

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

Nº 153

P

P

G

E

Q

PPEQ - Programa de Pós-graduação em
Engenharia Química

CEP. 50740-521 – Cidade Universitária
Recife – PE

Telefax: 0 – xx – 81 - 21267289



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL ÁCIDO POR
ADSORÇÃO UTILIZANDO CONCHAS DE AMÊIJOA**

Tarsila Maíra Nogueira de Paiva

Recife/PE

Fevereiro/2011

TARSILA MAÍRA NOGUEIRA DE PAIVA

**REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL ÁCIDO POR ADSORÇÃO
UTILIZANDO CONCHAS DE AMÊIJOA**

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

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. Joelma Morais Ferreira
Universidade Federal de Pernambuco

RECIFE, FEVEREIRO DE 2011

Catalogação na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

P149r Paiva, Tarsila Maíra Nogueira de.
Remoção de corante têxtil ácido por adsorção utilizando conchas de amêijoa / Tarsila Maíra Nogueira de Paiva. - Recife: O Autor, 2011.
xiv, 85 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.
Co-Orientador: Profª. Drª. Joelma Morais Ferreira.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011.
Inclui Referências Bibliográficas e Anexos.

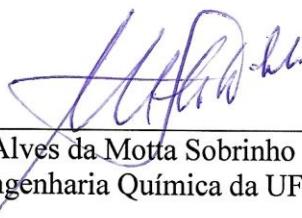
1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Nylosan. 4. Resíduo da Malacocultura. I. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2011-043

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 25 de fevereiro de 2011 a Banca
Examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Mauricio Alves da Motta Sobrinho
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profa. Dra. Joelma Morais Ferreira
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Flavio Luiz Honorato da Silva
Departamento de Engenharia Química da UFCG



Profa.Dra. Alexandra Amorim Salgueiro
Departamento de Engenharia Química da UNICAP



Prof.Dr. Mohand Benachour
Departamento de Engenharia Química da UFPE

A todos que de muitas formas me incentivaram e ajudaram para que fosse possível a concretização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela saúde, luz e força concedidas durante o desenvolvimento deste trabalho.

À minha mãe maior exemplo de amor, trabalho, dedicação, caráter, sabedoria....

Aos meus orientadores Maurício Motta e Joelma Ferreira por toda confiança, dedicação e apoio essenciais para o cumprimento deste trabalho, bem como pelo profissionalismo e competência como guiaram o caminho desta pesquisa.

À Maria do Carmo por compartilhar suas idéias, pela atenção, pelo incentivo e por sua contribuição a este trabalho.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da UFPE, pela oportunidade de realizar essa pesquisa com toda a estrutura disponível e a todos os professores do Programa.

A Thibério Souza pela paciência e carinho, por toda atenção dedicada, pelas palavras ou simples gestos de incentivo, pelas incansáveis horas de companhia nos estudos, pela sempre presente ajuda no desenvolvimento deste trabalho. Realmente obrigada.

A Deivson César pelos esclarecimentos que me foi dado ao longo desse trabalho, pela ajuda na elaboração das modelagens computacionais e pela atenção e paciência principalmente durante a fase de conclusão da dissertação.

Aos meus amigos Igor, Bruno, Adélia, Cristiane e Priscila pelo compartilhamento de momentos de anseios, tristeza e alegrias.

À aluna de Iniciação Científica Maria Thalita pela colaboração na realização dos experimentos e análise dos resultados.

Aos colegas de mestrado Luiz Carlos e Eveline pela ajuda, companhia e amizade.

À Clariant por ter cedido amostra do corante Nylosan azul brilhante.

Ao pesquisador Osmar Baraúna (ITEP), pelas análises de Difração de raios-x e área de superfície específica (BET).

Ao técnico de laboratório Marcelo (Laboratório de Engenharia de Minas) pela ajuda na preparação do material adsorvente.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pela concessão da bolsa de estudo.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a construção deste trabalho, pois ninguém faz nada sozinho.

RESUMO

A contaminação de águas naturais tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Dentro desse contexto, o setor têxtil apresenta especial destaque por utilizar grandes quantidades de água e por gerar grandes volumes de efluentes, os quais apresentam composição extremamente heterogênea. A avaliação da remoção de cor de efluentes industriais é fundamental para o controle ambiental, uma vez que esse parâmetro interfere nos processos biológicos dos ecossistemas aquáticos. A remoção da cor desses efluentes tem sido tema de muitas pesquisas, mas o desafio consiste em encontrar um método seguro, eficaz e econômico capaz de tratar esses efluentes. Neste trabalho foi utilizada a técnica de adsorção para remoção do corante ácido Nylosan azul brilhante em um resíduo da malacocultura (produção de moluscos que, envolve o cultivo de moluscos bivalves), conchas de amêijoa. Os experimentos foram conduzidos em batelada utilizando as melhores condições encontradas através da técnica de planejamento fatorial: adsorvente calcinado a 1000 °C durante qualquer intervalo de tempo estudado (3h; 6,5h e 10h), quantidade de adsorvente 2 g, granulometria 100 mesh e agitação 400 rpm. Essa pesquisa foi realizada considerando um tempo de ativação das conchas de 10h para garantir a sua total calcinação. A observação do comportamento cinético da adsorção do Nylosan sobre as conchas de amêijoa resultou na determinação de um tempo. Embora o processo adsorptivo seguisse uma cinética de adsorção com rápido estabelecimento do equilíbrio, alcançado no tempo de 1 (um) minuto, o estudo equilíbrio foi realizado no tempo de 120 minutos para garantir o total equilíbrio. O estudo cinético de adsorção demonstrou que os resultados apresentaram melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem. As isotermas de adsorção seguiram o modelo de Langmuir-Freundlich (Sips) e capacidade máxima de adsorção foi 405 mg.g^{-1} . O pH do processo manteve-se em 12,4. O valor negativo da entalpia sugere que o processo foi de natureza exotérmica. Os dados de entropia mostraram a ocorrência de uma diminuição da desordem na interface sólido-solução durante a adsorção no sistema. Os valores negativos da energia de Gibbs indicaram que o processo de adsorção do Nylosan nas conchas de amêijoa é espontâneo e que tende a ser mais favorável à medida que a temperatura diminui. A eficiência do processo foi superior a 99%. As conchas de amêijoa são bons adsorventes para o corante em estudo.

ABSTRACT

Contamination of natural waters has been identified as one of the biggest problems of modern society. Within this context, the textile sector has a particular emphasis on using large quantities of water and generate large volumes of effluent, which have extremely heterogeneous composition. Evaluation of color removal from industrial wastewater is critical for environmental control, since this parameter affects the biological processes of aquatic ecosystems. The removal of color of these effluents has been the subject of many investigations, but the challenge is to find a safe, effective and economical able to treat the effluent. In this paper we used the technique of adsorption for removal of acid dye in a bright blue Nylosan residue malacoculture (mollusc production that involves the cultivation of bivalve molluscs), shells of clams. The experiments were conducted in batches using the best conditions found by the technique of factorial design: adsorbent calcined at 1000 °C during any time interval studied (3 h, 6.5 h and 10h), 2 g of the adsorbent mass, particle size 100 mesh and 400 rpm agitation. This research was carried out considering an activation time of the shells from 10h to ensure complete calcination. The observation of kinetic adsorption Nylosan on the shells of clams resulted in a determination of a time. Although the adsorptive process followed a kinetic adsorption with rapid establishment of equilibrium reached at time 1 (one) minute, the study was conducted at equilibrium time of 120 minutes to ensure the total balance. The kinetics of adsorption showed that the results showed better adjustment to the model of pseudo-second order. The adsorption isotherms followed the Langmuir-Freundlich (Sips) and maximum adsorption capacity was 405 mg.g^{-1} . The pH of the process remained at 12.4. The negative value of enthalpy suggests that the process was exothermic. The entropy data showed the occurrence of a decrease in disorder in the solid-solution interface during adsorption in the system. The negative values of Gibbs energy indicated that the adsorption process of the shells of clams Nylosan is spontaneous and that tends to be more favorable as the temperature decreases. Process efficiency was above 99%. The shells of clams are good adsorbents for dye in the study.

ÍNDICE

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
NOMENCLATURA	xiii
CAPÍTULO I	
1. INTRODUÇÃO	2
CAPÍTULO II	
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL	7
2.1.1. Efluente têxtil	8
2.1.2. Perfil ambiental	9
2.2. CORANTES TÊXTEIS.....	9
2.2.1. Classificação dos Corantes.....	10
2.2.2. Corantes Ácidos	12
2.3. MÉTODOS DE REMOÇÃO DE CORANTES	14
2.3.1. Adsorção.....	15
2.3.2. Fatores que influenciam na adsorção	17
2.3.3. Isotermas de adsorção	19
2.3.4. Termodinâmica do processo de adsorção.....	24
2.3.5. Cinética de adsorção.....	26
2.4. ADSORVENTES	30
2.4.1. Materiais utilizados como adsorventes na remoção de corantes têxteis.....	30
2.4.2. Resíduo da maricultura.....	35
CAPÍTULO III	
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1. MATERIAIS	38

3.1.1. Adsorvato	38
3.1.2. Adsorvente	38
3.2 MÉTODOS	39
3.2.1. Caracterização do adsorvente	39
3.2.2. Estudo preliminar	40
3.2.3. Planejamento Fatorial dos Experimentos	41
3.2.4. Estudo do processo adsortivo	43
CAPÍTULO IV	
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	47
4.1.1. Análise mineralógica dos adsorventes por difração de raios-x	47
4.1.2. Avaliação da superfície específica e volume de poros	49
4.1.3. Microscopia eletrônica de varredura e EDS	49
4.2. ESTUDOS PRELIMINARES	51
4.3. PLANEJAMENTO FATORIAL DOS EXPERIMENTOS	54
4.3.1. Planejamento experimental I – Efeito da temperatura e tempo de calcinação do adsorvente	54
4.3.2. Planejamento Experimental II – Efeito de variáveis no processo adsortivo	57
4.4. AVALIAÇÃO DO PROCESSO ADSORTIVO	60
4.4.1. Estudo do equilíbrio de adsorção	60
4.4.2. Efeito da temperatura na adsorção - estudo termodinâmico	63
4.4.3. Estudo de eficiência de adsorção.....	66
4.4.4. Modelagem matemática do estudo cinético	67
CAPÍTULO V	
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	72
5.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS	72
5.2. PERSPECTIVAS	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
ANEXOS.....	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Córrego contaminado com efluente de tinturarias e lavanderias industriais em Toritama. Fonte: Salgueiro (2007).....	8
Figura 2. Estruturas químicas de corantes ácidos. (a) Ácido Scarlet – AS GR, (b) Ácido 2G Dark Blue – ADB 2G, (c) Ácido Black 1, (d) Ácido Blue 193. Fonte: Figura 1(a) e 1(b) Li <i>et al.</i> (2010) e Figura 1(c) e 1(d) Sun <i>et al.</i> (2010).	13
Figura 3. Classificação das isotermas de adsorção em fase aquosa. Fonte: Giles <i>et al.</i> (1974a,b).	20
Figura 4. Isotermas de adsorção. Fonte: McCABE <i>et al.</i> (2001).	20
Figura 5. Conchas de amêijoa: (a) sem Trituração (b) triturada em grandes partes, (c) classificadas a 20 mesh e (d) classificadas a 100 mesh.....	39
Figura 6. Difratograma de raios-x da concha “in natura” de granulometria 100 mesh.....	47
Figura 7. Difratograma de raios-x da concha calcinada (1000 °C/10 h) de granulometria 100 mesh antes do processo de adsorção.....	48
Figura 8. Difratograma de raios-x da concha calcinada (1000 °C/10 h) de granulometria 100 mesh após o processo adsorptivo.....	48
Figura 9. Microfotografia da amostra 1 com aumento de 500 vezes.	50
Figura 10. Microfotografia da amostra 2 com aumento de 500 vezes.	50
Figura 11. Microfotografia da amostra 3 com aumento de 500 vezes.	50
Figura 12. Variação da concentração de corante no seio do líquido em função do tempo para a granulometria Faixa A > 20 < 100 mesh (adsorvente “in natura”), $C_{A0} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, 400 rpm, 30° C.	52
Figura 13. Variação da concentração de corante no seio do líquido em função do tempo para a granulometria Faixa B >100 mesh (adsorvente “in natura”), $C_{A0} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, 400 rpm, 30° C.....	52
Figura 14. Perfil cinético de adsorção para o resíduo da maricultura com granulometria Faixa A >20 <100 mesh (adsorvente “in natura”), $C_{A0} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, 400 rpm, 30° C.....	53
Figura 15. Perfil cinético de adsorção para o resíduo da maricultura com granulometria Faixa B > 100 mesh (adsorvente “in natura”), $C_{A0} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, 400 rpm, 30° C.....	53
Figura 16. Gráfico de Pareto referente ao planejamento experimental I.....	56
Figura 17. Superfície de resposta para a adsorção do corante Nylosan através de resíduo de malacocultura.	56
Figura 18. Adsorvente “in natura” (a) e submetido a diferentes tratamentos térmicos: (b) 500 °C por 3 horas, (c) 500 °C por 10 horas, (d) 750 °C por 6 horas e 30 minutos, (e) 1000 °C por 3 horas, (f) 1000 °C por 10 horas.....	57

Figura 19. Gráfico Pareto referente ao Planejamento experimental II.....	59
Figura 20. Efeito da quantidade de adsorvente (M) e granulometria (G) sobre a quantidade adsorvida do Nylosan por unidade de massa do adsorvente conchas de amêijoa.....	60
Figura 21. Comparação da coloração do adsorvente após adsorção em concentrações crescentes do corante Nylosan.....	61
Figura 22. Testes de equilíbrio para o Nylosan em conchas de amêijoa tratadas (1000° C por 10h) nas temperaturas de 30°C (●), temperatura de 45°C (●) e temperatura de 65°C (●), $C_{A0}=15 \text{ mg.L}^{-1}$, pH=12,4, t=120 minutos, 450 rpm.	62
Figura 23. Quantidade máxima removida nas diferentes temperaturas avaliadas.....	63
Figura 24. Gráfico $\ln(K_e) \times 1/T$	65
Figura 25. Efeito do tempo de contato na remoção do Nylosan a 15 mg.L ⁻¹ (a) pela concha a 100 mesh, 30 °C. (b) após 1 minuto de adsorção, (c) após 120 minutos de adsorção.	66
Figura 26. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem empregado na adsorção do corante Nylosan nas conchas de amêijoa, 450 rpm, 30 °C, $C_{A0}=15 \text{ mg.L}^{-1}$, pH=12,4: (a) evolução da concentração, (b) evolução da quantidade adsorvida.....	68
Figura 27. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem empregado na adsorção do corante Nylosan nas conchas de amêijoa, 450 rpm, 30 °C, $C_{A0}=15 \text{ mg.L}^{-1}$, pH=12,4: (a) evolução da concentração, (b) evolução da quantidade adsorvida.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação de acordo com a constituição química dos corantes do Colour Índex.	11
Tabela 2. Faixa de exaustão de várias classes de corantes.	12
Tabela 3. Vantagens e desvantagens de métodos utilizados na remoção de corantes têxteis.	15
Tabela 4. Diferença entre adsorção física e química.	17
Tabela 5. Adsorventes investigados na adsorção de corantes, com suas respectivas capacidades máxima de adsorção, a isoterma de adsorção e o modelo cinético.	32
Tabela 6. Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2^2	42
Tabela 7. Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2^3	43
Tabela 8. Resultados da área específica e do volume dos poros (BET).	49
Tabela 9. Composição do adsorvente pelo método EDS.	51
Tabela 10. Matriz de planejamento para um fatorial 2^2	54
Tabela 11. Avaliação Estatística do Planejamento Experimental I.	55
Tabela 12. Matriz de planejamento para um fatorial 2^3	58
Tabela 13. Avaliação Estatística do Planejamento Experimental II.	58
Tabela 14. Parâmetros das isotermas de Langmuir-Freudlich na adsorção do corante Nylosan em conchas de amêijoa.	62
Tabela 15. Ajustes lineares de $\ln(q_t/C_A)$ em função de q_t e valores de K_e para a adsorção do Nylosan.	64
Tabela 16. Parâmetros termodinâmicos na adsorção do Nylosan pelas conchas da amêijoa.	65
Tabela 17. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, na remoção do Nylosan utilizando a concha de marisco, por adsorção a 30º C.	70

NOMENCLATURA

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE
A	Agitação	rmp
A_C	Quantidade de material acumulado no volume de controle	-
A_D	Adsorção no volume de controle	-
C_A	Concentração final de adsorvato	mg.L ⁻¹
C_{A0}	Concentração inicial de adsorvato	mg.L ⁻¹
e	Eficiência do processo	%
G	Granulometria	mesh
K_{ad}	Constante relacionada à capacidade de adsorção do sólido	-
K_A	Constante de equilíbrio de adsorção	L.mg ⁻¹
K_e	Constante de equilíbrio termodinâmico	-
K_1	Coeficiente de transferência de massa do modelo <i>pseudo-primeira ordem</i>	min ⁻¹
K_2	Coeficiente de transferência de massa do modelo <i>pseudo-segunda ordem</i>	min.g.(mg) ⁻¹
M	Massa de adsorvente	g
M_E	Quantidade de material que entra no volume de controle	-
M_F	Quantidade de material que sai no volume de controle	-
M_S	Massa do sólido	mg
n	Parâmetro de heterogeneidade	-
n^*	Constante relacionada à intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície	-
q_{eq}	Capacidade adsortiva no equilíbrio	mg.g ⁻¹
$q_{máx}$	Capacidade de adsorção de saturação na monocamada (capacidade adsortiva máxima)	mg.g ⁻¹
q_t	Capacidade adsortiva no tempo t	mg.g ⁻¹
R	Constante universal dos gases perfeitos	J.(mol.K) ⁻¹
R_E	Reação que ocorre no volume de controle	-
T	Temperatura de adsorção	K
t	Tempo	min

V	Volume de líquido	L
ΔH_{Ads}	Variação de entalpia de adsorção	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔG_{Ads}	Variação da energia livre de Gibbs de adosorção	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔS_{Ads}	Variação de entropia de adsorção	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda máximo	nm

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e freqüentes, principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. A contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna (KUNZ; ZAMORA, 2002).

A crise de falta de água é um dos males do novo século. A abundância de água causa uma falsa impressão de recurso inesgotável. De acordo com especialistas, 95,1% da água do planeta é salgada. Dos 4,9% que sobraram, 4,7% encontram-se na forma de geleiras ou regiões subterrâneas de difícil acesso. Apenas 0,147% restantes estão aptos para o consumo em lagos, nascentes e lençóis subterrâneos (MACÊDO, 2001).

Segundo Mancuso e Santos (2003), pelo menos 8% da reserva mundial de água doce estão no Brasil, sendo que 80% desses encontram-se na Região Amazônica e os restantes 20% concentram-se nas regiões onde vivem 95% da população brasileira.

Aliada à falta de água está a má distribuição e contaminação desse recurso. Cerca de 1,4 bilhão de pessoas não têm acesso à água limpa, a cada oito segundos uma criança morre por alguma doença relacionada com água contaminada e 80% das enfermidades no mundo são contraídas por água poluída (MACÊDO, 2001).

A água é um fator limitante para o desenvolvimento urbano, industrial e agrícola nas regiões áridas e semi-áridas. Administradores governamentais e entidades gestoras de recursos hídricos procuram continuamente novas fontes de recursos para complementar a disponibilidade hídrica ainda disponível (MANCUSO; SANTOS, 2003).

Os maiores consumidores da água são a agricultura e as indústrias. A interação entre as atividades industriais e o meio ambiente tem sido tema de maior relevância política e social na atualidade, considerando que a água será provavelmente a matéria-prima de maior escassez no novo milênio (QUADROS, 2005).

O parque têxtil é um importante setor da economia brasileira, sendo que o Brasil é um dos dez maiores produtores mundiais de fios, tecidos e malhas, ocupando o terceiro lugar na produção de tecidos de algodão (RODRIGUES *et al.*, 2010). Em contrapartida, as indústrias têxteis são responsáveis pelo uso intenso de corantes dos mais variados e pela produção de grande volume de efluentes de carga orgânica elevada com presença de corantes, os quais, durante o processo de tingimento, não se aderem à fibra e acabam sendo descartados

juntamente com o efluente final, gerando sérios problemas ambientais devido à sua potente ação poluidora tanto no solo quanto na água (RODRIGUES *et al.*, 2010)

Leal (2003) informou que em 2003 eram produzidos no mundo mais de 700 mil toneladas, de 10 mil tipos de corantes. No Brasil, o setor têxtil é responsável por 2,6% da demanda mundial. Estima-se que pelo menos 30% dos corantes usados nos processamentos têxteis, se perdem nos resíduos durante as etapas secundárias do beneficiamento. Assim um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil está relacionado à eliminação desses efluentes (LEAL, 2003). Quando esses efluentes não são tratados adequadamente podem permanecer por cerca de 50 anos no meio ambiente, colocando em risco a estabilidade dos ecossistemas aquáticos, bem como a saúde pública (BANAT *et al.*, 1996).

Em Pernambuco, um dos grandes problemas enfrentados pela Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (CPRH) é a poluição hídrica provocada pelo lançamento de efluentes das indústrias têxteis, em especial àquelas localizadas na Região do Agreste, no Pólo de Confecções localizado nos municípios de Caruaru, Santa Cruz do Capibaribe e Toritama. O problema ambiental agrava-se à medida que esses efluentes são descartados em corpos hídricos da Região, responsável pelo abastecimento da água dos municípios citados, o que vem acarretando problemas de qualidade de água para o abastecimento, elevando de certa forma o custo de operação dos processos de tratamentos (SILVA, 2005).

