

Tarcísio Wolff Leal

**TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS POR PROCESSOS
ADSORTIVOS VISANDO O REÚSO DA ÁGUA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza.

Coorientadoras: Prof^ª. Dr^ª. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza.

Prof^ª. Dr^ª. Heloísa de Lima Brandão.

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Leal, Tarcísio Wolff

Tratamento de efluentes têxteis por processos
adsortivos visando o reúso da água / Tarcísio Wolff Leal ;
orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza ;
coorientadora, Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza.
- Florianópolis, SC, 2014.
127 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Corante reativo.
4. Lodo têxtil. 5. Reutilização de água. I. Ulson de Souza,
Antônio Augusto . II. Arruda Guelli Ulson de Souza, Selene
Maria . III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Tarcísio Wolff Leal

**TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS POR PROCESSOS
ADSORTIVOS VISANDO O REÚSO DA ÁGUA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 30 de Maio de 2014.

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, Dr.
Coordenador do Curso

Prof. Antônio Augusto
Ulson de Souza, Dr.
Orientador
Universidade Federal
de Santa Catarina

Prof.^a Heloisa de Lima
Brandão, Dr.^a
Coorientadora
Universidade Federal
de Santa Catarina

Prof.^a Selene Maria de
Arruda Guelli Ulson de
Souza, Dr.^a
Coorientadora
Universidade Federal
de Santa Catarina

Banca Examinadora:

Prof. Pedro Henrique Hermes de Araújo, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. José Alexandre Borges Valle, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. José Antonio Ribeiro de Souza, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Aos meus pais: Sandro Lucas Leal e Ângela Regina Mansani Wolff Leal, por todo o apoio, amor incondicional e, principalmente, pelo exemplo de vida.

Aos meus queridos irmãos: Francisco, Jéssica e Bernardo Wolff Leal, pelos fortes laços familiares de apoio, confiança, carinho e dedicação.

Aos lindos e absolutos viajantes das palavras perdidas: Vitor Luiz Setem de Oliveira, Mérie Ellen Weber de Oliveira, Ian Anderson Castelli e Murilo Peres Matsunaga, pela incrível amizade, amor fraternal e por todo o apoio e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, a Deus por me proporcionar força e coragem durante o percorrer e o desenvolvimento desse trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e coorientadora Prof.^a Dr.^a Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza, pela confiança conferida a mim.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), por toda a estrutura física que me permitiu realizar esse trabalho.

À empresa Coteminas, pela cessão dos materiais utilizados na elaboração desse estudo.

À Prof.^a Dr.^a Diana Thomé Fachin e Prof.^a Dr.^a Cinthia Bittencourt Spricigo, por acreditarem no meu potencial e me incentivar na continuidade dos meus estudos acadêmicos.

À Dra. Heloísa de Lima Brandão, pelo interesse à pesquisa científica, experiência e, principalmente, pelas valiosas informações e dicas que me ajudaram durante o meu mestrado.

À Ana Sílvia Scheibe, Micheline Bechtold, Juliano João Benedet e Maria Carolina Gonsales, pelo maravilhoso grupo de pesquisa que formamos e aos demais colegas do Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA).

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), pelas análises de MEV.

Ao Prof. Dr. Marco di Luccio e à Central de Análises, pelas análises elementares.

Ao Laboratório de Controle de Processos (LCP), pelas análises de FTIR.

Ao Laboratório de Materiais Elétricos (LaMaTe), pelas análises de área superficial BET e de poros.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade de Blumenau (FURB), pelas análises granulométricas.

À Mérie Ellen Weber de Oliveira, prestigiosa corretora de trabalhos acadêmicos e eterna amiga, pela disponibilidade e por sempre estar ao meu lado, até nos momentos difíceis.

À Sarah Mozzaquatro Pasini, minha querida amiga, por ter me brindado com sua companhia durante esses dois anos de mestrado, pelo amor fraternal e por todos os momentos bons e ruins em que passamos juntos.

Há uma teoria que indica que sempre que qualquer um descobrir o que, para que e porque o universo está aqui, o mesmo desaparecerá e será substituído imediatamente por algo ainda mais bizarro e inexplicável... Há outra teoria que indica que isto já aconteceu.

Douglas Addams

RESUMO

A indústria têxtil é conhecida por utilizar grandes quantidades de água e produtos químicos. Seus principais efluentes são compostos por corantes da etapa de tingimento. O tratamento convencional de efluentes líquidos na indústria têxtil gera o acúmulo de lodo, tornando-se um problema no setor quanto ao descarte em aterros industriais. Por isso, novas alternativas têm sido estudadas e, dentre elas, a adsorção tem mostrado bons resultados. O carvão comercial possui boas características, porém custo elevado. Por conta disso, vários estudos relatam a remoção de corantes têxteis pelo uso de adsorventes alternativos oriundos de lodo industrial. Neste trabalho aplicaram-se técnicas para a obtenção de adsorventes provenientes de uma mistura de lodo físico-químico e biológico cuja preparação envolveu o tratamento térmico por pirólise e a ativação por tratamento químico com H_2SO_4 ou H_3CCOOH , conforme procedimentos de estudos anteriores, Patente INPI – RJ PI 0703.182-3, 2007. Os adsorventes foram caracterizados por ponto de carga zero ($pH_{(pcz)}$), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), área superficial BET, análises físico-químicas e elementar. Realizou-se um ensaio preliminar para determinar qual modificação química gerou melhor adsorvente. Nos ensaios de cinética e de equilíbrio foram avaliados o comportamento da adsorção frente a mudanças de temperatura e concentração de NaCl ou Na_2SO_4 e os testes de reutilização de água residual avaliaram a eficácia do tratamento por adsorção. A caracterização indicou que os adsorventes produzidos possuem estrutura similar, porém composição distinta. A ativação com H_2SO_4 produziu o adsorvente com maior capacidade de adsorção dentro das condições do estudo. Os testes de cinética e de equilíbrio indicaram que a presença de NaCl aumentou a influência da temperatura e a capacidade do adsorvente, enquanto para o Na_2SO_4 verificou-se o efeito contrário. O tingimento com água reutilizada, tratada pelos adsorventes produzidos, mostrou expressivas diferenças de cor quando o NaCl foi usado. Contudo, para o caso do Na_2SO_4 , verificou-se que as amostras ficaram similares em relação à referência.

Palavras-chave: Adsorção, corantes reativos, lodo têxtil, reutilização de água.

ABSTRACT

The textile industry is known to use large amounts of water and chemicals. Its main effluents are composed of dyes from the dyeing process. The conventional waste treatment in textile industry results in sludge accumulation which is a problem for its disposal in landfills. Therefore, new alternatives have been studied and amongst them, adsorption has shown good results. Activated carbon possesses good properties but unfortunately, it's a relatively expensive option. Because of this, several studies have reported the use of alternative adsorbents, obtained from industrial sludge, for the removal of textile dyes. In this work, two techniques were applied for obtaining adsorbents from a mixture of physicochemical and biological sludge, involving the preparation by heat treatment and chemical treatment with H_2SO_4 or H_3CCOOH solution, as described in previous studies, patent: INPI - RJ PI 0703.182-3 2007. The adsorbents were characterized by point of zero charge ($\text{pH}_{(\text{pzc})}$), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), BET surface area, physicochemical and elemental analyses. A preliminary experiment was conducted to determine which chemical modification would produce the better adsorbent. Kinetic and equilibrium tests were carried out to evaluate the adsorption behavior under different conditions of temperature and NaCl or Na_2SO_4 concentrations. Wastewater reuse dyeing tests were conducted to evaluate the efficacy of the adsorption treatment. The characterization results indicated that the adsorbents have similar structures, but different compositions. H_2SO_4 chemical activation produced a higher adsorption capacity adsorbent. Kinetics and equilibrium tests indicated that the NaCl presence increased the temperature influence and the adsorption capacity while for Na_2SO_4 , it had the opposite effect. Water reuse dyeing tests by adsorption showed significant color differences when NaCl was used. However, when Na_2SO_4 was used, the samples were similar to the reference.

Keywords: Adsorption, reactive dyes, textile sludge, water reuse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma geral do processo de beneficiamento têxtil.	33
Figura 2 - Interação de corantes reativos do tipo vinil sulfonato com a fibra têxtil.	36
Figura 3 - Esquema de um sistema de tratamento de efluentes utilizando lodo ativado, tipicamente empregado para tratamento de efluente têxtil.	39
Figura 4 - Representação esquemática de alguns tipos de isoterma.	51
Figura 5 - Classificação das técnicas de modificação de carvão ativado.	57
Figura 6 - Estrutura química do corante C.I <i>Reactive Red</i> 141.	63
Figura 7 - Esquema do sistema empregado para o processo de pirólise.	64
Figura 8 - Esquema de coordenadas cartesianas do sistema CIELAB.	76
Figura 9 - Distribuição de tamanho de partícula dos adsorventes obtidos pelos diferentes tipos de tratamento.	78
Figura 10 - Resultados da análise de $\text{pH}_{(\text{pcz})}$ para as amostras de adsorvente (a) tratado termicamente, (b) tratado termicamente e quimicamente com H_3CCOOH e (c) tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4	81
Figura 11 - Grupos funcionais encontrados em superfícies de adsorventes: (a) ligação C=C aromática, (b) e (c) carboxicarbonatos, (d) ácido carboxílico, (e) β -lactona, (f) γ -lactona, (g) ponte de éter, (h) éteres cíclicos, (i) anidrido cíclico (hexanoico), (j) anidrido cíclico (pentanoico), (k) quinona, (l) fenol, (m) álcool e (n) ceteno.	82
Figura 12 - Resultados do espectrograma de FTIR das amostras de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_3CCOOH e H_2SO_4	83
Figura 13 - Imagens obtidas por microscopia de varredura eletrônica (MEV) para: (a) adsorvente tratado termicamente, (b) tratado termicamente e quimicamente com H_3CCOOH , (c) tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4	86
Figura 14 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 do estudo da influência dos fatores: (A) concentração inicial do corante, (B) pH inicial e (C) tratamento químico.	88

Figura 15 - Representação geométrica da Capacidade de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de adsorvente) no planejamento fatorial completo 2^3 para as variáveis: concentração inicial do corante e ativação química.	89
Figura 16 - Efeito da temperatura na cinética de adsorção do corante RR141 em $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3,0$, a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante e a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4	91
Figura 17 - Efeito da temperatura na cinética de adsorção do corante RR141 em $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3,0$, a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante, a $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl e a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 . ..	93
Figura 18 - Efeito da temperatura na cinética de adsorção do corante RR141 em $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3,0$, a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante, a $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 . 94	94
Figura 19 - Ajuste à equação de Arrhenius das constantes de cinética de pseudo-segunda ordem da adsorção do corante RR141 nas seguintes condições: (a) ausência de eletrólitos, (b) presença de $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl e (c) presença de $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4	97
Figura 20 - Isotermas de adsorção do corante RR141 na ausência de eletrólitos, em $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3,0$, a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4	99
Figura 21 - Isotermas de adsorção do corante RR141 em $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3,0$, a $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl e a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4	99
Figura 22 - Isotermas de adsorção do corante RR141 em $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3,0$, a $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4	100
Figura 23 - Resultados do espectrograma de FTIR das amostras de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 antes e depois do processo de adsorção do corante RR141 na presença de NaCl ou Na_2SO_4	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de águas residuais.	34
Tabela 2 - Processos de tratamento de efluentes.....	37
Tabela 3 - Diferenças entre adsorção física e química.....	45
Tabela 4 - Resultados dos banhos de tingimento com corantes reativos.	59
Tabela 5 - Características do corante <i>Reactive Red 141</i>	62
Tabela 6 - Esquema do Planejamento fatorial 2^3 para estudo da influência dos fatores: concentração inicial do corante, pH inicial e tratamento químico.	69
Tabela 7 - Dosagem de corante RR141 e eletrólitos para o tingimento de tecido felpudo de algodão.....	73
Tabela 8 - Diâmetro médio de partícula para as amostras de adsorventes obtidos a partir do tratamento térmico e químico de lodo de resíduo têxtil. .	79
Tabela 9 - Resultados das caracterizações físico-químicas das amostras de adsorvente tratado termicamente e quimicamente.	79
Tabela 10 - Grupos funcionais observados pelo espectro de infravermelho.	83
Tabela 11 - Resultados da análise de BET para os adsorventes tratados fisicamente e quimicamente.....	84
Tabela 12 - Avaliação da capacidade de adsorção dos adsorventes tratados termicamente e quimicamente por planejamento fatorial completo 2^3	87
Tabela 13 - Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante RR141 em $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3,0$, a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante, a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 , para as temperatura de 25, 35 e 45 °C na ausência de eletrólitos.	91
Tabela 14 - Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante RR141 em $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3,0$, a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante, a $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl e a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 , para as temperatura de 25, 35 e 45 °C.....	93

Tabela 15 - Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante RR141 em $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3,0$, a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante, a $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 , para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C.....	95
Tabela 16 - Parâmetros termodinâmicos obtidos pelo ajuste à equação de Arrhenius, nas diferentes condições cinéticas de adsorção do corante RR141.....	97
Tabela 17 - Parâmetros do modelo de Langmuir obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de equilíbrio das diferentes condições de adsorção do corante RR141.	101
Tabela 18 - Parâmetros do modelo de Freundlich obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de equilíbrio das diferentes condições de adsorção do corante RR141.	101
Tabela 19 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do corante RR141 nas diferentes condições de temperatura e concentração de eletrólitos.	102
Tabela 20 - Qualidade das soluções e resíduos para o tingimento de tecido felpudo de algodão.....	105
Tabela 21 - Parâmetros de cor pelo sistema CIELAB ao analisar as diferentes condições de tingimento de tecido felpudo de algodão com o corante RR141.....	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	<i>Brunauer, Emmett e Teller</i>
C.I	<i>Colour Index</i>
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FURB	Universidade de Blumenau
LABMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
LaMaTe	Laboratório de Materiais Elétricos
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LCP	Laboratório de Controle de Processos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH _(pcz)	Ponto de carga zero
RR141	<i>Reactive Red 141</i>
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UV-VIS	Ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

C_0	Concentração inicial do adsorbato em fase fluida	$mg \cdot L^{-1}$
C_e	Concentração de adsorbato na fase fluida no equilíbrio	$mg \cdot L^{-1}$
C_{ref}	Qualquer concentração de equilíbrio do soluto	$mg \cdot L^{-1}$
C_t	Concentração de adsorbato na fase fluida no instante t	$mg \cdot L^{-1}$
E_a	Energia de ativação da adsorção	$J \cdot mol^{-1}$
k_0	Fator independente da temperatura	min^{-1} ou $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$
$k_{1,ads}$	Constante de adsorção de pseudo-primeira ordem	min^{-1}
$k_{2,ads}$	Constante de adsorção de pseudo-segunda ordem	$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$
K_F	Constante de Freundlich	$(mg \cdot g^{-1}) \cdot (mg \cdot L^{-1})^{1/n}$
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir	$L \cdot mg^{-1}$
n	Constante de Freundlich	-
q_e	Capacidade de adsorção ou quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio	$mg \cdot g^{-1}$
q_m	Capacidade de adsorção máxima ou quantidade máxima adsorvida do soluto por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio	$mg \cdot g^{-1}$
q_t	Capacidade de adsorção ou quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no instante t	$mg \cdot g^{-1}$
R	Constante dos gases ideais	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$r_{1,ads(0)}$	Velocidade inicial de adsorção de pseudo-primeira ordem	$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$
$r_{2,ads(0)}$	Velocidade inicial de adsorção de pseudo-segunda ordem	$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$
t	Tempo de processo	min
T	Temperatura	K
V	Volume da fase fluida	L
W	Massa de adsorvente	g

ΔG^0	Varição da Energia Livre de Gibbs padrão	$J \cdot mol^{-1}$
ΔH^0	Varição da Entalpia padrão	$J \cdot mol^{-1}$
ΔS^0	Varição da Entropia padrão	$J \cdot mol^{-1}$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	OBJETIVOS.....	29
1.1.1	Objetivo geral.....	29
1.1.2	Objetivos específicos.....	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1	A ÁGUA E O PROCESSO DE BENEFICIAMENTO TÊXTIL	30
2.2	EFLUENTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL	33
2.3	CORANTES TÊXTEIS	35
2.3.1	Corantes reativos	35
2.4	TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	36
2.4.1	Corantes e o tratamento de efluentes têxteis	38
2.5	ESTUDOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS..	39
2.5.1	Métodos físicos	40
2.5.2	Métodos químicos	41
2.5.3	Métodos biológicos.....	42
2.6	ADSORÇÃO	44
2.6.1	Cinética de adsorção	45
2.6.1.1	Cinética de pseudo-primeira ordem	46
2.6.1.2	Cinética de pseudo-segunda ordem.....	48
2.6.1.3	Energia de ativação da cinética de adsorção	49
2.6.2	Isotermas de adsorção	50
2.6.2.1	Isoterma de Langmuir	51
2.6.2.2	Isoterma de Freundlich	53
2.6.2.3	Termodinâmica na adsorção de equilíbrio	54
2.6.3	Adsorventes alternativos e sua obtenção.....	56
2.7	ESTUDOS DE REGENERAÇÃO E REÚSO DE EFLUENTES TÊXTEIS	59
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	62
3.1	MATERIAL.....	62
3.2	TRATAMENTO E ATIVAÇÃO DO LODO TÊXTIL	63
3.2.1	Pré-tratamento do lodo.....	63
3.2.2	Processo de ativação física.....	63

3.2.3	Processo de ativação química.....	64
3.2.3.1	Ativação química com ácido acético	64
3.2.3.2	Ativação química com ácido sulfúrico	64
3.3	CARACTERIZAÇÃO	65
3.3.1	Análise granulométrica	65
3.3.2	Análises físico-químicas.....	65
3.3.2.1	Umidade	65
3.3.2.2	Cinzas	65
3.3.3	Análise elementar	66
3.3.4	Ponto de carga zero (pH_(pcz))	66
3.3.5	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	67
3.3.6	Área superficial BET	67
3.3.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	68
3.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA TESTES DE ADSORÇÃO	68
3.4.1	Preparo da solução mãe	68
3.4.2	Hidrólise das soluções de corante	68
3.4.3	Curvas de calibração	69
3.4.4	Avaliação dos adsorventes ativados quimicamente por planejamento fatorial completo 2³.....	69
3.4.5	Cinéticas de adsorção	70
3.4.6	Isotermas de adsorção	71
3.4.7	Ajuste não linear e Teste-F	71
3.4.8	Avaliação do mecanismo de adsorção por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	72
3.5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA TESTES DE TINGIMENTO E DE REGENERAÇÃO	73
3.5.1	Preparo das soluções de tingimento	73
3.5.2	Tingimento das amostras de referência	73
3.5.3	Tratamento da água de tingimento por adsorção	74

3.5.4	Tingimento de amostras com água recuperada.....	75
3.5.5	Tingimento de amostras com água de reúso.....	75
3.5.6	Avaliação das amostras tingidas pelo sistema CIELAB	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.1	CARACTERIZAÇÃO	78
4.1.1	Análise granulométrica	78
4.1.2	Análises físico-química e elementar.....	79
4.1.3	Ponto de carga zero ($\text{pH}_{(\text{pcz})}$)	80
4.1.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	82
4.1.5	Área superficial BET	84
4.1.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	85
4.2	TESTES DE ADSORÇÃO	86
4.2.1	Avaliação dos adsorventes ativados quimicamente por planejamento fatorial completo 2^3	87
4.2.2	Cinéticas de adsorção	90
4.2.2.1	A influência da temperatura na ausência de eletrólitos.....	90
4.2.2.2	A influência da temperatura na presença de NaCl	92
4.2.2.3	A influência da temperatura na presença de Na_2SO_4	94
4.2.2.4	Termodinâmica da cinética de adsorção	96
4.2.3	Isotermas de adsorção	98
4.2.3.1	A influência da temperatura na ausência e presença de eletrólitos	98
4.2.3.2	Termodinâmica na adsorção de equilíbrio	102
4.2.4	Avaliação do mecanismo de adsorção por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	103
4.3	TESTES DE TINGIMENTO E DE REGENERAÇÃO.....	104
	CONCLUSÃO	108
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
	REFERÊNCIAS	110
	APÊNDICE A – Figuras	124
	APÊNDICE B – Tabelas	126

1 INTRODUÇÃO

A contaminação das águas naturais é um dos grandes problemas da sociedade contemporânea, pois o crescimento populacional e, conseqüentemente, o aumento da atividade industrial aumenta o uso dos recursos hídricos disponíveis (KUNZ *et al.*, 2002).

O setor têxtil, neste contexto, é conhecido por utilizar grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos ao longo de sua cadeia produtiva. Os principais efluentes da indústria têxtil são oriundos da etapa de beneficiamento, sendo o tingimento um dos processos de maior consumo de água e, conseqüentemente, geração de efluentes líquidos. O descarte desses efluentes pode elevar o nível de contaminação dos recursos hídricos, pois o equilíbrio da biota aquática é afetado mesmo em baixas concentrações de corantes (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Além disso, a degradação de corantes têxteis por processos oxidativos, com a finalidade de reduzir a intensidade da cor do efluente, pode agravar os problemas ambientais, pois algumas classes de corantes como os reativos, podem gerar intermediários tóxicos devido a presença de grupos azo em sua composição (BUMPUS, 1995; PANSWAD; LUANGDILOK, 2000).

Assim, a eliminação desses efluentes tem sido um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil, pois a legislação ambiental tem se tornado cada vez mais rigorosa e, na indústria têxtil, os processos de tratamento físico-químicos seguidos por tratamento biológico geram um acúmulo crítico de lodo, apesar de estes apresentarem uma eficiência relativamente alta na remoção de corantes (BITTON, 1994; KUNZ *et al.*, 2002).

De acordo com Kunz *et al.* (2002), na indústria têxtil, os processos considerados convencionais, fundamentados na operação de precipitação e coagulação, seguidos pelo tratamento por lodos ativados, apresentam uma eficiência relativamente alta na remoção de corantes.

Por esses motivos, o estudo de alternativas para o tratamento de efluentes deve ser considerado. As principais técnicas utilizadas envolvem principalmente processos como o de adsorção, precipitação, degradação química, fotoquímica e biodegradação (HITZ, 1978).

Dentre as diversas técnicas de remoção de corante, a adsorção tem sido empregada frequentemente por gerar bons resultados, pois pode ser aplicada para remover diferentes tipos de poluentes (DERBYSHIRE *et al.*, 2001; HO; MCKAY, 2003; JAIN *et al.*, 2003).

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado nesse processo devido a sua composição com alto teor de carbono, boa capacidade de adsorção, expressivo valor de área superficial e uma multiplicidade de grupos funcionais que influenciam positivamente as características químicas do material (OTERO *et al.*, 2003; YIN *et al.*, 2007; SMITH *et al.*, 2009; MONSALVO *et al.*, 2012).

Contudo, a tecnologia e as matérias-primas utilizadas para a obtenção do carvão ativado comercial implicam em altos custos para a indústria, gerando, dessa forma, um inconveniente para o tratamento de resíduos. Por conta disso, existe a necessidade de desenvolver uma maneira econômica e eficaz de lidar com os resíduos industriais em razão da crescente demanda produtiva (OTERO *et al.*, 2003; BHATTACHARYYA; SHARMA, 2005).

Existem, atualmente, vários estudos que relatam a obtenção de adsorventes alternativos eficazes e de baixo custo. Alguns trabalhos citam a transformação de lodo proveniente do tratamento de efluentes em adsorventes permitindo, dessa forma, a redução de custos para a eliminação de resíduos além de oferecer uma opção mais econômica do que a atualmente utilizada (CRINI, 2006; RAFATULLAH *et al.*, 2010).

Os tratamentos aplicados para a obtenção de adsorventes podem ser classificados em físicos, químicos e biológicos. Estas técnicas podem alterar expressivamente as características iniciais do material, tornando-o apto a adsorver compostos poluentes (DIAS *et al.*, 2007; YIN *et al.*, 2007).

Neste trabalho será feita a comparação entre adsorventes obtidos pela ativação física e química de uma mistura de lodo físico-químico e biológico da indústria têxtil. A metodologia adotada neste trabalho foi baseada nos estudos de Vasques (2008), o qual originou a patente de Souza *et al.* (2007), e de Sonai (2012). O adsorvente que apresentou o melhor desempenho foi utilizado na regeneração da água do efluente simulado da indústria têxtil, visando o reciclo no processo na etapa de tingimento.

