's earth for basic dye. *Journal of Colloid and Interface Science*. 281. 18 – 26.
28. JAIN, R., SIKAWAR, S. 2008. Removal of hazardous dye conformed from waste material. *Journal of Hazardous Materials*.
29. KARIM, A.B., MOUNIR, B., HACHKAR, M., BAKASSE, M., YAACOUBI, A. 2009 Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto moroccan clay. *Journal of Hazardous Materials*. 168. 304 – 309.
30. KHRAISHEH, M.A.M., AL-GHOUTI, M.A., ALLEN, S.J., AHMAD, M.N. 2005. Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Water Research*. 39. 922 – 932.
31. LEAL, C.C. 2004. Avaliação da remoção de cor de efluentes têxteis por adsorção em mesocarpo de coco. Dissertação de mestrado, UFPE, Pernambuco.
32. LEE, J.W., CHOI, S.P., THIRUVENKATACHARI, R., SHIM, W.G., MOON, H. 2006. evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes of the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*, 69, 196 – 203.
33. LIMA, N. S. 2003. Recuperação de rejeitos da clarificação de óleos vegetais por dessorção/extração. Dissertação de mestrado, UFPE, Pernambuco.
34. LIN, J.X., ZHAN, S.L., FANG, M.H., QIAN, X.Q., YANG, H. 2008. Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash. *Journal of Environmental Management*. 87. 193 – 200.
35. LUO, X., ZHAN, Y., HUANG, Y., YANG, L., TU, X., LUO, S. 2011. Removal of water soluble dyes from water environment using novel magnetic molecularly imprinted polymer. *Journal of Hazardous Materials*. 187. 274 – 282.

36. MALL, I.D., SRIVASTAVA, V.C., AGARWAL, N.K. 2006. removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments*. 69. 210 – 223.
37. McCABE, W., SMITH, J., HARRIOTT, P. 2004. Unit operations of chemical engineering. 7th edition. McGraw-Hill.
38. McKAY, G. 1980. Colour removal by adsorption. *Am. Dyestuff Rep.*, v. 69, p. 38-46.
39. McKAY, G. 1979. Coloured effluent - Environmental and legal aspects. *Water & Waste Treatment*, p. 37-41.
40. McKAY, G. 1981. Design Models for adsorption systems in wastewater treatment. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 31, p. 717-731.
41. MORAIS, L. C., FREITAS, O. M., GONÇALVES, E. P., VASCONCELOS, L. T., GONZÁLEZ BEÇA, C.G. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process, v. 33, no 4, p. 979-988, 1999
42. ÖZCAN, A.S., ERDEM, B., ÖZCAN, A. 2005. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids and Surfaces A*. 266. 73 – 81.
43. PAPIC, S., KOPRIVANAC, N., BOZIC, A.L., METES, A. 2004. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes and Pigments*, 62. 291 – 298.
44. PERRY, R.H., GREEN, D.W., MALONEY, J.O. 1999. Perry's Chemical Engineer's Handbook, 7^a Ed. McGraw-Hill. Adsorption and Ion Exchange – pag. 1497 – 1562.
45. ROBINSON, T., CHANDRAN, B., NIGAN, P. 2001. Removal of dye from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. 36. 2824 – 2830.
46. RUPP, M.T.C. 1996. Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos. Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
47. RUTHVEN, D. M. 1984. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley and Sons, New York.
48. SHAWABKEH, R.A., TUTUNJI, M.F. 2003. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. *Applied Clay Science*. 24. 111 – 120.
49. SILVA, T. C. 2008. Avaliação do resíduo argiloso proveniente da indústria do alumínio como adsorvente de corantes têxteis. Dissertação de mestrado, UFPE, Pernambuco.

50. SILVA FILHO, E.B., ALVES, M.C.M., DA MOTTA, M.A. 2007. Lama vermelha da indústria de beneficiamento da Alumina: Produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Matéria*. 12.n.2.
51. SING, K.S.W., EVERETT, R.A., HAUL, L.A., MOSCOU, R.A., PIEROTTI, J. ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. 1985. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure and App. Chemistry*. 57. P. 603 – 619.
52. SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M.M. 2000. Introdução à termodinâmica da engenharia química 5ª Ed. LTC, Rio de Janeiro.
53. TAHIR, S.S., RAUF, N. 2005. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*.
54. VIMONSES, V., JIN, B., CHOW, C.W.K., SAINT, C. 2009. Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide. *Journal of Hazardous Materials*.
55. ZANOTTA, P. A., PERUCH, M. G. B., MOREIRA, R. F. P. M., PORTO, L. M. 1998. Remoção de corantes de efluentes têxteis por adsorção. *Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Florianópolis, SC, p. 475-484.