Além de causarem poluição visual e prejuízos à biota aquática, estudos recentes têm mostrado que algumas classes de corantes podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos. Devido às implicações ambientais citadas, novas tecnologias têm sido estudadas para a degradação ou imobilização desses compostos em efluentes têxteis (RUTZ, 2008).

Diferentes métodos tais como coagulação, eletrocoagulação, flotação, oxidação química, filtração e degradação microbiana têm sido empregados para a remoção de corante a partir de águas residuais. Esses métodos podem sofrer uma ou mais limitações, não sendo bem sucedidos em remover completamente o corante dessas águas. Em contrapartida, a adsorção é um dos métodos promissores de tratamento, com uma alta eficiência, evitando subprodutos nocivos à água tratada (XIA *et al.*, 2011).

A adsorção de corantes em vários materiais tem sido amplamente investigada. Estudos têm sido realizados a fim de diminuir o custo do tratamento. A maioria dos sistemas comerciais utiliza, atualmente, carvão ativado como adsorvente, mas possui a desvantagem de ser um material de custo elevado em relação a um adsorvente que provém de material de resíduo, por exemplo. Adsorventes não convencionais de baixo custo, incluindo materiais

naturais e resíduos da indústria e da agricultura, têm sido propostos por vários pesquisadores, segundo Qiu *et al.* (2009).

O material selecionado para esse estudo de adsorção foi um resíduo da malacocultura (cultivo de moluscos bivalves). Essa atividade tem se destacado no Brasil devido ao seu potencial comercial, gerando empregos diretos e indiretos e contribuindo para o desenvolvimento social das comunidades produtoras (PETRIELLI, 2008). A prática desordenada dessa atividade gera uma quantidade muito maior de resíduos quando comparada com a produção natural. Isso causa inúmeros impactos ambientais, poluição visual, odores em terrenos de acumulação do material descartado, danos à atividade turística, assoreamento de áreas de cultivo, alterações locais na qualidade das águas (BOCCHESE *et al.*, 2008).

Diante do exposto, o presente projeto, ciente das necessidades de implementação de métodos e técnicas capazes de minimizar os impactos ambientais provocados pelo descarte dos efluentes líquidos gerados nos processos de indústrias têxteis, bem como, sobre o reflexo de suas consequências na saúde humana, propõe um tratamento secundário, tecnológico e eficiente, recorrendo aos processamentos adsortivos, com aplicação de um resíduo natural e facilmente disponível como adsorvente e, consequentemente, garantindo reservas de água para gerações futuras com melhores condições de vida e saúde.

Dessa forma, esse trabalho teve como objetivo verificar a viabilidade de resíduos da maricultura para uso como adsorvente na remoção de corantes de efluentes da indústria têxtil, presentes em água. A avaliação da viabilidade foi realizada através da determinação de parâmetros de adsorção em banho finito, seguida de uma modelagem do processo, contribuindo com informações para minimização dos problemas ambientais.

Para alcançar tal objetivo, foram definidas as seguintes metas:

- Caracterização e preparação do adsorvente;
- Estudo adsortivo preliminar para avaliar a capacidade de remoção dos corantes;
- Planejamento experimental fatorial para determinação das melhores condições de operação em banho finito com vistas a determinar a capacidade máxima de adsorção;
- Determinação dos parâmetros de estudo do processo de adsorção: cinética, isoterma de equilíbrio e capacidade máxima de adsorção e dados termodinâmicos em banho finito;
- Modelagem do processo adsortivo em banho finito;
- Desenvolvimento de aplicações para esses resíduos, valorizando um passivo ambiental, agregando-lhe valor, como uma alternativa aos sistemas atuais de disposição.

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos distribuídos da seguinte maneira:

O primeiro capítulo expõe os problemas provocados pelos resíduos provenientes da indústria têxtil, os riscos causados pela contaminação e os meios de descontaminação dos efluentes gerados.

O segundo capítulo mostra a revisão bibliográfica, apresentando os fundamentos nos quais se baseou este trabalho. Neste estão detalhados os principais processos de adsorção, as características do adsorvato (corante) e do adsorvente (conchas de marisco), utilizados na adsorção.

No terceiro capítulo, é detalhada a metodologia utilizada para o desenvolvimento dessa pesquisa. Apresentam-se as metodologias das etapas de preparação e caracterização do adsorvente, e as etapas experimentais realizadas.

No quarto capítulo, estão os resultados e discussões das análises realizadas nos ensaios de equilíbrio e de cinética de adsorção.

O quinto capítulo apresenta as conclusões extraídas diante dos resultados obtidos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL

O conjunto de efeitos positivos e negativos que uma atividade econômica em funcionamento ou ainda projetada, exerce sobre o nível de vida e o ambiente físico de uma zona de influência, em particular os efeitos dos contaminantes dos efluentes têxteis sobre os diferentes elementos receptores (homem, ar, corpos de água e solo) é definido como impacto ambiental (SILVA, 2008).

A contaminação química dos elementos receptores com uma vasta gama de poluentes é um problema ambiental grave, devido à toxicidade para o homem e outros organismos. Muitas indústrias geram águas residuais, contendo diferentes tipos de poluentes orgânicos e inorgânicos. Um exemplo dessas indústrias é a têxtil que utiliza grandes volumes de água nas operações de processamento e, portanto, geram grandes quantidades de efluente, contendo corantes sintéticos dissolvidos e outros produtos, como agentes dispersantes, surfactantes, sais, emulsionantes e metais pesados (KHALED *et al.*, 2009).

Em Pernambuco, o município de Toritama foi considerado responsável pela produção de 25 % do jeans produzido no Brasil. Em 2000, foram contabilizadas 226 empresas com o Cadastro Nacional da Pessoa Jurídica (CNPJ) atuantes. O problema ambiental gerado pela atividade têxtil nessa região é crítico, chegando a consumir 40 litros de água por cada peça lavada. As empresas de grande porte¹ consomem, em média, 200 mil litros/dia e essa água não é reaproveitada. As tinturarias e lavanderias industriais não possuem sistema de tratamento adequado dos efluentes de acordo com a legislação vigente e cometem infração ambiental ao despejarem a água resíduária do processo de beneficiamento de confecções nos rios (Figura 1) (SALGUEIRO *et al.*, 2007).

¹ A Lei nº 11.638 de 27 de dezembro de 2000 estabelece que empresa de grande porte, a pessoa jurídica que tiver receita bruta anual superior a doze milhões de reais.



Figura 1. Córrego contaminado com efluente de tinturarias e lavanderias industriais em Toritama. Fonte: Salgueiro (2007).

2.1.1. Efluente têxtil

Os efluentes dessas indústrias causam destruição à vida aquática quando lançados nos rios sem tratamento adequado. Estima-se que pelo menos 20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes, devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras (CLAUSEN; TAKASHIMA, 2007). A remoção desses compostos dos rejeitos industriais é um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil. Sobretudo, considerando que os corantes não pertencem a uma mesma classe de compostos químicos, mas englobam diversas substâncias com grupos funcionais diferenciados, com grande variedade na reatividade, solubilidade, volatilidade e estabilidade que, por sua vez, requerem métodos específicos de identificação, quantificação e degradação. Não é possível, portanto, remover adequadamente qualquer corante adotando apenas um procedimento. Além disso, o uso rotineiro de vários outros aditivos químicos de composição diversificada como umectantes, antiespumantes, eletrólitos, dispersantes, ajustadores de pH, normalizadores, sequestrantes, durante o banho de tintura, a montagem e a fixação, dificulta o processo de remoção. Se não forem tratados adequadamente antes de lançados em águas naturais (nascentes, rios, lagos, mares), os efluentes provenientes da indústria de corantes ou de processos envolvendo tintura têxtil podem modificar o ecossistema e/ou atingir a saúde da população (SILVA, 2008).

2.1.2. Perfil ambiental

O descarte de efluentes sem tratamento nas águas superficiais pode modificar a sua coloração natural e provocar a formação de espumas na superfície do corpo hídrico. A espuma reduz a proporção de transferência de oxigênio através da superfície do rio e limita a capacidade de autodepuração da corrente. Os rejeitos coloridos podem ainda diminuir a transparência da água e impedir a penetração da radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética e provocar distúrbios na solubilidade dos gases, causando danos nas guelras e brânquias dos organismos aquáticos, além de perturbar seus locais de desova e refúgio. Esses compostos podem permanecer por cerca de 50 anos em ambientes aquáticos, pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu entorno. Os produtos da degradação de grande parte dos corantes nesses ambientes e no homem podem ser ainda mais nocivos que os próprios pigmentos. A informação disponível sobre a toxicidade e o risco dos corantes sintéticos e o impacto dos rejeitos na qualidade da água e em ecossistemas aquáticos é muito pouco difundida, apesar da grande quantidade de resíduos gerada pela indústria em todo o mundo (SILVA, 2008).

A legislação vigente no país estabeleceu padrões para lançamento de efluentes na Resolução CONAMA nº 357/05, complementar à Resolução CONAMA nº 20/86, que classifica os corpos hídricos do território nacional em águas doces, salobras e salinas. Conforme essa resolução, o efluente descartado não pode alterar a classificação do corpo receptor, e de acordo com a classificação, a coloração no efluente deve ser desde virtualmente ausente até o máximo de 75 uH ou mg Pt-Co/L (unidade de hazen ou miligramas de platina por litro, unidade utilizada para medição de cor de luz transmitida através de líquidos). A Portaria nº 518 de 25/03/2004 estabelece um valor de cor aparente para a potabilidade da água de 15 mg Pt-Co/L. Torna-se assim necessário, a submissão do efluente colorido a tratamentos para que sejam atendidos os padrões estabelecidos na legislação (MELO, 2007).

2.2. CORANTES TÊXTEIS

O interesse no potencial poluidor que envolve os corantes têxteis é baseado principalmente no elevado grau de toxicidade desses corantes, pois a maioria é considerada carcinogênica. Isso se deve, principalmente porque esses compostos apresentam em sua estrutura compostos aromáticos, os quais podem ser biotransformados por metabolismos microbiológicos e gerarem subprodutos tóxicos e/ou carcinogênicos (LEAL, 2003).

Estima-se que existem mais de 100.000 corantes disponíveis comercialmente (RAFATULLAH *et al.*, 2010). Anualmente, são produzidos mais de 0,7 milhões de toneladas de corantes sintéticos no mundo inteiro (MAHMOODI *et al.*, 2010), tais como os reativos, ácidos, básicos, dispersos, azo, diazo, baseados em antraquinonas e metais complexos (SILVA, 2008).

Os corantes sintéticos apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante o seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias. São compostos químicos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente devido à presença de grupos cromóforos, tais como nitro, nitroso, azo e carbonilo. A cor desses compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos, tais como etilo, nitro, amino, sulfônico, hidroxilo, metóxi, etóxi, cloro e bromo (GEADA, 2006). Assim, a molécula de corante é constituída por duas partes principais: o grupo cromóforo, que dá a cor ao composto, e grupos auxiliares (auxocromos), que facilitam a sua afinidade para o substrato e que são responsáveis pela fixação do corante à fibra, tecido, couro, cabelo, papel, entre outros, conferindo uma coloração resistente à luz e à lavagem (GUPTA & SUHAS, 2009). A solubilidade dos corantes é determinada pelos grupos auxiliares do cromóforo. A fixação do corante ao substrato é feita através de reações químicas ou por adsorção do corante ao substrato. A retenção das moléculas do corante pela fibra envolve várias forças atrativas, incluindo interações intermoleculares e iônicas, forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio. Interações iônicas ocorrem, por exemplo, no caso dos corantes ácidos (aniônicos) e dos corantes básicos (catiônicos). Esses grupos interagem com os grupos de polaridade oposta presentes na fibra. Por vezes, é necessária a adição de sais metálicos (mordente) para aumentar a intensidade da interação corante/fibra. Os metais complexam com os grupos polares da fibra, originando sítios mais polarizados e aptos a uma interação mais forte com as moléculas do corante. A estabilidade da molécula do corante está diretamente associada à força de ligação química dos átomos componentes dos grupos cromóforos e auxocromos. Um dos aspectos mais importantes dos corantes é a sua durabilidade ou capacidade de permanência sem alteração da cor, a chamada resistência ou solidez à luz (GEADA, 2006).

2.2.1. Classificação dos Corantes

Os corantes utilizados pela indústria têxtil podem ser classificados de acordo com sua estrutura química de seu grupo cromóforo (Tabela 1) ou pela forma de fixação e afinidade à fibra têxtil (MELO, 2007).

Tabela 1. Classificação de acordo com a constituição química dos corantes do Colour Index.

Classe Química	Referência do índice de cor (CI)	Classe Química	Referência do índice de cor (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
Xanteno	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: Geda (2006).

De acordo com Guaratini e Zanoni (1999) os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação à fibra são:

- Corantes básicos
- Corantes ácidos
- Corantes diretos
- Corantes de enxofre
- Corantes à cuba
- Corantes azóicos
- Corantes dispersos
- Corantes reativos
- Corantes metalizados

Estima-se que sejam perdidos, durante a síntese e o processamento, aproximadamente 15% da produção total de corantes e pigmentos. Isso corresponde a uma descarga média diária de 128 toneladas para o meio ambiente. A principal fonte dessa perda está nos resíduos líquidos, por causa da exaustão incompleta (10 a 20% de perdas). No caso dos pigmentos, a perda é de apenas 1 a 2%. Durante o processo de tingimento, a maior parte do corante é

exaurida pela fibra, mas a fração que não estiver já fixada, segue junto com a água de descarte. Na Tabela 2, está representada a faixa de exaustão de várias classes de corantes (CARVALHO, 2010).

Tabela 2. Faixa de exaustão de várias classes de corantes.

Classe de Corante	Fibra	Grau de Fixação (%)	Perda para o Efluente
Ácido	Poliamida	80-95	5-20
Básico	Acrílico	95-100	0-5
Direto	Celulose	70-95	5-30
Disperso	Poliéster	90-100	0-10
Metalizados	Lã	90-98	2-10
Reativo	Celulose	50-90	10-50
Sulfurosos	Celulose	60-90	10-40
À cuba	Celulose	80-95	5-10

Fonte: Carvalho (2010).

Esse trabalho foi desenvolvido no Grupo de Pesquisas em Tecnologia Ambiental (GPTA-UFPE), o qual firmou colaboração com a Clariant para a remoção de diversos corantes em efluentes. Nessa parceria, ficou estabelecido que esta pesquisa realizasse o estudo de remoção de corante têxtil ácido de efluentes têxteis em resíduo.

2.2.2. Corantes Ácidos

Os corantes ácidos correspondem a um grande grupo de corantes aniónicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Esses grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato) liga-se à fibra através de uma troca iônica, envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Esses corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação (GUARATINI; ZANONI, 1999). Podem possuir íons metálicos em sua estrutura (corantes

metalizados), normalmente o cromo, são muito estáveis, não se degradando durante o processo de tingimento. Sua fixação é da ordem de 80 a 93%, sendo utilizados para tingir as fibras de lã e o nylon (GEADA, 2006; MELO, 2007). A Figura 2 ilustra as estruturas químicas de alguns corantes ácidos.

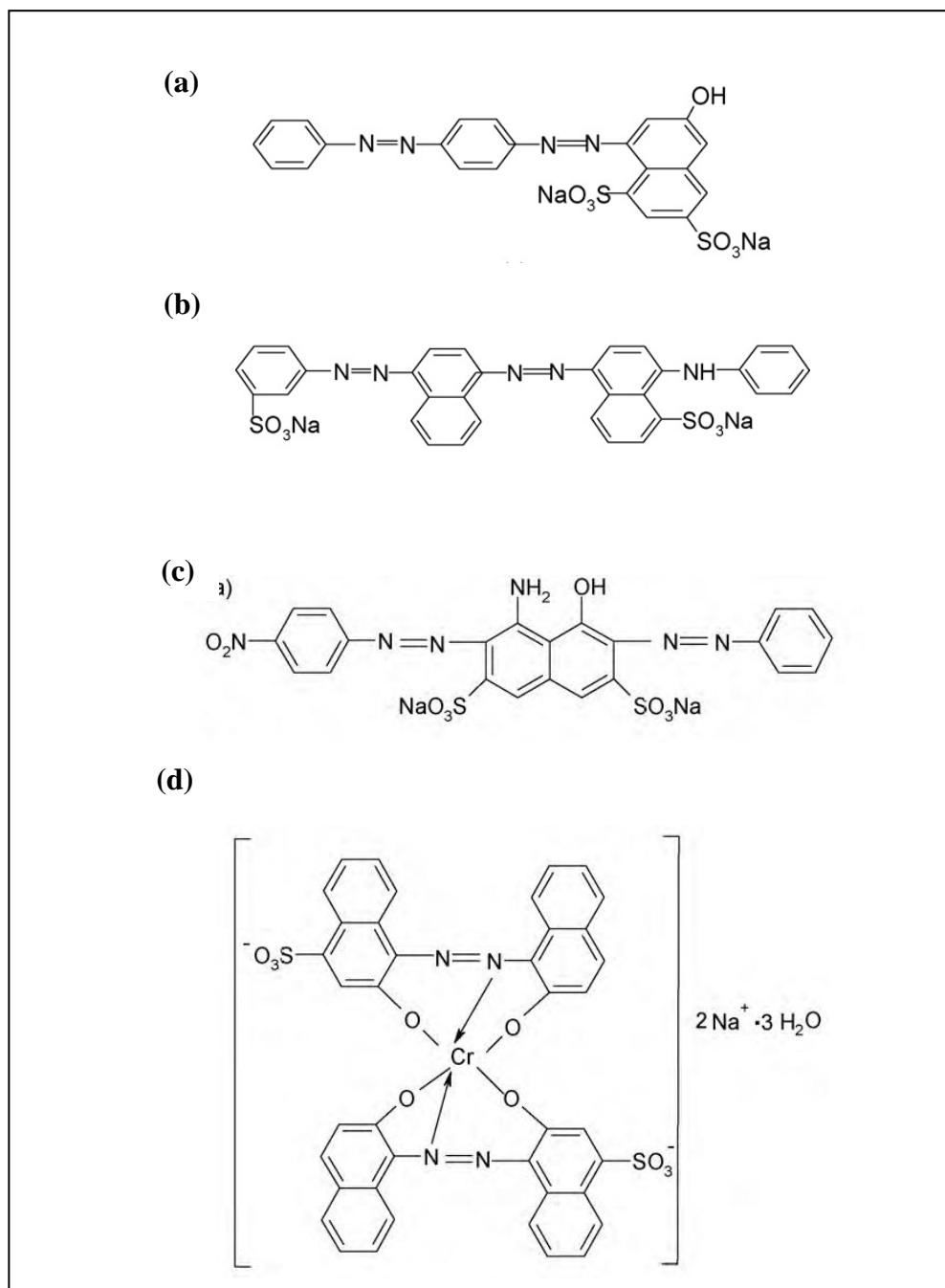


Figura 2. Estruturas químicas de corantes ácidos. (a) Ácido Scarlet – AS GR, (b) Ácido 2G Dark Blue – ADB 2G, (c) Ácido Black 1, (d) Ácido Blue 193. Fonte: Figura 1(a) e 1(b) Li *et al.* (2010) e Figura 1(c) e 1(d) Sun *et al.* (2010).

2.3. MÉTODOS DE REMOÇÃO DE CORANTES

Os corantes que são insolúveis geralmente apresentam facilidade de remoção por métodos clássicos como coagulação/flocação. No entanto, os corantes solúveis em água são muito difíceis de serem eliminados dos efluentes (CARVALHO, 2010).

Na literatura são encontrados diferentes métodos que são utilizados para tratar efluentes aquosos coloridos (TUNUSSI & SOBRINHO, 2003; WANG *et al.*, 2007; LU *et al.*, 2009; KHOUNI *et al.*, 2011; AMAR *et al.*, 2009).

Não existe um método geral para descoloração de efluentes aquosos da indústria têxtil. A maior parte das indústrias realiza processos de tratamentos fundamentados na operação de precipitação/coagulação, seguida de ação biológica, principalmente com lodos ativados (BRUNO, 2008). As técnicas de tratamento fundamentadas em processo de coagulação seguida por flotação ou sedimentação apresentam elevada eficiência na remoção de material particulado, mas a remoção de cor e de compostos orgânicos dissolvidos é deficiente (CARVALHO, 2010).

Entre os métodos químicos para a remoção de cor, o processo oxidativo é um dos mais comumente usados para descoloração e o principal agente oxidante é o peróxido de hidrogênio. Há outros métodos oxidativos que utilizam reagente de Fenton (H_2O_2 -Fe(II)), hipoclorito de sódio, ozonização, fotoquímico ou eletroquímica (CARVALHO, 2010).

Os métodos biológicos utilizam microrganismos por meio de processos aeróbicos ou anaeróbicos; no entanto, a capacidade dos micro-organismos de degradarem alguns compostos orgânicos é limitada. Pequenas diferenças na estrutura de um composto, ou na composição do meio, podem dificultar o funcionamento do sistema biológico. Além disso, os microrganismos podem não degradar totalmente o composto e transformá-lo em produtos mais tóxicos e/ou mutagênicos (RAMYA *et al.*, 2008; ROBINSON *et al.*, 2001).

Os métodos físicos podem ser: filtração, membrana, resina de troca iônica, irradiação ou adsorção. A técnica de adsorção tem se destacado em relação aos métodos convencionais, em virtude de sua eficiência na remoção de poluentes mais estáveis e em baixas concentrações (ROBINSON *et al.*, 2001).