Para tal, foram realizados ensaios de caracterização das amostras e também um planejamento experimental para avaliar a capacidade de adsorção em relação ao corante reativo vermelho Procion HE-7B. Em seguida, conduziram-se experimentos de adsorção em batelada, com o adsorvente mais apto, para verificar a influência de fatores presentes em resíduos de tingimento, tais como a temperatura e a concentração de cloreto e sulfato de sódio. Posteriormente, realizou-se o tratamento de banhos de tingimento por adsorção e avaliou-se a eficácia da reciclagem por meio de padrão de cor em tecidos de algodão.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo a regeneração de efluentes da etapa de tingimento por meio do processo de adsorção, utilizando adsorvente obtido pela ativação física e química de uma mistura de lodo físico-químico e biológico da indústria têxtil.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Preparar adsorventes a partir do lodo físico-químico e biológico da indústria têxtil pela ativação térmica (pirólise) e ativação química com ácido acético ou sulfúrico;
- b) Caracterizar os adsorventes por meio de análises físico-químicas, elementar, granulométrica, ponto de carga zero; e por meio de procedimentos como a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e área superficial BET;
- c) Determinar, por meio de ferramentas estatísticas, qual dos tratamentos químicos, com ácido acético ou sulfúrico, produz melhor adsorvente, a partir do lodo têxtil tratado termicamente;
- d) Realizar estudos de cinética e de equilíbrio de adsorção em diferentes condições de temperatura e presença de cloreto de sódio ou sulfato de sódio, e ajustar os dados experimentais em relação a modelos cinéticos e de equilíbrio encontrados em literatura;
- e) Avaliar por FTIR os fenômenos de ligação química ou física que ocorrem nas condições de adsorção com cloreto e sulfato de sódio;
- f) Realizar a regeneração de banhos de tingimento, a partir dos resultados obtidos pelos estudos de cinética e de equilíbrio, e avaliar condições de reciclagem por meio de padrão de cor em tecidos de algodão felpudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada a revisão dos principais tópicos deste trabalho, os quais irão abordar os seguintes temas: a água e o processo de beneficiamento têxtil, os efluentes e corantes têxteis, o tratamento de efluentes têxteis, o processo de adsorção e obtenção de adsorventes e trabalhos de regeneração e reúso de águas residuais.

2.1 A ÁGUA E O PROCESSO DE BENEFICIAMENTO TÊXTEL

A indústria têxtil é um dos mais expressivos consumidores de água limpa e produtos químicos dentre os setores industriais. Esses que, por sua vez, são aplicados na fabricação de tecidos compostos de fibras naturais, sintéticas e como insumos no beneficiamento.

No beneficiamento têxtil, enquanto processos como fiação e tecelagem ocorrem a seco, a engomagem, desengomagem, purga, alveamento, mercerização, tingimento, estamparia, lavagem e acabamento utilizam a água como principal insumo. Todavia, a maior parte do consumo de água encontra-se em setores como o de lavagem, alveamento e tingimento (VANDEVIVERE *et al.*, 1998).

A água é, portanto, utilizada na indústria têxtil como meio de transporte para todos os produtos que entram em um determinado processo e também para retirar resíduos indesejáveis do material recém-processado. Logo, os efluentes deste beneficiamento contêm impurezas provenientes dos produtos químicos auxiliares utilizados ao longo da cadeia produtiva, cada qual relacionado diretamente ao tipo de substrato têxtil beneficiado (TWARDOKUS, 2004).

Considerando que 2,5% do estoque natural de água no planeta corresponde à água doce e desse percentual, apenas 0,01% representa as principais fontes de água potável, o contexto em que se encontra o setor têxtil é preocupante, pois, segundo Costa e Martins (1997), algumas indústrias ainda utilizam grandes quantidades de água, chegando a níveis de consumo de 20 L para cada kg de tecido tingido, enquanto em indústrias mais atualizadas essa relação chega a 7 L para cada kg (TOLEDO, 2004; FREIRE; PEREIRA, 2005).

Portanto, tendo em vista a racionalização do uso da água na indústria têxtil, a modernização de equipamentos e o desenvolvimento de tecnologias dentro dos processos pode ser uma forma de diminuir a utilização de recursos naturais, além de melhorar a economia fabril (TWARDOKUS, 2004).

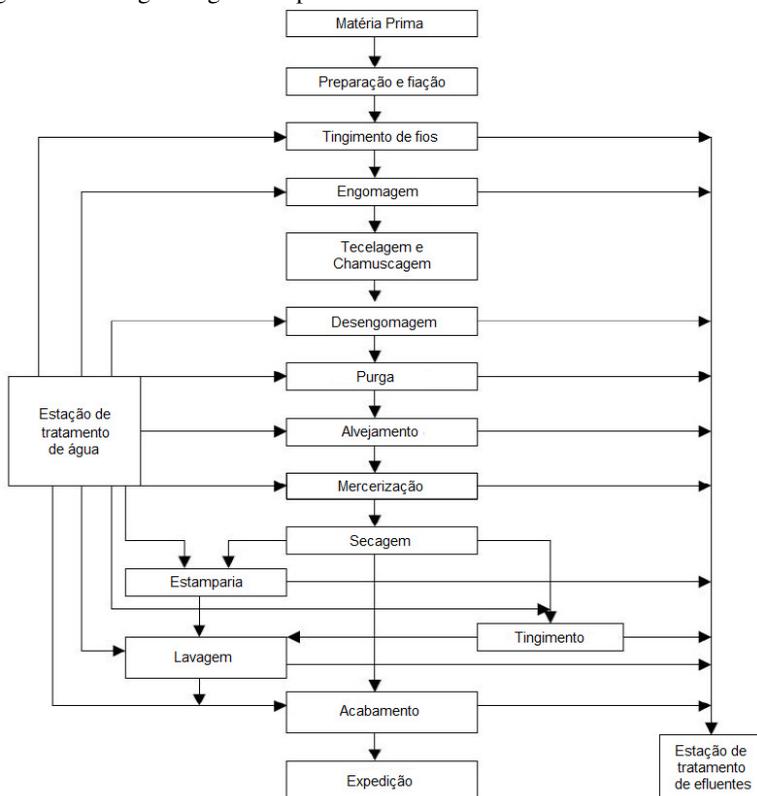
Os processos que pertencem ao beneficiamento têxtil têm por objetivo a transformação de matérias-primas como o algodão, a lã, a seda, o linho, entre outros, em tecidos crus, alvejados, tingidos, estampados e acabados, dependendo da finalidade na qual se deseja empregá-los. De uma forma simplificada, conforme Araújo e Castro (1984), Andrade Filho e Santos (1987) e Alcântara e Daltin (1996) o beneficiamento têxtil pode ser separado em:

- a) Fiação: uma série de processos onde as fibras de uma determinada matéria-prima são abertas, limpas, orientadas em uma mesma direção, paralelizadas e torcidas. A finalidade desse processo é a transformação das fibras em fios, o que confere força e resistência ao material para as etapas subsequentes.
- b) Engomagem: processo pelo qual os fios entram em contato com uma solução de goma para conferir lubrificação e aumentar a resistência mecânica e, por meio dessa, resistir aos esforços nas máquinas de tecer.
- c) Tecelagem e chamuscagem: a tecelagem é o processo onde o tecido é formado pelo entrelaçamento dos fios e pode ser realizada de diversas formas, de acordo com: a matéria-prima empregada, a forma de entrelaçamento dos fios, o número de fios por área e a gramatura. Já a chamuscagem é um processo que ocorre a seco onde o tecido passa por chamas para a queima das fibrilas e pequenas sujeiras.
- d) Desengomagem: esse processo visa eliminar a goma e outros produtos utilizados no processo de engomagem. O tecido engomado passa por lavagens para a remoção da goma e, assim, o material torna-se apropriado para as etapas subsequentes.
- e) Purga ou cozinhamento: processo onde o tecido é cozido em um meio alcalino com detergente e emulgadores para a remoção de impurezas como óleos, gorduras, ceras, resinas e outras impurezas contidas naturalmente nas fibras têxteis naturais ou sintéticas.
- f) Pré-alvejamento: consiste em um tratamento feito em meio alcalino, no qual ocorre a eliminação da cor natural da fibra por agentes oxidantes. Sua finalidade é conferir melhor hidrofiliabilidade ao material para etapas como o alvejamento, mercerização e tingimento.
- g) Alvejamento: processo que almeja conferir brancura aos tecidos por meio de alvejantes como hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e clorito de sódio, para que o material esteja preparado para a etapa de tingimento ou estampagem.

- h) Mercerização: é um processo destinado a artigos de algodão e linho que consiste em tratar o tecido com uma solução concentrada de hidróxido de sódio a frio e sob tensão. Sua finalidade é conferir ao tecido brilho, estabilidade, resistência à tração, maior absorção de água e melhor rendimento para o processo de tingimento.
- i) Tingimento: é o processo em que corantes são aplicados ao tecido com a finalidade de conferir-lhes cor. A escolha do tipo do corante em relação à fibra em questão é de extrema importância, pois algumas características devem ser levadas em consideração, tais quais: afinidade entre o corante e a fibra têxtil, uniformidade do tingimento, solidez ou resistência à perda de cor e rendimento.
- j) Estamparia: se difere do tingimento por imprimir no material têxtil cores ou desenhos localizados. Para isso utiliza-se uma pasta de alta viscosidade com corantes, espessantes e produtos auxiliares para a fixação no tecido. A estamparia pode ocorrer de duas formas: em tela ou em rolos.
- k) Acabamento: processo que visa conferir características especiais ao produto como toque, resistência ao uso, impermeabilização, etc. Para tais finalidades podem ser adicionados ao tecido resinas insolúveis.

Na Figura 1 é apresentado um fluxograma geral do processo de beneficiamento têxtil, o qual destaca também as etapas onde ocorre consumo de água e geração de efluentes aquosos.

Figura 1 - Fluxograma geral do processo de beneficiamento têxtil.



Fonte: Brailo e Cavalcanti (1993).

2.2 EFLUENTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL

O processo de beneficiamento têxtil pode gerar emissões de poluentes sólidos, líquidos e gasosos. Porém, são as emissões de efluentes líquidos as responsáveis pela maior parte da contaminação e modificação do ambiente (FREITAS, 2002).

Os efluentes têxteis contêm muitas substâncias químicas provenientes dos processos de desengomagem, tingimento, estamparia e acabamento, etc. Além disso, a qualidade da água de tratamento varia de acordo com o momento e com os tipos de insumos adicionados no processo, tais quais: corantes, sais inorgânicos, detergentes, compostos sulfurosos, solventes e metais pesados (MARCUCCI *et al.*, 2003).

A caracterização dos resíduos têxteis é um fator de difícil descrição, pois existe uma grande variação e diversidade acerca desse tipo de efluente. O processo de beneficiamento é periódico, mas descontínuo, em termos de vazão (MARTINS, 1997).

A Tabela 1 apresenta características de águas residuais de diferentes processos analisados por Amat (1999), onde os parâmetros do tingimento se destacam pela cor, pH e condutividade elétrica.

Tabela 1 - Parâmetros de águas residuais.

Processo	pH	Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cor ($\text{mgPtCo}\cdot\text{L}^{-1}$)
Purga	10,5	5390	5895	200
Tingimento	11,4	15780	1665	2500
Lavação	9,5	2120	900	1250
Enxágue	8,8	1850	525	300
Processo total	10,9	5310	1565	1275

Fonte: Adaptado de Amat (1999).

No tingimento, sob condições típicas de processo (pH \geq 10, temperatura \geq 60 °C, concentração de sal entre 50 e 100 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), estima-se que entre 20 e 50 % do corante permaneça no banho de tintura em sua forma hidrolisada, resultando em um efluente colorido (RYES; ZOLLINGER, 1989; LEWIS, 1999).

Devido à quantidade de corante que permanece no efluente após a etapa de tingimento, sua toxicidade e degradação lenta, corantes como o do tipo azo são classificados como materiais perigosos e, além disso, são resistentes a tratamentos como o de biodegradação aeróbica (ONG *et al.*, 2006).

Dessa forma, a reciclagem de efluentes torna-se uma alternativa a se avaliar, pois, além da remoção dos corantes e da carga orgânica das águas de tratamento, sais inorgânicos como o cloreto de sódio e o sulfato de sódio, utilizados para melhorar o processo de tingimento, podem retornar ao processo, evitando assim a salinização dos solos. Portanto, por meio do tratamento de águas residuais, além da redução do impacto ambiental, existe a possibilidade de se recuperar compostos químicos reutilizáveis e minimizar o volume de efluentes (HILDEBRAND, 2010).

2.3 CORANTES TÊXTEIS

Os corantes são substâncias utilizadas para conferir cor permanentemente a outras substâncias, sendo extensamente utilizados pelas indústrias devido à grande variedade de tons, estabilidade à lavagem, facilidade de aplicação, cores brilhantes e mínimo consumo de energia (LEE; PAVLOSTATHIS, 2004).

As moléculas de corantes podem ser divididas em dois componentes principais: os cromóforos e auxocromos. Os cromóforos são grupos responsáveis por conferir cor e os auxocromos são responsáveis por tornar o composto solúvel em água, além de favorecer a fixação do corante à fibra (CARR, 1995; GUPTA; SUHAS, 2009, LANG, 2009).

Atualmente existem várias classes de corantes. Sua classificação ocorre de acordo com o tipo de estrutura química que apresentam ou de acordo com o método utilizado para a sua fixação, dentre eles: corantes reativos, diretos, azoicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores. A descrição das classes de corantes pode ser encontrada em Guaratini e Zanoni (2000).

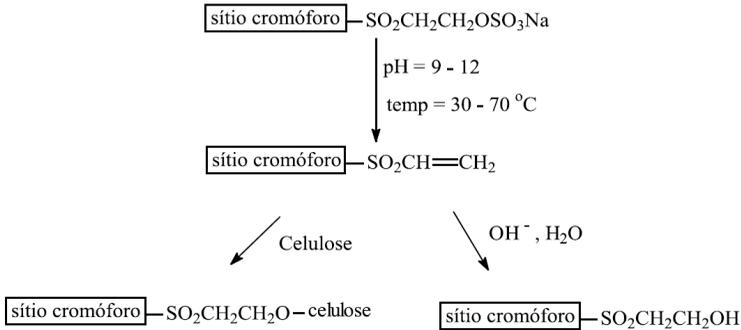
Neste trabalho consta um estudo de adsorção e recuperação de água de tingimento somente com o tipo de corantes reativos.

2.3.1 Corantes reativos

Os corantes reativos são os únicos que foram designados para criar ligações covalentes com fibras de celulose e são amplamente utilizados pela indústria têxtil. Vale ressaltar que esses também podem ser utilizados para o tingimento de lã e poliamida (ASPLAND, 1997).

Guaratini e Zanoni (2000) descrevem os corantes reativos como aqueles que contêm um grupo nucleofílico (ânion reativo) responsável pela formação de uma ligação covalente com grupos hidroxila presentes na fibra celulósica, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. Os principais corantes deste grupo possuem a função azo ($-N=N-$) e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como auxocromos. Como exemplificação, a Figura 2 ilustra um tingimento por um corante que contém o grupo sulfatoetilsulfona, cuja reação entre o corante e a fibra de celulose requer apenas a eliminação, sob alta temperatura, do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto intermediário vinilsulfona.

Figura 2 - Interação de corantes reativos do tipo vinil sulfonato com a fibra têxtil.



Fonte: Kunz *et al.* (2002).

2.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

A preocupação mundial com a degradação do meio ambiente tem sido um dos tópicos mais discutidos nos últimos anos, principalmente em relação à quantidade de água utilizada pelas atividades industriais. O descarte de resíduos industriais e de aglomerados urbanos torna evidente a contaminação dos mananciais e, assim, começa-se a conscientizar a respeito do impacto negativo dessas ações ao meio ambiente (LEONAS; LEONAS, 1994; KUNZ *et al.*, 2002).

Os efluentes têxteis não tratados adequadamente podem alterar a qualidade da água de forma significativa, pois tais contaminantes podem permanecer por cerca de 50 anos no ambiente, oferecendo riscos aos ecossistemas aquáticos, bem como para a saúde pública (BANAT *et al.*, 1996).

O desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de efluentes tem sido então um objetivo de muito interesse, por conta do aumento da conscientização e da rigidez das normas ambientais. As principais técnicas utilizadas para o tratamento de efluentes envolvem principalmente processos como o de adsorção, precipitação, degradação química, fotoquímica e biodegradação (HITZ, 1978).

Os tratamentos de efluentes líquidos empregados usualmente podem ser classificados como primários, secundários e terciários. Essa classificação se deve pelo nível de purificação obtido por cada processo, assim sendo:

- a) Tratamento primário: remove a parte grosseira dos sólidos suspensos e matéria orgânica, porém o efluente permanece com

considerável teor de matéria orgânica e uma alta demanda bioquímica de oxigênio.

- b) Tratamento secundário: remove os sólidos suspensos e a matéria orgânica biodegradável, podendo-se ainda realizar desinfecção.
- c) Tratamentos terciários e avançados: são tratamentos considerados minuciosos, pois envolvem processos muito específicos. São empregados com a finalidade de reciclar água ou produtos.

A Tabela 2 apresenta, de forma simplificada, os processos que são empregados atualmente para o tratamento de efluentes líquidos, onde as características do efluente, qualidade pós-tratamento, custo, disponibilidade de área e de tecnologia adequada influenciam a sequência de processos que serão utilizados (PERES; ABRAHÃO, 1998).

Tabela 2 - Processos de tratamento de efluentes.

Etapa do tratamento	Processo	Operação unitária
Primário	Físico	Equalização Gradeamento Clarificação/Sedimentação Flotação
	Químico	Neutralização Coagulação/Sedimentação
Secundário	Biológico	Lodo ativado Filtro biológico Lagoa de estabilização
	Físico-químico	Adsorção
Terciário	Químico	Coagulação/Precipitação Ozonização Cloração
	Físico	Clarificação (adsorção) Ultrafiltração
Avançado	Físico	Osmose reversa Evaporação

Fonte: Peres e Abrahão (1998).

Em nível nacional, os processos mais utilizados pela indústria têxtil são os de nível primário e secundário, portanto, tratamentos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos. Os tratamentos terciários

e avançados são pouco utilizados, pois envolvem maior tecnologia e maior custo de operação.

2.4.1 Corantes e o tratamento de efluentes têxteis

Com base no item anterior, é possível realizar o tratamento dos efluentes têxteis utilizando o processo convencional, porém alguns tópicos devem ser levados em consideração.

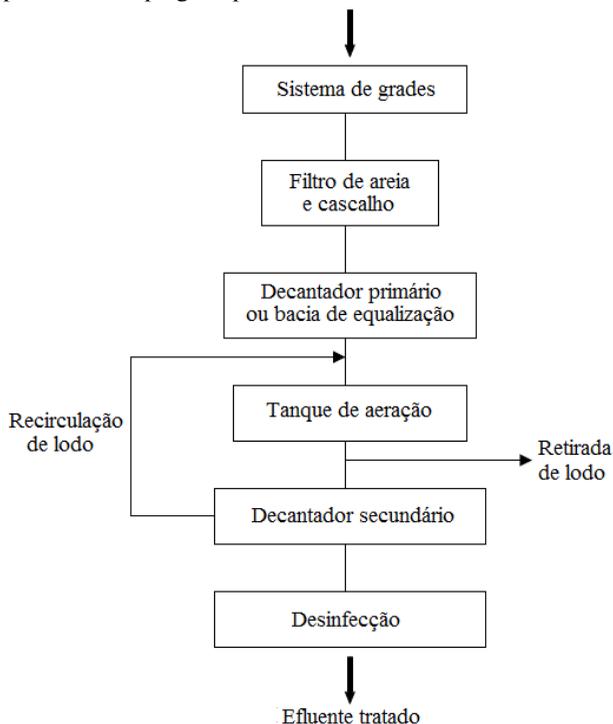
De acordo com Kunz *et al.* (2002), processos como o de coagulação, seguidos pelo de flotação e sedimentação, apresentam uma alta eficiência na remoção de material particulado presente no efluente. No entanto, essas técnicas mostram-se deficientes na remoção de cor e de compostos orgânicos solúveis. Além disso, é importante acrescentar que apesar dos resíduos serem significativamente reduzidos por meio dessas técnicas não destrutivas, a disposição final das fases sólidas, como o lodo físico-químico, continua sendo um problema sem solução.

Processos destrutivos como o biológico, executados pelo sistema de lodos ativados (Figura 3), conseguem metabolizar e flocular grande parte da matéria orgânica. Contudo, o processo é muito suscetível à composição do efluente, além de produzir um grande volume de biomassa (BITTON, 1994; KUNZ *et al.*, 2002).

De uma forma geral, na indústria têxtil, os processos considerados convencionais, aqueles fundamentados na operação de precipitação e coagulação, seguidos pelo tratamento por lodos ativados, apresentam uma remoção de cerca de 80 % da concentração de corantes. Porém, o acúmulo de lodo torna-se um problema crítico, pois a grande quantidade de corantes adsorvida impede qualquer possibilidade de reaproveitamento (KUNZ *et al.*, 2002).

Portanto, tendo em vista os tópicos discutidos, o emprego de novas tecnologias vem sendo estudado e aplicado com o objetivo de remover corantes em efluentes têxteis por meio de métodos não convencionais. Todavia, é preciso ater-se na especificidade de cada método, pois cada um desses possui vantagens e desvantagens que podem, ou não, tornar o processo inviável em escala industrial.

Figura 3 - Esquema de um sistema de tratamento de efluentes utilizando lodo ativado, tipicamente empregado para tratamento de efluente têxtil.



Fonte: Metcalf e Eddy (1991).

2.5 ESTUDOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Segundo Robinson *et al.* (2001), Kunz *et al.* (2002) e Forgacs *et al.* (2004), em suas revisões, verificaram que uma ampla gama de métodos tem sido desenvolvida para a remoção de corantes sintéticos de água e de águas de tratamento com o intuito de diminuir o impacto ao meio ambiente. Essas tecnologias envolvem adsorção em matrizes orgânicas ou inorgânicas, descoloração por fotocatalise, coagulação e flotação, processos oxidativos, microbiológicos, enzimáticos, separação por membranas, etc. De modo geral, esses métodos podem ser divididos em físicos, químicos e biológicos.

2.5.1 Métodos físicos

Os métodos físicos para tratamento de efluentes incluem a adsorção com carvão ativado e diversos tipos de materiais como turfas, mistura de cinzas volantes e carvão mineral, aparas de madeira, argila e cascas de arroz; filtração por membranas, troca iônica, irradiação e coagulação/floculação (DOBLE; KUMAR, 2005).

A adsorção tem sido favorecida recentemente pela sua eficiência na remoção de poluentes estáveis aos métodos convencionais. A descoloração do efluente é o resultado de dois mecanismos: a adsorção e a troca iônica, estes influenciados por muitos fatores físico-químicos, tais como, a interação corante e adsorvente, a área superficial do adsorvente, o tamanho de partícula, temperatura, pH e tempo de contato (SLOKAR; LE MARECHAL, 1997; KUMAR *et al.*, 1998; CHOY, *et al.*, 1999).

O método de separação por membranas tem a capacidade de clarificar, concentrar e, sobretudo, separar continuamente o corante do efluente. Sua aplicação pode ser direcionada para a filtração e reciclagem de efluentes têxteis somente se os resíduos apresentarem baixa concentração de corantes. As principais desvantagens dessa tecnologia se encontram nos altos custos de investimento e manutenção devido a fatores como a incrustação da membrana (MISHRA; TRIPATHY, 1993; XU; LEBRUN, 1999; ROBINSON, *et al.*, 2001; LANG, 2009).

Por sua vez, o método de troca iônica consiste em passar o efluente por colunas que contêm resinas até que os sítios de troca disponíveis fiquem saturados. Essa tecnologia permite a remoção de corantes catiônicos e aniônicos. Contudo, a troca iônica não tem sido muito empregada para o tratamento de efluentes têxteis, pois constatou-se que os trocadores de íons não conseguem lidar com todos os tipos de corantes utilizados pela indústria. As vantagens desse método incluem a regeneração das resinas e do solvente de regeneração. As desvantagens do método são o custo dos insumos e a ineficácia ao tentar remover corantes dispersivos (MISHRA; TRIPATHY, 1993; SLOKAR; LE MARECHAL, 1997).

A irradiação é um processo que ocorre em um reator tipo coluna de bolhas onde o oxigênio diluído no efluente reage com as substâncias orgânicas presentes no reator, sob o efeito de radiação. Para manter o processo, uma constante e adequada alimentação de oxigênio deve ser realizada, pois o oxigênio diluído é rapidamente consumido desse modo. Esse método mostrou que alguns corantes e substâncias fenólicas podem

ser oxidadas efetivamente somente em escala laboratorial (HOSONO *et al.*, 1993).

A técnica de coagulação/floculação envolve a adição de polieletrólitos e floculantes inorgânicos como o sulfato ferroso, sulfato de alumínio e cloreto férrico para a remoção de corantes de águas de tratamento. A eficácia do método apresenta um grau variável de sucesso na forma de tratamento terciário para a remoção da cor, pois, infelizmente, o resultado depende do tipo do corante a ser removido, como é o caso dos corantes ácidos. A dependência das quantidades de insumos aplicados e a variação nos resultados no processo implicam em alto custo e, conseqüentemente, um acréscimo no resíduo potencial no lodo físico-químico (MISHRA; TRIPATHY, 1993; GAHR *et al.*, 1994; GUARATINI; ZANONI, 2000).