A maior parte dos métodos apresenta uma ou mais limitações e nenhum deles remove completamente a cor de efluentes aquosos. O processo de adsorção tem se revelado uma alternativa atrativa em relação às outras técnicas para a remoção de corantes em águas residuais, especialmente quando o adsorvente é de baixo custo e prontamente disponível (SUN *et al.*, 2010).

Na Tabela 3 são apresentadas as principais vantagens e desvantagens de alguns métodos físicos e químicos utilizados para o tratamento de efluentes que contenham corantes têxteis.

Tabela 3. Vantagens e desvantagens de métodos utilizados na remoção de corantes têxteis.

Método	Vantagem	Desvantagem
Reagente Fenton	Descoloração eficiente de corantes solúveis e insolúveis	Geração de lodo
Ozonização	Aplicado no estado gasoso: não há alteração de volume	Meia-vida curta (20min)
Fotoquímico	Não produz lodo	Forma sub-produto
Destruição eletroquímica	Compostos da decomposição química não são perigosos	Custo alto de eletricidade
Filtração-membranas	Remove todos os tipos de corantes	Produção concentrada de lodo
Irradiação	Oxidação eficiente em escala laboratorial	Requer muito O ₂ dissolvido
Coagulação eletrocinética Troca iônica	Eficiente economicamente Regeneração: não há perda de adsorvente	Produção grande de lodo Não é eficiente para todos os corantes

Fonte: Carvalho (2010).

A adsorção foi estudada neste trabalho por ser um método de separação eficaz no tratamento de águas residuais, possui baixo custo de investimento, simplicidade de design, facilidade de operação, insensibilidade às substâncias tóxicas. O processo de adsorção também não gera subprodutos nocivos (RAFATULLAH *et al.*, 2010).

2.3.1. Adsorção

A adsorção refere-se ao acúmulo de uma substância em uma interface. Considerando o sistema sólido-líquido, a adsorção constitui em um processo de separação em que componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente. O adsorvato é a substância no estado adsorvido, enquanto que a substância a ser adsorvida

(aquela que ainda não está em contato com a superfície) é chamada de adsortivo. O material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado de adsorvente (FOUST *et al.*, 1982).

Por causa das diferentes forças de ligação que ocorrem entre as moléculas do adsorvato e do adsorvente que estão envolvidas no fenômeno de adsorção, esse comumente diferencia-se em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção). A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas ou em diversas camadas (CARVALHO, 2010).

A adsorção física envolve forças intermoleculares fracas, que inclui as forças de van der Waals (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas incluindo polarização, dipolo e interação quadrupolo (ZUIM, 2010). Na adsorção física, não se observa troca de elétrons; o que ocorre, mais propriamente, são atrações intermoleculares entre sítios de energias favoráveis, independentemente das propriedades eletrônicas das moléculas envolvidas. O adsorvato é mantido na superfície por forças relativamente fracas, chamadas forças de van der Waals, e camadas múltiplas podem se formar com aproximadamente o mesmo calor de adsorção. O calor de adsorção na fisissorção é baixo e, por isso, esse tipo de adsorção é estável apenas a temperaturas abaixo de 150 °C (CARVALHO, 2010).

A adsorção química envolve uma troca de elétrons entre sítios específicos da superfície e moléculas do soluto, resultando na formação de uma ligação química. A quimissorção é caracterizada por energias de interação entre a superfície e o adsorvato, energias comparáveis às forças de ligações químicas; consequentemente, a quimissorção é mais forte e mais estável a elevadas temperaturas do que a adsorção física. Apenas uma única camada molecular pode ser adsorvida. As ligações formadas podem ser iônicas, covalentes ou a mistura das duas. Para as ligações iônicas, a facilidade de passagem de elétrons através da superfície plana pode decidir tanto a facilidade de formação quanto à força de ligação. No caso das ligações covalentes, elas somente podem ser formadas se o adsorvente possuir orbitais com elétrons solitários capazes de entrar em covalência (CARVALHO, 2010).

As características gerais que diferenciam a adsorção física da química estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Diferença entre adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou Multicamada Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Somente monocamada Pode envolver dissociação
Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons.	Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorvato e adsorvente

Fonte: Ruthven (1984).

A quantidade adsorvida de corante pelo adsorvente (q_t) é definida como (FOGLER, 2002):

$$q_t = \frac{C_{A0} - C_A}{M} \times V \quad (1)$$

em que:

q_t = capacidade adsorptiva no tempo t (mg.g⁻¹);

C_{A0} = concentração inicial de adsorvato (mg.L⁻¹);

C_A = concentração final de adsorvato (mg.L⁻¹);

V = volume da solução de corante (L);

M = massa de adsorvente (g).

2.3.2. Fatores que influenciam na adsorção

Segundo Fernandes (2005), o processo de adsorção depende de vários fatores, como: natureza do adsorvente, adsorvato e as condições de adsorção. As características dos adsorventes incluem:

- área superficial;
- distribuição do tamanho dos poros;
- tipo de grupos funcionais presentes na superfície.

A superfície química do adsorvente e as características químicas da substância a ser adsorvida influenciam fortemente as interações eletrostáticas e não eletrostáticas e podem ser consideradas como os principais fatores no mecanismo de adsorção em soluções aquosas diluídas.

Grupos funcionais presentes no adsorvente ou na fase a ser adsorvida afetam profundamente as interações de dispersão. Assim, é importante analisar as características químicas da substância que se deseja adsorver e do adsorvente para determinar a escolha do melhor adsorvente (ZUIM, 2010).

Segundo Fogler (2002) a natureza do adsorvato depende da:

- polaridade;
- hidrofobicidade;
- tamanho da molécula;
- solubilidade: grupos polares diminuem a adsorção;
- acidez ou basicidade, determinado, pela natureza do grupo funcional presente.

A capacidade adsorptiva depende do tamanho da molécula a ser adsorvida porque isso define seu acesso aos poros do adsorvente (microporos, mesoporos ou macroporos) e a solubilidade determina as interações hidrofóbicas (ZUIM, 2010).

As condições de contorno (características químicas e temperatura de adsorção) incluem a (FOGLER, 2002):

- temperatura: geralmente a adsorção é exotérmica;
- velocidade de agitação: dispersão de partículas homogêneas;
- relação sólido-líquido: quanto mais alta maior a taxa de adsorção;
- tamanho das partículas: quanto menor o tamanho maior a superfície de contato;
- e a presença de outras espécies competindo pelos sítios de adsorção.

Com relação ao efeito da temperatura, Moreno-Castilla (2004) confirma que a quantidade do componente de interesse adsorvido diminui com o aumento da temperatura,

uma vez que a adsorção é um processo espontâneo (ZUIM, 2010). No entanto, isso pode não acontecer em alguns casos. Lataye *et al.* (2008) estudaram a adsorção de piridina em carvão ativado granular e os estudos termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção é endotérmico, ou seja, a remoção de piridina aumenta com o aumento da temperatura.

2.3.3. Isotermas de adsorção

O estudo de um processo de adsorção requer conhecimento dos dados de equilíbrio e da velocidade com que esta é alcançada. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas, para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver uma determinada molécula. As isotermas são sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. Portanto, as isotermas constituem a primeira informação experimental que se utiliza para escolher entre diferentes adsorventes; o mais apropriado para uma aplicação específica. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente (FERNANDES, 2005).

A isoterma de adsorção é a relação entre a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente e a concentração de solução no equilíbrio, à temperatura constante.

As isotermas de adsorção em fase aquosa podem ser classificadas qualitativamente em quatro grupos principais: S, L, H e C (DANIEL, 2009), como ilustrado na Figura 3.

As isotermas do tipo S têm inclinação linear e convexa em relação à abcissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorptivas chamadas de adsorção cooperativa (CARVALHO, 2010). A isotérmica do tipo S ajusta-se melhor ao modelo empírico de Freundlich do que ao de Langmuir modificado (DANIEL, 2009). A do tipo L (Langmuir) é caracterizada por possuir uma inclinação não linear e uma região, a qual é côncava em relação ao eixo da concentração. Reflete uma afinidade relativamente alta entre o adsorvato e a adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorvato até a saturação do adsorvente (CARVALHO, 2010). A isoterma do tipo H trata-se de um caso especial da curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. Os ajustes a esse tipo de isotermas são: a equação de Freundlich a equação geral Langmuir – Freundlich, e a equação geral de Langmuir (DANIEL, 2009). As isotermas

do tipo C (constante de partição) são lineares e sugere uma afinidade relativa constante das moléculas do adsorvato com o adsorvente (CARVALHO, 2010).

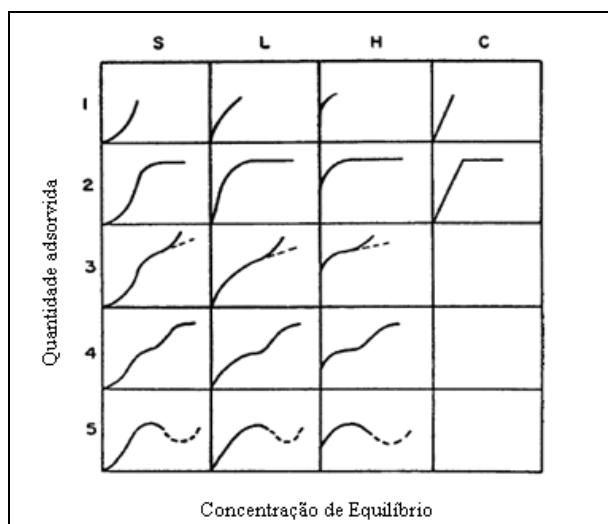


Figura 3. Classificação das isotermas de adsorção em fase aquosa. Fonte: Giles *et al.* (1974a,b).

Bruno (2008) classificou as isotermas quantitativamente de acordo com as formas de suas curvas (Figura 4.). Os dados de equilíbrio de adsorção relacionam a quantidade de adsorvato adsorvida no sólido e sua concentração no fluido. A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas côncavas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto no fluido. As isotermas convexas são desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações.

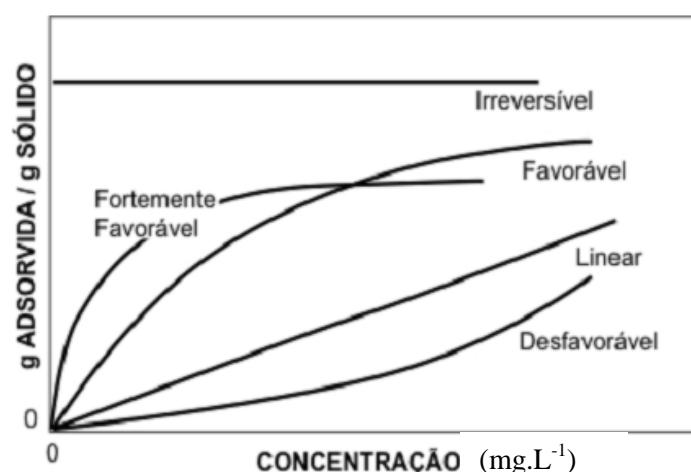


Figura 4. Isotermas de adsorção. Fonte: McCABE *et al.* (2001).

As isotermas teóricas ou empíricas podem frequentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato. As mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes: Langmuir, Freundlich, Sips, Tóth, Redlich-Peterson, Radke Prausnitz, entre outras.

a) Modelo de Langmuir

A equação de Langmuir é baseada em um modelo teórico e assume que a máxima adsorção ocorre em uma monocamada saturada com moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente que é energicamente homogênea (BALDISSARELLI, 2006). A formação da monocamada depende da suposição que as forças intermoleculares diminuem com a distância e com isso só deve ocorrer uma única camada de soluto adsorvido (ÖZCAN, A. S. & ÖZCAN A., 2004). Além disso, segundo o modelo de Langmuir, a adsorção acontece em sítios específicos e igualmente disponíveis para a adsorção (BALDISSARELLI, 2006). Todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme. Uma molécula se liga a um sítio independentemente se os demais estão ocupados ou não. Teoricamente, o adsorvente tem capacidade finita pelo adsorvato (ÖZCAN, A. S. & ÖZCAN A., 2004). Uma vez que a molécula do corante ocupa um sítio, nenhuma adsorção adicional pode acontecer. Então teoricamente, um valor de saturação é alcançado quando todos os sítios da superfície do adsorvente disponíveis para adsorção possuem moléculas de soluto adsorvidas (BALDISSARELLI, 2006).

A isoterma de Langmuir é termodinamicamente consistente, considera a superfície do adsorvente homogênea e assume energias de adsorção idênticas para cada molécula de adsorvato (BALDISSARELLI, 2006).

A isoterma de Langmuir é dada pela Equação 2:

$$q_{eq} = \frac{q_{máx} \cdot K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A} \quad (2)$$

sendo,

q_{eq} = capacidade adsorptiva no equilíbrio (mg.g^{-1});

$q_{máx}$ = capacidade de adsorção de saturação na monocamada (capacidade adsorptiva máxima) ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_A = constante de equilíbrio de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);

C_A = concentração final de adsorvato ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

b) Modelo de Freundlich

A expressão da isoterma de Freundlich é uma equação exponencial empírica que considera energias superficiais heterogêneas. Sendo a superfície heterogênea, os sítios de adsorção têm energias de adsorção diferentes e por isso nem sempre estão disponíveis. A energia de adsorção sofre variação em função da cobertura de superfície. Esse modelo descreve um processo reversível e não fica restrito à formação de uma monocamada. Sendo assim, assume-se que um aumento na concentração do adsorvato provoca um aumento na quantidade adsorvida sobre a superfície do adsorvente. Teoricamente, usando essa expressão, uma quantidade infinita de adsorção pode acontecer (BALDISSARELLI, 2006).

$$q_{eq} = K_{ad} C_A^{n^*} \quad (3)$$

em que,

q_{eq} = capacidade adsorptiva no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_{ad} = constante relacionada à capacidade de adsorção do sólido;

C_A = concentração final de adsorvato ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

n^* = constante relacionada à intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície.

Quanto maior for o valor de K_{ad} , maior será a capacidade de adsorção do adsorvente. Quanto maior for o n mais heterogênea é a superfície do sólido (TAM & HAMEED, 2008, ZUIM, 2010).

c) Modelo Langmuir-Freundlich (Isoterma de Sips)

O modelo de Sips une a equação de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich, para tentar representar da melhor forma os dados experimentais. A interação adsorvato-adsorvente pode ser descrita pela equação abaixo (SCHIMMEL, 2008):

$$q_{eq} = \frac{q_{máx} \cdot K_A \cdot C_A^n}{1 + K_A \cdot C_A^n} \quad (4)$$

em que,

q_{eq} = capacidade adsorptiva no equilíbrio (mg.g^{-1});

$q_{máx}$ = capacidade de adsorção de saturação na monocamada (capacidade adsorptiva máxima) (mg.g^{-1});

K_A = constante de equilíbrio de adsorção (L.mg^{-1});

C_A = concentração final de adsorvato (mg.L^{-1}).

n = parâmetro de heterogeneidade

d) Isoterma de Tóth

No modelo de Tóth, a equação de Langmuir foi modificada com o intuito de melhorar o ajuste do modelo aos dados experimentais. Esta equação fornece melhores resultados quando aplicada à adsorção em multicamadas. A isoterma de Tóth é representada pela Equação 5 (SCHIMMEL, 2008), citada também por Kumar (2010). Os parâmetros são idênticos aos descritos nos modelos anteriores.

$$q_{eq} = \frac{q_{máx} \cdot C_A}{(1/K_A + C_A^{1/n})} \quad (5)$$

e) Isoterma de Redlich-Peterson

Esse modelo propõe uma equação empírica com três parâmetros que podem ser usados para representar equilíbrios de adsorção sobre uma vasta gama de concentrações e pode ser aplicado tanto em sistemas homogêneos como heterogêneos, devido à sua versatilidade (SEVIM, 2011). A isoterma de Redlich-Peterson é dada pela seguinte equação:

$$q_{eq} = \frac{q_{máx} \cdot K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A^n} \quad (6)$$

Os parâmetros da Equação 6 são os mesmos dos descritos nos modelos anteriores.

f) Isoterma de Radke e Prausnitz

Radke & Prausnitz (1972) propuseram uma modificação na equação de Langmuir, introduzindo outro coeficiente para melhorar o ajuste dos dados experimentais. A isoterma de Radke e Prausnitz é dada pela seguinte equação:

$$q_{eq} = \frac{q_{máx} \cdot K_A \cdot C_A}{(1 + K_A \cdot C_A)^n} \quad (7)$$

Os parâmetros da Equação 7 são os mesmos dos descritos nos modelos anteriores.

2.3.4. Termodinâmica do processo de adsorção

A termodinâmica trata do fluxo de energia sob condições de equilíbrio, ou próximas das de equilíbrio, e das propriedades associadas aos estados de equilíbrio da matéria. O calor envolvido na adsorção de uma quantidade definida de adsorvato em um adsorvente é chamado calor de adsorção (CARVALHO, 2010). Quando um processo espontâneo ocorre, há um decréscimo na energia livre de Gibbs e um decréscimo na entropia porque as moléculas perdem pelo menos um grau de liberdade quando adsorvidas. Para indicar se o processo de adsorção irá ocorrer espontaneamente, a energia livre de Gibbs e a entalpia devem ser determinadas. Os valores dos parâmetros termodinâmicos são os reais indicadores para a aplicação prática do processo (BRUNO, 2008).

Estudos têm indicado que um aumento da temperatura é acompanhado por um decréscimo na reação de adsorção e o cálculo dos parâmetros termodinâmicos mostra que o processo é exotérmico. Esse fato é verdadeiro para adsorvatos não-polares, porém é difícil antecipar o efeito da temperatura em sistemas que contenham moléculas polares (BRUNO, 2008).

A determinação de tais parâmetros pela caracterização do processo de adsorção de um estado inicial a um estado final de equilíbrio é realizada a partir da variação da energia livre de Gibbs durante a adsorção ΔG_{Ads} (CALVET, 1989).

Para encontrar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, variação da energia livre de Gibbs (ΔG_{Ads} em kJ/mol), variação de entalpia (ΔH_{Ads} em kJ/mol) e variação

de entropia (ΔS_{Ads} em J/Kmol), é determinada a constante de equilíbrio termodinâmico, K_e (Equação 8). A obtenção da Equação 8 encontra-se no Anexo I (ZUIM, 2010) .

$$K_e = \frac{q_t}{C_A} \quad (8)$$

Para o cálculo de K_e é feito um gráfico de q_t/C_A ou $\ln(q_t/C_A)$ em função de q_t . A partir da equação da reta obtida deve-se extrapolar o valor de q_t para zero (KHAN; SINGH, 1987), o que resultará no valor da constante de equilíbrio ($K_e = q_t/C_A$) a ser utilizada nos cálculos da termodinâmica de adsorção.

Com a constante de equilíbrio da adsorção calculada, os próximos passos são calcular ΔG_{Ads} , ΔH_{Ads} (variação da entalpia de adsorção) e ΔS_{Ads} (variação da entropia de adsorção).

Para o cálculo de ΔG_{Ads} utiliza-se a Equação 9. Para cada temperatura em que é realizado o processo de adsorção haverá uma constante de equilíbrio e, consequentemente, um valor para ΔG_{Ads} .

$$\Delta G_{Ads} = -RT \ln K_e \quad (9)$$

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

A combinação das Equações 9 e 10 resulta na Equação 11 (equação de Van't Hoff), que é utilizada para o cálculo de ΔH_{Ads} e ΔS_{Ads} .

$$\Delta G_{Ads} = \Delta H_{Ads} - T \cdot \Delta S_{Ads} \quad (10)$$

$$\ln(K_e) = -\frac{\Delta H_{Ads}}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + \frac{\Delta S_{Ads}}{R} \quad (11)$$

Construindo-se o gráfico $\ln(K_e)$ em função de $1/T$ e efetuando-se uma regressão linear, obtém-se uma reta ($y = ax + b$) em que o coeficiente angular (a) corresponde a $-\frac{\Delta H_{Ads}}{R}$ e o

coeficiente linear (b) corresponde a $\frac{\Delta S_{Ads}}{R}$. Assim, os valores de ΔH_{Ads} e ΔS_{Ads} são obtidos conforme equações 12 e 13.

$$\Delta H_{Ads} = -a \cdot R \quad (12)$$

$$\Delta S_{Ads} = b \cdot R \quad (13)$$

2.3.5. Cinética de adsorção

A dinâmica do processo de adsorção pode ser interpretada segundo o mecanismo difusional ou ainda a partir de um tratamento cinético. O processo de fixação do adsorvente à superfície do adsorvente pode ser decomposto em etapas elementares sucessivas, cada uma dessas etapas podendo controlar o fenômeno global dentro das condições dadas (SILVA, 2008).

Essa cinética de adsorção é de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes em batelada, pois assim pode-se determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção. Segundo Schimmel (2008), o mecanismo da adsorção de corantes sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas:

- difusão das moléculas de corante em solução para a superfície externa do sólido (adsorvente);
- adsorção nos sítios da superfície externa;
- difusão das moléculas da superfície para o interior do sólido até o sítio de adsorção (poros);
- adsorção das moléculas nos sítios ativos disponíveis na superfície interna.

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do corante e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do corante pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do sólido. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de equilíbrio, e então as concentrações de equilíbrio de soluções de concentrações iniciais mais elevadas são maiores no equilíbrio, para uma mesma quantidade de sólido. A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do corante e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes

microporosos. A velocidade de adsorção de corantes pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração de sais, concentração inicial, agitação, tamanho das moléculas de adsorvato, distribuição do tamanho dos poros e da variabilidade do efluente (SILVA, 2008).

É necessário o desenvolvimento de modelos que possam descrever e prever o comportamento do processo estudado, para que sejam determinados os parâmetros necessários a fim de obter as condições de operação do sistema.

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente.

Hameed (2007) citou que para muitos estudos, os modelos da Força Motriz são os mais comumente usados para a adsorção em sistema líquido-sólido baseada na capacidade de adsorção do sólido.

Os modelos de *pseudo-primeira ordem* e *pseudo-segunda ordem* assumem que a diferença entre a capacidade adsorptiva em qualquer tempo e a capacidade adsorptiva no equilíbrio, é a força motriz da adsorção. E a taxa de adsorção global, ou é proporcional à força motriz, no caso da equação de pseudo-primeira ordem, ou é o quadrado da força motriz, para o modelo de pseudo-segunda ordem. Estes modelos assumem ainda que a adsorção é um processo de “falsa” ordem de reação química e a taxa de adsorção pode ser determinada pelas equações de reação de primeira ordem, Equação 14, e reação de segunda ordem, Equação 15, respectivamente (BALDISSARELLI, 2006).

- modelo de pseudo-primeira ordem (Força motriz linear)

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_{eq} - q_t) \quad (14)$$

- modelo pseudo-segunda ordem (Força motriz quadrática)

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (15)$$

sendo K_1 o coeficiente de transferência de massa do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), e K_2 coeficiente de transferência de massa do modelo de pseudo-segunda ordem (min.g.(mg)^{-1}), q_{eq} e q_t representam a quantidade adsorvida de corante (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no instante de tempo t , respectivamente.

O balanço de massa foi desenvolvido e a expressão da taxa de remoção do adsorvato foi descrita, aplicando-se a equação de Langmuir-Freundlich:

$$M_E \pm R_E = M_F + A_C + A_D \quad (16)$$

sendo,

M_E = Quantidade de material que entra no volume de controle;

R_E = Reação que ocorre no volume de controle;

M_F = Quantidade de material que sai no volume de controle;

A_C = Quantidade de material acumulado no volume de controle;

A_D = Adsorção no volume de controle.

Sabendo-se que não existe reação química no processo de adsorção e que o mesmo ocorre em batelada, os termos M_E , M_F , R_E são nulos. Logo, o balanço de massa se reduz a:

$$-A_C = A_D \quad (17)$$

em que:

$$A_C = \frac{dC_A}{dt}$$

$$A_D = \frac{dq_t}{dt}$$

Então substituindo os termos da Equação 17, tem-se:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{dq_t}{dt} \quad (18)$$

Nota-se que a unidade da concentração é massa/volume e a unidade da quantidade adsorvida é massa/massa, então para que as unidades da equivalência sejam iguais é necessário multiplicar o termo $\frac{dC_A}{dt}$ por volume de líquido e o termo $\frac{dq_t}{dt}$ por massa de sólido.

Logo a Equação 18 fica:

$$-\frac{dC_A}{dt} \cdot V = \frac{dq_t}{dt} \cdot M_s \quad (19)$$

Sendo $\frac{dC_A}{dt}$ a velocidade da variação da concentração do adsorvato ($\text{mg} \cdot (\text{min} \cdot \text{L})^{-1}$) e

$\frac{dq_t}{dt}$ a velocidade de adsorção ($\text{mg} \cdot (\text{min} \cdot \text{L})^{-1}$).

A expressão da taxa de remoção do adsorvato é:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_{eq} - q_t), \text{ para o modelo de pseudo-primeira ordem} \quad (20)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_{eq} - q_t)^2, \text{ para o modelo de pseudo-segunda ordem} \quad (21)$$

com,

K_1 = coeficiente de transferência de massa de pseudo-primeira ordem

K_2 = coeficiente de transferência de massa de pseudo-segunda ordem

$$q_{eq} = q_{máx} \left(\frac{K_A \cdot C_A^n}{1 + K_A \cdot C_A^n} \right) \quad (22)$$

Substituindo a Equação 20 e 22 na Equação 19, tem-se:

- Para o modelo de pseudo-primeira ordem

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{M_s \cdot K_1}{V} \cdot \left[q_{máx} \left(\frac{K_A \cdot C_A^n}{1 + K_A \cdot C_A^n} \right) - q_t \right] \quad (23)$$

Substituindo a Equação 21 e 22 na equação 19, tem-se:

- Para o modelo de pseudo-segunda ordem

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{M_s \cdot K_1}{V} \cdot \left[q_{máx} \left(\frac{K_A \cdot C_A^n}{1 + K_A \cdot C_A^n} \right) - q_t \right]^2 \quad (24)$$

Assim, tem-se o modelo que expressa a taxa de remoção do adsorvato do efluente, através das relações entre as equações acima que resulta nas Equação 23 e 24.

2.4. ADSORVENTES

Adsorventes são sólidos porosos que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas (FERNANDES, 2005).

Geralmente são usados na forma granular, devendo possuir certas propriedades que dependem do seu campo de aplicação. Devem ser materiais resistentes, possuir elevada capacidade de adsorção, grande especificidade e elevada área específica. Em geral, os adsorventes são muito específicos na sua capacidade em adsorver certas substâncias em grandes quantidades, pelo que a natureza química do sólido tem influência nas características de adsorção. Outra propriedade importante dos adsorventes é a área superficial específica (área superficial por unidade de massa ou volume). A área mais significativa não é a superfície externa das partículas granulares, mas sim a superfície do interior dos poros das partículas (GEADA, 2006).

No contexto da fisioabsorção, os poros de materiais adsorventes são classificados da seguinte forma pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry (1985):

- poros com diâmetros maiores que 50 nm (500 Å) são chamados de macroporos;
- poros com diâmetros entre 2 nm (20 Å) e 50 nm (500 Å) são chamados de mesoporos;
- poros com diâmetros menores que 2 nm (20 Å) são chamados de microporos.

2.4.1. Materiais utilizados como adsorventes na remoção de corantes têxteis

Dentre todos os materiais adsorventes, o carvão ativado é o mais popular para a remoção de poluentes em águas residuais, por causa de sua boa eficácia na adsorção. Essa capacidade é devida principalmente às suas características estruturais e à sua textura porosa que oferece ao carvão ativado uma grande superfície, além de sua natureza química que pode ser facilmente modificadas por tratamento químico a fim de aumentar suas propriedades. No entanto, esse adsorvente apresenta várias desvantagens, sua aquisição envolve custos, não é seletivo e apresenta ser ineficaz contra os corantes dispersos. A regeneração do carvão saturado tem custo elevado, a operação não é simples e resulta em perda do adsorvente. Isso tem levado muitos pesquisadores à procura de adsorventes mais econômicos (CRINI, 2006).

Há um grande número de pesquisas sendo desenvolvida à procura de novos adsorventes aplicados à remoção dos corantes têxteis. Nos últimos anos numerosas investigações têm sido realizadas com resíduos industriais ou agrícolas como adsorventes. Na Tabela 5 estão descritos os diversos adsorventes que estão sendo investigados na adsorção de corantes, com suas respectivas capacidades máximas de adsorção, a isoterma de adsorção e o modelo cinético que melhor representa o processo e as condições de operação, pH, tempo e temperatura.

Tabela 5. Adsorventes investigados na adsorção de corantes, com suas respectivas capacidades máxima de adsorção, a isoterma de adsorção e o modelo cinético.

Adsorvente	Adsorvato	pH	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Isoferma de adsorção	Modelo Cinético	$q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	Referência
Cascas de amêndoas	Corante Direct Red 80	6	60	20 ± 1	Langmuir (não linear)	Pseudo-segunda ordem	52.63	Ardejani <i>et al.</i> , (2008)
Casca de coco (ativado)	Azul de metileno	-	1800	30	Langmuir	Pseudo-segunda ordem	434.78	Tam <i>et al.</i> , (2008)
Rejeitos da fabricação de alumina	Remazol amarelo	4	60	27	Langmuir	-	14,59	Rutz <i>et al.</i> , (2008)
Sepiolite Ácida-ativada	Remazol vermelho	2-3	120	40	Langmuir e Freundlich	Pseudo-segunda ordem	7.72	Ugurlu, (2009)
Sepiolite térmica-ativada	Remazol vermelho	2-3	120	40	Langmuir e Freundlich	Pseudo-segunda ordem	7.43	Ugurlu, (2009)
Argila rica em esmectita “in natura”	Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)	7,3	40	-	Langmuir e Freundlich	-	13,92	Chaari <i>et al.</i> , (2009)
Argila rica em esmectita ácido-ativada	Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)	6,0	40	-	Langmuir e Freundlich	-	17,85	Chaari <i>et al.</i> , (2009)
Cascas de nozes Brasileiras	Azul de metileno	7,0 - 10	120	25	Langmuir	Pseudo-segunda ordem	7,81	Brito <i>et al.</i> , (2010)
Cascas de nozes	Índigo Carmim	-	120	25	Langmuir	Pseudo-segunda	1,09	Brito <i>et al.</i> , (2010)

Brasileiras								ordem	
Cinzas de carvão contendo SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , F ₂ O ₃ , CaO	Ácido Black 1	7,5-8,5	60	20	Freundlich	Pseudo-segunda ordem	10,937	Sun <i>et al.</i> , (2010)	
Cinzas de carvão contendo SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , F ₂ O ₃ , CaO	Ácido Blue 193	7,5-8,5	60	20	Freundlich	Pseudo-segunda ordem	10,331	Sun <i>et al.</i> , (2010)	
Flocos de quitosana extraído de exoesqueleto de camarão e de peixe	Corante ácido amarelo	3	30	30	Langmuir e Freundlich	-	0,180	Iqbal <i>et al.</i> , (2010)	
Cascas de castanha de caju	Vermelho Congo (CI = 22.120)	3	90	30	Redlich– Peterson	Pseudo-segunda ordem	5,184	Kumar <i>et al.</i> , (2010)	
Pinha seca e triturada	Ácido Preto 26	2	30	65	Langmuir	Pseudo-segunda ordem	67.11	Mahmoodi <i>et al.</i> , (2010)	
Pinha seca e triturada	Acido verde 25	2	30	65	Langmuir	Pseudo-segunda ordem	43.29	Mahmoodi <i>et al.</i> , (2010)	
Pinha seca e triturada	Acido azul 7	2	30	65	Freundlich	Pseudo-segunda ordem	42.19	Mahmoodi <i>et al.</i> , (2010)	
Carvão ativado da casca da durian	Basic verde 4	5	4320	30	Langmuir	Pseudo-segunda ordem	312.5	Nuithitkul <i>et al.</i> , (2010)	
Clinoptilolita	Amido Black 10B	7	360	2	Langmuir	-	0,0112	Qiu <i>et al.</i> , (2009)	
Clinoptilolita	T safranina	7	360	2	Langmuir	-	0,05513	Qiu <i>et al.</i> , (2009)	
Hectorite modificada	Vermelho congo	3-13	120	-	Langmuir	Pseudo-segunda	182	Xia <i>et al.</i> , (2011)	

(cetil trimetil brometo de amônio)							ordem	
Hectorite modificada (octadecilamina)	Vermelho congo	3-13	120	-	Langmuir	Pseudo-segunda ordem	197	Xia <i>et al.</i> , (2011)
Bentonita ácido-ativada	Nylosan Red 57	2	60	20	Freundlich	Pseudo-segunda ordem	416,3	Özcan A. S. e Özcan A., (2004)
Sepiolite	Nylosan Red 57	2	90	20	Freundlich	Pseudo-segunda ordem	425,0	Özcan A. S. e Özcan A., (2005)
Bentonita ácido-ativada	Nylosan Blue 294	2	60	20	Freundlich	Pseudo-segunda ordem	119,1	Özcan A. S. e Özcan A., (2004)
Cinzas da Palma	Acid green 25	-	30	-	Freundlich	Pseudo-segunda ordem	123,4	Hameed <i>et al.</i> , (2007)

2.4.2. Resíduo da maricultura

A maricultura, ramo específico da aquicultura, está relacionada à produção de organismos aquáticos em águas marinhas. Envolve o cultivo de peixes, de moluscos, camarões e algas. Atualmente, a maricultura representa um dos setores que mais cresce no cenário global de produção de alimentos. A produção de moluscos, que envolve o cultivo de moluscos bivalves é conhecida como malacocultura (PETRIELLI, 2008).

A princípio, a maricultura foi vislumbrada como uma alternativa de complementação de renda para os pescadores artesanais, mas, com o decorrer dos anos, passou a representar a principal fonte de renda e também um forte passivo ambiental próximo às áreas de concentração dessa prática (ICEPA, 2004).

A instrução normativa publicada pelo IBAMA, Instrução normativa nº 105 de 20 de julho de 2006, estabelece regras em relação ao destino de resíduos provenientes da atividade de malacocultura. O documento proíbe a deposição no mar de resíduos provenientes dessa atividade, como: conchas, restos de cordas, cabos e panos de rede. Nesse documento, consta que o empreendedor é responsável pela destinação dos resíduos oriundos de suas áreas de produção e pela retirada das estruturas de cultivo abandonadas em águas de domínio da União. Para o cumprimento da determinação da destinação dos resíduos, a instrução normativa estabelece um prazo máximo de seis meses, que foi finalizado em 20 de janeiro de 2007. O descumprimento das condicionantes estabelecidas pela instrução normativa acarretaria o cancelamento da Licença Ambiental obtida ou TAC (Termo de Ajuste de Conduta), além de outras penalidades previstas no decreto nº 3.179 de 21 de setembro de 1999 e demais legislações (BOCCHESE, 2008).

Em seu *habitat* natural, os resíduos da malacocultura são benéficos ao ambiente marinho. Entretanto, a produção intensiva gera uma quantidade muito maior de conchas e outros resíduos quando comparada com a produção natural, sobrecarregando o meio ambiente. Entre os impactos potenciais gerados por essa atividade, estão os problemas relacionados à disposição de resíduos sólidos e efluentes líquidos gerados nos locais de cultivo, as estruturas de fixação abandonadas dos cultivos que provocam alterações nas correntes marítimas e a poluição visual (BOCCHESE, 2008).

Em Pernambuco, no município de Igarassu, os manguezais sofrem com a poluição ambiental e lixos domésticos, além disso, são encontrados em vários pontos, grandes quantidades de resíduo da maricultura. À primeira vista, pode não parecer um passivo ambiental por se tratar de um resíduo natural, mas esse tipo de lixo vem causando prejuízo aos

manguezais e aos rios de Igarassu. Em locais onde existe o depósito desses resíduos, as margens dos rios ficam aterradas, interferindo em toda a dinâmica do manguezal. De acordo com a CPRH, não há nenhum projeto de beneficiamento desses resíduos naturais. Porém, existe um projeto em estudo na Prefeitura de Igarassu para transformar os resíduos da maricultura em produto para construção civil e para a agricultura. O custo desse projeto está avaliado em torno de três milhões de reais o que inviabiliza em termos de recursos financeiros, o beneficiamento do resíduo (BORGES, 2010).

O aumento da atividade vem levantando a questão do descarte dos resíduos gerados pela maricultura, principalmente as conchas. Em alguns países, as conchas têm um destino mais adequado, como: no uso para materiais de construção, matéria-prima na produção de ração para aves, para reconstituição do solo e, também, para remover o fosfato das águas residuárias (PETRIELLI, 2008).

Peña-Rodrigues *et al.* (2010) estudaram conchas de mexilhões calcinadas para remoção de mercúrio em águas contaminadas. Asaoca *et al.* (2009) investigaram concha de ostra triturada na adsorção de sulfeto de hidrogênio dissolvidos em águas. As conchas de ostras também foram avaliadas para serem utilizadas na construção civil por Yang *et al.* (2010). Petrielli (2008) estudou a viabilidade técnica da utilização comercial das conchas de ostras; os resultados demonstraram que tecnicamente, é possível transformar as conchas em produtos comercializáveis.

A utilização do resíduo da malacolcultura como adsorvente (material alternativo e inovador) visa contribuir para o crescimento tecnológico e industrial da região, além de promover o gerenciamento adequado desses resíduos, reduzindo um passivo ambiental.

MATERIAIS E MÉTODOS

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e equipamentos utilizados, bem como os métodos empregados na remoção de corante por adsorção em operações descontínuas estão apresentados nesse capítulo.

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Adsorvato

Foram preparadas soluções finitas do corante Nylosan azul brilhante N-FL sgr 180 (classificado como corante ácido metálico), gentilmente cedido pela Clariant.

O comprimento de onda do corante no qual há uma absorbância máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) foi determinado através de um espectrofotômetro UV-Visível Thermo modelo Genesys 10, bem como, a curva de calibração e a determinação das concentrações de corantes durante a pesquisa.

Como a absorbância segue a lei de Lambert-Beer, foi possível obter previamente uma curva de calibração de absorbância *versus* concentração.

3.1.2. Adsorvente

Nos experimentos de adsorção, foi utilizado um resíduo da malacocultura, conchas dos mariscos Amêijoa coletadas no litoral norte de Pernambuco como material adsorvente. A preparação adequada para seu uso está descrita a seguir.

As conchas foram lavadas em água corrente para retirar o excesso de sal e resíduo orgânico. Posteriormente, foram secas em estufa por 3 horas a 60°C com o intuito de reduzir sua umidade, para dar prosseguimento ao processo de moagem.

O adsorvente foi triturado em moinho de rolos e em seguida em moinho de bolas para ser classificado em peneiras da série de Tyler de 20, 60 e 100 mesh. A Figura 5a e 5b ilustram as conchas de amêijoa “in natura” sem Trituração e triturada, respectivamente. Na Figura 5c e 5d são mostradas as conchas classificadas em granulometrias de 20 e 100 mesh, respectivamente.



Figura 5. Conchas de amêijoas: (a) sem Trituração (b) triturada em grandes partes, (c) classificadas a 20 mesh e (d) classificadas a 100 mesh.

Estudos iniciais indicaram a necessidade de um tratamento para as conchas de amêijoas, por apresentarem baixa eficiência de remoção quando “in natura”. Assim, foi realizado um planejamento fatorial com o intuito de avaliar o melhor tratamento térmico para uso desse resíduo como adsorvente.

a) Tratamento térmico das conchas do marisco

Foram avaliadas várias condições de temperatura de ativação em forno mufla Quimis Q318M21, de acordo com o planejamento fatorial, de modo a se determinar o efeito da condição térmica na composição das conchas e nas propriedades adsorptivas do resíduo ativado, objetivando determinar a melhor condição em atendimento aos objetivos da pesquisa.

3.2 MÉTODOS

3.2.1. Caracterização do adsorvente

A caracterização do adsorvente “in natura” e após o processo de ativação térmica e de adsorção foi realizada através de difração de raios-x, de medidas do tamanho e volume dos poros no Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP), enquanto que a análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada na ALCOA-PE.

A análise mineralógica qualitativa por difração de raios-x objetivou a determinação dos compostos minerais presentes. A análise de superfície específica permitiu uma avaliação do incremento da área específica ativa, pela ação dos tratamentos térmicos. A determinação da área superficial e do volume poroso objetivou a aferição da capacidade em adsorver o corante. A microscopia eletrônica de varredura possibilitou o estudo de imagem dos constituintes, suas

relações temporais, bem como a identificação de constituintes químicos menores e traços através do EDS (Energy Dispersive Scanning).

a) Análise mineralógica dos adsorventes por difração de raios-x

Segundo Santos (1992), a análise mineralógica por difração de raios-x, pelo método do pó, requer prévia preparação da amostra, com passagem em peneira ABNT nº 200; a amostra deve ser colocada em lâmina de vidro.

O equipamento utilizado, um difratômetro da marca Rigaku, operou sob tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, utilizando a radiação k-alfa do cobre. A difração de raios-x foi realizada percorrendo a região entre $2\theta = 2^\circ$ e 75° , uma vez que há interesse em identificar, além dos grupos de minerais, outros possíveis integrantes da associação mineral.

b) Avaliação da superfície específica e volume de poros

As superfícies específicas dos resíduos foram avaliadas através do método BET (Brunauer-Emmett-Teller) o qual mede a adsorção isotérmica do N₂ baseada na equação BET. O método utilizado proporciona igualmente a determinação do volume poroso. O equipamento utilizado foi o Quantachrome Nova 100e.

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

Esse sistema com detectores de elétrons secundários (SEM) e elétrons primários retroespelhados (BSE), sistema de microssonda de energia dispersada (EDS) foi utilizado para o imageamento dos constituintes, bem como a identificação de elementos químicos constituintes das conchas de amêijoas através do EDS.

3.2.2. Estudo preliminar

Inicialmente, realizaram-se ensaios preliminares para verificar se o resíduo adsorvente em estudo apresentava características adsorptivas para o corante Nylosan. Os ensaios foram realizados em batelada, utilizando uma série de frascos de Erlenmeyers de 125 mL, contendo

25 mL de solução de corante a uma concentração inicial de 15 mg.L⁻¹ e 0,5 g do adsorvente triturado “in natura”. Durante os ensaios cinéticos, foi utilizado resíduo com duas faixas de granulometria, Faixa A (entre 20 e 100 mesh) e Faixa B (superior a 100 mesh). As amostras foram colocadas em uma mesa agitadora sob agitação constante de 400 rpm por um período determinado (2, 5, 10, 30 e 50 minutos) e a uma temperatura média de 30 °C (PAIVA *et al.*, 2010). Ao término da agitação, as amostras foram centrifugadas a 5000 rpm e filtradas em papel de filtro faixa azul. As concentrações finais foram determinadas através de um espectrofotômetro UV-Visível.