2.5.2 Métodos químicos

Os métodos químicos para tratamento de efluentes incluem processos de oxidação, ozonização, fotocatalise, destruição eletroquímica e processos de reação com reagente de Fenton, hipoclorito de sódio e cucurbituril (DOBLE; KUMAR, 2005).

Os processos de oxidação são comumente utilizados para a descoloração química principalmente pela simplicidade de aplicação, baixo consumo de reagentes e curto tempo de reação. Esse processo promove a clivagem dos anéis aromáticos das moléculas de corante, removendo-o, assim, do efluente têxtil. O principal agente oxidativo utilizado é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que é ativado pela incidência de luz ultravioleta. Muitos métodos de descoloração variam dependendo da forma como o peróxido de hidrogênio é ativado (RAGHAVACHARYA, 1997; SLOKAR; LE MARECHAL, 1997; ROBINSON *et al.*, 2001).

A ozonização é um processo de oxidação por ozônio capaz de degradar hidrocarbonetos clorados e aromáticos, fenóis e pesticidas, além de reduzir drasticamente a DQO e deixar o efluente sem cor, tornando-o, dessa forma, adequado para a liberação em corpos de água. Esse método mostra que o ozônio ataca as duplas ligações da parte cromófora dos corantes resultando na quebra em menores moléculas e, conseqüentemente, na redução da cor do efluente. A vantagem do método é que o ozônio pode ser aplicado em forma de gás e, portanto, não aumenta o volume do efluente e do lodo. As desvantagens são a necessidade de tratamentos posteriores, pois o processo pode gerar compostos carcinogênicos ou tóxicos e o curto tempo de meia vida do

ozônio (20 min), o que implica em custo pela alimentação contínua do sistema (ROBINSON *et al.*, 2001; SOUZA; BONILLA; SOUZA, 2010).

A fotocatálise, por sua vez, é um método que degrada moléculas de corante em gás carbônico e água usando peróxido de hidrogênio com a incidência de radiação ultravioleta. A degradação é causada pela alta concentração de radicais hidroxila produzidos e o rendimento do processo pode ser afetado por fatores como a intensidade da radiação, pH, estrutura do corante e a composição da água de tratamento. As vantagens desse tratamento são a redução de odores desagradáveis e a inexistência de lodo após o processo (SLOKAR; LE MARECHAL, 1997; YANG, *et al.*, 1998; PERALTO-ZAMORA, *et al.*, 1999; ROBINSON *et al.*, 2001).

A destruição eletroquímica é um método que utiliza a energia elétrica para a clivagem de moléculas. Essa técnica é considerada recente e tem se apresentado como um método efetivo para a remoção de corantes. As vantagens do processo são: pouco ou nenhum uso de reagentes, não geração de lodo, os metabólitos produzidos não são perigosos e alta eficiência (OGUTVEREN; KAPARAL, 1994; PELEGRINI *et al.*, 1999).

Existem, além dos acima citados, outros métodos químicos que são empregados para a remoção de corante: o reagente de Fenton (H_2O_2 -Fe(II)), utilizado quando a água residual é resistente ao tratamento biológico ou tóxica para os microrganismos, degrada o substrato por meio da ativação do peróxido de hidrogênio pelo íon ferroso; o hipoclorito de sódio, o qual seu íon hipoclorito é responsável pela clivagem dos grupos amínicos presentes nos corantes, apresenta bons resultados, mas produz substâncias carcinogênicas ou tóxicas; e o cucurbituril, utilizado em colunas, tem como objetivo adsorver e reagir com os corantes presentes no efluente. Por fim, apesar das técnicas serem promissoras e eficazes, a maior desvantagem delas, assim como de todos os outros métodos químicos, é o custo (MOCK, 1995; BANAT *et al.*, 1996; RAGHAVACHARYA, 1997; SLOKAR; LE MARECHAL, 1997; KARCHER *et al.*, 1999; PAK; CHANG, 1999).

2.5.3 Métodos biológicos

A aplicação de microrganismos para a biodegradação de corantes sintéticos é um método atrativo e simples de se operar. Contudo, os mecanismos biológicos podem ser complexos. Um grande número de espécies tem sido testado para a descoloração e mineralização de corantes. Porém, infelizmente, a maior parte desses compostos são

quimicamente estáveis ou resistentes ao ataque microbiológico. Portanto, o isolamento de novas cepas ou a adaptação de cepas já existentes pode aumentar a eficácia para a remoção de corantes em um futuro próximo (FORGACS *et al.*, 2004).

Os processos biológicos podem ser separados em três partes, conforme a via metabólica utilizada pelo microrganismo: processo aeróbio, que ocorre na presença de oxigênio; anaeróbio, na sua ausência; ou microaerófilo, em presença de pouco oxigênio (GUPTA; SUHAS, 2009).

Segundo Kunz *et al.* (2002), pesquisadores têm mostrado interesse em um fungo da espécie *Phanerochaete chrysosporium* que é capaz de mineralizar a lignina, polímero estrutural encontrado na madeira, e algumas variedades de poluentes resistentes à degradação.

Esse fungo é capaz de degradar corantes graças a enzimas lignolíticas como a lignina peroxidase e a peroxidase dependente de manganês (ROBINSON *et al.*, 2001).

Ainda segundo Kunz *et al.* (2002), estudos têm sido reportados na degradação de corantes por meio de bactérias como a *Pseudomonas sp* e a *Sphingomonas sp*. Esses microrganismos têm a capacidade de realizar a clivagem reductiva nas ligações azo de corantes, fato associado à produção de uma enzima chamada azoreductase.

Outra forma de tratamento biológico é a captação ou acumulação de compostos químicos em biomassa denominada bioSORÇÃO. Bactérias mortas, leveduras e bolores têm sido então empregados e estudados para a remoção de corantes em efluentes têxteis. Esse processo ocorre, por exemplo, no tratamento de lodo ativado, onde a adsorção pode acontecer concomitantemente com a biodegradação (TSEZOS; BELL, 1989; HU, 1992; KUMAR, 1998; CHRISTIE, 2007).

Além do tratamento biológico considerado convencional, outros métodos têm sido empregados para a remoção de corantes. Kanekar e Sarnaik (1991) utilizaram um processo de lodo ativado para a remoção de violeta de metileno e rodamina B de efluentes têxteis, empregando microrganismos que foram obtidos pela repicagem de esterco de gado.

As vantagens que o uso de microrganismos para a remoção de corantes sintéticos de efluentes industriais oferece são consideráveis: o processo tem custo de implantação e operação relativamente baixo e os produtos mineralizados pela reação não apresentam toxicidade (FORGACS *et al.*, 2004).

2.6 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de massa em um sistema sólido-fluido, na qual uma superfície sólida (adsorvente) apresenta uma tendência a acumular moléculas do soluto (adsorbato) dissolvidas na fase fluida, devido principalmente ao desequilíbrio de forças superficiais existentes (RUTHVEN, 1984).

Assim, os compostos adsorvidos se concentram sob essa superfície, diminuindo então a disponibilidade de sítios de adsorção. Portanto, quanto maior for a porosidade e a superfície externa, maior será a quantidade de sítios livres e, conseqüentemente, maior será a capacidade de adsorção desse adsorvente. Por esta razão, os adsorventes são, geralmente, partículas porosas.

Os materiais adsorventes são substâncias que podem ser obtidas de matérias-primas naturais ou sintéticas. O adsorvente deve conter uma série de características favoráveis como alta resistência mecânica, baixa perda de carga, baixo custo, baixo poder de aglomeração, elevada inércia química, alta densidade e afinidade com o adsorbato e, sobretudo, grande área superficial (RUTHVEN, 1984, FREITAS, 2002).

O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, que pode ter origem nos mais diversos tipos de material, tais quais: madeira, turfa, cascas de coco e de noz, antracite, carvão betuminoso, etc. Dependendo da origem e do tipo de processo de ativação, o carvão ativado pode adquirir características específicas, as quais permitem a escolha do material mais apropriado para uma dada aplicação (VILAR, 2006).

O uso de um adsorvente para a remoção de compostos presentes em uma corrente líquida depende do equilíbrio entre a espécie que foi adsorvida e a que ainda permanece em solução. Como este equilíbrio geralmente é reversível, a composição do efluente a ser tratado não deve variar muito, pois se o equilíbrio for alterado pela presença de outros compostos, espécies com maior afinidade em relação à superfície podem substituir outras que estavam previamente ligadas por ligações mais fracas (VILAR, 2006).

As forças de ligação existentes entre as moléculas do adsorbato e adsorvente designam a forma como a adsorção ocorre, e essa pode ser separada de duas maneiras: física e química (quimissorção). A principal diferença entre os dois tipos de adsorção está nas forças que causam esse tipo de ligação. A adsorção física é formada por ligações de Van Der Walls e eletrostáticas, das quais sabe-se que são processos rápidos e reversíveis decorrentes da ação de forças de atração intermolecular entre as moléculas envolvidas. Em contrapartida, a adsorção química envolve

a troca ou o compartilhamento de elétrons, formando ligações químicas (CIOLA, 1981; COULSON; RICHARDSON, 1979; RADECKI, 1999).

A Tabela 3 apresenta as diferenças entre o processo de adsorção física e química.

Tabela 3 - Diferenças entre adsorção física e química.

Adsorção física	Adsorção química
Não específico	Altamente específico
Sensível à temperatura	
Ocorre por interações intermoleculares	Ocorre por meio de ligações químicas
A taxa é limitada pela transferência de massa, pois não existe barreira de energia de ativação	A taxa é baixa devido a existência de uma barreira de ativação (associado à cinética química)
Monocamada ou múltiplas camadas	Monocamada na superfície do sólido
Baixa variação de entalpia de adsorção	Alta variação de entalpia de adsorção

Fonte: Adaptado de Radecki (1999) e Ruthven (1984).

Portanto, para caracterizar a efetividade de adsorção de diferentes tipos de adsorventes, necessita-se então a obtenção de dados cinéticos e de equilíbrio. Pode-se estudar também, parâmetros que podem afetar o processo, tais como: pH, temperatura, força iônica, dentre outros (SONAI, 2012).

2.6.1 Cinética de adsorção

A comparação entre os modelos cinéticos e os resultados experimentais permite compreender a influência de diversos fatores na cinética de adsorção, tais quais: pH, temperatura, presença de sais e razão entre concentração de adsorbato e adsorvente, etc. Assim como na cinética química, parâmetros como a constante cinética (k) e a concentração de equilíbrio (C_e) passam informações relevantes sobre o processo em questão. Contudo, deve-se ressaltar que para a adsorção, a

concentração do adsorbato na fase fluida em si não é a força motriz que desencadeia o processo, mas sim o desequilíbrio entre a concentração do soluto adsorvido na fase sólida e a atual na fase fluida. Esse desequilíbrio fornece então um parâmetro essencial para os estudos de cinética de adsorção: a capacidade de adsorção ou concentração de adsorbato retido na fase sólida, conforme mostra a Equação 1 (RADECKI, 1999; ÓRFÃO *et al.*, 2006; VILAR, 2006):

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) V}{W} \quad (1)$$

Onde,

q_t	Capacidade de adsorção ou quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no instante t , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;
C_o	Concentração inicial de adsorbato na fase fluida, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
C_t	Concentração de adsorbato na fase fluida no instante t , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
V	Volume da fase fluida, L;
W	Massa de adsorvente, g.

Na literatura, diversos modelos foram utilizados em conjunto com os dados experimentais com a finalidade de descrever o processo de cinética de adsorção com base nesse desequilíbrio entre as duas fases. Dentre os mais usados estão o de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898 apud HO, 2004) e pseudo-segunda ordem (HO, 1995 apud HO; MCKAY, 1999).

2.6.1.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

A concepção deste modelo veio de um estudo para a adsorção de gases em sólidos no qual se assumiu que θ_s é uma fração dos sítios ocupados pelo adsorbato, n o número de sítios ocupados por cada molécula adsorvida de gás e k_n a constante cinética de adsorção, como exemplifica a Equação 2 (RITCHIE, 1977):

$$\frac{d\theta_s}{dt} = k_n (1 - \theta_s)^n \quad \text{onde } \theta_s = \frac{q_t}{q_e} \quad (2)$$

A Equação 2 pode ser rearranjada em termos da capacidade de adsorção (q_t), dando forma à Equação 3:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n q_e^{(1-n)} (q_e - q_t)^n \quad (3)$$

Assumindo que a adsorção ocorra de acordo com a Equação 4, onde um adsorbato qualquer (A) ocorre em um único sítio livre na superfície do adsorvente (S) e esta é homogênea e com sítios contendo igual afinidade em relação ao adsorbato, admite-se que n seja igual a 1 (um) na Equação 3. Portanto:



$$r_{1,ads} = \frac{dq_t}{dt} = k_{1,ads} (q_e - q_t) \quad (5)$$

Ao considerar que, no tempo inicial ($t = 0$), o adsorvente não tenha adsorvido nenhuma molécula do adsorbato, aplica-se então a condição de contorno $q_t = 0$ para integrar a Equação 5, obtendo-se a Equação 6:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_{1,ads}t}) \quad (6)$$

Para efeito de comparação entre diferentes situações que envolvam a cinética de pseudo-primeira ordem, é útil calcular a velocidade inicial de adsorção de primeira ordem ($r_{1,ads(0)}$) a partir da Equação 5:

$$\left. \frac{dq_t}{dt} \right|_{t=0} = r_{1,ads(0)} = k_{1,ads} q_e \quad (7)$$

Onde,

q_t Capacidade de adsorção ou quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no instante t , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

q_e Capacidade de adsorção ou quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio ($t \rightarrow \infty$), $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

$k_{1,ads}$	Constante de adsorção de pseudo-primeira ordem, min^{-1} ;
t	Tempo do processo, min;
$r_{1,ads(0)}$	Velocidade inicial de adsorção de pseudo-primeira ordem, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.6.1.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

Ao assumir, a partir da Equação 3, que a adsorção ocorre de acordo com a Equação 8, onde um adsorbato qualquer (A) se liga em dois sítios livres na superfície do adsorvente (S) e esta é homogênea e com sítios contendo igual afinidade em relação ao adsorbato, admite-se que n seja igual a 2 (dois). Portanto (VILAR, 2006):



$$r_{ads} = \frac{dq_t}{dt} = k_{2,ads} (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Ao considerar que, no tempo inicial ($t = 0$), o adsorvente não tenha adsorvido nenhuma molécula do adsorbato, aplica-se então a condição de contorno $q_t = 0$ para integrar a Equação 9, obtendo-se a Equação 10, proposta por Ho (1995):

$$q_t = \frac{k_{2,ads} q_e^2 t}{1 + k_{2,ads} q_e t} \quad (10)$$

Para efeito de comparação entre diferentes situações que envolvam a cinética de pseudo-segunda ordem, é útil calcular sua velocidade inicial de adsorção ($r_{2,ads(0)}$) a partir da Equação 9:

$$\left. \frac{dq_t}{dt} \right|_{t=0} = r_{2,ads(0)} = k_{2,ads} q_e^2 \quad (11)$$

Onde,

$k_{2,ads}$	Constante de adsorção de pseudo-segunda ordem, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$;
$r_{2,ads(0)}$	Velocidade inicial de adsorção de pseudo-segunda ordem, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.6.1.3 Energia de ativação da cinética de adsorção

As constantes cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem de e pseudo-segunda ordem podem ser expressas como função da temperatura de acordo com a equação de Arrhenius (Equação 12) (HO; MCKAY, 1998):

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (12)$$

Onde,

k_0	Fator independente da temperatura, min^{-1} (para a cinética de pseudo-primeira ordem); $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (para a cinética de pseudo-segunda ordem);
E_a	Energia de ativação da adsorção, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
R	Constante dos gases ideais, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
T	Temperatura da solução no processo, K.

A Equação 12 pode ser reescrita de forma linearizada (Equação 13) aplicando o logaritmo e, a partir dessa, é possível determinar a energia de ativação do processo e o fator independente da temperatura.

$$\ln|k| = \ln|k_0| - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (13)$$

Ao analisar a Equação 12 pode-se constatar que com o aumento da temperatura tem-se um aumento exponencial da constante cinética e que uma energia de ativação muito elevada indica uma sensibilidade muito grande da cinética de adsorção em relação à temperatura.

A magnitude da energia de ativação pode também fornecer uma ideia do tipo de força intermolecular que ocorre na adsorção. Por exemplo, na adsorção física, o equilíbrio é reversível e pode ser alcançado rapidamente, pelo fato de requerer pouca energia de ativação ($5\text{-}40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Por outro lado, a adsorção química requer grande energia de ativação devido à ordem de grandeza de calor necessário para que as reações químicas envolvidas no processo ocorram ($40\text{-}900 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) (VILAR, 2006; BOPARAI *et al.*, 2011).

2.6.2 Isotermas de adsorção

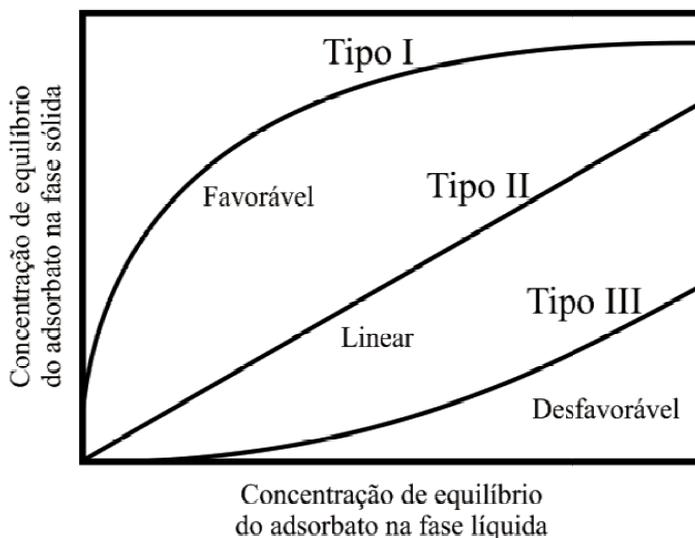
Dado um processo de adsorção, como já comentado anteriormente, a força motriz que promove o andamento do processo é o desequilíbrio entre a concentração do soluto adsorvido na fase sólida e a atual na fase fluida. A adsorção somente cessa a partir do momento em que houver um equilíbrio nas concentrações dessas duas fases. Esse equilíbrio, então, indica a capacidade de adsorção do adsorvente utilizado ou sua afinidade com relação ao soluto. A partir dessas informações podem-se estudar condições de equilíbrio para diversas concentrações iniciais do adsorbato, em diferentes temperaturas, com a presença de sais ou outras substâncias e, assim, obter curvas de concentração de equilíbrio por capacidade de adsorção denominadas isotermas de adsorção (MCKAY, 1996; RADECKI, 1999; BROADBENT, 2001).

A obtenção de dados de equilíbrio permite compreender a eficácia da purificação na relação entre adsorvente e adsorbato, o nível de saturação em que o adsorvente pode alcançar naquele sistema, informações sobre como a adsorção pode ser melhorada e a viabilidade técnica do processo (KUMAR; SIVANESAN, 2006).

As isotermas de adsorção podem apresentar diferentes tipos de comportamento que dependem da relação entre o adsorvente e o adsorbato. De forma geral, essas se dividem em dois grandes grupos: as isotermas favoráveis e as desfavoráveis. As favoráveis, ou Tipo I, exibem um formato convexo onde a capacidade de adsorção, ou a concentração do adsorbato na fase sólida, apresenta um acentuado aumento à medida que a concentração de equilíbrio na fase fluida cresce, como pode ser visto na Figura 4 (DEVAULT, 1943; RADECKI, 1999; VILAR, 2006).

Por sua vez, as isotermas desfavoráveis, ou Tipo III, possuem um formato côncavo que indica uma pequena taxa de crescimento da capacidade de adsorção à medida que a concentração de equilíbrio na fase fluida aumenta, tornando o processo ineficiente. Por fim, quando a capacidade de adsorção aumenta linearmente em relação à concentração de equilíbrio na fase fluida, a isoterma é chamada linear ou Tipo II (DEVAULT, 1943; RADECKI, 1999; VILAR, 2006).

Figura 4 - Representação esquemática de alguns tipos de isoterma.



Fonte: Adaptado de Radecki (1999) e Vilar (2006).

Para compreender tais comportamentos, foram desenvolvidos diferentes modelos matemáticos com o intuito de descrever sobre os fenômenos que ocorrem na interface sólido/líquido durante o processo de adsorção. Os modelos de equilíbrio mais utilizados para o estudo de adsorção em águas residuais, segundo Aksu (2001), são os de Langmuir (LANGMUIR, 1918) e Freundlich (FREUNDLICH, 1907 apud ROUQUEROL *et al.*, 1999).

2.6.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir tem sido aplicado com bons resultados em muitos processos de remoção de poluentes além de ser largamente utilizado para descrever processos de adsorção sólido/líquido. As premissas básicas dessa teoria são descritas conforme Ho, Huang e Huang (2002) e Vilar (2006) descrevem em seus trabalhos:

- a) A adsorção ocorre em sítios livres e homogêneos na superfície do adsorbente.
- b) Apenas uma molécula do soluto ocupa cada sítio e essas não possuem mobilidade.
- c) A adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada de moléculas de adsorbato na superfície do adsorbente.

- d) A energia de adsorção é energeticamente idêntica em todos os sítios.

Simplificando, considera-se que o adsorbato, A , se liga a um sítio livre, S , de acordo com a equação que traduz o equilíbrio químico entre as espécies livres e a espécie adsorvida (Equação 14) (HO; HUANG; HUANG, 2002; VILAR, 2006).



A constante de equilíbrio de Langmuir K_L , expressa como a razão entre a constante cinética de adsorção e dessorção, é definida conforme a Equação 15:

$$K_L = \frac{q_e}{(q_m - q_e) C_e} \quad (15)$$

Ao resolver a Equação 15 pelo isolamento do termo q_e , obtém-se a equação de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (16)$$

E sua forma linearizada pode ser expressa conforme a Equação 17:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (17)$$

Onde,

q_e Capacidade de adsorção ou quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

q_m Capacidade de adsorção máxima ou quantidade máxima adsorvida do soluto por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

C_e Concentração de equilíbrio do soluto em solução, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;

K_L Constante de equilíbrio de Langmuir, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$.

Segundo Hall *et al.* (1966) pode-se também analisar com base na constante de Langmuir o parâmetro adimensional R_L , ou fator de separação, definido pela Equação 18:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{ref}} \quad (18)$$

Onde,

C_{ref} Qualquer concentração de equilíbrio do soluto, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
 K_L Constante de equilíbrio de Langmuir, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$.

A Equação 18 define o comportamento de equilíbrio de adsorção em cada tipo de sistema. Para uma adsorção irreversível, $R_L = 0$. Em casos reversíveis, $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável, $R_L = 1$ o processo de adsorção é linear e $R_L > 1$ o equilíbrio é desfavorável (HALL *et al.*, 1966).

2.6.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich (Equação 19) foi obtido de forma empírica baseando-se na adsorção de uma superfície heterogênea. Portanto, dessa forma, não se assume a mesma premissa de monocamada como no modelo anterior (MCKAY, 1996; AKSU, 2010).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (19)$$

Essa equação pode ser também escrita em sua forma linearizada (Equação 20):

$$\ln|q_e| = \ln|K_F| + \frac{1}{n} \ln|C_e| \quad (20)$$

Onde,

q_e Capacidade de adsorção ou quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;
 C_e Concentração de equilíbrio do soluto em solução, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
 n Constante de Freundlich, adimensional;

K_F Constante de Freundlich, $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{1/n}$.

A constante de Freundlich (K_F) expressa a capacidade do adsorvente. Portanto, quanto maior for o valor dessa constante, maior será sua capacidade de adsorção. Por outro lado, o termo $1/n$ é denominado fator de heterogeneidade, podendo variar de zero a um: quanto mais heterogênea for a superfície do adsorvente, mais próximo de zero será o seu valor (MCKAY, 1996; AKSU, 2001).

2.6.2.3 Termodinâmica na adsorção de equilíbrio

Quanto aos processos de equilíbrio, é possível correlacionar dados obtidos pelo estudo de isotermas em diferentes temperaturas, utilizando relações termodinâmicas, independentemente das forças superficiais intrínsecas ao fenômeno (RADECKI, 1999).

Como visto anteriormente, existem duas formas de ligação que ocorrem entre o adsorbato e o adsorvente: física e química. As forças de ligação mais frequentes no processo de adsorção são as do tipo físico. Com base nessas informações, pode-se afirmar que os valores dos parâmetros termodinâmicos são indicadores necessários para a aplicação prática do processo de adsorção, pois valores como o calor de adsorção (ΔH_{ads}^0) podem fornecer uma medida direta que indica que tipo de interação molecular ocorre nesse processo. Quanto à variação de entalpia, a adsorção possui geralmente uma natureza exotérmica. Portanto, espera-se que com o aumento da temperatura em um determinado processo a concentração do adsorbato no sólido deva diminuir, seguindo o princípio de Le Chatelier (RUTHVEN, 1984).