Foi avaliado o pH do sistema antes e após o processo adsortivo. Ficou demonstrado que este parâmetro não variou o seu valor, fixado em 12,40.

Em processos adsortivos é comum realizar a filtração da amostra após a adsorção para posteriormente fazer a leitura da amostra. Todavia, ressalta-se que os filtros podem adsorver o adsorvato e indicar falsos resultados. Nesse caso, foram realizados testes em duplicata, para obter uma correlação (fator) entre a concentração inicial e a concentração final após processo adsortivo e filtração e, consequentemente, corrigir os resultados.

Foram preparadas soluções de corante em concentrações que variaram de 5 a 90 mg.L⁻¹ que foram deixadas sob agitação por 30 minutos. Após esse procedimento, as amostras foram filtradas em papel de filtro faixa azul, em seguida foram lidas em espectrofotômetro UV-visível no comprimento de onda de 635 nm.

Foi realizada uma regressão linear dos pontos obtidos no gráfico da concentração inicial pela concentração final após adsorção com filtração, e em seguida foi traçada uma reta que se ajustasse a esses pontos. O resultado obtido por esse ajuste com tendência a origem do gráfico, indicou um resultado de $y=1,1108x$ com um R^2 de 0,9991, obtendo-se o fator de 1,1108.

3.2.3. Planejamento Fatorial dos Experimentos

O efeito que as variáveis operacionais do processo (temperatura, tempo de contato, granulometria, agitação e quantidade do adsorvente) exercem sobre a variável de resposta (quantidade adsorvida) foi quantificado com base em experimentos estatisticamente planejados através da técnica de planejamento fatorial, na qual foi possível identificar e quantificar a influência das variáveis individuais e/ou combinadas sobre a variável de resposta, e com isso, construir um modelo estatístico que representasse apropriadamente o processo, descartando as variáveis de menor significância.

Para aplicar a metodologia de planejamento experimental é necessário que primeiramente seja estabelecido níveis para as variáveis de entrada e que seja elaborada uma matriz de planejamento com as possíveis combinações desses níveis.

Nos planejamentos experimentais I e II foi realizado o seguinte procedimento: em cada experimento, foi adicionado aos frascos de Erlenmeyers com o adsorvente, já pesado (0,5 g), 25 mL da solução de corante Nylosan a 15 mg.L⁻¹. A mistura (corante+adsorvente) foi colocada sob agitação em mesa agitadora Quimis Q225M a 400 rpm por 30 minutos a uma temperatura ambiente de 30°C aproximadamente. Após a adsorção, a mistura foi centrifugada a 5000 rpm durante 15 minutos. O sobrenadante foi filtrado em papel de filtro faixa azul. Essa ordem de separação do adsorvente-adsorvato foi respeitada para não ocorrer a colmatação do filtro. As concentrações finais foram determinadas através de um espectrofotômetro UV-Visível.

a) Planejamento experimental I – Efeito da temperatura e tempo de calcinação do adsorvente

Com o intuito de verificar o melhor tratamento térmico sobre o resíduo no processo adsortivo, foi realizado um estudo de planejamento fatorial, somando subsídios para avaliar uma melhor condição de trabalho com o adsorvente em um número reduzido de ensaios. Nesse estudo foram investigados o tempo de aquecimento (t) e a temperatura (T).

Foi realizado um planejamento fatorial 2^2 completo, acrescido de um ponto central. Todos os ensaios experimentais foram realizados em duplicata. Os níveis das variáveis estudadas encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2^2 .

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Tempo (horas)	3	6,5	10
Temperatura (°C)	500	750	1000

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 1.

b) Planejamento Experimental II – Efeito de variáveis no processo adsortivo

A capacidade adsorptiva da concha de marisco foi avaliada pela técnica de planejamento experimental, onde foram investigados alguns dos principais fatores que mais influenciam no processo adsorptivo: a quantidade do adsorvente (M), a velocidade de agitação (A) e a granulometria do adsorvente (G).

Para a variável tempo de contato, foram realizados os testes preliminares, os quais revelaram que a adsorção do corante sobre o adsorvente é rápida. Nesse estudo foram escolhidos os níveis para cada variável, conforme os critérios encontrados na literatura (PAIVA *et al.*, 2010).

As conchas foram tratadas termicamente de acordo com o melhor resultado obtido no planejamento fatorial I.

Dessa forma foi realizado um planejamento fatorial 2^3 completo, acrescido de um ponto central em triplicata, totalizando, assim, 11 experimentos. Os níveis das variáveis estudadas encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7. Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2^3 .

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Massa (g)	0,5	1,25	2,0
Granulometria (mesh)	20	60	100
Agitação (rpm)	150	300	450

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_t).

3.2.4. Estudo do processo adsorptivo

Os resultados experimentais desse estudo foram utilizados para se estimar os parâmetros cinéticos e de equilíbrio, permitindo a quantificação das constantes cinéticas de adsorção e de equilíbrio.

O procedimento experimental está descrito a seguir, utilizando os melhores resultados da quantidade de adsorvente (massa de adsorvente), granulometria e agitação, determinados no planejamento experimental.

a) Estudo do equilíbrio

Foram colocados sob agitação de 450 rpm, durante 120 minutos, 2 g do adsorvente e 50 mL da solução de corante em concentrações na faixa de 15 a 16000 mg.L⁻¹ (concentrações iniciais elevadas da solução de corante foram utilizadas a fim de se obter a saturação do adsorvente). Após a adsorção a mistura foi centrifugada a 5000 rpm durante 15 minutos. O sobrenadante foi filtrado em papel de filtro faixa azul e as concentrações finais foram determinadas através de um espectrofotômetro UV-Visível. As concentrações finais foram multiplicadas pelo fator 1,1108, demonstrado no item 3.2.2. O estudo de equilíbrio foi realizado nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C, realizados numa incubadora (Shaker) Marconi MA-420. O tempo de contato utilizado para obtenção das isotermas foi determinado a partir dos estudos cinéticos, 120 minutos. A modelagem do processo, os parâmetros para cada isoterma e os coeficientes de correlação foram determinados utilizando o MATLAB R2009a– MathWorks Inc..

b) Estudo Cinético

Foi adicionado a frascos de Erlenmeyers, 2 g do adsorvente e 50 mL da solução do corante Nylosan. A mistura (corante+adsorvente) foi colocada sob agitação de 450 rpm a uma temperatura média de 30 °C. Após a adsorção, a mistura foi centrifugada a 5000 rpm durante 15 minutos. O sobrenadante foi filtrado em papel de filtro faixa azul e as concentrações finais foram determinadas através de um espectrofotômetro UV-Visível. As concentrações finais foram multiplicadas pelo fator 1,1108, demonstrado no item 3.2.2.

Os tempos de contato para o estudo cinético variaram entre 1 e 120 minutos. A concentração da solução de corante foi de 15 mg.L⁻¹. A modelagem do processo, os parâmetros para cada isoterma e os coeficientes de correlação foram determinados utilizando o MATLAB R2009a– MathWorks Inc.

c) Estudo da eficiência de remoção

A eficiência de adsorção foi determinada a partir da concentração final do corante alcançada após intervalos de tempo de digestão. Para verificar a eficiência na remoção do corante, após o processo de adsorção, utilizou-se a Equação 25. A porcentagem residual foi obtida pela diferença da eficiência para o total de 100%.

$$e = \frac{(C_{A0} - C_A)}{C_{A0}} \times 100 \quad (25)$$

na qual e é a eficiência do processo, C_{A0} é concentração inicial de adsorvato (mg.L^{-1}) e C_A é concentração final de adsorvato (mg.L^{-1}).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

4.1.1. Análise mineralógica dos adsorventes por difração de raios-x

A análise por difração de raios-x (DRX) confirma a natureza carbonácea das conchas, com alta concentração de cálcio e presença de carbono e oxigênio. De acordo com essa análise a concha "in natura" com granulometria de 100 mesh (Figura 6) contém apenas o mineral aragonita (CaCO_3), próprio da formação das conchas. Em relação às conchas calcinadas antes (Figura 7) e após adsorção (Figura 8) com granulometria 100 mesh, além de conterem o hidróxido de cálcio (Portlandita – $\text{Ca}(\text{OH})_2$) incluem os minerais aragonita e calcita (CaCO_3), sugerindo que a amostra foi submetida a uma calcinação incompleta, não obstante à temperatura de 1000 °C. A aragonita e a calcita são formas cristalinas do carbonato de cálcio.

Os resultados obtidos demonstraram a existência de dois polimorfos do carbonato de cálcio, aragonita e calcita como, constituintes de formação das conchas de mariscos.

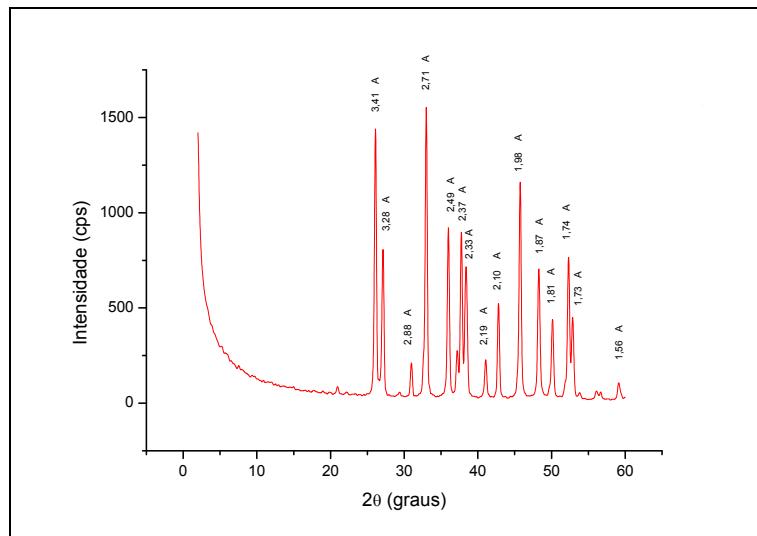


Figura 6. Difratograma de raios-x da concha "in natura" de granulometria 100 mesh.

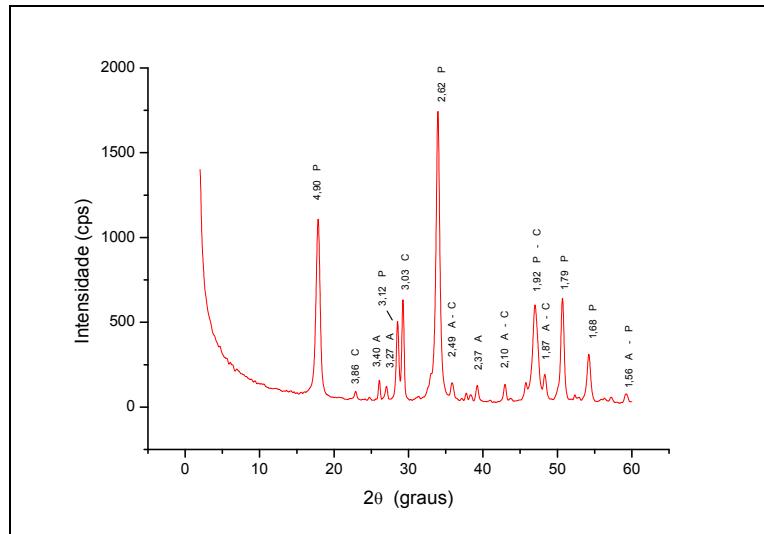


Figura 7. Difratograma de raios-x da concha calcinada (1000 °C/10 h) de granulometria 100 mesh antes do processo de adsorção.

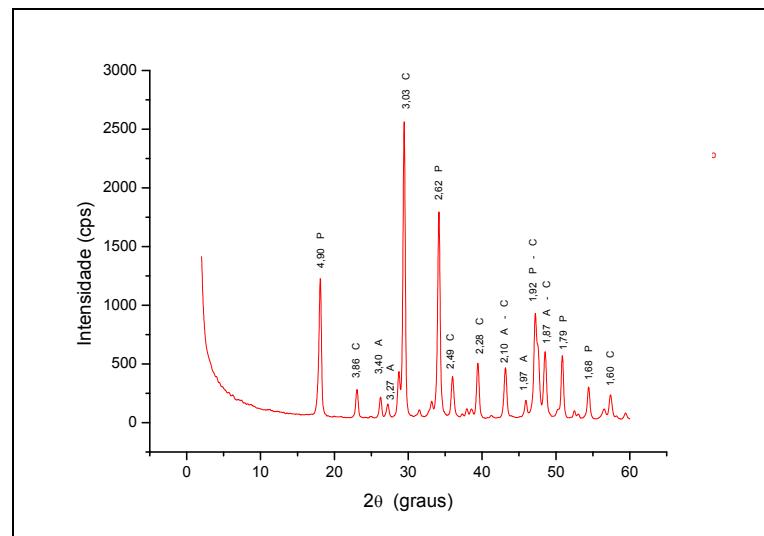


Figura 8. Difratograma de raios-x da concha calcinada (1000 °C/10 h) de granulometria 100 mesh após o processo adsortivo.

Com base nos resultados das análises por difração de raios-X, foi observado que as conchas de amêijoa mostram características de material cristalino no seu estado “in natura” (Figura 6), diferente das amostras das conchas de amêijoa a 100 mesh tratadas termicamente, antes do processo adsortivo (Figura 7) e a após processo adsortivo (Figura 8), que apresentaram característica de material amorfo.

4.1.2. Avaliação da superfície específica e volume de poros

O volume e área específica dos poros foram determinados através da técnica de BET, e observou-se que ocorreu um aumento na área e volume dos poros após o processo de calcinação das conchas de amêijoia. Após a adsorção do corante, ocorreu uma diminuição dessa área e do volume dos poros. Esse fenômeno pode ser explicado pela “quebra” dos poros à temperatura na qual foi submetida. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos pela técnica de BET da área específica e do volume de poros para a concha “in natura” (amostra 1), concha calcinada (1000°C/10h) com granulometria 100 mesh antes do processo adsortivo (amostra 2) e para a concha calcinada (1000°C/10h) com granulometria 100 mesh, após o processo adsortivo (amostra 3).

Tabela 8. Resultados da área específica e do volume dos poros (BET).

Amostras	Área específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume dos poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Amostra 1	4,44	$1,029 \times 10^{-3}$
Amostra 2	12,11	$4,461 \times 10^{-3}$
Amostra 3	11,71	$2,94 \times 10^{-3}$

Conforme pode ser observado pela Tabela 8, a calcinação aumentou em aproximadamente três vezes a área superficial das conchas de amêijoia. Ao se comparar a capacidade adsorptiva deste material e sua área específica, pode-se observar uma discrepância quando se compara com outros materiais como o carvão ativado. Este fato deve-se, possivelmente, à grande quantidade de sítios por área específica.

4.1.3. Microscopia eletrônica de varredura e EDS

a) Microscopia Eletrônica

As imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura permitiram verificar que a calcinação provoca uma redução no diâmetro médio das partículas, assim como uma homogenização do tamanho dos mesmos. Foram avaliadas três amostras:

- Amostra 1: concha "in natura" granulometria 100 mesh;
- Amostra 2: concha calcinada (1000 °C/10 h), granulometria 100 mesh antes do processo adsorptivo;
- Amostra 3: concha calcinada (1000 °C/10 h), granulometria 100 mesh, após o processo adsorptivo

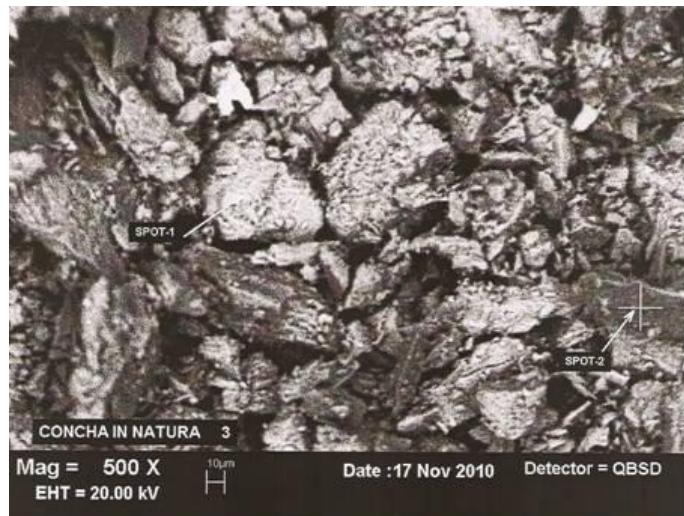


Figura 9. Microfotografia da amostra 1 com aumento de 500 vezes.

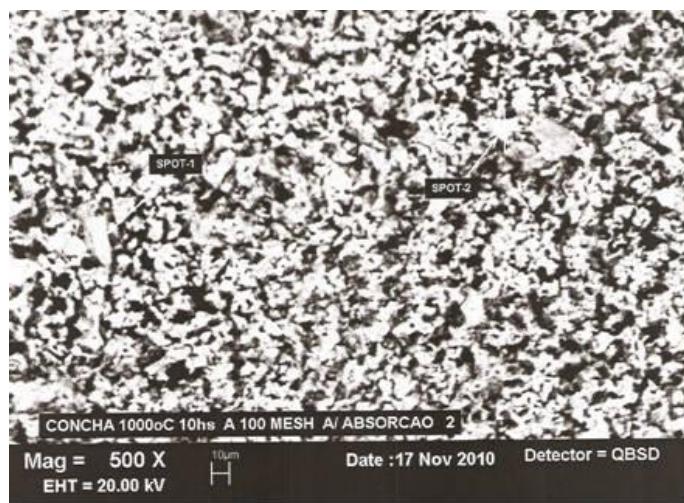


Figura 10. Microfotografia da amostra 2 com aumento de 500 vezes.

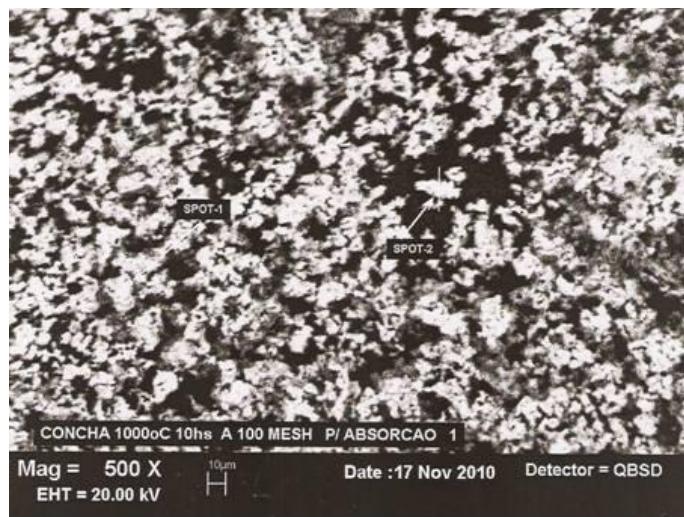


Figura 11. Microfotografia da amostra 3 com aumento de 500 vezes.

b) Sistema de microssonda de energia dispersada - EDS

Como se pode observar na Tabela 9, o adsorvente é constituído essencialmente, por cálcio, oxigênio e uma pequena fração de carbono. Pelos resultados da Tabela 9, pode-se constatar alterações significativas no percentual de cada elemento em relação ao efeito da temperatura. Percebe-se uma redução no teor de carbono entre a concha “in natura” e a calcinada e uma elevação significativa no teor de cálcio na concha após o processo adsortivo.

Tabela 9. Composição do adsorvente pelo método EDS.

SPOT 1			SPOT 2		
Amostra 1	Elemento (%)	Atômico (%)	Amostra 1	Elemento (%)	Atômico (%)
C	2,63	5,33	C	5,27	9,11
O	38,83	59,1	O	53,77	69,7
Ca	58,54	35,56	Ca	40,96	21,19
SPOT 1			SPOT 2		
Amostra 2	Elemento (%)	Atômico (%)	Amostra 2	Elemento (%)	Atômico (%)
C	2,81	5,26	C	0,43	0,94
O	47,52	66,84	O	33,71	55,65
Ca	49,67	27,69	Ca	65,87	43,41
SPOT 1			SPOT 2		
Amostra 3	Elemento (%)	Atômico (%)	Amostra 3	Elemento (%)	Atômico (%)
C	0,35	0,91	C	2,64	5,36
O	18,22	35,59	O	37,72	58,98
Ca	81,43	63,5	Ca	58,64	35,66

Amostra 1: concha “in natura”, 100 mesh;

Amostra 2: concha calcinada (1000 °C/10 h), 100 mesh antes do processo adsortivo;

Amostra 3: concha calcinada (1000 °C/10 h), 100 mesh, após o processo adsortivo

4.2. ESTUDOS PRELIMINARES

Na fase inicial do trabalho, procurou-se verificar a viabilidade do resíduo da malacocultura “in natura” como adsorvente, para isso testou-se essa característica no estudo de remoção do corante Nylosan azul brilhante.

A princípio foi verificado o comprimento de onda máximo para o pico de absorção máxima para o corante Nylosan que foi de 635 nm.

A Figura 12 representa a variação da concentração de corante no seio do líquido em função do tempo para as granulometrias Faixa A (entre 20 e 100 mesh) do resíduo da malacocultura “in natura”.

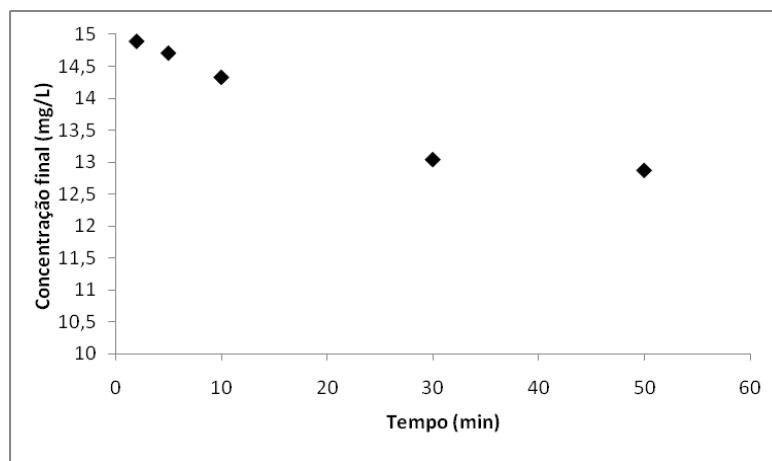


Figura 12. Variação da concentração de corante no seio do líquido em função do tempo para a granulometria Faixa A > 20 < 100 mesh (adsorvente “in natura”), $C_{A0} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, 400 rpm, 30º C.

A Figura 13 representa a variação da concentração de corante no seio do líquido em função do tempo para as granulometrias Faixa B (superior a 100 mesh) do resíduo da malacocultura “in natura”.

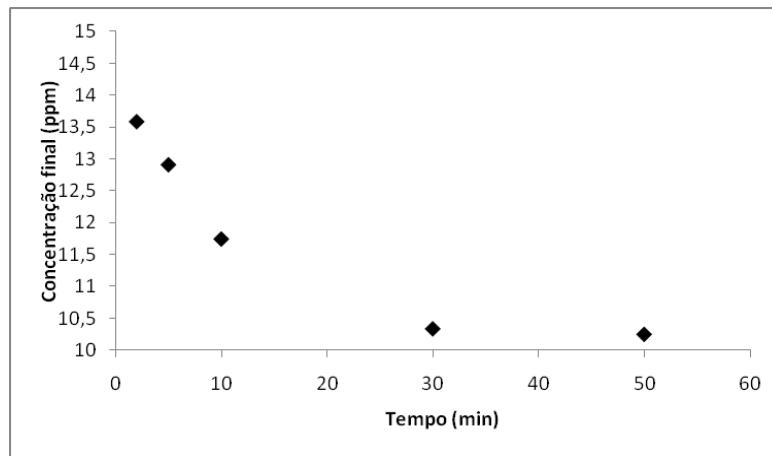


Figura 13. Variação da concentração de corante no seio do líquido em função do tempo para a granulometria Faixa B >100 mesh (adsorvente “in natura”), $C_{A0} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, 400 rpm, 30º C.

É possível observar, pela Figura 12 que ocorreu uma leve redução da concentração do corante no seio do líquido em função do tempo. Para a granulometria Faixa B (Figura 13), essa redução foi mais acentuada, caracterizando uma melhor adsorção com a granulometria Faixa B, ou seja, a granulometria de partículas menores.

Para as duas faixas de granulometria observa-se um aumento da capacidade da adsorção com o tempo, mostrando que o processo tende a entrar em equilíbrio acima dos 30 minutos para este estudo preliminar. Desta forma este tempo foi selecionado e utilizado para a otimização do processo através de um planejamento experimental.

Pela Figura 14 e 15 foi verificado que para a granulometria Faixa B a capacidade da adsorção foi maior do que para a Faixa A.

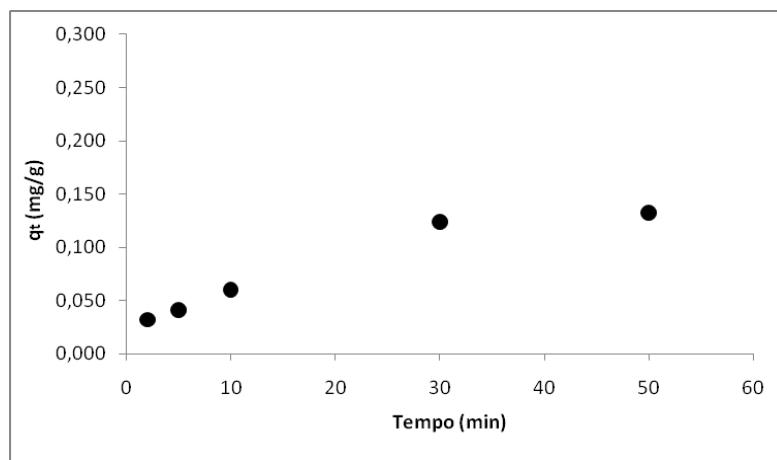


Figura 14. Perfil cinético de adsorção para o resíduo da maricultura com granulometria Faixa A $>20 <100$ mesh (adsorvente “in natura”), $C_{A0} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, 400 rpm, 30° C .

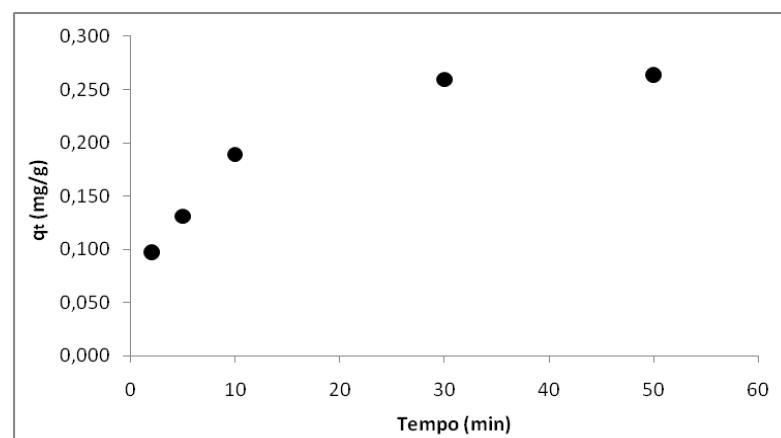


Figura 15. Perfil cinético de adsorção para o resíduo da maricultura com granulometria Faixa B > 100 mesh (adsorvente “in natura”), $C_{A0} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, 400 rpm, 30° C .

4.3. PLANEJAMENTO FATORIAL DOS EXPERIMENTOS

Com a utilização do planejamento experimental fatorial, foi possível fazer um estudo mais abrangente das variáveis independentes, realizando de maneira mais organizada, uma quantidade mínima de experimentos (BOX *et al.*, 1978; BARROS NETO *et al.*, 2007).

Nos planejamentos experimentais, foi utilizado o tempo de 30 minutos de adsorção estabelecido por estudos preliminares.

4.3.1. Planejamento experimental I – Efeito da temperatura e tempo de calcinação do adsorvente

Através desse estudo, foi possível avaliar o melhor tratamento térmico com o resíduo no processo adsortivo.

A Tabela 10 apresenta a matriz de planejamento com a média dos resultados obtidos da variável resposta (q_t) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada, referente aos ensaios, utilizando as conchas de mariscos como adsorvente na remoção do corante Nylosan.

Tabela 10. Matriz de planejamento para um fatorial 2^2 .

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	q_t (mg.g ⁻¹)
01	+	+	0,713
02	+	-	0,710
03	-	+	0,219
04	-	-	0,178
05	0	0	0,712
06	0	0	0,707

+) 1000 °C e 10 horas; -) 500 °C e 3 horas; 0) 750 °C e 6,5 horas

A Tabela 11 mostra a avaliação do modelo pela metodologia da análise de variância (ANOVA), considerando as repetições dos experimentos, a qual indica que o modelo é estatisticamente significativo, segundo Barros Neto *et al.* (2007), pois ao serem comparados os valores dos testes F calculado e o tabelado obtém uma razão de 1,38 para a regressão e quando essa razão é maior que a unidade, o modelo é estatisticamente significativo. Além dessa análise, a ANOVA apresenta o coeficiente de correlação múltipla do ajuste do modelo (R^2) que foi igual a 0,82, o qual quanto mais próximo da unidade, mais ajustado são os dados experimentais ao modelo, e as variâncias explicáveis simples e máximas que quanto mais

próximas de 100%, menos erros estarão sendo adicionados ao modelo, devido à falta de ajuste e a erros experimentais.

Tabela 11. Avaliação Estatística do Planejamento Experimental I.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Números de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,526214	3	0,1754
Resíduos	0,117086	5	0,0234
Falta de Ajuste	0,10330	1	0,1033
Erro Puro	0,01379	5	0,0028
Total	0,64	9	
$F_{tabelado}$ REG	5,4095		
%Mx. Explicada	81,80		
%Mx. Explicável	97,86		
R^2	0,82		
$F_{calculado} \cdot F_{tabelado}^{-1}$			1,38

O modelo estatístico empírico obtido pela regressão dos dados experimentais com o parâmetro que apresenta efeito estatisticamente significativo está apresentado pela Equação 26. O primeiro parâmetro representa a média global da quantidade adsorvida, enquanto que o segundo parâmetro apresenta a influência positiva da temperatura sobre a quantidade adsorvida, ou seja, a quantidade adsorvida aumenta à medida que se eleva a temperatura.

$$q_t = 0,5062 + 0,2569 T \quad (26)$$

De acordo com os dados obtidos pelo planejamento experimental, foi possível comprovar através do gráfico de Pareto (Figura 16) que a temperatura foi a única variável que apresentou efeito estatisticamente significativo ao nível de confiança de 95%. A variável tempo (t) e a interação entre as variáveis temperatura e tempo (1x2) não apresentaram efeito significativo no processo estudado.

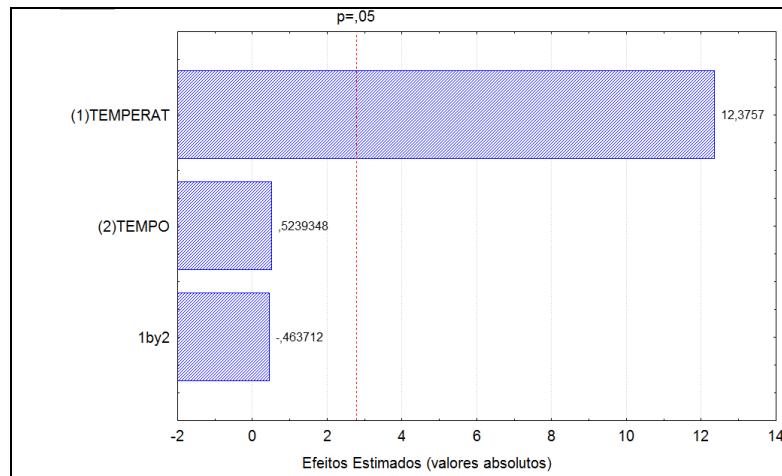


Figura 16. Gráfico de Pareto referente ao planejamento experimental I.

A Figura 17 apresenta a superfície de resposta obtida com auxílio do software Statistic 5.0 através do uso dos dados obtidos experimentalmente, após uma otimização por planejamento factorial 2^2 . Percebe-se que os maiores valores encontrados para a variável resposta (quantidade adsorvida de corante, q_t) foram para o nível superior da variável independente, temperatura, e para qualquer valor de tempo no intervalo estudado. A partir dos resultados obtidos nessa etapa, os experimentos posteriores foram realizados, utilizando conchas de amêijoa tratadas a 1000° C e no maior tempo estudado, 10h, para garantir a total calcinação desse adsorvente.

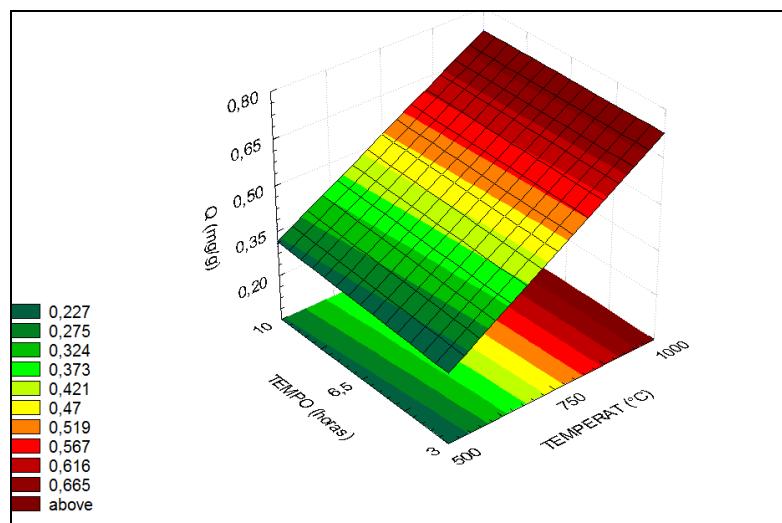


Figura 17. Superfície de resposta para a adsorção do corante Nylosan através de resíduo de malacocultura.

Pela Figura 18, observa-se a diferença de coloração das conchas de amêijoa “in natura” (a) e após tratamento térmico: após tratamento a 500 °C por 3 horas (b), a 500 °C por 10 horas

(c) a 750 °C por 6 horas e 30 minutos (d), a 1000 °C por 3 horas (e) e a 1000 °C por 10 horas (f).



Figura 18. Adsorvente “in natura” (a) e submetido a diferentes tratamentos térmicos: (b) 500 °C por 3 horas, (c) 500 °C por 10 horas, (d) 750 °C por 6 horas e 30 minutos, (e) 1000 °C por 3 horas, (f) 1000 °C por 10 horas.

4.3.2. Planejamento Experimental II – Efeito de variáveis no processo adsortivo

A Tabela 12 apresenta a matriz de planejamento com a média dos resultados obtidos da variável resposta (q_t) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada, referente aos ensaios, utilizando as conchas de amêijoa termicamente tratadas como adsorvente na remoção do corante Nylosan.

Tabela 12. Matriz de planejamento para um fatorial 2³.

Ensaios	Massa (g)	Granulometria (mesh)	Agitação (rpm)	q_t (mg.g ⁻¹)
1	+	+	+	0,378
2	+	+	-	0,368
3	+	-	+	0,380
4	+	-	-	0,378
5	-	+	+	0,369
6	-	+	-	0,371
7	-	-	+	0,350
8	-	-	-	0,327
9	0	0	0	0,372
10	0	0	0	0,372
11	0	0	0	0,374

+) 2,0 g, 100 mesh, 450 rpm; -) 0,5 g, 20 mesh, 150 rpm; 0) 1,25 g, 60 mesh, 300 rpm

A Tabela 13 mostra a avaliação do modelo pela metodologia da análise de variância (ANOVA), considerando as repetições dos experimentos, a qual indica que o modelo é estatisticamente significativo, pois ao serem comparados os valores dos testes F calculado e o tabelado obtém-se uma razão de 4,01 para a regressão, e segundo Barros Neto *et al.* (2007) quando essa razão é maior que 1 o modelo é estatisticamente significativo. O coeficiente de correlação múltipla (R^2) foi igual a 0,85%.

Tabela 13. Avaliação Estatística do Planejamento Experimental II.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Números de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,004385	6	0,0007
Resíduos	0,000815	13	0,0001
Falta de Ajuste	0,00052	2	0,0003
Erro Puro	0,00030	13	0,00002
Total	0,01	21	
$F_{\text{tabelado REG}}$	2,91		
%Mx. Explicada	84,02		
%Mx. Explicável	94,20		
R^2	0,85		
$F_{\text{calculado}} \cdot F_{\text{tabelado}}^{-1}$			4,01

A Equação 27 apresenta o modelo empírico com os parâmetros estatisticamente significativos obtidos pela regressão dos dados experimentais da Tabela 13.

$$q_t = 0,367 + 0,011 M + 0,0065 G + 0,0039 A - 0,00936 M G \quad (27)$$

Observa-se pela Equação 27 que o segundo termo representou uma influência positiva da quantidade de massa do adsorvente sobre a quantidade adsorvida, ou seja, à medida que se aumenta a quantidade de massa obtém-se um elevado valor de q_t . Este fato pode ser observado por se trabalhar dentro da faixa de condições ótima. O mesmo comportamento foi observado para o terceiro e quarto termos. A granulometria e a agitação exerceram efeito positivo na quantidade adsorvida (q_t), ou seja, quanto maior o mesh (menor granulometria) e a agitação, maior será q_t .

A influência dos efeitos significativos no modelo foi representada graficamente pelo gráfico de Pareto exposto na Figura 19, o qual comprova que a variável de maior influência nesse processo adsorptivo foi a quantidade de adsorvente (M), seguida do efeito da interação entre a quantidade de adsorvente (M) e granulometria (G) e depois apenas o efeito da agitação (A).

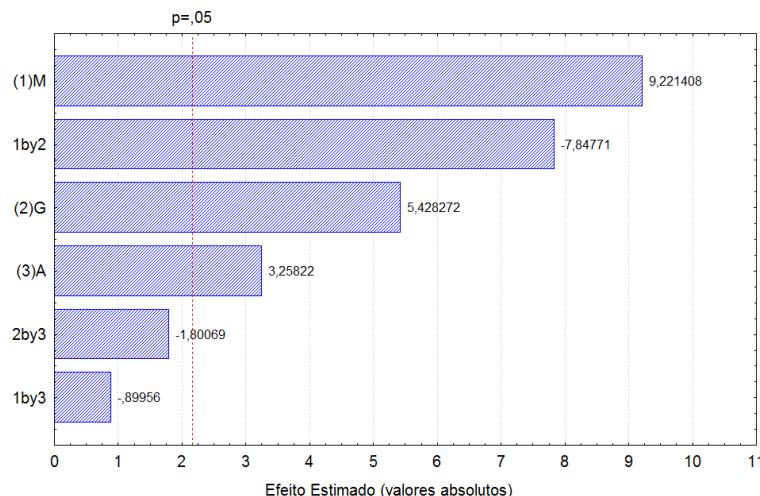


Figura 19. Gráfico Pareto referente ao Planejamento experimental II.

Na Figura 20, comprovou-se a influência significativa dos efeitos das variáveis, quantidade de adsorvente (M) e granulometria (G), apresentados no gráfico de Pareto (Figura 19). Com o aumento da quantidade de adsorvente e da granulometria em mesh obteve-se o valor máximo da quantidade adsorvida (q_t).

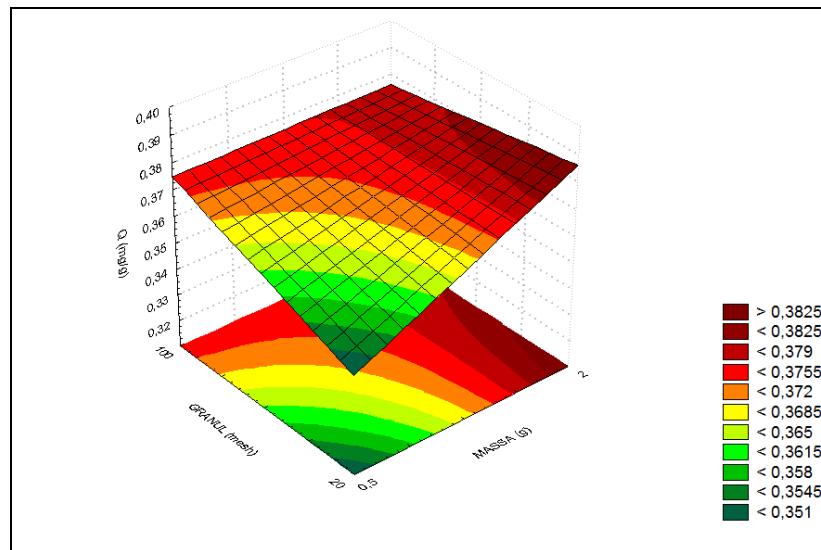


Figura 20. Efeito da quantidade de adsorvente (M) e granulometria (G) sobre a quantidade adsorvida do Nylosan por unidade de massa do adsorvente conchas de amêijoa.

O valor máximo da quantidade de corante adsorvida (q_t) foi de aproximadamente 0,378 mg.g⁻¹ nas seguintes condições: quantidade de adsorvente (M) 2,0 g, granulometria (G) 100 mesh e velocidade de agitação (A) 450 rpm.

4.4. AVALIAÇÃO DO PROCESSO ADSORTIVO

Buscou-se aqui, realizar uma avaliação do tempo de equilíbrio entre as fases líquida e sólida durante o processo de remoção do corante pelas conchas do marisco que permitirá encontrar os tempos de equilíbrio, necessários para o estudo de equilíbrio.

4.4.1. Estudo do equilíbrio de adsorção

A observação do comportamento cinético da adsorção do Nylosan sobre as conchas de amêijoa resultou na determinação de um tempo. Embora o processo adsortivo seguisse uma cinética de adsorção com rápido estabelecimento do equilíbrio, alcançado no tempo de 1 (um) minuto, este estudo foi realizado no tempo de 120 minutos para garantir o total equilíbrio.

Os parâmetros do modelo de Langmuir-Freundlich: capacidade máxima adsortiva no equilíbrio ($q_{máx}$), constante de equilíbrio de adsorção (K_A) e o parâmetro de heterogeneidade

(n), foram obtidos através de um ajuste não-linear. Utilizou-se no ajuste o programa MATLAB R2009a – MathWorks Inc..

A Figura 21 apresenta o adsorvente após adsorção quando submetido às diferentes concentrações do adsorvato. Visivelmente, percebeu-se o aumento na intensidade da coloração do adsorvente, inicialmente branco, com o incremento da concentração do Nylosan, até alcançar a sua saturação. A mudança de coloração serve como indicativo para o comportamento do processo adsortivo ao longo do tempo, podendo ser associada à remoção do corante orgânico da fase líquida.



Figura 21. Comparação da coloração do adsorvente após adsorção em concentrações crescentes do corante Nylosan.