Os parâmetros termodinâmicos necessários para este estudo são: a variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0), variação da entalpia (ΔH^0) e a variação da entropia de adsorção (ΔS^0) (BHATTACHARYYA; SHARMA, 2005).

A variação da energia livre de Gibbs do processo de adsorção (ΔG^0) pode ser calculada pela Equação 21, sabendo-se que para esse cálculo deve-se realizar a adimensionalização da constante de Langmuir (K_L) multiplicando-a pela massa específica da solução. Para isto, considera-se que a solução possui, aproximadamente, a mesma massa específica que a da água (MILONJIC, 2007; DURAL *et al.*, 2011):

$$\Delta G^0 = -R T \ln K_L \quad (21)$$

Onde,

ΔG^0	Variação da energia livre de Gibbs padrão da adsorção, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$;
R	Constante dos gases ideais, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
T	Temperatura da solução no processo, K ;
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$.

Ao analisar os resultados, se os valores de ΔG^0 forem negativos, processo de adsorção é espontâneo e quanto mais negativo for o valor de ΔG^0 mais favorável será o processo energeticamente. A variação da energia livre de Gibbs também pode ser expressada em termos da variação de entalpia de adsorção, variação de entropia de adsorção e temperatura, conforme a Equação 22 (DOKE; KHAN, 2013):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (22)$$

Onde,

ΔG^0	Variação da energia livre de Gibbs padrão da adsorção, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$;
ΔH^0	Variação da entalpia de adsorção, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$;
T	Temperatura da solução no processo, K ;
ΔS^0	Variação da entropia de adsorção, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Logo, a variação da entropia de adsorção pode ser obtida simplesmente ao rearranjar a Equação 22. Ao analisar os resultados, valores positivos desse parâmetro indicam um aumento da desorganização na interface sólido/líquido durante o processo de adsorção (DOKE; KHAN, 2013).

A variação da entalpia do processo de adsorção pode ser expressa em termos da variação da constante de equilíbrio K_L em relação à temperatura (T) se a pressão (P) permanecer constante, de acordo com a equação de Van't Hoff:

$$\left(\frac{\partial \ln|K_L|}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^0}{R T^2} \quad (23)$$

Se ΔH^0 for considerado constante na amplitude térmica em que se deseja estudar, a Equação 23 pode ser integrada entre T_1 e T_2 (correspondentes às constantes K_{L1} e K_{L2}) a fim de obter-se a seguinte equação (DOKE; KHAN, 2013):

$$\Delta H^0 = R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \left| \frac{K_{L2}}{K_{L1}} \right| \quad (24)$$

Nota-se então que se a adsorção for endotérmica ($\Delta H^0 > 0$) a constante de equilíbrio aumenta com a temperatura e, se for exotérmica ($\Delta H^0 < 0$), diminui (RUTHVEN, 1984; VILAR, 2006).

2.6.3 Adsorventes alternativos e sua obtenção

Os adsorventes são materiais carbonosos que possuem diferentes características de composição como porosidade, tamanho de área superficial, etc. O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para o processo de adsorção devido a sua grande área superficial, que varia de 500 a 1500 m²·g⁻¹, alto grau de porosidade, alta estabilidade térmica, variedade de grupos funcionais distribuídos na superfície e baixa reatividade ácido/base. A denominação de ativado é decorrente de processos como a combustão parcial ou decomposição térmica (YIN *et al.*, 2007; SMITH *et al.*, 2009; MONSALVO *et al.*, 2012).

A superfície do carvão ativado pode apresentar diferentes tipos de grupos funcionais em sua superfície, os quais influenciam nas características ácidas, básicas ou neutras do material. Já a porosidade depende da origem da matéria-prima e do tipo de tratamento de ativação utilizado. Sua classificação é realizada de acordo com sua dimensão: microporos (<2 nm), mesoporos (2 a 50 nm) e macroporos (>50 nm) (RUTHVEN, 1984; DIAS *et al.* 2007; YIN *et al.*, 2007).

O carvão ativado comercial é obtido, geralmente, de materiais que possuem alto conteúdo de carbono, o que confere ao adsorvente uma boa estrutura de poros e, conseqüentemente, uma boa capacidade de adsorção. No entanto, do ponto de vista prático, o alto custo do carvão ativado é um grande inconveniente para o tratamento de resíduos. Por conta disso, existe uma grande necessidade de desenvolver uma maneira econômica e eficaz de lidar com os resíduos industriais em razão da crescente demanda produtiva (OTERO *et al.*, 2003).

Vários estudos foram realizados com o intuito de desenvolver adsorventes alternativos eficazes e de baixo custo. Alguns relatam adsorventes que utilizam materiais como a argila (bentonita, caulim), zeólitas, materiais que contém sílica (esferas de sílica, alunita, perlita), resíduos agrícolas (sabugo de milho, casca de arroz, casca de coco), produtos industriais, resíduos (resíduo de lodo, lama de hidróxido

metálico), materiais biológicos (quitosana, turfa, biomassa), entre outros (amido, ciclodextrina, algodão) (CRINI, 2006).

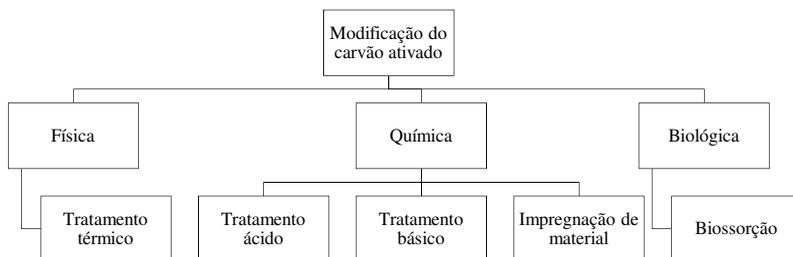
Dentre todos os materiais citados, o lodo oriundo do tratamento de efluentes industriais merece demasiada atenção, pois esse resíduo possui algumas restrições quanto ao despejo em aterros industriais: a área necessária para o depósito e o alto custo envolvido nesse tipo de operação (VASQUES, 2008).

O lodo remanescente de processos biológicos e outros resíduos oferece uma fonte renovável e de baixo custo para a produção de carvão ativado, pois esses resíduos possuem pouco ou nenhum valor econômico além de ser um frequente problema quanto a sua eliminação. Portanto, o uso de tecnologias que permitam a produção de carvão ativado oriundo de materiais alternativos reduziria o custo da eliminação de resíduos e ofereceria uma opção mais econômica do que a atualmente utilizada (RAFATULLAH *et al.*, 2010).

Contudo, segundo Smith *et al.* (2009), o preparo de adsorventes que utilizam lodo com alto teor de cinzas apresenta um produto final com baixa área superficial e pouca estrutura porosa devido aos constituintes inorgânicos da matéria-prima. Logo, estudos mais aprofundados quanto à obtenção de adsorventes alternativos devem ser levados em consideração.

Segundo a extensa revisão da literatura realizada por YIN *et al.* (2007), as técnicas utilizadas para a ativação ou modificação de adsorventes carbonosos podem ser classificadas em três grupos: modificação química, física e biológica, conforme ilustra a Figura 5.

Figura 5 - Classificação das técnicas de modificação de carvão ativado.



Fonte: Adaptado de Yin et al. (2007).

O processo de ativação pode alterar o desempenho do adsorvente por meio da modificação das propriedades físicas e funcionais de sua superfície. O emprego de diferentes métodos de ativação em um mesmo

tipo de adsorvente pode alterar consideravelmente suas características (PARK; JANG 2002).

A modificação física consiste na pirólise ou tratamento térmico do material em atmosfera inerte a temperaturas superiores a 300 °C. É um processo onde ocorre a degradação térmica de compostos orgânicos presentes em um resíduo em componentes voláteis e gases leves (monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e metano). O sólido remanescente do processo, por sua vez, é um material constituído por carbono fixo e cinzas. Os parâmetros que determinam a qualidade e o rendimento do produto final são a taxa de aquecimento, a temperatura final e a natureza da matéria-prima (ORTIZ, 2000).

A modificação química ou ativação química pode ocorrer de três maneiras: tratamento ácido, básico e impregnação de material.

O tratamento ácido corresponde ao ataque de substâncias ácidas à superfície do material carbonoso. Muitas investigações têm sido realizadas nesse tipo de modificação com o intuito de alterar os grupos funcionais do adsorvente em complexos ácidos, os quais apresentam oxigênio em suas estruturas. Exemplos desses grupos são: a carboxila, quinona, carbonila, lactona, hidroxila e o anidrido de ácido carboxílico. Os reagentes utilizados nesse tratamento podem ser ácidos fortes, como o ácido nítrico, ácidos fracos, como o acético, e também peróxidos, como o de hidrogênio (AGGARWAL *et al.*, 1999; HOANG *et al.*, 2003; YIN *et al.*, 2007).

O tratamento básico, por sua vez, utiliza bases, como o hidróxido de sódio, para modificar os grupos funcionais em grupos do tipo fenólico na superfície do adsorvente, como indica Chiang *et al.* (2002). Essa modificação pode não ser muito eficaz na adsorção de metais, pois esse tratamento pode diminuir a área superficial ou o volume de microporos, como sugerem Park e Jang (2002).

A impregnação de materiais é definida como a distribuição de substâncias químicas que não alteram significativamente as características ácidas ou básicas na superfície interna do adsorvente. Essa definição veio com o intuito de diferenciar as formas de tratamento químico, pois alguns autores sugerem que os tratamentos ácidos e básicos são, de qualquer modo, um tipo de impregnação. As substâncias utilizadas nesse processo podem ser sais inorgânicos, como os de ferro e de alumínio, e materiais poliméricos. A impregnação promove um aumento na capacidade de oxidação catalítica, porém a custo da diminuição da área superficial e do volume de poros do adsorvente (YIN *et al.*, 2007).

Por fim, a modificação biológica corresponde à biossorção, onde microrganismos são fixados ao adsorvente formando um biofilme. Esse biofilme, por sua vez, atua nas substâncias biodegradáveis enquanto as recalcitrantes são adsorvidas pela biomassa ou pelo adsorvente. O uso de biofilme pode prolongar o tempo de vida útil do adsorvente, pois alguns compostos são degradados pelos microrganismos antes de serem adsorvidos. Contudo, a espessura do biofilme pode dificultar a difusão interna do adsorbato (YIN *et al.*, 2007).

2.7 ESTUDOS DE REGENERAÇÃO E REÚSO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Um dos grandes problemas ambientais enfrentados pela indústria têxtil é a geração de efluentes líquidos, os quais possuem inúmeros compostos químicos oriundos das etapas de beneficiamento.

Morell *et al.* (1996), em um estudo laboratorial de processos de tingimento com corantes diretos, à cuba, reativos e de enxofre em fibra de algodão, determinaram a carga contaminante de cada etapa e estabeleceram, a partir dessas informações, a possibilidade de reutilização dos efluentes. A Tabela 4 apresenta os resultados da determinação realizada para o processo de tingimento com corante reativo e etapas posteriores.

Tabela 4 - Resultados dos banhos de tingimento com corantes reativos.

Parâmetros	Tingimento	Enxágue	Ensaboamento	Enxágue
pH	12,36	11,79	9,56	9,38
Condutividade (MS·cm ⁻¹)	39,9	19,7	6,7	5,4
Sólidos totais (mg·L ⁻¹)	37580	17499	4264	2665
DQO (mg O ₂ ·L ⁻¹)	1247	527	391	359
NaOH (mg·L ⁻¹)	540	0	-	-
Na ₂ CO ₃ (mg·L ⁻¹)	7897	4410	-	-
Corante (mg·L ⁻¹)	428	-	-	-

Fonte: Adaptado de Morell *et al.* (1996).

Ao observar a Tabela 4 constata-se que o banho de tingimento é o que apresenta maiores valores para todos os parâmetros analisados por Morell *et al.* (1996), o que indica maior dificuldade para o reúso, pois a

presença de corantes hidrolisados pode diminuir a qualidade do tingimento (TWARDOKUS, 2004).

Twardokus (2004), em seu trabalho, após diferentes testes, chegou à conclusão que o reúso de águas de tingimento é possível para processos que almejam obter intensidade de cor clara e média em tecidos de algodão. Contudo, para a cor escura, onde se constatou maior quantidade de sólidos totais e coloração no efluente de reúso, as amostras obtidas pelo processo foram rejeitadas ou ficaram no limite de tolerância.

Wenzel *et al.* (1995) realizaram testes em uma pequena fábrica têxtil visando a recuperação e o reúso da água de tingimento e enxágue. Os tingimentos foram realizados com corantes reativos em tecidos de algodão e a recuperação dos efluentes foi realizada por técnicas como a precipitação química, filtração por membranas, adsorção com carvão ativado e evaporação/condensação. Após obter resultados satisfatórios, o autor chegou a uma solução geral, onde o tratamento com adsorção pode ser empregado em uma mistura entre a água de tingimento e o primeiro banho de enxágue, enquanto o processo de separação por membranas poderia ser utilizado para tratar a água de enxágue quente. Essa proposta mostrou uma possibilidade economicamente viável, pois, segundo o autor, a regeneração da água de tingimento recupera também o conteúdo de sais aplicados no processo, esses, que por sua vez, possuem o mesmo custo do processo de recuperação.

Visando a regeneração de efluentes pelo processo de adsorção de corantes, Ozmihi *et al.* (2006) estudaram o emprego de um adsorvente oriundo de um lodo residual em pó, o qual foi tratado quimicamente para a remoção de corantes têxteis em meio aquoso. Para esse estudo, utilizaram-se quatro diferentes tipos de corantes em concentrações que variaram entre 1 e 6 g·L⁻¹. Os resultados indicaram que a adsorção foi mais efetiva para os corantes *Remazol Red RR* e *Chrisofonia Direct Yellow 12*, enquanto constatou-se mais de 80% de remoção para os restantes.

Al-Degs *et al.* (2008) estudaram o processo de adsorção de três diferentes tipos de corantes reativos em carvão ativado variando condições de pH, temperatura e concentração de cloreto de sódio. Como resultado, a capacidade de adsorção máxima em pH 7 e 298 K foi de 0,27, 0,24 e 0,11 mmol·g⁻¹ para os corantes *C.I Reactive Blue 2*, *C.I Reactive Yellow 2* e *C.I. Reactive Red 2*, respectivamente. Os dados experimentais ainda mostraram que a capacidade de adsorção aumentou conforme o decréscimo do pH e conforme o acréscimo da concentração

de cloreto de sódio. Os resultados termodinâmicos indicaram que o processo foi endotérmico e espontâneo na faixa de temperatura estudada (298 a 328 K).

Martin *et al.* (2003) compararam efeitos de adsorção e de caracterização entre um carvão ativado comercial e um obtido pela pirólise seguida por tratamento químico com ácido clorídrico de lodo biológico. O adsorvente oriundo do lodo apresentou mesoporos com diâmetro médio de 2,3 nm e área superficial de $253 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ enquanto o comercial apresentou microporos de 1,8 nm e área de $1026 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Os resultados de adsorção indicaram que o adsorvente alternativo superou o comercial na remoção de três corantes aniônicos em solução (C.I *Acid Brown* 283, C.I *Direct Red* 89 e C.I *Direct Black* 168). Já os testes de pH de equilíbrio indicaram que na faixa estudada (pH entre 5 e 9) a capacidade do adsorvente de lodo pirolisado alterou significativamente devido à presença de grupos funcionais ionizáveis em sua superfície, enquanto o comercial, que continha uma superfície mais hidrofóbica, permaneceu inalterado.

Otero *et al.* (2003) estudaram a capacidade de adsorção de um adsorvente produzido a partir do tratamento térmico de lodo de esgoto urbano e industrial. Realizaram-se testes de cinética e de equilíbrio, com o corante azul de metileno, para verificar a diferença de capacidade de adsorção entre os diferentes tipos de adsorventes. Os resultados de cinética e equilíbrio indicaram que o lodo oriundo do esgoto urbano foi mais eficiente na remoção do corante.

No trabalho realizado por Vasques *et al.* (2009), preparou-se um adsorvente pela ativação térmica e química com ácido acético de um lodo proveniente do tratamento de efluentes têxteis. Os corantes utilizados para os testes de adsorção foram o C.I *Reactive Red* 2 (RR2) e o C.I *Reactive Red* 141 (RR141), e a capacidade de adsorção com o adsorvente testado foi de 53,48 e 78,54 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente.

Sonai (2012) investigou diferentes técnicas de ativação química a partir de lodos têxteis tratados termicamente. As diferenças foram analisadas por meio de caracterização e condições de adsorção do corante C.I *Reactive Red* 2. Os resultados indicaram que o tratamento com ácido sulfúrico foi o mais satisfatório e as melhores condições de processo foram obtidas a 25 °C e pH 2,0, obtendo-se capacidades de adsorção de 159,3 e 213,9 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para o lodo físico-químico e biológico, respectivamente.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados o material e as metodologias empregadas para a obtenção e caracterização de adsorventes alternativos e para os testes de adsorção e de tingimento com a água de recuperação. Esses procedimentos experimentais foram conduzidos no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.1 MATERIAL

Os adsorventes deste trabalho foram obtidos a partir da modificação física e química aplicadas à mistura de 50 % de lodo proveniente da etapa de tratamento físico-químico têxtil e 50 % do biológico. Já o corante empregado nos processos de adsorção foi o reativo *Procion Red HE-7B* (C.I *Reactive Red 141* – RR141), no qual suas características e estrutura encontram-se na Tabela 5 e Figura 6, respectivamente, e o tecido utilizado nos testes de tingimento foi o do tipo felpudo. Todos esses materiais foram cedidos pela empresa Coteminas.

Tabela 5 - Características do corante *Reactive Red 141*.

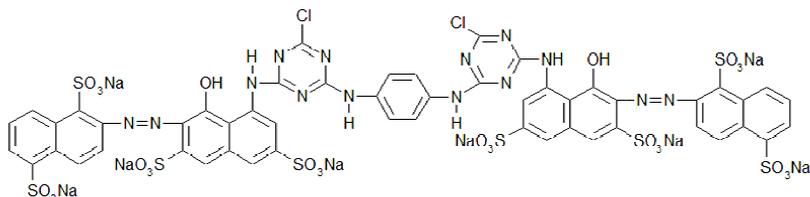
Corante	<i>Procion Red HE-7B</i>
Classe de corante	Reativo
<i>Color Index</i>	RR141
Grupo Cromóforo	Diazo (-N=N-)
Fórmula química	$C_{52}H_{26}Cl_2N_{14}Na_8O_{26}S_8$
Massa molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	1774,19
Comprimento de onda de absorção máxima (nm)	544

Fonte: Adaptado de Vasques (2008) e WORLD VARIETY¹.

A relação de marcas e modelos dos equipamentos e coadjuvantes empregados durante este estudo encontram-se na Tabela B.1 do Apêndice B.

¹ Disponível em <<http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-red-141.html>>. Acesso em: fevereiro 2014.

Figura 6 - Estrutura química do corante C.I *Reactive Red 141*.



Fonte: Adaptado de WORLD VARIETY².

3.2 TRATAMENTO E ATIVAÇÃO DO LODO TÊXTIL

3.2.1 Pré-tratamento do lodo

Inicialmente, o lodo têxtil passou por um processo de secagem ao sol por 12 h, seguido por secagem em estufa à temperatura de 80 °C durante 4 h, com a finalidade de reduzir a umidade e o odor oriundo dos processos fermentativos.

3.2.2 Processo de ativação física

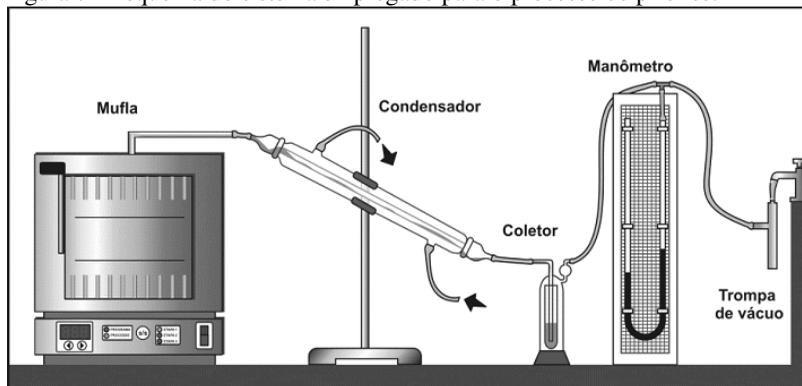
A preparação dos adsorventes foi baseada nos procedimentos contidos na patente INPI- RJ PI 0703182-3 de Souza *et al.* (2007).

Para o início do processo de pirólise ou ativação física, adicionou-se 40 g do lodo pré-tratado em uma câmara de pirólise. A seguir, este foi lacrado e colocado em um forno mufla acoplado a um sistema constituído por um condensador, um coletor, um manômetro de mercúrio em U e uma trompa de vácuo, esta que, por sua vez, garante a ausência de oxigênio no sistema (Figura 7). O processo de pirólise ocorreu a 500 °C e pressão manométrica de 2,5 cmHg por 70 min.

Durante o processo de aquecimento, em determinada temperatura, a amostra dentro da câmara começa a liberar gases, que quando condensados originam um bio-óleo, o qual é recolhido pelo coletor. Após a finalização do processo, o adsorvente obtido é, então, retirado de dentro do reator após o resfriamento do sistema. Como este trabalho foca-se somente no adsorvente e em suas propriedades, o bio-óleo foi separado e armazenado para trabalhos paralelos.

² Disponível em <<http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-red-141.html>>. Acesso em: fevereiro 2014.

Figura 7 - Esquema do sistema empregado para o processo de pirólise.



Fonte: Sonai (2012).

3.2.3 Processo de ativação química

3.2.3.1 Ativação química com ácido acético

Esse procedimento foi baseado no trabalho de Vasques (2008), onde 0,5 g de lodo pirolisado entrou em contato com 50 mL de solução de ácido acético 1 M contido em um tubo tipo *falcon*. O sistema permaneceu sob agitação de 200 rpm em um agitador horizontal durante 2 h à temperatura ambiente. O produto obtido foi filtrado em papel filtro, lavado com aproximadamente 30 mL de água destilada e seco em estufa a 105 °C até obter-se massa constante. Posteriormente, as amostras foram armazenadas em frascos âmbar e colocadas dentro de um dessecador, a fim de evitar que absorvam água do ambiente.

3.2.3.2 Ativação química com ácido sulfúrico

Esse procedimento foi baseado no trabalho de Sonai (2012), onde 1 g do lodo pirolisado entrou em contato com 50 mL de uma solução de ácido sulfúrico 0,1 M contido em um tubo tipo *falcon*. O sistema permaneceu sob agitação de 200 rpm em um agitador horizontal durante 3 h à temperatura ambiente. O produto obtido foi filtrado em papel filtro, lavado com aproximadamente 30 mL de água destilada e seco em estufa a 105 °C até obter-se massa constante. Posteriormente, as amostras foram armazenadas em frascos âmbar e colocadas dentro de um dessecador, a fim de evitar que absorvam água do ambiente.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

Os ensaios de caracterização foram realizados para fazer um comparativo entre os adsorventes obtidos pelos diferentes métodos de ativação química. Isso permite, de certa forma, verificar qual dos tratamentos produz um adsorvente mais apto para o processo de adsorção. Para tal, foram realizados testes de análise granulométrica, físico-química, pH de carga zero, análise elementar, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, área superficial BET e microscopia de varredura eletrônica.

3.3.1 Análise granulométrica

Os ensaios granulométricos foram realizados no Laboratório de Verificação e Validação do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Blumenau (FURB). Utilizou-se um aparelho da marca MALVERN INSTRUMENTS, modelo MASTERSIZER 2000. As amostras foram colocadas em contato com água destilada e passaram pelo detector do equipamento que analisa o diâmetro médio das partículas.