Na Figura 22 são apresentadas as isotermas de adsorção Nylosan-concha do marisco, nas temperaturas de 30°C, 45 °C e 65 °C, para uma concentração inicial constante de corante igual a 15 mg/L, sob agitação de 450 rpm de acordo com as condições operacionais apresentadas no item 3.2.4 subitem a.

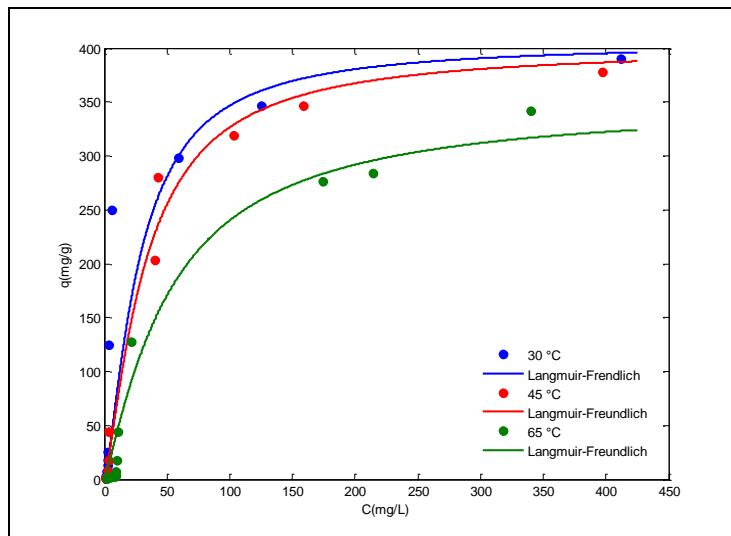


Figura 22. Testes de equilíbrio para o Nylosan em conchas de amélia tratadas (1000°C por 10h) nas temperaturas de 30°C (●), temperatura de 45°C (●) e temperatura de 65°C (●), $C_{\text{A}0}=15\text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH}=12,4$, $t=120$ minutos, 450 rpm.

Os perfis apresentados pela Figura 22 são normalmente associados à adsorção em solução iônica (por exemplo, cátions de metal e íons de corantes) com uma competição fraca entre as moléculas do solvente. As moléculas do corante são favoravelmente adsorvidas no adsorvente e aparecem com baixa competição com moléculas de água, com isso processo de adsorção continua até que a concentração na superfície alcance um valor máximo (AL-DEGS, *et al.* 2008). Os perfis das isotermas de adsorção evidenciam que esse adsorvente apresentou comportamento favorável ao processo em relação ao corante estudado. A Tabela 14 apresenta os parâmetros de Langmuir-Freudlich determinados a partir das isotermas de adsorção.

Tabela 14. Parâmetros das isotermas de Langmuir-Freudlich na adsorção do corante Nylosan em conchas de amélia.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$q_{\text{máx}} (\text{mg.g}^{-1})$	$K_A (\text{L.mg}^{-1})$	n	R^2
30	405	0,011	1,39	0,98
45	401	0,010	1,32	0,98
65	351	0,009	1,19	0,99

Com a diminuição da temperatura, pode-se indicar o aumento dos valores da constante de equilíbrio de adsorção (K_A). Incrementos nos valores da constante de equilíbrio sugerem que a constante cinética de adsorção é mais pronunciada, portanto, as moléculas têm

tendência a adsorver de forma mais intensa, e se manterem adsorvidas, com decrescimento da temperatura. A capacidade de adsorção máxima obtida ($q_{máx}$: 405 mg.g⁻¹ a 30°C) é superior aos resultados de pesquisas realizadas na adsorção de corantes ácidos em carvões ativados comerciais, em condições de temperatura próximas a de operação deste trabalho (RODRÍGUEZ *et al.*, 2009, $q_{máx} = 384,3$ mg.g⁻¹ a 30 °C; ATTIA *et al.*, 2006, $q_{máx} = 230$ mg.g⁻¹ a 30 °C; REFFAS *et al.*, 2010, $q_{máx} = 278$ mg.g⁻¹ a 25 °C). A mesma apresentou tendência de diminuição com o aumento da temperatura. O parâmetro de heterogeneidade (n) apresentou valores diferentes da unidade, nas diferentes temperaturas, com tendência de diminuição com o incremento desta. Esse comportamento indica diferenças daquele observado pelo modelo de Langmuir.

4.4.2. Efeito da temperatura na adsorção - estudo termodinâmico

Com os dados da Tabela 14, foi possível avaliar o efeito da temperatura (Figura 23) na adsorção dos Nylosan sendo avaliado em três diferentes condições, 30, 45 e 60 °C, nas condições de operação descritas no item 3.2.4 subitem a.

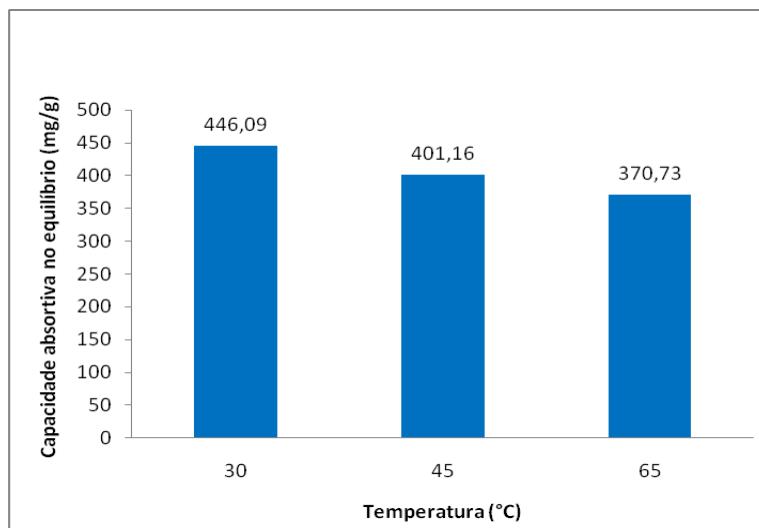


Figura 23. Quantidade máxima removida nas diferentes temperaturas avaliadas.

Pelos resultados apresentados da Figura 23, pode-se observar que com o aumento da temperatura, houve uma redução da quantidade adsorvida. O aumento da temperatura dificulta a formação do complexo de adsorção, acarretando um decréscimo na quantidade adsorvida (SHIMMEL, 2008).

Para o estudo da termodinâmica, os valores das constantes de equilíbrio (K_e) do processo de adsorção em estudo, isso é, as constantes de distribuição do soluto entre a fase líquida e sólida no equilíbrio, encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15. Ajustes lineares de $\ln(q_t/C_A)$ em função de q_t e valores de K_e para a adsorção do Nylosan.

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Equação da reta	K_e
30	303	$\ln\left(\frac{q_t}{C_A}\right) = 0,00978 \cdot q_t + 1,617$	5,0379
45	318	$\ln\left(\frac{q_t}{C_A}\right) = 0,04003 \cdot q_t + 0,732$	2,079
65	338	$\ln\left(\frac{q_t}{C_A}\right) = 0,00947 \cdot q_t + 0,6534$	1,922

A partir dos valores de K_e e das temperaturas em Kelvin, calculou-se os valores de ΔG_{Ads} (Tabela 16) pela Equação 9 (Seção 2.3.4). Para o cálculo de ΔH_{Ads} e ΔS_{Ads} utilizou-se a Equação 11 (Seção 2.3.4). Construiu-se um gráfico de $\ln(K_e)$ em função de $1/T$ (Figura 24) e efetuou-se uma regressão linear. Pela reta obtida foram calculados os valores de ΔH_{Ads} e ΔS_{Ads} (Tabela 16).

Os valores de ΔG_{Ads} foram negativos para a adsorção do Nylosan em conchas de amêijoa, o que indica a espontaneidade do processo adsortivo. Este parâmetro mostra que o processo tende a ser mais favorável à medida que a temperatura diminui.

Os parâmetros termodinâmicos apresentados na Tabela 16 mostram que os valores negativos de ΔH_{Ads} indicam que a adsorção do corante Nylosan é um processo exotérmico. O valor negativo de ΔS_{Ads} indicou a diminuição da desordem na interface sólido/solução durante a adsorção.

Tabela 16. Parâmetros termodinâmicos na adsorção do Nylosan pelas conchas da amêijoa.

Temperatura (°C)	ΔH_{Ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_{Ads} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG_{Ads} (kJ.mol ⁻¹)
30	-22,79	-63,11	-4,07
45	-	-	-1,93
65	-	-	-1,87

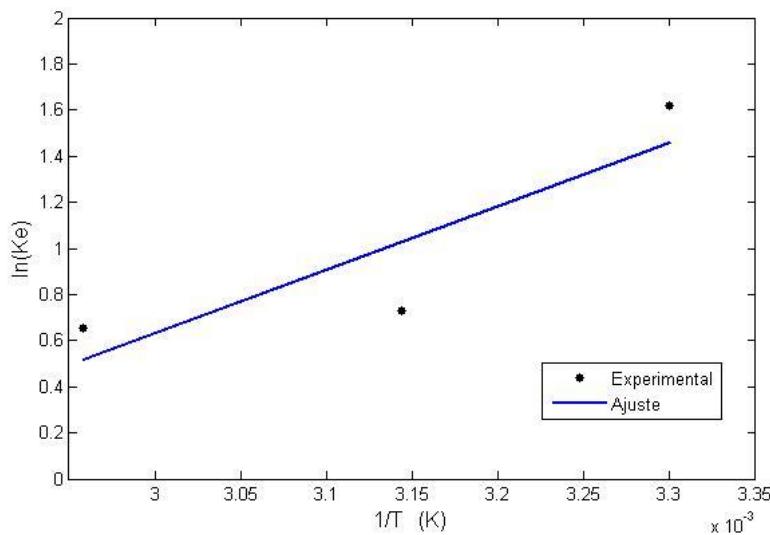


Figura 24. Gráfico $\ln(K_e)$ x $1/T$.

Geralmente, um processo de adsorção exotérmico pode significar tanto uma fisissorção quanto uma quimissorção, enquanto que processos endotérmicos é atribuível inequivocamente à quimissorção (SEVIM, 2011). Em um processo exotérmico, a fisissorção distingue-se da quimissorção, considerando o valor absoluto de entalpia de adsorção. Normalmente, a entalpia de um processo de fisissorção é inferior a 40 kJ.mol⁻¹, enquanto a entalpia de um processo de quimissorção se aproxima de 100 kJ.mol⁻¹ (SEVIM, 2011). No presente caso, os valores absolutos da entalpia foram relativamente baixos, indicando uma fisissorção; essa conclusão é também suportada pela cinética de adsorção, que chega ao seu equilíbrio em aproximadamente 1 minuto.

4.4.3. Estudo de eficiência de adsorção

A observação do efeito do tempo de contato na remoção do Nylosan, pela concha ativada termicamente da Améijoas-Boa, a partir da mudança de coloração da solução, pode ser feita com base na Figura 25 (a) solução inicial do corante a 15 mg.L^{-1} , (b) solução corante-adsorvente após 1 minuto de adsorção, remoção de 97% e (c) solução corante-adsorvente após 120 minutos de adsorção, remoção de 99,22%, operando-se a 30°C .

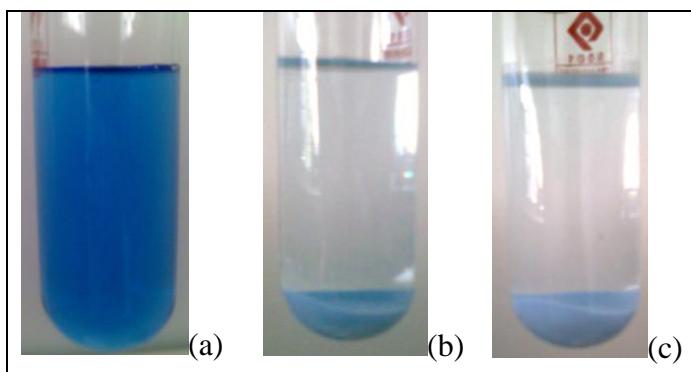


Figura 25. Efeito do tempo de contato na remoção do Nylosan a 15 mg.L^{-1} (a) pela concha a 100 mesh, 30°C . (b) após 1 minuto de adsorção, (c) após 120 minutos de adsorção.

A mudança da coloração do Nylosan foi quase instantânea. Observa-se que logo no primeiro minuto, ocorreu uma mudança intensa de coloração, partindo de azul escura para uma solução hialina. Essa mudança de coloração pode ser associada à eficiência de remoção do corante pelo adsorvente.

Após o primeiro minuto de contato com o adsorvente preparado das conchas de Améijoas-Boa, a eficiência de remoção foi de aproximadamente 97%. Após esse tempo, a remoção de Nylosan foi lenta e sua porcentagem residual foi de 1,369% depois de 30 min, 1,095% depois de 50 min, 0,842% depois de 90 min e 0,781% depois de 120 min de tempo de contato. A eficiência máxima de remoção de Nylosan foi de 99,22 % no tempo de 120 minutos (equilíbrio), indicando intensa afinidade do adsorvente com o corante em estudo.

4.4.4. Modelagem matemática do estudo cinético

Para avaliar a interação corante-adsorvente, foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. A quantidade adsorvida no equilíbrio (q_{eq}) foi determinada a partir da equação de Langmuir-Freundlich, Equação 5 (item 2.3.3 subitem d, capítulo II). Os valores determinados no estudo do equilíbrio foram utilizados para ajuste dos modelos matemáticos vindo do balanço material, baseados na solução numérica das Equações 23 e 24 (item 2.3.5 capítulo II). O método *ode15s* foi utilizado na resolução das equações matemáticas. Esse método é baseado na solução de equações de ordens variáveis com base nas fórmulas de diferenciação numérica (NDFs), seguido de um método de otimização não linear com restrição nos parâmetros, segundo Box (1965), objetivando-se a minimização da função objetivo, ($f_0 = \sum [C_A - C_{A\text{calc}}]^2$).

O método *ode15s* foi utilizado por se tratar de um ajuste de dados cinéticos rígidos, ou seja, quando existem variações bruscas de concentração dentro da região de análise, produzindo gradientes com valores consideravelmente diferentes em termos da sua evolução. Os desempenhos dos modelos cinéticos foram testados e comparados com base nos coeficientes de correlação.

As Figuras 26 e 27 mostram os perfis ajustados a partir dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, respectivamente, para o processo adsorptivo corante-adsorvente.

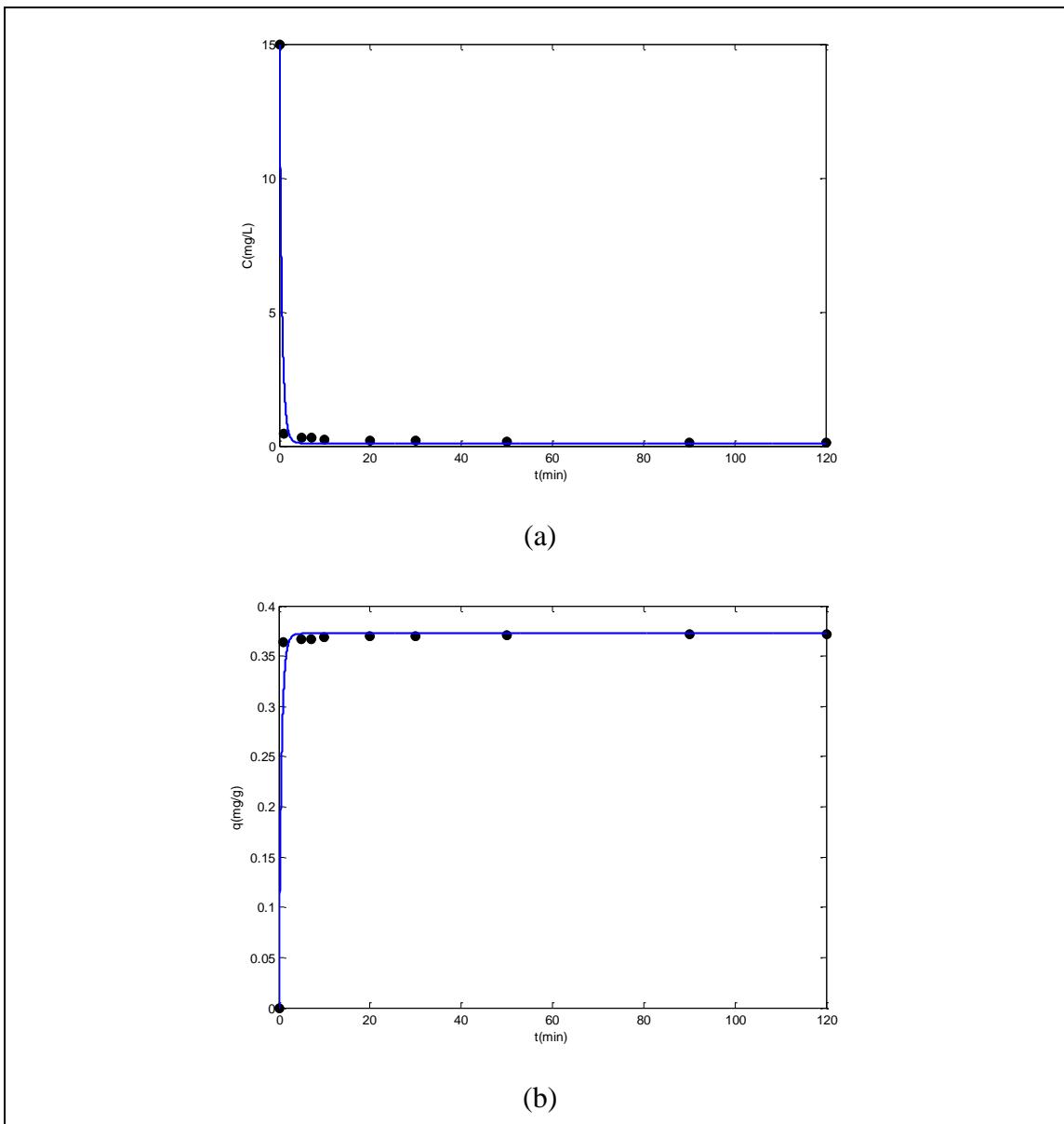


Figura 26. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem empregado na adsorção do corante Nylosan nas conchas de amêijoa, 450 rpm, 30 °C, $C_{A0} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, pH=12,4: (a) evolução da concentração, (b) evolução da quantidade adsorvida.

Os perfis apresentados exibem o comportamento da concentração e da quantidade adsorvida de corante em relação ao tempo, para adsorção em concha de marisco, usando o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Observou-se que o processo adsorptivo segue uma cinética de adsorção com rápido estabelecimento do equilíbrio, alcançado no tempo de 1 (um) minuto, aproximadamente, a partir do qual as variações de concentração se tornaram insignificantes frente ao gradiente relativo a concentração inicial.

Os perfis exibem a tendência de decrescimento da concentração e aumento da quantidade adsorvida, em relação ao tempo. O ajuste se apresentou satisfatório,

acompanhando as tendências de desenvolvimento do processo adsorptivo, com coeficiente de correlação de 0,98.

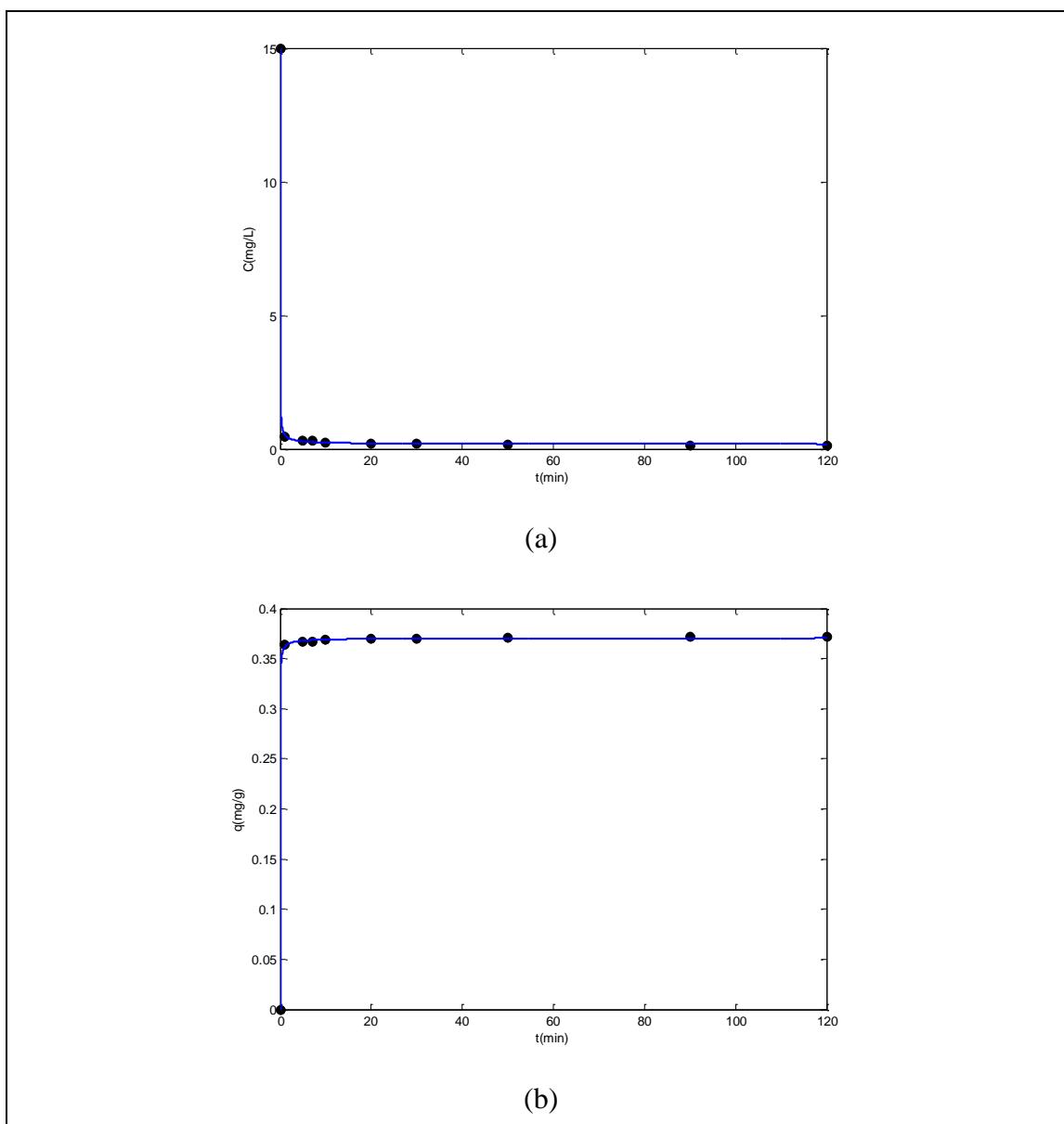


Figura 27. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem empregado na adsorção do corante Nylosan nas conchas de amêijoa, 450 rpm, 30 °C, $C_{A0} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, pH=12,4: (a) evolução da concentração, (b) evolução da quantidade adsorvida.