3.3.2 Análises físico-químicas

3.3.2.1 Umidade

Para a análise de umidade, realizada em triplicata, as amostras foram adicionadas em cadinhos devidamente secos em estufa a 105 °C e tarados. Tendo a massa inicial de cada amostra aferida, iniciou-se a retirada de água por meio de uma estufa a 105 °C. Após 12 h de processo, os cadinhos foram resfriados à temperatura ambiente em dessecador; posteriormente, suas massas foram aferidas novamente e então, efetuou-se o cálculo de umidade, conforme Equação 25:

$$\text{Umid. (\%)} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O amostra}}}{m_{\text{amostra úmida}}} 100 \quad (25)$$

3.3.2.2 Cinzas

Para a análise de cinzas, realizada em triplicata, as amostras foram adicionadas em cadinhos devidamente calcinados em mufla a 700

°C e tarados. Tendo a massa inicial de cada amostra aferida, iniciou-se o processo de queima em mufla a 700 °C. Após 12 h de processo, os cadinhos foram resfriados à temperatura ambiente em dessecador; posteriormente, suas massas foram aferidas novamente e então, efetuou-se o cálculo de cinzas, conforme Equação 26:

$${}^3\text{Cinzas (\%bs)} = \frac{m_{\text{cinzas}}}{m_{\text{amostra seca}}} 100 \quad (26)$$

3.3.3 Análise elementar

A análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS) foi obtida por microanálise a partir de uma quantidade de amostra previamente seca em um analisador elementar (CHN Perkin Elmer-240). Essa análise foi realizada na Central de Análise do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

3.3.4 Ponto de carga zero ($\text{pH}_{(\text{pcz})}$)

O pH de carga zero é um parâmetro crítico para a determinação quantitativa da carga elétrica (positiva ou negativa) na superfície do carvão, onde a variedade de grupos funcionais presentes determina qual a sua magnitude. Portanto, o $\text{pH}_{(\text{pcz})}$ pode ser definido como o pH em que a carga superficial do material é equivalente, logo, possui carga positiva e negativa em igual valor. Em contrapartida, se o pH de equilíbrio de uma solução que entrou em contato com o adsorvente for menor que o $\text{pH}_{(\text{pcz})}$, a carga de superfície do carvão é majoritariamente positiva, enquanto se esse pH for maior que o $\text{pH}_{(\text{pcz})}$, a carga de superfície é negativa (AL-DEGS *et al.*, 2000).

O valor de ponto de carga zero foi determinado pelo método de equilíbrio em batelada adaptado de Polovina *et al.* (1999): amostras de 0,1 g de adsorvente foram adicionadas em tubos de erlemmeyer e agitadas em agitador orbital por 24 h com 50 mL de solução de NaCl 0,01 M em diferentes valores de pH iniciais, que, por sua vez, foram ajustados com soluções diluídas de HCl ou NaOH. O $\text{pH}_{(\text{pcz})}$ é indicado por uma faixa, em um gráfico de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ versus pH_{final} , onde observa-se um comportamento constante entre as coordenadas.

³ Cinzas (%bs) – Teor de cinzas em base seca.

3.3.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier indica quais são os grupos funcionais que estão presentes na superfície do adsorvente. Para iniciar esse procedimento, as amostras dos adsorventes, ativados termicamente e quimicamente, foram previamente secas em estufa a 105 °C e, posteriormente, armazenadas em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Após isso, as amostras foram maceradas junto ao brometo de potássio anidro (KBr) a fim de obter um pó fino e homogêneo. Em seguida, a mistura foi pressionada sob vácuo obtendo-se pastilhas, que, por sua vez, foram colocadas no equipamento para a leitura. O espectro de leitura foi realizado entre 4000 e 400 cm^{-1} em um equipamento de FTIR da marca Perkin Elmer e modelo Spectrum 100. As análises foram conduzidas no Laboratório de Controle de Processos (LCP), localizado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.3.6 Área superficial BET

Durante a caracterização de um adsorvente, deve-se levar em consideração sua porosidade. Portanto, a análise de área superficial BET, desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (1938), tem como objetivo quantificar a área superficial levando em consideração a estrutura porosa do adsorvente, além de classificá-la como microporo, mesoporo ou macroporo, conforme o diâmetro médio encontrado. Para tal, os autores desenvolveram um método simples de isoterma de adsorção com nitrogênio líquido para avaliar tais atributos (RUTHVEN, 1984).

Para início do procedimento, as amostras de lodo tratado termicamente e quimicamente foram secas a 300 °C e, posteriormente, foram submetidas à adsorção em nitrogênio líquido em um equipamento automático de fisissorção da marca Quantachrome e modelo Nova 1000. As análises foram conduzidas no Laboratório de Materiais Elétricos (LaMatE) do Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina (LCME-UFSC). Utilizou-se um aparelho da marca JEOL, modelo JSM-6390LV. As amostras foram fixadas em suportes metálicos com o auxílio de adesivos de fita de carbono. Necessitou-se de recobrimento de ouro para evitar o acúmulo de cargas negativas, uma vez que as amostras não são condutoras.

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA TESTES DE ADSORÇÃO

3.4.1 Preparo da solução mãe

O preparo da solução mãe de corante foi baseado em Gulnaz *et al.* (2006), onde $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante foram dissolvidos em solução de $0,1 \text{ M}$ de hidróxido de sódio com a presença ou não de $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloreto ou sulfato de sódio (NaCl ou Na_2SO_4), conforme a necessidade do teste de adsorção. A solução, então, passou pelo processo de hidrólise do corante e, posteriormente, foi diluída em diferentes concentrações utilizando água destilada ou solução de $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl ou Na_2SO_4 , também conforme a necessidade.

3.4.2 Hidrólise das soluções de corante

Gulnaz *et al.* (2006), em seu trabalho, constatou que a adsorção de corantes hidrolisados ocorre diferentemente daqueles que não passaram por essa modificação. Como na indústria, os corantes que não adsorveram as fibras do tecido são os hidrolisados, os estudos de regeneração de efluentes têxteis devem-se ater a esse tipo de resíduo.

Para dar início ao processo de hidrólise, a solução mãe foi transferida do balão volumétrico a um béquer, o qual foi aquecido a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ em banho-maria com o auxílio de um banho ultratermostatizado. Posteriormente, após o resfriamento da solução hidrolisada de corante, o pH da solução foi reduzido até a neutralidade (KARCHER *et al.*, 2001; GULNAZ *et al.*, 2006).

3.4.3 Curvas de calibração

A construção da curva de calibração consistiu em preparar uma série crescente de soluções com concentração conhecida de corante. Cada uma dessas soluções passou por leitura de absorbância em um espectrofotômetro UV-VIS e, com os resultados obtidos, fez-se uma regressão linear entre concentração e absorbância, de acordo com a lei de Beer (HOLLER *et al.*, 2009).

Foram obtidas curvas de calibração para o comprimento de onda de máxima absorção do corante em água destilada (544 nm), em solução de 50 mg·L⁻¹ de NaCl (518 nm) e em solução de 50 mg·L⁻¹ de Na₂SO₄ (518 nm), o que possibilitou, dessa maneira, a determinação de concentrações desconhecidas do corante em cada uma dessas condições (Figuras A.1, A.2 e A.3 do Apêndice A).

3.4.4 Avaliação dos adsorventes ativados quimicamente por planejamento fatorial completo 2³

Realizou-se um planejamento fatorial 2³ completo utilizando o *software* Statistica 10 para avaliar a interferência da concentração inicial de corante, pH inicial e a ativação química no processo de adsorção do corante. Esse teste teve como objetivo avaliar e propor qual dos tratamentos químicos torna o lodo ativado termicamente mais apto para os processos de adsorção. Isso significa que após esse teste trabalhou-se somente com o adsorvente que apresentou melhores resultados. Na Tabela 6 está a representação dos níveis que foram considerados para esse planejamento. Ressalta-se que os experimentos foram realizados em triplicata, o que totaliza 24 corridas experimentais.

Tabela 6 - Esquema do Planejamento fatorial 2³ para estudo da influência dos fatores: concentração inicial do corante, pH inicial e tratamento químico.

Variável	Fator do planejamento	Nível (-)	Nível (+)
Concentração inicial do corante (mg·L ⁻¹)	A	100	500
pH Inicial	B	4,0	7,0
Tratamento químico	C	Ácido acético	Ácido sulfúrico

Para dar início aos experimentos, pesou-se 0,5 g do adsorvente tratado quimicamente de acordo com o planejamento experimental em tubo tipo *falcon* de 50 mL. Adicionaram-se 50 mL da solução de corante com concentração e pH também de acordo com o planejamento experimental. As amostras ficaram sob agitação constante em agitador horizontal por 4 h à temperatura ambiente e velocidade de 200 rpm. Por fim, após decantação do adsorvente, foram retiradas alíquotas do sobrenadante e feitas leituras em espectrofotômetro UV-VIS para avaliação da concentração de corante remanescente e, a partir dos dados obtidos, calculou-se a capacidade de adsorção, de acordo com a Equação 1, para cada ponto do planejamento.

3.4.5 Cinéticas de adsorção

Os estudos de cinética de adsorção foram realizados com o intuito de verificar a influência de alguns fatores na adsorção do corante RR141 pelo adsorvente melhor avaliado no planejamento experimental. Os fatores avaliados foram: a ausência e a presença de força iônica pela concentração de NaCl ou Na₂SO₄ e temperatura. O pH inicial das soluções foi ajustado próximo a neutralidade pois os testes foram realizados em função do pH_(pcz) do adsorvente escolhido.

Para dar início ao procedimento, diluiu-se a solução mãe para 100 mg·L⁻¹ utilizando água destilada ou solução de 50 g·L⁻¹ de NaCl ou Na₂SO₄, conforme o fator avaliado, e transferiu-se 20 mL dessa nova solução para tubos tipo *falcon*, nos quais o adsorvente foi previamente adicionado na concentração de 2 g·L⁻¹, que por sua vez, foi escolhida a partir dos testes de pH de carga zero. Posteriormente, os tubos foram lacrados e inseridos sob água à temperatura de 25, 35 ou 45 °C, de acordo com cada caso, em um agitador horizontal termostatizado. As leituras da concentração remanescente na solução foram realizadas em triplicata e em intervalos de tempo preestabelecidos com o auxílio de um espectrofotômetro UV-VIS.

Uma vez que se obtiveram os dados experimentais, esses foram ajustados em função dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, onde se avaliou em qual desses ocorreu melhor ajuste e, a partir do resultado, verificaram-se os parâmetros cinéticos e termodinâmicos com o intuito de avaliar a natureza das forças intermoleculares da adsorção e as condições ótimas do processo.

3.4.6 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas com o intuito de avaliar a influência da concentração de sais (NaCl e Na_2SO_4) em diferentes temperaturas (25 e 45 °C) em relação à capacidade de adsorção máxima do corante. O pH inicial das soluções de corante foi ajustado próximo a neutralidade pois objetivou-se trabalhar em função do $\text{pH}_{(\text{pez})}$ do adsorvente escolhido. Os resultados obtidos podem indicar se a adsorção é favorável ou não em baixas concentrações de soluto, além de indicar, por meio de parâmetros termodinâmicos, se o processo é ou não espontâneo, endotérmico ou exotérmico, e se há um aumento na desorganização na interface sólido/líquido.

Para dar início ao procedimento, a solução mãe de corante foi diluída com água destilada ou com solução de $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl ou Na_2SO_4 , conforme o fator avaliado, em concentrações de 50, 70, 100, 200, 300 e $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Em seguida, adicionaram-se 20 mL de cada uma dessas soluções em tubos tipo *falcon*, nos quais o adsorvente foi previamente adicionado na concentração de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Posteriormente, os tubos foram lacrados e inseridos em água à temperatura de 25 ou 45 °C, de acordo com cada caso, em um agitador horizontal termostatizado. As leituras da concentração remanescente na solução foram realizadas em triplicata com o auxílio de um espectrofotômetro UV-VIS.

Uma vez que se obtiveram os dados experimentais, esses foram ajustados em função dos modelos de Langmuir e Freundlich, onde se avaliou em qual desses ocorreu melhor ajuste e, a partir do resultado, verificaram-se os parâmetros de equilíbrio e termodinâmicos do processo.

3.4.7 Ajuste não linear e Teste-F

O ajuste não linear dos modelos de cinética e de equilíbrio fornece, além dos parâmetros supracitados, parâmetros estatísticos como variância, desvio padrão e coeficiente de correlação.

Esses parâmetros podem ser utilizados para determinar qual modelo é mais preciso e se existe diferença significativa entre eles por meio do Teste-F, o qual se utiliza da distribuição F da tabela de Snedecor em comparação ao valor de F , calculado por meio da Equação 27 (MONTGOMERY; RUNGER, 2009).

$$F_{\text{calculado}} = \frac{S_{R(A)}^2}{S_{R(B)}^2} \quad (27)$$

Onde,

$F_{\text{calculado}}$ Valor de F calculado com base na variância dos ajustes;

$S_{R(A)}^2$ Variância do ajuste do processo cinético ou de equilíbrio A;

$S_{R(B)}^2$ Variância do ajuste do processo cinético ou de equilíbrio B.

A partir do valor de $F_{\text{calculado}}$ é possível compará-lo ao valor de F_{tabelado} considerando o número de graus de liberdade da amplitude amostral e grau de confiança 95%. Se $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, não existe diferença significativa entre os ajustes dos modelos (VILAR, 2006; MONTGOMERY; RUNGER, 2009).

3.4.8 Avaliação do mecanismo de adsorção por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na expectativa de elucidar como ocorrem as ligações entre os grupos aniônicos presentes na molécula do corante RR141 com os grupos funcionais presentes no adsorvente, realizou-se a análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para as amostras de adsorvente saturadas com o corante em soluções com a presença de $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl e/ou Na_2SO_4 .

As respectivas soluções de corante foram preparadas na concentração de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para que o adsorvente, a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, alcançasse sua capacidade de adsorção máxima e, dessa forma, tivesse todos seus sítios ativos ocupados. Posteriormente, após o equilíbrio do processo de adsorção, as amostras foram filtradas em papel filtro e secas em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ para leitura do espectro de FTIR.

As análises de FTIR foram conduzidas no Laboratório de Controle de Processos (LCP), localizado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA TESTES DE TINGIMENTO E DE REGENERAÇÃO

Conhecendo o adsorvente pela caracterização e pelas condições de adsorção estudadas, foi possível então aplicá-lo para o tratamento do banho de tingimento e verificar a possibilidade de reciclagem da água residual, além dos sais empregados no processo.

3.5.1 Preparo das soluções de tingimento

As soluções de tingimento foram preparadas na proporção e 2% de corante RR141 em função da massa do tecido felpudo de algodão (tingimento escuro), onde a relação entre o tecido e o banho de tingimento foi de 1:8 (m/v), com a adição $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de carbonato de sódio, pois o processo ocorre em meio básico, e $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl ou Na_2SO_4 , de acordo com cada caso, conforme mostra a Tabela 7.

Tabela 7 - Dosagem de corante RR141 e eletrólitos para o tingimento de tecido felpudo de algodão.

Tipo de tingimento	Corante (%)	NaCl ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Na_2SO_4 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Na_2CO_3 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
RR141 - NaCl	2	50	0	5
RR141 - Na_2SO_4	2	0	50	5

Após o preparo das soluções mediu-se a concentração do corante utilizando um espectrofotômetro, o pH em um potenciômetro e a condutividade elétrica por um condutivímetro.

3.5.2 Tingimento das amostras de referência

As amostras de tecido de referência foram tingidas de acordo com as fórmulas descritas no item anterior, onde se utilizou somente água destilada para solubilizar o corante e os coadjuvantes do processo.

O tingimento foi realizado em equipamento de canecos, no qual cada amostra de tecido entrou em contato com a solução de tingimento com NaCl ou Na_2SO_4 , a qual foi agitada e aquecida sob taxa de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $95 \text{ }^\circ\text{C}$, onde permaneceu por 20 min. Posteriormente, o equipamento efetuou o resfriamento do sistema até $40 \text{ }^\circ\text{C}$, o que possibilitou a retirada das amostras para o processo de lavagem e o armazenamento das soluções de tingimento para posterior tratamento por adsorção.

O processo de lavagem consistiu em retirar o excesso de solução de tingimento utilizando o equipamento de Foulard e imergir as amostras de tecido em água destilada, na relação de 1:8 (m/v), no equipamento de canecos. A lavagem seguiu com o aquecimento das amostras sob taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, as quais permaneceram nessa temperatura por 10 min. Posteriormente, o equipamento efetuou o resfriamento do sistema até $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que possibilitou a retirada das amostras para a secagem e o armazenamento da água de lavagem. O resíduo de lavagem permaneceu em um frasco âmbar, no qual foram realizadas medidas de concentração de corante, condutividade elétrica e pH antes desse ser utilizado na etapa de tratamento.

A secagem das amostras consistiu primeiramente na retirada do excesso de água de lavagem no equipamento de Foulard e, posteriormente, na secagem das amostras em secadora de rama a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 min com velocidade de ventilação de 3,5.

Após a estabilização da cor das amostras de referência com o ambiente, tanto as tingidas com NaCl quanto as com Na_2SO_4 , foi realizada então a leitura de cor em um espectrômetro de bancada.

Ressalta-se que mediu-se a concentração do corante, o pH e a condutividade elétrica das soluções de tingimento e pós tingimento, para fins de comparação.

3.5.3 Tratamento da água de tingimento por adsorção

O tratamento do banho de tingimento foi realizado separadamente para cada tipo de sal utilizado no processo.

Primeiramente misturou-se 75 % da água residual de tingimento com 25 % da água do processo de lavagem a fim de obter volume suficiente para o próximo teste de tingimento. Em seguida, efetuou-se a neutralização do pH para remover o efeito tampão proveniente do carbonato de sódio: soluções ácidas de 0,1 M foram utilizadas para essa etapa, onde a de ácido clorídrico foi utilizada para o banho com NaCl e a de ácido sulfúrico para aquele com Na_2SO_4 .

O tratamento do banho consistiu na adição do adsorvente melhor avaliado em frascos plásticos, na proporção que indicou a sua capacidade de adsorção máxima, que, por sua vez, foi encontrada nos estudos de isotermas de equilíbrio. Posteriormente, verteram-se as soluções nos mesmos frascos, os quais permaneceram em agitação até o processo alcançar o equilíbrio. Em seguida, as soluções tratadas foram filtradas em papel filtro para a retirada de sólidos suspensos e então foram armazenadas para o teste de tingimento com a água recuperada.

3.5.4 Tingimento de amostras com água recuperada

No processo de tingimento com água de recuperação é necessário, primeiramente, a medição da concentração de corante remanescente, pH e condutividade das soluções recuperadas. O intuito dessas medições foi o ajuste dos parâmetros, com a adição dos sais coadjuvantes e o carbonato de sódio, em relação aos valores da água de tingimento referencial.

Após os devidos ajustes, acrescentou-se o corante nas mesmas proporções das apresentadas na referência (Tabela 7) e o processo de tingimento ocorreu conforme citado anteriormente.

Após a finalização do processo, aguardou-se a estabilização da cor das amostras tingidas por regeneração e então foi realizada a leitura de cor em um espectrômetro de bancada.

3.5.5 Tingimento de amostras com água de reúso

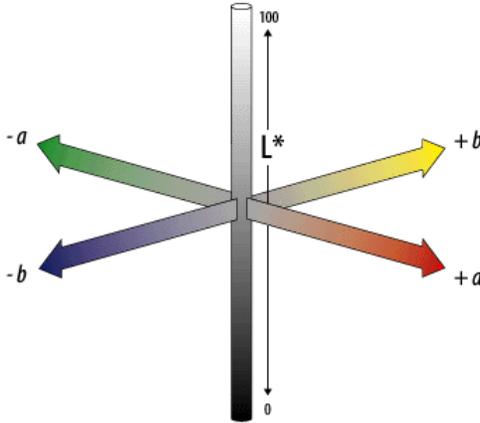
O tingimento de amostras de tecido com água de reúso foi realizado com o intuito de comparar a eficácia deste com o processo onde foi utilizada a água pela regeneração do banho de tingimento.

Nesse caso, optou-se por somente reutilizar o banho do tingimento, logo, sem nenhuma forma de tratamento, acrescentando à solução a quantidade de corante nas mesmas proporções apresentadas na referência e seguindo com o processo da mesma forma que o modelo referencial.

3.5.6 Avaliação das amostras tingidas pelo sistema CIELAB

Como já comentado anteriormente, as amostras tingidas pelos diferentes procedimentos foram analisadas em um espectrofotômetro de bancada, marca Minolta. Esse equipamento realiza a leitura direta de reflectância do tecido e estabelece parâmetros de cor utilizando um sistema de coordenadas cartesianas denominado CIELAB, conforme mostra a Figura 8.

Figura 8 - Esquema de coordenadas cartesianas do sistema CIELAB.



Fonte: SPECIALCHEM⁴

O espaço de cor do sistema CIELAB é organizado em formato cúbico, no qual seu eixo axial (L) representa a cor branca em seu valor máximo ($L = 100$) enquanto o seu valor mínimo ($L = 0$) é representada pela preta. Os eixos a e b não possuem limites, porém possui como referência o valor de 60 unidades de cor, onde os valores positivos de a representam a cor vermelha enquanto seus valores negativos representam o verde. Já para o eixo b , seus valores positivos representam o amarelo enquanto os negativos o azul (SENTHILKUMAR, 2007).

Logo, a diferença de cor entre uma amostra de tecido e um padrão pode ser calculada pela Equação 28 (SHAR; GANDHI, 1990):

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (28)$$

A variação de cada parâmetro do sistema pode ser calculada conforme mostram as Equações 29, 30 e 31:

$$\Delta L = L_{\text{amostra}} - L_{\text{padrão}} \quad (29)$$

$$\Delta a = a_{\text{amostra}} - a_{\text{padrão}} \quad (30)$$

$$\Delta b = b_{\text{amostra}} - b_{\text{padrão}} \quad (31)$$

⁴ Disponível em: < <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/?id=cielab>>. Acesso em: fevereiro 2014.

Onde,

ΔE	Diferença de cor pelo sistema CIELAB;
ΔL	Variação do parâmetro L entre uma amostra e um padrão;
Δa	Variação do parâmetro a entre uma amostra e um padrão;
Δb	Variação do parâmetro b entre uma amostra e um padrão.

Deste modo, ao ler determinadas amostras, os resultados da medição são convertidos em três cores coordenadas (L , a , b) e a diferença de cor (ΔE) indica se existe conformidade entre a amostra e a referência. Na teoria, não há nenhum máximo definido, porém, na prática, valores de ΔE que se encontram entre 0,8 e 1 são considerados como limite (VREESE; BRUGGEN, 2007).

A avaliação das amostras, portanto, foi realizada, primeiramente, com a medida de 5 pontos em cada tecido, em um número total de 8 amostras de referência, 3 amostras tingidas por água de regeneração e 2 tingidas por água de reúso. Cada uma dessas leituras forneceu um valor para cada um dos parâmetros de cor mencionados.

A avaliação das amostras de tingimento consistiu no cálculo da diferença de cor (Equação 28) entre a média das medições realizadas nas amostras de tecido tingido com água regenerada ou de reúso em relação à média das medidas realizadas nas amostras de referência.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização dos adsorventes obtidos pelo tratamento térmico e químicos com ácido acético (H_3CCOOH) e sulfúrico (H_2SO_4), da avaliação e seleção do tratamento químico mais eficaz na remoção do corante RR141, dos estudos de cinética e de equilíbrio para o corante RR141 na presença de NaCl e/ou Na_2SO_4 e dos testes de tingimento com água de recuperação e de reúso.

4.1 CARACTERIZAÇÃO

4.1.1 Análise granulométrica

As análises de granulometria dos adsorventes obtidos pelo tratamento térmico e químicos encontram-se na Figura 9 e Tabela 8.

Figura 9 - Distribuição de tamanho de partícula dos adsorventes obtidos pelos diferentes tipos de tratamento.

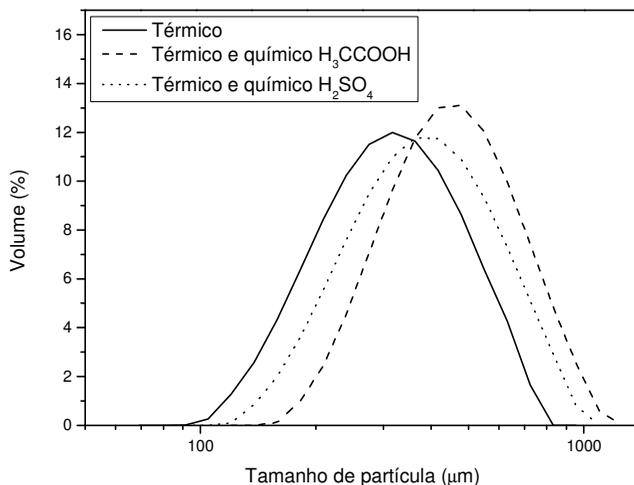


Tabela 8 - Diâmetro médio de partícula para as amostras de adsorventes obtidos a partir do tratamento térmico e químico de lodo de resíduo têxtil.

Tratamento	Tamanho médio de partícula (µm)
Térmico	303
Térmico e químico com H ₃ CCOOH	387
Térmico e químico com H ₂ SO ₄	321

Ao observar os resultados pode-se constatar que houve um aumento no tamanho médio de partícula bem como em sua distribuição ao aplicar qualquer um dos tratamentos químicos (de 303 para 387 e 321 µm). Isso indica que o contato com os ácidos utilizados pode alterar a estrutura do adsorvente, assim como também constatou Mui *et al.* (2010) ao caracterizar adsorventes oriundos de bambu que passaram por modificações físicas e químicas. O aumento do tamanho médio da partícula com o tratamento químico pode ser explicado devido a aglomeração das partículas durante o processo de secagem e também devido a lixiviação das partículas de menor tamanho as quais permanecem na solução ácida ou ficam retidas no papel filtro (SMITH *et al.*, 2009).

4.1.2 Análises físico-química e elementar

Os resultados dos ensaios físico-químicos e elementar das amostras tratadas termicamente e quimicamente com H₂SO₄ e H₃CCOOH são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados das caracterizações físico-químicas das amostras de adsorvente tratado termicamente e quimicamente.

Tratamento	Térmico	Térmico e químico com H₃CCOOH	Térmico e químico com ácido H₂SO₄
Umidade (%)	2,07±0,39	2,42±0,27	2,50±0,22
Cinzas (%bs)	52,7±0,22	50,6±0,72	32,6±0,08
C (%bs)	33,0±1,1	36,3±0,3	49,0±3,3
H (%bs)	1,82±0,11	2,23±0,12	2,21±0,05
N (%bs)	4,77±0,09	5,01±0,06	6,76±0,39
S (%bs)	0,87±0,03	0,71±0,15	1,35±0,22

Com base na Tabela 9, pode-se observar que a umidade pouco varia entre as amostras. Pode-se, a partir da pequena expressividade dos resultados, desprezar a quantidade de água presente nos adsorventes ao efetuar o cálculo da capacidade de adsorção em testes posteriores.

O valor observado na análise de cinzas ($52,7 \pm 0,22$ %) indica que o processo de pirólise concentra a matéria inorgânica devido à separação da água e do material orgânico em forma de gás. Contudo, para as amostras tratadas quimicamente, ocorre diminuição do teor de cinzas ($50,6 \pm 0,72$ % e $32,6 \pm 0,08$ %), o que indica a lixiviação da matéria inorgânica pela ação dos ácidos durante o processo de modificação química (SMITH *et al.*, 2009).

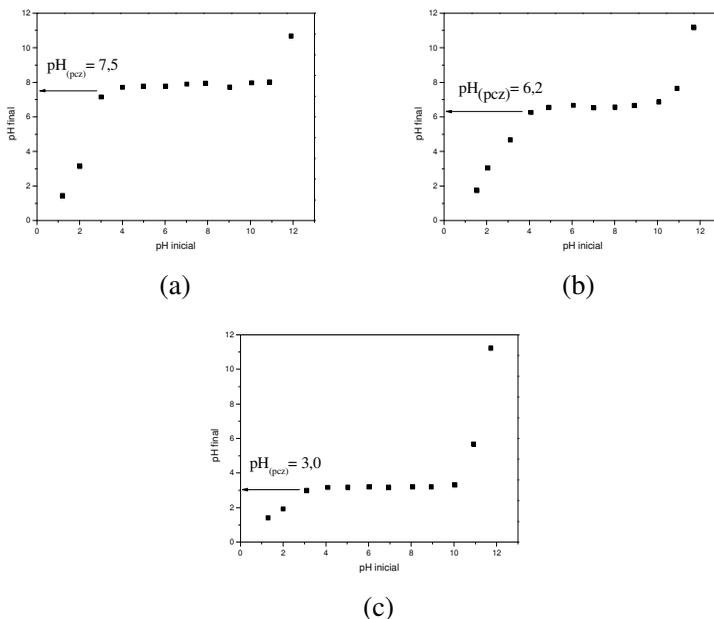
Ademais, os resultados de análise elementar indicam que os processos de ativação física e química alteram a composição elementar: o percentual de carbono e nitrogênio é maior em ambas as amostras tratadas quimicamente. Isso ocorre devido à lixiviação da matéria inorgânica, a qual implica na concentração dos elementos que não foram retirados pelo processo; o percentual de hidrogênio é maior nas amostras modificadas quimicamente devido à adição de íons de hidrogênio do tratamento ácido; o percentual de enxofre é reduzido pelo tratamento com o H_3CCOOH , porém observa-se um aumento na amostra tratada quimicamente com H_2SO_4 (acréscimo de íons de sulfato).

Otero *et al.* (2003), ao realizar a caracterização físico-química de adsorventes obtidos a partir do lodo urbano e agroindustrial, mostra que o teor de cinzas praticamente dobra ao realizar a pirólise do lodo agroindustrial (de $41,22 \pm 2,32$ para $76,23 \pm 0,51$ %) enquanto esse teor foi reduzido expressivamente ao submeter o adsorvente à modificação química (de $76,23 \pm 0,51$ para $34,61 \pm 0,97$ %). Os resultados da análise elementar indicam que o conteúdo de carbono é reduzido pelo processo de pirólise do mesmo lodo (de $35,42 \pm 1,30$ para $18,03 \pm 0,71$ %) enquanto ocorre um aumento ao submetê-lo à modificação química (de $18,03 \pm 0,71$ para $41,01 \pm 1,08$ %).

4.1.3 Ponto de carga zero ($pH_{(pCz)}$)

As curvas de pH inicial *versus* pH final obtidas por meio do ensaio descrito no item 3.3.3, tanto para o adsorvente obtido via tratamento térmico quanto para aqueles obtidos por tratamento térmico e químico, são ilustradas na Figura 10.

Figura 10 - Resultados da análise de $\text{pH}_{(\text{pcz})}$ para as amostras de adsorvente (a) tratado termicamente, (b) tratado termicamente e quimicamente com H_3CCOOH e (c) tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 .



Ao observar as três curvas acima, verificaram-se platôs em diferentes níveis de pH, que indicaram, dessa forma, o ponto de carga zero para cada uma das amostras: $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 7,5$ para o adsorvente tratado termicamente, $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 6,2$ para aquele tratado termicamente e quimicamente com H_3CCOOH e $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3$ para aquele tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 . A partir desses resultados observa-se que os diferentes valores de $\text{pH}_{(\text{pcz})}$ estão associados com o tipo de tratamento empregado na produção do adsorvente, bem como na força do ácido utilizado na etapa de modificação química. No caso do adsorvente tratado por H_2SO_4 , constata-se um expressivo decréscimo no valor do pH em um intervalo que varia entre 4 e 10.

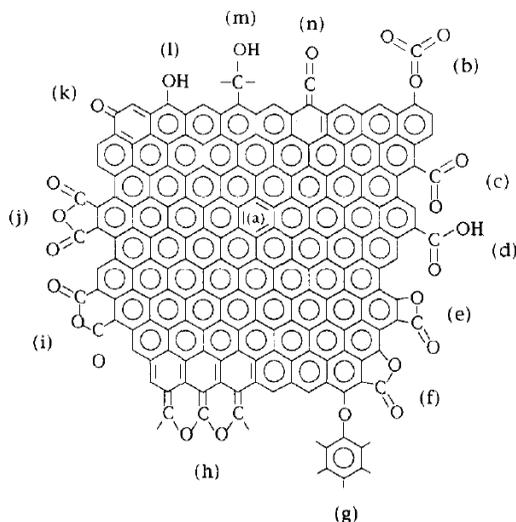
De acordo com a literatura, Al-Degs *et al.* (2000), ao estudar as características de adsorção de um carvão ativado comercial não modificado quimicamente, encontrou o valor de $\text{pH}_{(\text{pcz})}$ de 7,2. Por outro lado, Danish *et al.* (2013), ao estudar condições de ativação química ao tratar um adsorvente oriundo de madeira de acácia, encontrou valores de

2,06 e 6,07 para os carvões tratados com ácido fosfórico e cloreto de zinco, respectivamente.

4.1.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Fanning e Vannice (1993), em seu trabalho, realizaram o espectrograma de adsorventes que passaram por diferentes tipos de ativação térmica. Pela análise dos resultados, os autores puderam constatar a presença de diversos grupos funcionais, cujas estruturas podem ser visualizadas na Figura 11.

Figura 11 - Grupos funcionais encontrados em superfícies de adsorventes: (a) ligação C=C aromática, (b) e (c) carboxicarbonatos, (d) ácido carboxílico, (e) β -lactona, (f) γ -lactona, (g) ponte de éter, (h) éteres cíclicos, (i) anidrido cíclico (hexanoico), (j) anidrido cíclico (pentanoico), (k) quinona, (l) fenol, (m) álcool e (n) ceteno.



Fonte: Fanning e Vannice (1993).

A análise de FTIR foi realizada então com o intuito de identificar os principais grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes ativados termicamente e quimicamente. Os espectrogramas podem ser vistos na Figura 12 enquanto a revisão bibliográfica das bandas correspondentes aos grupos funcionais encontra-se na Tabela 10.

Figura 12 - Resultados do espectrograma de FTIR das amostras de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_3CCOOH e H_2SO_4 .

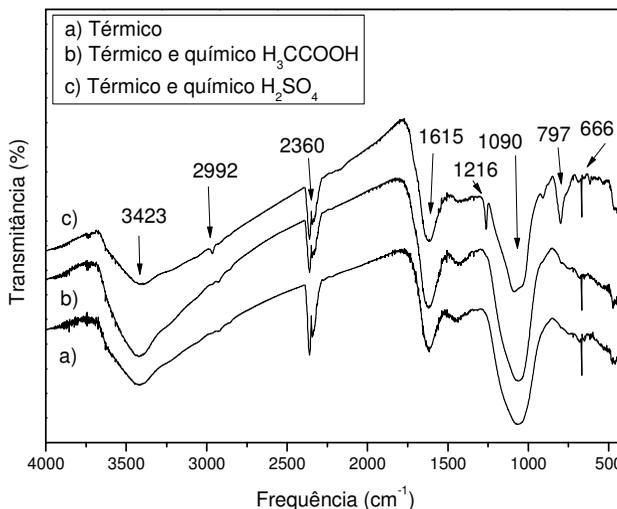


Tabela 10 - Grupos funcionais observados pelo espectro de infravermelho.

Frequência (cm ⁻¹)	Grupos funcionais	Referência
3423	O-H alifáticas.	Guibaud <i>et al.</i> (2003)
2992	C-H alifáticas.	Zhang <i>et al.</i> (2011)
2360	Carbonatos e cetenos.	Han <i>et al.</i> (2010), Nuithitikul <i>et al.</i> (2010)
1615	Ácidos carboxílicos e peptídicos.	Gulnaz <i>et al.</i> (2006)
1090	Éteres, fenóis, lactonas, ácidos e anidridos carboxílicos.	Méndez <i>et al.</i> (2005)
1216	Sulfonas.	Vilar (2006)
797 - 666	Fosfatos e grupos de enxofre.	Guibaud <i>et al.</i> (2003)

Ao observar a Figura 12 nota-se que os adsorventes obtidos pelos diferentes métodos não diferem muito entre si, exceto pelo adsorvente tratado com H_2SO_4 , o qual apresenta bandas em torno de 1216 e 797 cm^{-1} . Tais frequências indicam que esse tratamento químico possa

adicionar ao carvão grupos sulfona, fosfatos e de enxofre (GUIBAUD *et al.*, 2003. VILAR, 2006).

Em geral, pela Figura 12 e Tabela 10, pode-se observar que existem diversos grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes obtidos: O-H e C-H alifáticas, carbonatos, cetenos, ácidos carboxílicos e peptídicos, éteres, fenóis, lactonas, anidridos carboxílicos, sulfonas, fosfatos e grupos de enxofre.

Grupos como a carboxila, lactona, hidroxila e anidrido carboxílico são considerados neutros ou fracamente ácidos e, por conta disso, podem favorecer a adsorção de corantes reativos dependendo do pH da solução em relação ao $pH_{(pcz)}$ do adsorvente. Portanto, se o pH estiver igual ao $pH_{(pcz)}$, pode ocorrer a ionização dos grupos recém citados, logo, favorecendo a adsorção de corantes tanto reativos quanto básicos (AL-DEGS *et al.*, 1999; WANG; ZHU, 2007; YIN *et al.*, 2007).

4.1.5 Área superficial BET

O estudo da área superficial e da porosidade permite avaliar quais dos diferentes tipos de ativação, sejam esses físicos ou químicos, podem alterar expressivamente a estrutura de um determinado material. Os resultados obtidos podem indicar qual dos adsorventes obtidos possui maior capacidade para adsorver substâncias em função da magnitude de sua área superficial. O método mais utilizado para essa determinação é o BET, o qual foi descrito no item 3.3.6 da revisão bibliográfica (BRUNAUER *et al.*, 1938; SMITH *et al.*, 2009).

Os resultados da análise BET então se encontram na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados da análise de BET para os adsorventes tratados fisicamente e quimicamente.

Tratamento	Área BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volume de poros ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (nm)
Térmico	21,6	0,008	0,138
Térmico e químico com H_3CCOOH	35,5	0,014	0,184
Térmico e químico com H_2SO_4	38,4	0,015	0,184

Ao observar a Tabela 11 pode-se constatar que o tratamento químico aumenta a área superficial em relação ao adsorvente do tratamento físico. Isso pode ser explicado por meio da modificação química que, por sua vez, é responsável pela retirada de compostos inorgânicos da superfície do adsorvente. Logo, esse processo de lixiviação aumenta a acessibilidade à fração de carbono presente no carvão, além de reduzir o teor de cinzas do adsorvente (SMITH *et al.*, 2009).

Ainda, nota-se que não existe expressiva diferença entre os valores de área superficial, volume e diâmetro médio de poros para os tratamentos químicos. Esses resultados mostram que, apesar da diferença de força entre o H_3CCOOH e o H_2SO_4 , foi possível alcançar resultados similares devido às concentrações molares das soluções empregadas em cada tratamento químico.

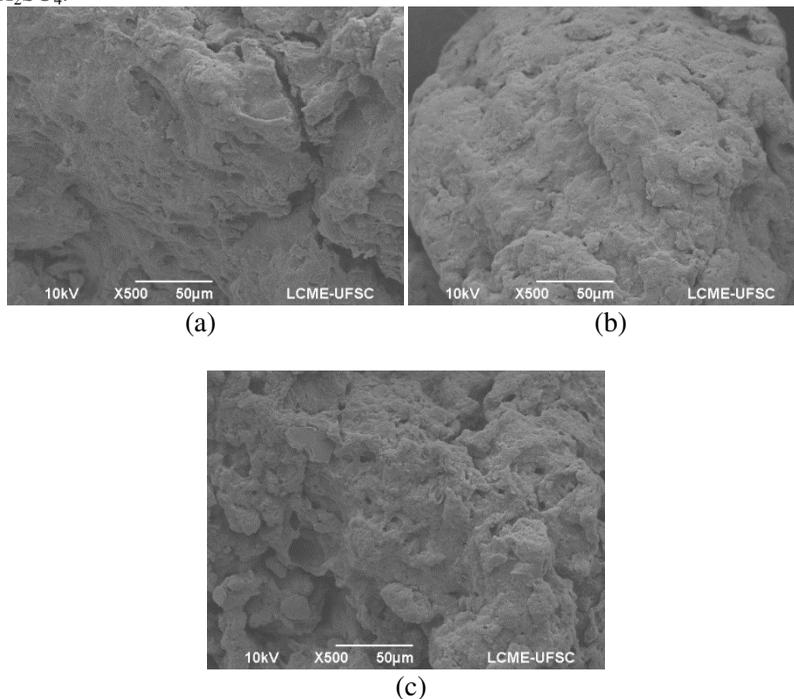
De acordo com a classificação de porosidade citada por Ruthven (1984), todos os adsorventes descritos na Tabela 11 indicam natureza de microporos por apresentarem diâmetros médios menores do que 2 nm.

Contudo, os adsorventes, tanto obtidos via tratamento térmico quanto químico, não possuem um valor expressivo de área superficial. Isso pode ser explicado por meio da composição do lodo utilizado neste estudo (50 % de lodo físico químico e 50 % de lodo biológico). Basta comparar com os dados da literatura: Smith *et al.* (2009) apontou, em sua revisão, diversos trabalhos que realizaram o tratamento físico em lodo industrial e obtiveram adsorventes com área superficial entre 93 e 1023 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Esse notável intervalo de variação ocorre principalmente devido a composição inicial da matéria-prima: valores baixos de área superficial correspondem aos adsorventes obtidos pelo tratamento térmico de lodo industrial enquanto os maiores correspondem àqueles com alto teor de compostos orgânicos como, por exemplo, o lodo composto por 70 % de polímero ou 50 % de carvão ativado comercial adicionados previamente ao processo de pirólise.

4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As superfícies dos adsorventes obtidos pelos tratamentos físicos e químicos foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. As imagens estão apresentadas na Figura 13.

Figura 13 - Imagens obtidas por microscopia de varredura eletrônica (MEV) para: (a) adsorvente tratado termicamente, (b) tratado termicamente e quimicamente com H_3CCOOH , (c) tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 .



A Figura 13 (a) ilustra a imagem que foi retirada do adsorvente tratado termicamente, o qual apresentou superfície irregular e porosa. Ao comparar este último resultado com as Figuras 14 (b) e (c), que correspondem aos adsorventes obtidos por tratamento químico, verificou-se que não ocorreu alteração visual na estrutura do material modificado.

4.2 TESTES DE ADSORÇÃO

Após verificar os resultados da caracterização e constatar que existem consideráveis diferenças entre os métodos de ativação química, principalmente pela composição elementar, teor de cinzas e pelo $\text{pH}_{(\text{pcz})}$, foi realizada então uma avaliação de adsorção, por meio de um planejamento experimental ²³, com o intuito de verificar qual dos

adsorventes apresenta melhor capacidade de adsorção frente a fatores presentes em banhos de tingimento. A partir desses resultados utilizou-se somente o adsorvente com melhor desempenho para os testes de cinética, de equilíbrio e de regeneração do banho de tingimento.

4.2.1 Avaliação dos adsorventes ativados quimicamente por planejamento fatorial completo 2^3

Ao construir o planejamento fatorial completo 2^3 avaliaram-se fatores como a concentração inicial do corante na solução (100 e 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), o pH inicial (4 e 7) e a ativação química (H_3CCOOH e H_2SO_4). Os resultados encontram-se na Tabela 12. Por meio da análise variância (ANOVA), foi possível constatar que os dados se ajustaram ao modelo quadrático, no qual se verificou que a falta de ajuste não foi significativa, em nível de significância de 5%, e o coeficiente de determinação foi de 0,998 (Tabela B.2 do Apêndice B).

O Diagrama de Pareto para os efeitos estimados do planejamento é apresentado na Figura 14 e a representação geométrica do estudo encontra-se na Figura 15.

Tabela 12 - Avaliação da capacidade de adsorção dos adsorventes tratados termicamente e quimicamente por planejamento fatorial completo 2^3 .

Variável	Fator do planejamento	Nível (-)	Nível (+)
Concentração inicial do corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	A	100	500
pH Inicial	B	4,0	7,0
Tratamento químico	C	Ácido acético	Ácido sulfúrico

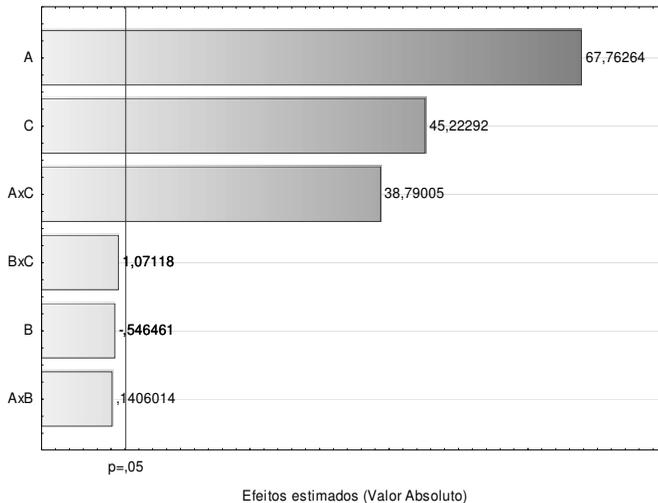
Experimento	Fator do planejamento			R1*	R2*	R3*	Média \pm Desvio
	A	B	C				
1	-	-	-	7,98	8,01	8,17	8,05 \pm 0,10
2	+	-	-	16,0	17,1	16,8	16,6 \pm 0,56
3	-	+	-	6,65	7,37	8,37	7,46 \pm 0,87
4	+	+	-	15,7	16,9	16,3	16,3 \pm 0,58
5	-	-	+	9,57	9,56	9,71	9,61 \pm 0,08

Tabela 12 – Continuação.

6	+	-	+	40,4	41,6	43,5	41,9±1,56
7	-	+	+	9,70	9,68	10,1	9,81±0,22
8	+	+	+	42,6	41,2	42,2	41,9±0,71

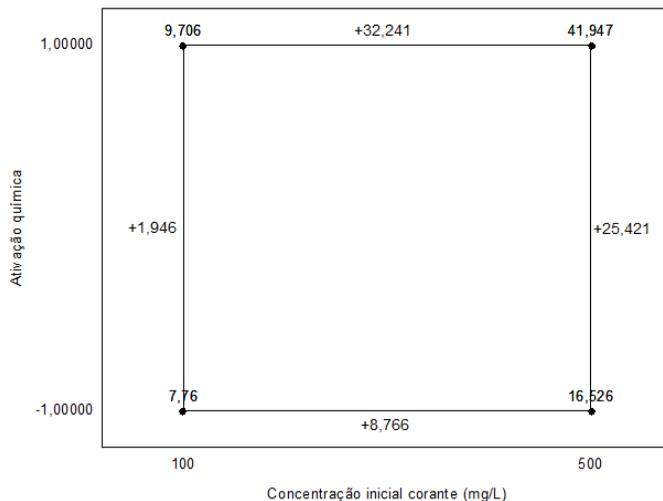
(*) – Resposta em capacidade de adsorção $q_e [=] mg \cdot g^{-1}$;

Figura 14 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 do estudo da influência dos fatores: (A) concentração inicial do corante, (B) pH inicial e (C) tratamento químico.



A Figura 14 indica que os fatores mais significativos para a capacidade de adsorção são a concentração inicial do corante, a ativação química e a interação entre esses dois fatores. Ressalta-se ainda, com base nesses resultados, que existe o fenômeno de sinergia para os efeitos de interação, logo, ao combinar os fatores de concentração inicial e ativação química, bem como os fatores de concentração inicial e o pH inicial, verifica-se um aumento na capacidade de adsorção em ambos os adsorventes.

Figura 15 - Representação geométrica da Capacidade de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de adsorvente) no planejamento fatorial completo 2^3 para as variáveis: concentração inicial do corante e ativação química.



Além disso, ao observar juntamente com a Figura 15, verifica-se que ao aumentar a concentração inicial do corante para o nível positivo (de 100 a $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) nota-se um aumento da capacidade de adsorção em $32,2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ do tratamento com H_2SO_4 , porém um aumento de $8,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o tratamento com H_3CCOOH . Também se observou a existência de diferenças na variação do fator ativação química, pois ocorreu um aumento de 1,95 e $25,4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ao realizar a leitura para o nível positivo desse fator (de H_3CCOOH para H_2SO_4), nos respectivos níveis de concentração inicial.

Contudo, apesar da expressiva significância desses dois primeiros fatores, observa-se, porém, que o valor do efeito de pH inicial (Figura 14) encontra-se muito próximo ao limite do índice p , o que pode indicar que o pH pode ser um efeito significativo quando não comparado a fatores tão extremos quanto a concentração do corante e a ativação química.

Por fim, pode-se constatar que os resultados da avaliação indicaram que o tratamento com H_2SO_4 foi o mais adequado em função da capacidade de adsorção. Logo, a partir dos resultados obtidos, existe então a necessidade de verificar o comportamento cinético e de

equilíbrio desse adsorvente, com a presença de NaCl ou Na₂SO₄, para verificar sua aplicabilidade na regeneração de banhos de tingimento.

4.2.2 Cinéticas de adsorção

Os estudos de cinética foram conduzidos com o objetivo de avaliar a influência de fatores presentes em banhos de tingimento na adsorção do corante reativo RR141, tais como a temperatura e a ausência e presença de NaCl ou Na₂SO₄. O adsorvente utilizado para os testes foi aquele obtido pelo tratamento térmico e químico com H₂SO₄.

Com a obtenção dos dados experimentais, foi realizado o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e, a partir do melhor ajuste, obtiveram-se os valores das constantes cinéticas para avaliar termodinamicamente a natureza das forças de adsorção.

4.2.2.1 A influência da temperatura na ausência de eletrólitos

A avaliação do fator temperatura na ausência de eletrólitos foi realizada pelo estudo de cinética de adsorção do corante RR141 em três diferentes patamares: 25, 35 e 45 °C. A concentração inicial do corante utilizada foi de 100 mg·L⁻¹ e a concentração do adsorvente foi de 2 g·L⁻¹. O pH inicial das soluções utilizadas encontrava-se próximo a neutralidade, porém, conforme o tempo de contato com o adsorvente, o nível de pH alcançava o pH_(pcz)= 3,0. Os resultados da cinética encontram-se na Figura 16 e os dados dos ajustes na Tabela 13.

Ao observar a Figura 16 é possível constatar que a quantidade de corante adsorvida, para todas as temperaturas estudadas, possui um notável aumento nos estágios iniciais do processo e diminui gradativamente até o estado de equilíbrio que, por sua vez, é alcançado somente ao redor de 1500 min de contato. O longo tempo de equilíbrio pode ser explicado pela baixa concentração do adsorvente em solução, uma vez que a disponibilidade de sítios ativos pode ser insuficiente em relação à concentração de corante (NETPRADIT *et al.*, 2004a; WANG; LI, 2013).