Os ajustes proporcionados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem foram mais satisfatórios que os apresentados pelo modelo de pseudo-primeira ordem, apresentando coeficiente de correlação igual a unidade. As constantes cinéticas e os valores estatísticos referentes aos ajustes dos modelos se encontram apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, na remoção do Nylosan utilizando a concha de marisco, por adsorção a 30º C.

Modelo	Parâmetros Cinéticos	
	K	R
Pseudo-primeira ordem	0,0091	0,98
Pseudo-segunda ordem	0,0033	1,00

O valor obtido para o coeficiente de transferência de massa (K) do modelo de pseudo-primeira ordem foi mais elevado que aquele obtido para o de pseudo-segunda ordem, apresentando a mesma tendência mostrada por outros autores, para adsorção de corantes ácidos em adsorventes orgânicos (MAHMOODI *et al.*, 2010; SHEN *et al.*, 2009). Os coeficientes de correlação apresentaram elevados valores para os dois modelos propostos na cinética de adsorção do Nylosan. No entanto, o ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem em relação ao processo adsortivo foi mais satisfatório.

CONCLUSÕES

CAPÍTULO V

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

5.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após a realização do trabalho e análise dos resultados obtidos, as seguintes considerações podem ser listadas:

As conchas de amêijoa ativada termicamente utilizadas nos estudos caracterizaram-se por apresentar estrutura porosa com área superficial específica de $12,11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, volume dos poros igual a $4,461 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

A absorbância máxima do Nylosan azul brilhante ocorre no comprimento de onda máximo igual a 635 nm.

Pelo método de planejamento experimental conclui-se que as variáveis que mais influenciam no processo de adsorção são a temperatura de ativação e a quantidade do adsorvente (M). As melhores relações entre a remoção do corante e capacidade de adsorção do adsorvente são obtidas com a concha ativada a 1000 °C calcinadas a qualquer tempo no intervalo estudado (3h; 6,5h e 10h), quantidade de adsorvente (M) de 2 g, granulometria (G) de 100 mesh e velocidade de agitação (A) de 450 rpm. Essa pesquisa foi realizada considerando um tempo de ativação das conchas de 10h para garantir a sua total calcinação.

Os dados experimentais das isotermas de adsorção nos sistemas corante-adsorvente se ajustam ao modelo da isoterma de Langmuir-Freudlich, com capacidade de adsorção máxima (q_{\max}) de: 405 mg.g⁻¹ a 30°C durante 120 minutos, nas melhores condições de operação determinadas no planejamento experimental.

Na análise do efeito da temperatura no processo, verifica-se que quantidade máxima adsorvida (q_{\max}) diminui com o aumento da temperatura.

Os dados dos estudos termodinâmicos mostram que os valores negativos da variação da energia livre de Gibbs (ΔG_{AdS}) são indicativos de que o processo de adsorção do Nylosan nas conchas de amêijoa é espontâneo e tende a ser mais favorável à medida que a temperatura diminui. Os valores da variação de entalpia (ΔH_{AdS}) indicam que o processo de adsorção do Nylosan no adsorvente estudado é exotérmico. Os valores da variação de entropia (ΔS_{AdS}) mostram que a desordem na interface sólido/solução diminui durante o processo de adsorção estudado.

No estudo da cinética de adsorção, os dados se ajustam melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, obtendo-se coeficiente de correlação igual à unidade.

O processo adsortivo obedece a uma cinética de adsorção com rápido estabelecimento do equilíbrio, alcançado no tempo de 1 (um) minuto, mas para garantir o total equilíbrio o estudo do equilíbrio é realizado no tempo de 120 minutos.

A eficiência máxima de remoção de Nylosan é de 99,22 % no tempo de 120 minutos, indicando intensa afinidade do adsorvente com o corante em estudo.

Esta pesquisa revela que as conchas de amêijoa são atrativos resíduos a serem utilizados na adsorção deste corante têxtil, reduzindo um passivo ambiental e contribuindo para melhoria das condições ambientais de uma região.

5.2. PERSPECTIVAS

Investigar métodos como, peletização, imobilização em suporte e sinterização do adsorvente a fim de viabilizar o emprego em colunas de leito fixo.

Utilizar efluente real e realizar sua caracterização, comparando os resultados com o efluente sintético para uma futura e possível aplicação industrial.

Analizar o efeito da presença de outros contaminantes do efluente real na remoção do corante.

Investigar outros adsorventes de baixo valor agregado, como, resíduos vegetais e resíduos da maricultura na adsorção de corantes.

Avaliar a regeneração do adsorvente utilizado (adsorção/dessorção).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-DEGS Y.S., EL-BARGHOUTHI M.I., EL-SHEIKH A.H., WALKER G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, p. 16-23, 2008.
- AMAR, N.B.; KECHAOU, N.; PALMERI, J.; DERATANI, A.; SGHAIER. Comparison of tertiary treatment by nanofiltration and reverse osmosis for water reuse in denim textile industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 111–117, 2009.
- ARDEJANI, F. D.; BADII, KH.; LIMAEE, N. Y.; SHAFAEI, S.Z.; MIRHABIBI, A. R. Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. **Journal of Hazardous Materials**. v. 151, p. 730-737, 2008.
- ASAOKA, S.; YAMAMOTO, T.; KONDO, S.; HAYAKAWA, S. Removal of hydrogen sulfide using crushed oyster shell from pore water to remediate organically enriched coastal marine sediments. **Bioresource Technology**. v. 100, p. 4127-4132, 2009.
- ATTIA, A. A.; RASHWAN, W. E.; KHEDR, S. A. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. **Dyes and Pigments**. v. 69, p. 128-136, 2006.
- BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2006. 117f.
- BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. **Bioresource Technology**. v. 58, p. 217-227, 1996.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. v.1, 4.ed. Coleção Livros-Textos, Campinas: UNICAMP, 2007. 480 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Regional de Blumenau, Santa Catarina, 2006.

BOCCHESE, D. F.; ARAÚJO, E. M.; SANT'ANNA, F. S. P. **Projeto valorização dos resíduos da maricultura: eliminação de matéria orgânica de conchas de ostras por processo biológico.** Universidade Federal de Santa Catarina, 25f, Florianópolis-SC, 2008.

BORGES, S. **Latão em Igarassu: Rio São Domingos tem até sofá.** Recife, nov. 2010. Disponível em: <<http://migre.me/3MpFu>>. Acesso em: 02/12/2010.

BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. **Statistics for Experimentrs**, New York, 1978.

BOX, G. M. J. A. New method of constrained optimization and comparison whith other methods. **Computer Journal.** n. 8, p. 42-52, 1965.

BRITO, S. M. O.; ANDRADE, H, M. C.; SOARES, L. F.; AZEVEDO, R. P. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials.** v. 174, p. 84-92, 2010.

BRUNO, M. **Utilização de Zeólicas Sintetizadas a Partir de Cinzas de Carvão na Remoção de Corante em Água.** 2008. 102f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. **Environmental Health Perspectives.** v. 83, p. 145-177, 1989.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de Corantes Aniônicos de Solução Aquosa em Cinza Leve de Carvão e Zeólita de Cinza Leve de Carvão.** 2010. 119f. Dissertação (Mestrado) – Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

CHAARI, I.; FEKI, M.; MEDHIOUBC, M.; BOUZID, J.; FAKHFAKH, E.; JAMOUSSI, F. Adsorption of a textile dye “Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)” from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock. **Journal of Hazardous Materials.** v. 172, p. 1623-1628, 2009.

CLAUSEN, N.B.; TAKASHIMA K.; Efeitos dos Parâmetros Operacionais na Fotodegradação do Azo Corante Direct Red 23 na Interface Dióxido de Titânio/Água. **Química Nova**, vol. 30, nº 8, p. 1896-1899, 2007.

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

DANIEL, C. I. L; **Remoção do Fenol em Solução Aquosa por Adsorção em Carvão Activado**. 2009, 173f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica)– Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.

FERNANDES, R.; **Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa**. 2005. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 2005.

FOGLER, H.S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002, 896p.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. Princípios das operações unitárias. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982, 670p.

GEADA, O. M. R. N. D. **Remoção de Corantes Têxteis Utilizando Resíduos Agrícolas a Produção de Milho**. 2006. 137 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto, Porto, 2006.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 47, p. 755–765, 1974a.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, II. Experimental interpretation. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.47, p. 766–778, 1974b.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**. v. 23 (1), p. 71-78, 1999.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal. **Journal of Environmental Management**. v. 90, p. 2313–2342, 2009.

HAMEED, B.H.; AHMAD, A.A.; AZIZ, N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of aciddye adsorption on activated palm ash. **Chemical Engineering Journal**. v. 133, p. 195-203, 2007.

ICEPA – Comissão Estadual de Planejamento Agrícola-SC. **Síntese Anual da Agricultura Catarinense**. Florianópolis-SC, 2004. 321p.

IQBAL, J.; WATTOO, F. H.; WATTOO, M. H. S.; RUKHSANA MALIK A, SYED TIRMIZI, A.; IMRAN, M.; GHANGRO, A. B. Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes. **Arabian Journal of Chemistry**. (article in press), 2010.

IUPAC Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**. v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

KHALED, A.; EL-NEMR, A.; EL-SIKAILY, A.; ABDELWAHAB, O. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. **Desalination**. v. 238, p. 210-232, 2009.

KHAN, A. A.; SINGH, R. P. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in H^+ , Na^+ and Ca^{2+} forms. **Colloids and Surfaces**. v. 24, n. 1, p. 33-42, 1987.

KHOUNI, I.; MARROT, B.; MOULIN, P.; AMAR, R. B. Decolourization of the Reconstituted Textile Effluent by Different Process Treatments: Enzymatic Catalysis, coagulation/Flocculation and Nanofiltration Processes. **Desalination**. V. 268, p. 27-37, 2011.

KUMAR, P.S.; RAMALINGAM, S.; SENTHAMARAI, C.; NIRANJANAA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SIVANESAN, S. Adsorption of Dye from Aqueous Solution by

Cashew Nut Shell: Studies on Equilibrium Isotherm, Kinetics and Thermodynamics of Interactions. **Desalination**, 2010.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LATAYE, D.H.; MISHRA, I.M.; MALL, I.D.; Pyridine Sorption from Aqueous Solution by Rice Husk Ash (RHA) and Granular Activated Carbon (GAC): Parametric, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Aspects. **Journal of Hazardous Materials**. v. 154, p. 858–870, 2008.

LEAL, C. C. A. **Avaliação da remoção do corante Remazol black B em efluentes têxteis utilizando como adsorvente mesocarpo de coco verde**, 2003, 73f. Dissertação Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

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

LU, X.; YANG, B. Treatment of Wastewater Containing Azo Dye Reactive Brilliant Red x 3b Using Sequential Ozonation and Upflow Biological Aerated Filter Process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p.241–245, 2009.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International Ed., 6th ed., 2001.

MACÊDO, J. A. B. **Águas e Águas**. São Paulo: Varela, 505 p., 2001.

MAHMOODI, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. Adsorption of Textile Dyes on Pine Cone from Colored Wastewater Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. **Desalination**. (Article in press), 2010.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. **Reúso de água**. Barueri, 2003, 579 p.

MELO, C.; SILVA, Remoção de Cor de Efluente de Tinturaria em Leito Poroso, 2007, 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, p. 83–94, 2004.

ÖZCAN, A.; ÖZCAN, A. S. Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. **Journal of Hazardous Materials**. v. B125, p. 252-259, 2005.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 276, p. 39-46, 2004.

PAIVA, T. M. N.; SILVA. D. F. S.; FERREIRA, J. M.; SILVA, M. C. L.; SOBRINHO, M. A. M. **Avaliação da utilização do caule da baronesa como adsorvente de corante têxtil**. In: X Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Maceió-AL, 2010.

PEÑA-RODRÍGUEZ, S.; FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; NÓVOA-MUÑOZA, J. C.; ARIAS-ESTÉVEZA, M.; NÚÑEZ-DELGADO, A.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E. Kinetics of Hg (II) adsorption and desorption in calcined mussel shells. **Journal of Hazardous Materials**. v. 180, p. 622-627, 2010.

PETRIELLI F. A. S. **Viabilidade técnica e econômica da utilização comercial das conchas de ostras descartadas na localidade do Ribeirão da Ilha, Florianópolis, Santa Catarina**. 2008, 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2008.

QIU, M.; QIAN, C.; XU, J.; WU, J.; WANG, G. Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite. **Desalination**. v. 243, p. 286-293, 2009.

QUADROS, S. S. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão**. 2005, 110f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau-SC, 2005.

RADKE, C. J.; PRAUNSNITZ, J. M. Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on GAC. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**. v. 11, p. 445-451, 1972.

RAFATULLAH, W.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption o methylene blue on low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**. nº 177, p. 70–80, 2010.

RAMYA, M.; ANUSHA, B.; KALAVATHY, S. Decolorization and biodegradation of Indigo carmine by a textile soil isolate Paenibacillus larvae. **Biodegradation**. v. 19, p. 283–291, 2008.

REFFAS, A.; BERNARDET, V.; DAVID, B.; REINERT, L.; LEHOCINE, M. B.; DUBOIS, M.; BATISSE, N.; DUCLAUX, L. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. **Journal of Hazardous Materials**. v. 175, p. 779-788, 2010.

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

RODRIGUES, K.; VIDAL, C. B.; BARBOSA, B. A. A.; WANDERLEY C. R. P.; DUARTE, I. C. S.; MARINHO, G. Viabilidade do tratamento de água residuária sintética têxtil em reator aeróbio de leito fixo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 15. n. 1, p. 99-106, 2010.

RODRÍGUEZ, A.; GARCÍA, J.; OVEJERO, G.; MESTANZA, M. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**. v. 172, p. 1311-1320, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: Wiley, 1984.

RUTZ, E. G.; CARVALHO, C. F.; PIRES, C. S.; CURIEL, G.L. Adsorção do corante têxtil Amarelo remazol usando um dos rejeitos da fabricação da alumina como adsorvente. **Revista Escola de Minas**. v. 61. n. 4, p. 443-448, 2008.

SALGUEIRO, A. A.; SILVA, H. A.; PAIVA, S. C.; ALBUQUERQUE, C. D. C; **Tratamento Físico-Químico de Efluentes de Tinturaria e Lavanderias Industriais de Toritama, PE-Sulfato de Alumínio Versus Polímeros Sintéticos.** 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte-MG, 2007.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas.** 2 ed: Edgard Blucher, v. 1. São Paulo, 1992.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos Corantes Reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em Carvão Ativado Comercial.** 2008, 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Centro de Engenharias e Ciências Exatas - Universidade Estadual do Oeste do Paraná-Unioeste, Paraná, 2008.

SEVİM, A. M.; HOJIYEV, R.; GÜL, A.; ÇELIK, M. S. An investigation of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a cationic cobalt porphyrazine onto sepiolite. **Dyes and Pigments.** v. 88, p. 25-38, 2011.

SHEN, D.; FAN, J.; ZHOU, W.; GAO, B.; YUE, Q.; KAN, Q. Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems. **Journal of Hazardous Materials.** v. 172, p. 99-107.

SILVA, G. L. **Redução de corante em efluente de processo de tingimento de lavanderias industriais por adsorção em argila.** 2005, 116f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2005.

SILVA, T. C. **Tratamento de Efluentes têxteis por adsorção em argilas e terra de filtro usadas,** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

SUN, D.; ZHANG, X.; WU, Y.; LIU, X.; Adsorption of Anionic Dyes from Aqueous Solution on Fly Ash. **Journal of Hazardous Materials.** v. 181, p. 335–342, 2010.

TAN, I.A.W.; AHMAD, A.L.; HAMEED, B.H. Adsorption of Basic Dye on High-Surface-Area Activated Carbon Prepared from Coconut Husk: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. **Journal of Hazardous Materials.** v. 154, p. 337–346, 2008.

TUNALI, S.; ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A.; GEDIKBEY, T. Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite. **Journal of Hazardous Materials.** v. B135, p. 141-148, 2006.

TUNUSSI, J. L.; SOBRINHO, P. A.; Remoção de Cor e Nitrificação de Efluentes de Tinturaria Têxtil Através de Procesos Biológicos Anaeróbio-Aeróbio. **AIDIS.** p. 1-7, noviembre/diciembre 2003.

UGURLU, M. Adsorption of a Textile Dye Onto Activated Sepiolite. **Microporous and Mesoporous Materials.** v. 119, p. 276–283, 2009.

WANG, Y.; LIN, S.; JUANG, R. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials.** v. B (102), p. 291-302, 2003.

XIA, C.; JING, Y.; JIA, Y.; MA, J.; YIN, X. Adsorption properties of congo red from aqueous solution on modified hectorite: Kinetic and thermodynamic studies. **Desalination.** v. 265, p. 81-87, 2011.

YANG, E.; KIM, M.; PARK, H.; YI, S. Effect of partial replacement of sand with dry oyster shell on the long-term performance of concrete. **Construction and Building Materials.** v. 24, p. 758-765, 2010.

ZUIM, D. R.; **Estudo da Adsorção de Componentes do Aroma de Café (Benzaldeído E Ácido Acético) Perdidos Durante o Processo de Produção do Café Solúvel.** 2010. 154f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2010.

ANEXOS

Anexo I – Determinação da constante termodinâmica K_e .

Considerando a adsorção uma reação, tem-se a Equação a.



onde 1 representa o solvente e 2 o soluto, x caracteriza o adsorvente e y a solução e n_1 e n_2 referem-se ao número de moléculas envolvidas no processo. Assim, tem-se que:

$n_1 S_{x1}$ = solvente no adsorvente;

$n_2 S_{y2}$ = soluto na solução;

$n_2 S_{x2}$ = soluto no adsorvente e

$n_1 S_{y1}$ = solvente na solução.

A constante de equilíbrio termodinâmico (K_e) da reação anterior é dada pelo produto das atividades (a) dos produtos sobre o produto das atividades dos reagentes, com cada termo elevado ao número de moléculas, conforme Equação b.

$$K_e = \frac{aS_{x2}^{n2} \cdot aS_{y1}^{n1}}{aS_{x1}^{n1} \cdot aS_{x2}^{n2}} \quad (b)$$

Como a atividade é o produto entre coeficiente de atividade do componente i (γ_i) e a concentração do componente i (C_i) (Equação c), obtém-se a Equação d.

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i \quad (c)$$

$$K_e = \frac{\left(\gamma_{x2}^{n2} \cdot C_{x2}^{n2}\right) \cdot \left(\gamma_{y1}^{n1} \cdot C_{y1}^{n1}\right)}{\left(\gamma_{x1}^{n1} \cdot C_{x1}^{n1}\right) \cdot \left(\gamma_{y2}^{n2} \cdot C_{y2}^{n2}\right)} \quad (d)$$

A Equação d é de difícil aplicação, uma vez que o coeficiente de atividade do soluto e as concentrações na fase adsorvida não podem ser facilmente calculados. Dessa forma, são feitas as seguintes considerações para simplificar a Equação d:

1. Se a concentração do soluto na solução (C_{y2}) e a concentração do solvente no adsorvente (C_{x1}) tendem a zero, então γ_{y2} e γ_{x2} tendem a γ_2^∞ . Assim a relação γ_{x2}/γ_{y2} se aproxima da unidade;
2. Pela consideração (1) γ_{y1} e γ_{x1} tendem a 1. Assim, a relação $\gamma_{y1}/\gamma_{x1}=1$;
3. A relação entre as concentrações do solvente (C_{y1}/C_{x1}) é constante;
4. $n_1 = n_2 = 1$, ou seja, a adsorção de uma molécula de soluto implica na dessorção de uma molécula de solvente.

Com as considerações anteriores a Equação d se reduz à Equação e.

$$K_e = \frac{C_{x2} \cdot C_{y1}}{C_{x1} \cdot C_{y2}} \quad (e)$$

Se C_{y1}/C_{x1} é constante, obtém-se a Equação f.

$$K_e' = \frac{C_{x2}}{C_{y2}} \quad (f)$$

Expressando a Equação f de outra forma, tem-se a Equação g.

$$K_e = \frac{q_t}{C_A} \quad (g)$$