Nota-se também que a temperatura possui pequena influência, pois com o aumento em 20 °C do efluente, verifica-se uma elevação em torno de 7 mg·g⁻¹ na capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) (de 25 para 32 mg·g⁻¹).

Figura 16 - Efeito da temperatura na cinética de adsorção do corante RR141 em $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3,0$, a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante e a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 .

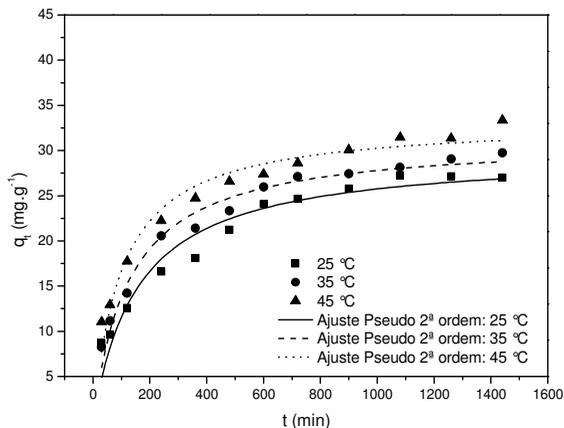


Tabela 13 - Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante RR141 em $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3,0$, a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante, a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 , para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C na ausência de eletrólitos.

Modelo de pseudo-primeira ordem					
T (°C)	q_e (mg·g ⁻¹)	$k_{1,\text{ads}}$ (min ⁻¹) · 10 ³	R ²	S_R^2 (mg·g ⁻¹) ²	$r_{1,\text{ads}(0)}$ (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
25	26,1±1,16	4,62±0,82	0,877	59,6	0,12
35	27,5±0,90	5,95±0,87	0,914	46,1	0,16
45	29,6±1,06	7,52±1,31	0,863	74,7	0,22
Modelo de pseudo-segunda ordem					
T (°C)	q_e (mg·g ⁻¹)	$k_{2,\text{ads}}$ (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹) · 10 ⁴	R ²	S_R^2 (mg·g ⁻¹) ²	$r_{2,\text{ads}(0)}$ (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
25	29,8±1,32	2,12±0,48	0,938	30,1	0,19
35	31,3±0,80	2,51±0,35	0,974	14,0	0,25
45	33,3±0,92	3,02±0,49	0,957	23,6	0,33

Ao observar a Tabela 13 pode-se constatar que os coeficientes de correlação, para o modelo de pseudo-segunda ordem, foram os mais atrativos (0,938, 0,974 e 0,957, respectivamente) e também nota-se que, com o acréscimo da temperatura, ocorre um aumento no valor da constante cinética de pseudo-segunda ordem (de $2,12 \times 10^{-4}$ para $3,02 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), bem como no valor da velocidade de adsorção inicial ($r_{2,ads(0)}$). Isso indica que a temperatura tem uma influência de 42% na velocidade de adsorção.

As variâncias mostradas na Tabela 13 foram utilizadas para calcular o Teste-F e, por meio desse, verificou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor ajustou-se, com nível de confiança de 95%, para as curvas de 35 e 45 °C. Para a curva de 25 °C, não se constatou diferença significativa entre os modelos, porém existe discrepância entre seus coeficientes de correlação (0,877 em relação a 0,938) (Tabela B.3 do Apêndice B).

O estudo termodinâmico entre as diferentes cinéticas de adsorção são abordados mais a frente com o intuito de uma abordagem comparativa.

4.2.2.2 A influência da temperatura na presença de NaCl

A avaliação da temperatura na presença de NaCl foi realizada pelo estudo de cinética de adsorção do corante RR141 nas mesmas condições constadas no item anterior, exceto pela presença de NaCl na concentração de $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Os resultados encontram-se na Figura 17 e os dados de ajustes na Tabela 14.

Ao observar a Figura 17 é possível constatar a ocorrência do mesmo fenômeno percebido no item anterior para a quantidade de corante adsorvida em diferentes estágios. Contudo, nota-se, observando os dados experimentais, que a presença de força iônica alterou o estágio de equilíbrio para 1200 min e, principalmente, alterou o valor de q_e entre 25 e 33 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, na ausência de eletrólitos, e entre 33 e 38 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, em sua presença. Alterações no comportamento da adsorção de corantes pela adição de eletrólitos também foram reportadas por Al-Degs *et al.* (2008).

Ainda na Figura 17, é possível notar que a presença de NaCl altera a influência da temperatura no processo, pois ao elevar a temperatura do processo de 25 para 35 °C no efluente, não verifica-se uma notável alteração na adsorção. Entretanto, observa-se a elevação da

curvatura e dos valores de capacidade de adsorção (q_t) (de 32 para 38 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) para o processo a 45 °C.

Figura 17 - Efeito da temperatura na cinética de adsorção do corante RR141 em $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3,0$, a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante, a $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl e a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 .

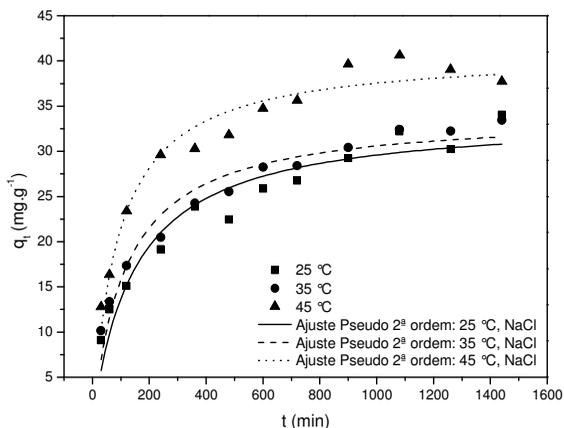


Tabela 14 - Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante RR141 em $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3,0$, a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante, a $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl e a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 , para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

Modelo de pseudo-primeira ordem

T (°C)	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_{1,\text{ads}}$ (min^{-1}) $\cdot 10^3$	R^2	S_R^2 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) ²	$r_{1,\text{ads}(0)}$ ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
25	29,6±1,52	4,98±1,06	0,825	111,5	0,15
35	30,2±1,25	6,22±1,18	0,847	92,3	0,19
45	36,6±1,21	8,36±1,39	0,876	103,5	0,31

Modelo de pseudo-segunda ordem

T (°C)	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_{2,\text{ads}}$ ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) $\cdot 10^4$	R^2	S_R^2 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) ²	$r_{2,\text{ads}(0)}$ ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
25	33,9±1,72	1,19±0,52	0,914	54,7	0,14
35	34,2±1,19	2,49±0,48	0,945	33,6	0,29
45	40,9±1,10	2,69±0,43	0,957	36,3	0,45

Ao observar a Tabela 14 nota-se que o modelo de pseudo-segunda ordem obteve coeficientes de correlação mais atrativos além de verificar que os valores teóricos de q_e ficaram mais próximos aos experimentais. Assim como no caso anterior, nota-se que o acréscimo da temperatura causa um aumento no valor da constante cinética de pseudo-segunda ordem (de $1,19 \times 10^{-4}$ para $2,69 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), totalizando em um acréscimo de 84% na velocidade de adsorção.

As variâncias mostradas na Tabela 14 foram utilizadas para calcular o Teste-F e, por meio desse, verificou-se que não existe diferença entre os modelos de cinética de adsorção, com nível de confiança de 95%. Porém, os valores dos coeficientes de correlação indicam que o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta melhor ajuste (Tabela B.4 do Apêndice B).

4.2.2.3 A influência da temperatura na presença de Na_2SO_4

A avaliação da temperatura na presença de Na_2SO_4 foi realizada da mesma forma, exceto pela presença de Na_2SO_4 na concentração de $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Os resultados encontram-se na Figura 18 e os dados de ajustes na Tabela 15.

Figura 18 - Efeito da temperatura na cinética de adsorção do corante RR141 em $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3,0$, a $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de corante, a $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e a $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 .

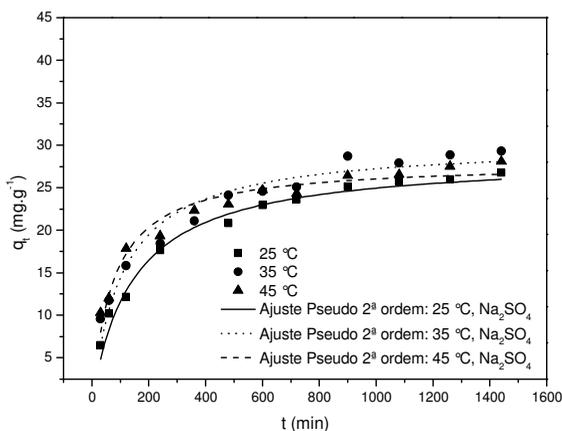


Tabela 15 - Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante RR141 em $\text{pH}_{(\text{pez})} = 3,0$, a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante, a $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 , para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

Modelo de pseudo-primeira ordem					
T (°C)	q_e (mg·g ⁻¹)	$k_{1,\text{ads}}$ (min ⁻¹) · 10 ³	R ²	S_R^2 (mg·g ⁻¹) ²	$r_{1,\text{ads}(0)}$ (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
25	24,9±0,90	5,16±0,78	0,912	40,5	0,13
35	26,8±1,11	6,55±1,25	0,839	74,7	0,18
45	25,2±0,84	10,02±1,75	0,845	53,8	0,25
Modelo de pseudo-segunda ordem					
T (°C)	q_e (mg·g ⁻¹)	$k_{2,\text{ads}}$ (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹) · 10 ⁴	R ²	S_R^2 (mg·g ⁻¹) ²	$r_{2,\text{ads}(0)}$ (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
25	28,6±0,86	2,38±0,37	0,970	13,9	0,19
35	30,2±1,07	2,99±0,11	0,939	28,6	0,27
45	27,9±0,69	4,77±0,75	0,952	16,7	0,37

Ao observar a Figura 18 pode-se constatar, observando os dados experimentais, que a presença de força iônica do Na_2SO_4 alterou o estágio de equilíbrio em torno de 1300 min, porém pouco alterou os valores de q_t em relação à cinética na ausência de eletrólitos. O valor de q_e encontra-se entre 26 e 30 mg·g⁻¹ enquanto para o processo sem eletrólitos encontra-se entre 25 e 32 mg·g⁻¹.

Ademais, nota-se que a presença de Na_2SO_4 diminuiu expressivamente a influência da temperatura, pois tanto as curvas de ajuste quanto os dados experimentais encontram-se aglomerados em uma estreita região na Figura 18. Percebe-se ainda a ocorrência de uma inversão na quantidade adsorvida, pois ao elevar a temperatura do processo de 25 para 35 °C no efluente ocorre um aumento na quantidade adsorvida, porém ao elevar a 45 °C nota-se a diminuição de sua capacidade.

Quanto à Tabela 15 verifica-se que o modelo de pseudo-segunda ordem obteve coeficientes de correlação mais atrativos além de valores teóricos de q_e mais próximos dos experimentais. Assim como nos casos já vistos, nota-se que a temperatura causou um aumento no valor da constante cinética de pseudo-segunda ordem (de $2,38 \times 10^{-4}$ para $4,77 \times 10^{-4}$ g·mg⁻¹·min⁻¹) de cerca de 100% na presença de Na_2SO_4 .

As variâncias mostradas na Tabela 15 foram utilizadas para calcular o Teste-F e, por meio desse, verificou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem possui melhor ajuste, com nível de confiança de 95%, para as curvas de 25 e 45 °C. Para a curva de 35 °C, não se constatou diferença significativa entre os modelos, porém há discrepância entre seus coeficientes de correlação (0,839 em relação a 0,939) (Tabela B.5 do Apêndice B).

Em geral, pode-se observar que a temperatura pouco influencia o tempo de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente tratado por H₂SO₄ nos diferentes casos estudados. Isso indica que não há necessidade de alterar a temperatura do processo a fim de ajustar tais parâmetros.

4.2.2.4 Termodinâmica da cinética de adsorção

Para a avaliação dos parâmetros termodinâmicos da cinética de adsorção deve-se, primeiramente, considerar que a temperatura causa variação no processo segundo a equação de Arrhenius (Equação 12). Logo, é possível obter a energia de ativação de cada uma das condições anteriormente vistas pela linearização logarítmica das constantes de pseudo-segunda ordem ($\ln|k_{2,ads}|$) pelo inverso da temperatura em K, como ilustrado na Figura 19.

O valor da energia de ativação pode ser determinado, então, ao multiplicar o coeficiente angular recém-obtido em cada um dos ajustes pelo valor da constante dos gases ideais (R), e o fator independente da temperatura (k_0) pode ser obtido ao efetuar a exponencial de cada coeficiente linear.

Como já citado, na revisão bibliográfica, a magnitude da energia de ativação pode fornecer uma ideia do tipo de força intermolecular que ocorre na adsorção: na adsorção física, o equilíbrio é reversível e pode ser alcançado rapidamente, pelo fato de requerer pouca energia de ativação (5-40 kJ·mol⁻¹). Por outro lado, a adsorção química requer grande energia de ativação devido à ordem de grandeza de calor necessário para que as reações químicas envolvidas no processo ocorram (40-900 kJ·mol⁻¹) (VILAR, 2006; BOPARAI *et al.*, 2011).

Os resultados encontrados, a partir dos ajustes obtidos para cada condição, encontram-se na Tabela 16.

Figura 19 - Ajuste à equação de Arrhenius das constantes de cinética de pseudo-segunda ordem da adsorção do corante RR141 nas seguintes condições: (a) ausência de eletrólitos, (b) presença de 50 g·L⁻¹ de NaCl e (c) presença de 50 g·L⁻¹ de Na₂SO₄.

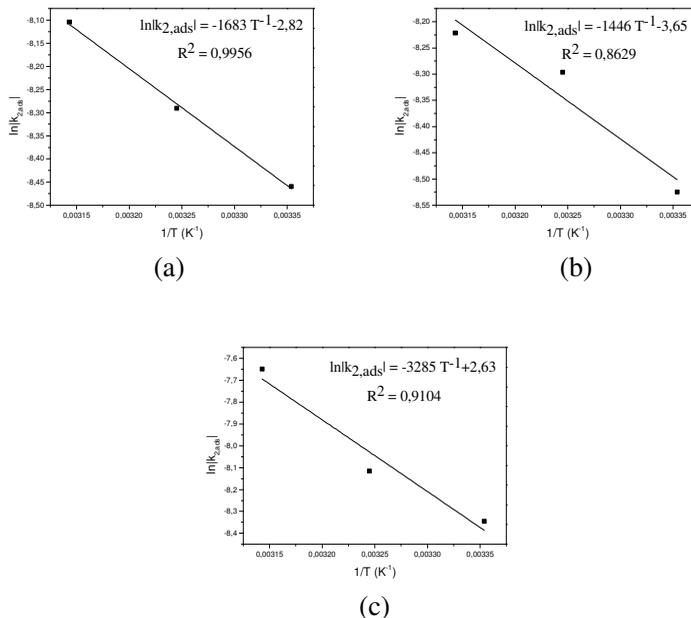


Tabela 16 - Parâmetros termodinâmicos obtidos pelo ajuste à equação de Arrhenius, nas diferentes condições cinéticas de adsorção do corante RR141.

Concentração de NaCl (g·L ⁻¹)	Concentração de Na ₂ SO ₄ (g·L ⁻¹)	E _a /R (K)	ln k ₀	E _a (kJ·mol ⁻¹)	k ₀ *
0	0	1683	-2,82	14,0	0,0597
50	0	1446	-3,65	12,0	0,0259
0	50	3285	2,63	27,3	13,9

(*) k₀[=](g · mg⁻¹ · min⁻¹).

Ao observar a Tabela 16, devido à baixa magnitude dos valores de energia de ativação, pode-se constatar que o equilíbrio de adsorção é reversível e a natureza das forças intermoleculares envolvidas no processo é física.

4.2.3 Isotermas de adsorção

Os estudos de equilíbrio de adsorção do corante RR141 foram realizados a partir dos valores de tempo de equilíbrio, fornecidos pela cinética de adsorção, e têm como objetivo verificar a relação entre o adsorvente e o adsorbato frente a fatores como a temperatura e a ausência ou presença de NaCl ou Na₂SO₄.

Com os resultados obtidos, foi possível construir gráficos de capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) por concentração do corante no equilíbrio (C_e) e, dessa forma, determinaram-se os valores de capacidade máxima de adsorção (q_m).

Após a obtenção dos dados experimentais, realizaram-se ajustes não lineares em relação aos dois modelos de equilíbrio mais utilizados na literatura: Langmuir e Freundlich. Posteriormente, aplicou-se o Teste-F, com a variância de cada processo, e realizou-se a comparação entre os coeficientes de correlação (R^2) a fim de verificar o melhor ajuste. A partir do melhor modelo, foram calculados os valores das constantes de equilíbrio para avaliar a termodinâmica da adsorção.

4.2.3.1 A influência da temperatura na ausência e presença de eletrólitos

A avaliação do fator temperatura na ausência ou presença de eletrólitos foi realizada pelo estudo de equilíbrio de adsorção do corante RR141 em dois diferentes patamares: 25 e 45 °C. As concentrações iniciais do corante foram de 50, 70, 100, 200, 300 e 400 mg·L⁻¹ e a concentração do adsorvente foi de 2 g·L⁻¹. O pH inicial das soluções utilizadas encontrava-se próximo à neutralidade, porém, conforme o tempo de contato com o adsorvente, o nível de pH alcançava o pH_(pcz)= 3,0. Os resultados para cada condição estudada encontram-se nas Figuras 20, 21 e 22, e os parâmetros de equilíbrio, ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich, nas Tabelas 17 e 18, respectivamente.

Ao observar as Figuras 20, 21 e 22, a partir do formato das isotermas (Tipo I), é possível constatar que, nas diferentes condições de estudo, encontra-se expressiva afinidade entre o adsorvente e o adsorbato, pois nota-se que ocorre um acentuado acréscimo no valor de q_e à medida que o valor de C_e aumenta (AL-DEGS *et al.*, 2008).

Figura 20 - Isotermas de adsorção do corante RR141 na ausência de eletrólitos, em $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3,0$, a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 .

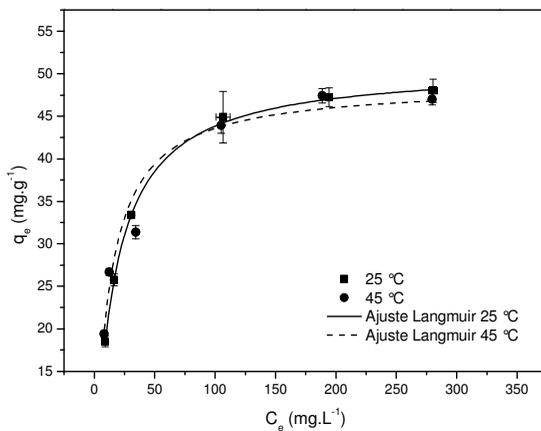


Figura 21 - Isotermas de adsorção do corante RR141 em $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3,0$, a $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl e a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 .

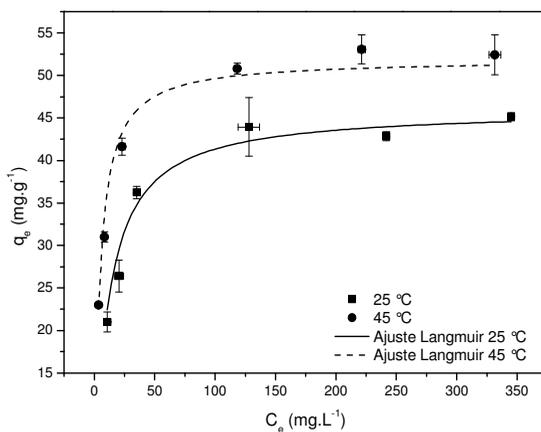
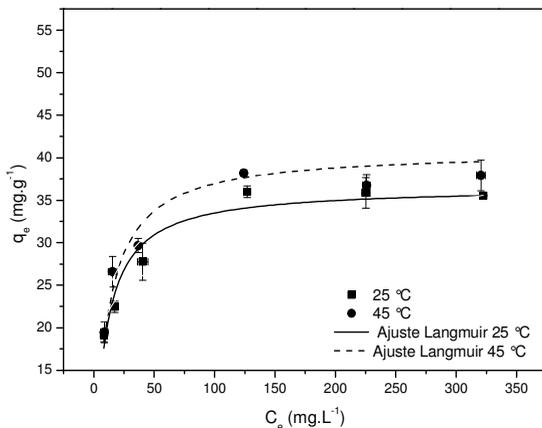


Figura 22 - Isotermas de adsorção do corante RR141 em $\text{pH}_{(\text{pcz})} = 3,0$, a $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 .



Ademais, nota-se que a presença de força iônica no sistema altera a relação entre a capacidade de adsorção e a temperatura. Basta verificar que na Figura 20, para ambas as temperaturas, encontram-se valores de capacidade de adsorção máxima (q_m) ao redor de $47 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto nas Figuras 21 e 22, ocorre um distanciamento entre os valores de q_m em função da temperatura (entre 43 e $53 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ na presença de NaCl , e entre 35 e $37 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ na presença de Na_2SO_4).

Contudo, apesar dessas diferenças, pode-se ainda notar, observando a Figura 21, que a presença de NaCl não só afeta positivamente os valores de q_e , em altos valores de C_e , mas também torna o processo de adsorção mais favorável, pois verifica-se um acentuado aumento na curvatura de suas isotermas. Por outro lado, a presença de Na_2SO_4 (Figura 22), indica que a força iônica provocada pela concentração desse eletrólito afeta negativamente os valores de q_e , porém, é possível verificar que também ocorre um aumento na curvatura das isotermas, tornando o processo favorável em baixas concentrações do corante RR141.

As alterações discutidas em relação às figuras recém citadas podem tornar-se mais claras ao verificar as constantes de equilíbrio (K_L e K_F) e os valores de capacidade de adsorção máxima (q_m) contidos nas Tabelas 17 e 18.

Tabela 17 - Parâmetros do modelo de Langmuir obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de equilíbrio das diferentes condições de adsorção do corante RR141.

NaCl (g·L ⁻¹)	Na ₂ SO ₄ (g·L ⁻¹)	T (°C)	q _m (mg·g ⁻¹)	K _L (L·mg ⁻¹)·10 ²	R ²	S _R ² (mg·g ⁻¹) ²
0	0	25	50,9±0,20	6,22±0,06	0,999	0,17
0	0	45	48,8±2,11	8,37±1,06	0,966	60,8
50	0	25	46,0±0,82	8,80±1,25	0,961	14,8
50	0	45	51,8±1,61	21,7±1,76	0,983	29,8
0	50	25	36,6±0,18	12,8±1,09	0,975	18,1
0	50	45	40,8±1,05	9,51±1,86	0,939	14,1

Tabela 18 - Parâmetros do modelo de Freundlich obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de equilíbrio das diferentes condições de adsorção do corante RR141.

NaCl (g·L ⁻¹)	Na ₂ SO ₄ (g·L ⁻¹)	T (°C)	q _m (mg·g ⁻¹)	K _F (L·mg ⁻¹)· (mg·L ⁻¹) ^{1/n}	R ²	S _R ² (mg·g ⁻¹) ²
0	0	25	15,1±2,57	4,39±0,93	0,788	163
0	0	45	13,13±1,61	4,21±0,51	0,925	135
50	0	25	19,6±3,36	6,95±1,54	0,836	63,7
50	0	45	18,2±1,17	4,71±0,43	0,949	88,5
0	50	25	15,1±2,26	6,76±1,19	0,913	61,4
0	50	45	15,8±3,14	5,62±1,34	0,823	41,4

Conforme a Tabela 17, o comportamento discutido anteriormente pode ser verificado ao observar os valores de K_L , pois à medida que se aumenta a temperatura, ocorre um acréscimo no valor das constantes, exceto para aquela na presença de Na₂SO₄. Nota-se também que as constantes obtidas pelo processo com NaCl mostram-se mais expressivas em relação às demais, o que indica um efeito positivo da temperatura causada pelo sal.

Quanto à avaliação do melhor ajuste, ao observar as Tabelas 17 e 18, as variâncias apresentadas foram utilizadas para calcular o Teste-F e, por meio desse, conferiu-se que, em geral, não existe diferença significativa entre os dois modelos de equilíbrio (Tabela B.6 do Apêndice B). Contudo, verifica-se que o modelo de Langmuir apresentou coeficientes de correlação mais atrativos além de menor variação entre os valores de q_m teórico e experimental, tornando-o,

dessa forma, mais apropriado para descrever os fenômenos de equilíbrio neste estudo.

4.2.3.2 Termodinâmica na adsorção de equilíbrio

Para a avaliação da termodinâmica de equilíbrio utilizaram-se as constantes do modelo melhor ajustado estatisticamente: Langmuir. A partir desses, foi possível obter os parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção do corante RR141: a variação da entalpia de adsorção (ΔH^0), a variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0) e a variação da entropia (ΔS^0). Ressalta-se que, ao obter ΔG^0 , foi necessário realizar a adimensionalização da constante de equilíbrio K_L , multiplicando-a pela massa específica da solução ($\rho = 1000 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), conforme demonstra Milonjic (2007). Os resultados encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do corante RR141 nas diferentes condições de temperatura e concentração de eletrólitos.

NaCl ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Na ₂ SO ₄ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	ΔH^0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	ΔG^0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)		ΔS^0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
			25 °C	45 °C	25 °C	45 °C
0	0	11,7	-27,4	-29,9	0,131	0,131
50	0	35,6	-28,2	-32,5	0,214	0,214
0	50	-11,7	-29,1	-30,3	0,058	0,058

Segundo a Tabela 19, os valores de ΔH^0 são positivos nas condições de ausência de eletrólitos e de presença de NaCl, indicando que o processo é endotérmico. Logo, o acréscimo da capacidade de adsorção pela temperatura pode ser atribuído pelo aumento da difusão interna do corante na estrutura de microporos, bem como na criação de novos sítios ativos. Por outro lado, para o processo em que há presença de Na₂SO₄, o ΔH^0 é negativo, o que indica que a reação de adsorção é exotérmica. Diversos autores têm reportado esse incomum comportamento termodinâmico na adsorção de corantes reativos em diferentes tipos de adsorvente (MOREIRA *et al.*, 1998; NETPRADIT *et al.*, 2004b; AL-DEGS *et al.*, 2008).

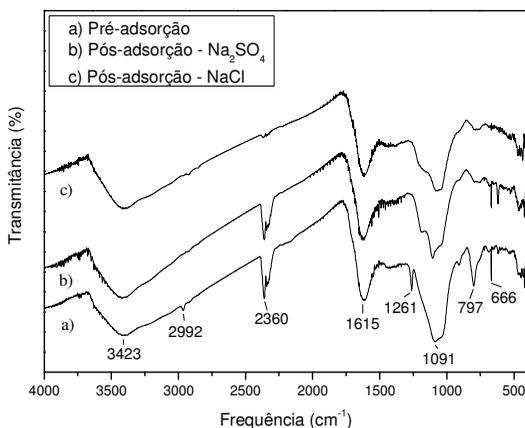
Ademais, pode-se constatar que a adsorção do corante RR141, em todas as condições, foi espontânea no intervalo de temperatura investigado, como indicam os valores negativos de ΔG^0 (AL-DEGS *et al.*, 2008).

Por fim, os valores de ΔS^0 mostram-se iguais em relação à temperatura, porém distintos ao compará-los entre as diferentes condições de adsorção: para o processo na presença de NaCl, nota-se um maior valor de ΔS^0 , o que indica maior desordem na interface sólido/líquido e, logo, maior afinidade entre o adsorbato e o adsorvente, e no caso do processo na presença de Na_2SO_4 , nota-se um valor de ΔS^0 inferior aos demais, o que indica a diminuição da desordem na interface sólido/líquido e, logo, menor afinidade entre o adsorvente e o corante (JAIN *et al.*, 2003).

4.2.4 Avaliação do mecanismo de adsorção por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada com o intuito de elucidar como ocorrem os mecanismos de adsorção na presença de NaCl e Na_2SO_4 . Para tal realizou-se a leitura dos espectros para as amostras do adsorvente antes e depois do processo de adsorção. Os espectrogramas podem ser vistos na Figura 23.

Figura 23 - Resultados do espectrograma de FTIR das amostras de adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 antes e depois do processo de adsorção do corante RR141 na presença de NaCl ou Na_2SO_4 .



Ao observar a Figura 23, pode-se constatar que os espectrogramas pós-adsorção possuem diferenças em relação ao de pré-adsorção nos picos de 2992, 2360, 1261 e 797 cm^{-1} . Com base na Tabela 10, para o caso de pós-adsorção na presença de Na_2SO_4 , verifica-se que os grupos de C-H alifático (2992 cm^{-1}), de fosfatos e de enxofre (797 cm^{-1}) não aparecem em seus respectivos espectrogramas, enquanto o grupo de sulfonas (1261 cm^{-1}) parece ter-se deslocado para junto do pico de 1091 cm^{-1} , que corresponde aos grupos de éter, fenol, lactona, ácido e anidrido carboxílicos. Por outro lado, para o adsorvente em que a adsorção ocorreu na presença de NaCl, além de se verificar comportamento semelhante ao do anterior, percebe-se ainda a ausência dos grupos de carbonato e ceteno, que correspondem ao pico de 2360 cm^{-1} . Portanto, sabendo que a natureza das forças intermoleculares envolvidas nesse processo é física, como visto nos resultados de cinética, sugere-se então, pela leitura dos espectrogramas, que os ânions do corante RR141 liguem-se fisicamente com os grupos recém citados, desde que esses estejam ionizados positivamente, ou substituam os grupos fracamente ligados ao adsorvente, como pode ser o caso dos sulfetos e grupos de enxofre. Ademais, ao verificar o espectrograma de adsorção com NaCl, sugere-se também que o eletrólito deva possuir alguma afinidade com os grupos de carbonatos e cetenos que facilite o mecanismo de adsorção do corante. Logo, isso explicaria o fato de o adsorvente apresentar maior capacidade de adsorção, como se observou nos estudos de cinética e de equilíbrio.

4.3 TESTES DE TINGIMENTO E DE REGENERAÇÃO

Para avaliar a qualidade da regeneração de banhos de tingimento pelo processo de adsorção, foi realizado um teste, no qual foram tingidas amostras de tecido de algodão felpudo em soluções contendo o corante RR141. Cada solução possuiu diferentes características: a de referência, composta por água destilada, carbonato de sódio (Na_2CO_3) e NaCl ou Na_2SO_4 ; a de regeneração, que consistiu em um banho de tingimento previamente tratado pelo processo de adsorção e ajustado por medições de condutividade elétrica e pH; e a de reúso, composta por um banho no qual não se realizou nenhum tipo de tratamento prévio. As características dessas correntes líquidas encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20 - Qualidade das soluções e resíduos para o tingimento de tecido felpudo de algodão.

Amostra	Concentração de RR141 (mg·L⁻¹)	Condutividade elétrica (mS·cm⁻¹)	pH
Solução de NaCl	0	19,81	5,9
Solução de Na ₂ SO ₄	0	15,56	6,1
Banho de tingimento a 50 g·L ⁻¹ de NaCl	1570	22,11	10
Banho de tingimento a 50 g·L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	1577	22,11	10
Banho pós tingimento - NaCl	306	21,98	9,8
Banho pós tingimento - Na ₂ SO ₄	310	22,18	10
Resíduo de lavação	292	5,14	9,8
Água tratada - NaCl	31,2	18,82	7,1
Água tratada - Na ₂ SO ₄	39,4	18,89	7,0

Ao observar a Tabela 20, pode-se notar a alta concentração do corante RR141 após tingimento e no resíduo de lavação. Apesar disso, pode-se constatar que a fixação do corante à fibra de algodão foi em torno de 60% ao comparar a concentração de corante nos banhos de tintura e nos resíduos de pós tingimento e de lavação. Dados da literatura estimam que entre 20 e 50% de corante permaneçam no banho de tintura, em sua forma hidrolisada (RYES; ZOLLINGER, 1989; LEWIS, 1999).

Quanto à condutividade elétrica, nota-se somente que o resíduo de lavação possui um valor expressivamente menor. Isso pode indicar que a maior parte da quantidade de sal empregada no processo permanece nos banhos de tingimento. Logo, essas concentrações podem ser facilmente reutilizadas ao aplicar um tratamento de resíduos adequado.

Após analisar a qualidade das correntes líquidas, os resultados dos diferentes tingimentos aplicados aos tecidos felpudos de algodão encontram-se na Tabela 21.

Tabela 21 - Parâmetros de cor pelo sistema CIELAB ao analisar as diferentes condições de tingimento de tecido felpudo de algodão com o corante RR141.

Amostra	L	a	b	ΔE
AR* - NaCl	41,81±1,55	59,39±0,69	-2,02±1,32	-
AA - NaCl	42,37±0,37	58,64±0,18	-3,30±0,36	1,58±2,6
AS - NaCl	39,97±0,66	59,82±0,24	-0,49±0,63	2,43±3,1
AR - Na ₂ SO ₄	42,33±1,52	59,51±0,71	-2,14±1,52	-
AA - Na ₂ SO ₄	42,45±0,67	59,03±0,57	-2,92±0,67	0,92±3,4
AS - Na ₂ SO ₄	40,82±0,39	60,26±0,16	-0,65±0,40	2,25±2,8

(*) – AR: amostra tingida com água de referência; AA: amostra tingida com água recuperada por adsorção; AS: amostras tingidas com água de reúso.

Ao observar os resultados de tingimento tanto com NaCl quanto com Na₂SO₄, é possível constatar que existe considerável variação nos parâmetros de cor das amostras de referência ao avaliar seus desvios-padrão, os quais possuem valores acima de 0,69.

Ademais, ao observar as amostras tingidas na presença de NaCl, nota-se que a maior diferença encontra-se ao comparar os parâmetros de $-b$, correspondentes à cor azul. Essa disparidade é a que mais influencia na alteração de cor (ΔE) (Equação 28), pois, ao realizar o quadrado da diferença entre cada um dos parâmetros (Δb^2), verifica-se que esta parcela possui valores de 1,64 para a amostra AA e 2,34 para a amostra AS. Logo, o valor final de ΔE indica que ambas as amostras encontram-se fora da zona de aceitabilidade (0,8 a 1) (VREESE; BRUGGEN, 2007).

De acordo com Vreese e Bruggen (2007), em um estudo de recuperação por membranas, misturou-se o permeado de um banho de tingimento com água fresca na razão de 50:50 (v/v) somente para o processo de lavagem, pois atribuiu-se que a quantidade incerta de íons Cl⁻ nos banhos de tingimento poderia ocasionar expressivas diferenças de cor nas amostras tingidas. Portanto, acredita-se que seria necessário diminuir a proporção de 75 % de banho de tingimento antes de realizar o tratamento por adsorção, para que o controle da quantidade de sal por condutividade elétrica ocorra de maneira mais eficaz.

Por outro lado, ao observar as amostras tingidas na presença de Na₂SO₄, nota-se, porém, que há diferença ao comparar os parâmetros de b e de L somente para a amostra AS. A disparidade na alteração de cor (ΔE) pode ser verificada ao realizar o quadrado da diferença entre cada um dos parâmetros, na qual se encontra a variação de 2,28 para ΔL^2 e

2,22 para Δb^2 . Logo, o valor final de ΔE indica que somente a amostra AS encontra-se fora da zona de aceitabilidade.

Nesse caso, apesar de a adsorção na presença de Na_2SO_4 ser mais complicada, pelo fato de diminuir a afinidade entre o adsorvente e o corante, a recuperação do banho de tingimento com esse sal mostrou-se mais atrativa por não haver a necessidade de diluir além do estipulado.

Em geral, percebe-se, então, uma necessidade de controlar a concentração do corante nas correntes líquidas, bem como a condutividade elétrica e o pH, pois esses parâmetros podem indicar uma qualidade mínima para a futura aplicação de águas de regeneração (VREESE; BRUGGEN, 2007).

CONCLUSÃO

Em virtude dos resultados obtidos e das discussões baseadas nos aspectos da revisão bibliográfica e da literatura, pode-se concluir que:

- a) Os diferentes processos de ativação química acarretaram em adsorventes com estrutura similar, porém qualidades distintas. Neste caso, as ativações químicas mostraram que ambos os adsorventes obtidos possuíam área superficial, porosidade e aspectos visuais parecidos, porém, por meio da composição, somente a ativação com H_2SO_4 apresentou modificações mais expressivas;
- b) Quanto à espectroscopia de infravermelho, verificou-se que os adsorventes ativados mostraram similar variedade de grupos funcionais, exceto para o caso ativado com H_2SO_4 , no qual nota-se a adição de grupos de enxofre;
- c) Os testes de adsorção indicaram que o adsorvente obtido pela ativação química com H_2SO_4 mostrou-se mais adequado para a adsorção do corante reativo;
- d) Os modelos de pseudo-segunda ordem e de Langmuir foram os que, de modo geral, ajustaram-se aos dados de cinética. Ademais, verificou-se que a presença de NaCl na solução de corante aumentou a capacidade de adsorção do adsorvente além de aumentar a influência da temperatura no processo. Por outro lado, a presença de Na_2SO_4 na solução diminuiu a capacidade de adsorção ao verificar-se menor afinidade entre o adsorvente e o corante;
- e) Os parâmetros termodinâmicos apontaram que a adsorção ocorre de forma física, espontânea e endotérmica na ausência e na presença de NaCl , porém exotérmica na presença de Na_2SO_4 ;
- f) Os testes de tingimento indicaram a necessidade de realizar maior diluição para a reciclagem do banho de tingimento com NaCl , pois as amostras tingidas não se enquadraram na zona de aceitabilidade. Contudo, as amostras tingidas pelo banho de Na_2SO_4 reciclado alcançaram qualidade próxima às da referência, apesar dos resultados inferiores nos testes de adsorção.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos futuros:

- a) Qualificar e quantificar compostos inorgânicos em soluções ácidas após o processo de ativação química e em soluções após processo de adsorção;
- b) Avaliar o fenômeno químico da adsorção ao verificar, por meio da espectroscopia de infravermelho, como ocorrem as ligações entre adsorvente e adsorbato;
- c) Realizar o estudo de remoção e reciclagem de efluentes têxteis para corantes de classes químicas diferentes ou para determinada condição de tricomia (efluente contendo três corantes simultaneamente) e avaliar a influência de cada corante em processos de cinética e de equilíbrio;
- d) Verificar a razão ótima de diluição entre o banho de tingimento com NaCl e o de lavagem e avaliar a existência de um limite para a reciclagem dessas correntes líquidas;
- e) Aplicação do processo de adsorção em efluentes reais;
- f) Aplicação do processo de adsorção combinado a diferentes métodos para a remoção de contaminantes;
- g) Realizar o estudo do adsorvente em coluna de leito fixo visando a remoção de corantes ou outros tipos de poluentes presentes em efluentes têxteis.

REFERÊNCIAS

- AGGARWAL, D.; GOYAL, M.; BANSAL, R. C. Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution. **Carbon**, v. 37, p. 1989-1997, 1999.
- AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetics modeling. **Biochemical Engineering Journal**, v. 7, n. 1, p. 79-84, 2001.
- AKSU, Z.; AKIN, A. B. Comparison of remazol black B biosorptive properties of live and treated activated sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 1, p. 184-193, 2010.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. H.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.
- 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.
- AMAT, R. R. Vantagens do tingimento de tecidos descontínuos em corda, mediante máquinas em que o transporte é efetuado por ar, ecologia, tato suave e economia. **Química Têxtil**, p. 68-76, 1999.
- ANDRADE FILHO, J. F.; SANTOS, L. F. **Introdução à tecnologia têxtil**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil (SENAI/CETIQT), v. 3, 1987.
- ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. **Manual de engenharia têxtil**, v. 2. Fundação Calouste Gulbenkian, 1984.
- ASPLAND, J. R. **Textile dyeing and coloration**. Research Triangle Park, NC: American Association of Textile Chemists and Colorists, 1997.

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.

BHATTACHARYYA, K.; SHARMA, A. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem leaf powder. **Dyes and Pigments**, v. 65, n. 1, p. 51-59, 2005.

BITTON, G. **Wastewater Microbiology**. New York: Wiley-Liss, 1994.

BOPARAI, H. K.; JOSEPH, M.; O'CARROLL, D. M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 458-465, 2011.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo, CETESB, 1993.

BROADBENT, A. D. **Basic principles of textile coloration**. Inglaterra: Society of Dyers and Colourists, 2001.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BUMPUS, J. A. Microbial degradation of azo dyes. **Progress in Industrial Microbiology**, v. 32, p. 157-176, 1995.

CARR, C. M. **Chemistry of the textile industry**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995.

CHIANG, H. L.; HUANG, C. P.; CHIANG, P. C. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. **Chemosphere**, v. 47, p. 257-265, 2002.

CHOY, K. K. H.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon.

Resources, Conservation and Recycling, v. 27, p. 57-71, 1999.

CHRISTIE, R. M. **Environmental aspects of textile dyeing**. Inglaterra: Society of Dyers and Colourists, 2007.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. Editora moderna, São Paulo, 1981.

COSTA, R. H. R.; MARTINS, G. B. H. Práticas limpas aplicadas as indústrias têxteis do estado de Santa Catarina. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, p. 804-813, 1997.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Tecnologia química**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbekian, 1979.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2006.

DANISH, M.; HASHIM, R.; IBRAHIM, N. M.; SULAIMAN, O. Effect of acidic activating agents on surface area and surface functional groups of activated carbons produced from *Acacia mangium* wood. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 418-425, 2013.

DERBYSHIRE, F.; JAGTOYEN, M.; ANDREWS, R.; RAO, A.; MARTIN-GULLON, I.; GRULKE, E. Carbon materials in environmental applications. **Chemistry and Physics of Carbon**, v. 27, p. 1-66, 2001.

DEVAULT, D. The theory of chromatography. **Journal American Chemical Society**, v. 65, p. 532-540, 1943.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p. 833-846, 2007.

DOBLE, M.; KUMAR, A. Textile Effluent. **Biotreatment of Industrial Effluents**. [S.1]: Butterworth Heinemann, p. 123-132, 2005.

DOKE, K. M.; KHAN, E. M. Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, n. 12, p. 25-44, 2013.

DURAL, M. U.; CAVAS, L.; PAPAGEORGIOU, S. K.; KATSAROS, F. K. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceânica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 77-85, 2011.

FANNING, P. E.; VANNICE, M. A. A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. **Carbon**, v. 31, n. 5, p. 721-730, 1993.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953-971, 2004.

FREIRE, R. S.; PEREIRA, W. S. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

FREITAS, K. R. **Caracterização e reúso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Journal Physikal Chemie**, v. 57, p. 385-470, 1907.

GAHR, F.; HERMANUTZ, F.; OPPERMAN, W. Ozonation – an important technique to comply with new German law for textile wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v. 30, p. 255-263, 1994.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUIBAUD, G.; TIXIER, N.; BOUJU, A.; BAUDU, M. Relation between extracellular polymers' composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb. **Chemosphere**, v. 52, p. 1701-1710, 2003.

GULNAZ, O.; KAYA, A.; DINCER, S. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, p. 190-196, 2006.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, n. 2, p. 212-223, 1966.

HAN, L.; WANG, Q.; MA, Q.; YU, C.; LUO, Z.; CEN, K. Influence of CaO additives on wheat-straw pyrolysis as determined by TG-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, p. 199-206, 2010.

HILDEBRAND, C. **Reúso de água de efluentes do tingimento da indústria têxtil utilizando sistemas de membranas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

HITZ, H. R.; HUBER, W.; REED, R. H. The absorption of dyes on activated sludge. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 94, p. 71-76, 1978.

HO, Y. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.

HO, Y. S. **Adsorption of heavy metals from waste streams by peat**. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade de Birmingham, Birmingham, 1995.

HO, Y. S.; HUANG, C. T.; HUANG, H. W. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 1421-1430, 2002.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A. A comparison of chemisorptions kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Advancing Chemical Engineering Worldwide**, v. 76, p. 332-340, 1998.

HO, Y.; MCKAY, G. A. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, n. 3-4, p. 171-193, 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 1047-1061, 2003.

HOANG, H. B.; ABANTO-CHAVEZ, H. J.; KOZHEMYAKINA, I. A.; HOANG, K. B.; TEMKIN, O. N. Adsorption of $Zn(OAc)_2$ from aqueous solutions on the surface of activated carbons modified with acetic acid. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 76, n. 9, p. 1418-1422, 2003.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios da análise instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HOSONO, M.; ARAI, H.; AIZAWA, M.; YAMAMOTO, I.; SHIMIZU, K.; SUGIYAMA, M. Decoloration and degradation of azo dye in aqueous solution of supersaturated with oxygen by irradiation of high-energy electron beams. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 44, p. 1199-1203, 1993.

HU, T. L. Sorption of reactive dyes by *Aeromonas* biomass. **Water Science and Technology**, v. 26, p. 357-366, 1992.

JAIN, A. K.; GUPTA, V. K.; SUHAS, A. B. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 101, p. 31-42, 2003.

KANEKAR, P.; SARNAIK, S. An activated sludge process to reduce the pollution load of a dye-industry waste. **Environmental Pollution**, v. 70, p. 27-33, 1991.

KARCHER, S.; KORNMULLER, A.; JEKEL, M. Removal of reactive dyes by sorption/complexion with cucurbituril. **Water Science and Technology**, v. 40, p. 425-433, 1999.

KARCHER, S.; KORNMULLER, A.; JEKEL, M. Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes. **Dyes and Pigments**, v. 51, p. 111-125, 2001.

- KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, p. 237-244, 2006.
- KUMAR, M. N. V. R.; SRIDHARI, T. R.; BHAVANI, K. D.; DUTTA, P. K. Trends in color removal from textile mill effluents. **Colourage**, v. 40, p. 25-34, 1998.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZANORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- LAGERGREN, S. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens**, v. 24, p. 1-39, 1898.
- LANG, A. R. **Dyes and Pigments: New research**. New York: Science Publishers, 2009.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.
- LEE, Y. H.; PAVLOSTATHIS, S. G. Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions. **Water Research**, v. 38, p. 1838-1852, 2004.
- LEONAS, K. K.; LEONAS, M. L. Textile process Wastewater permits: an update and strategies. **American Dyestuff Reporter**, v. 83, p. 26-34, 1994.
- LEWIS, D. M. Coloration in the next century. **Review of Progress in Coloration**, v. 8, p. 23-29, 1999.
- MARCUCCI, M.; CIABATTI, I.; MATTEUCCI, A.; VERNAGLIONE, G. Membrane technologies applied to textile wastewater treatment. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 984, p. 53-64, 2003.

MARTIN, M. J.; ARTOLA, A.; BALAGUER, M. D.; RIGOLA, M. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 94, p. 231-239, 2003.

MARTINS, G. B. H. **Práticas limpas aplicadas às indústrias têxteis de Santa Catarina**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Programa de pós-graduação em Engenharia de Produção, Centro Tecnológico, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. New York: CRC, 1996.

MÉNDEZ, A.; GASCÓ, G.; FREITAS, M. M. A.; SIEBELEC, G.; STUCZYNSKI, T.; FIGUEIREDO, J. L. Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. **Chemical Engineering Journal**, v. 108, p. 169-177, 2005.

METCALF; EDDY. **Wastewater engineering, treatment, disposal, reuse**. McGraw Hill, 1991.

MILONJIC, S. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, n. 12, p. 1363-1367, 2007.

MISHRA, G.; TRIPATHY, M. A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. **Colourage**, v. 40, p. 35-38, 1993.

MOCK, W. I. Cucurbituril. **Topics in Current Chemistry**, v. 175, p. 1-24, 1995.

MONSALVO, V. M.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. Adsorption of 4-chlorophenol by inexpensive sewage sludge-based adsorbents. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 11, p. 1807-1814, 2012.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 4 ed. Rio de Janeiro: LCT, 2009.

MORELL, J. V.; ROSELL, M. C.; SANCHES, J. C., Tecnologia Reciclagem – Características Contaminantes e Possibilidades de Reutilização dos Banhos Residuais dos Tingimentos de Algodão. **Química Têxtil**, p. 21-34, 1996.

MOREIRA, R.; KUHNEN, N.; PERUCH, M. Adsorption of reactive dyes onto granular activated carbon. **Latin American Applied Research**, v. 28, p. 37-41, 1998.

MUI, E. L. K.; CHEUNG, W. H.; VALIX, M.; MCKAY, G. Activated carbons from bamboo scaffolding using acid activation. **Separation and Purification Technology**, v. 74, p. 213-218, 2010.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; NALBANPOTE, W. Waste metal hydroxide sludge as a new adsorbent. **Environmental Engineering Science**, v. 21, n. 5, p. 575-582, 2004a.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 270, n. 2, p. 255-261, 2004b.

NUTHITIKUL, K.; SRIKHUN, S.; HIRUNPRADITKOON, S. Kinetics and equilibrium adsorption of Basic Green 4 dye on activated carbon derived from durian peel: Effects of pyrolysis and post-treatment conditions. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, p. 591-598, 2010.

OGUTVEREN, U.B.; KAPARAL, S. Colour removal from textile effluents by electrochemical destruction. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 29, p. 1-16, 1994.

ONG, S.; TOORISAKA, E.; HIRATA, M.; HANO, T. Granular activated carbon-biofilm configured sequencing batch reactor treatment of C.I. Acid Orange 7. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 142-146, 2006.

ÓRFÃO, J. J. M.; SILVA, A. L. M.; PEREIRA, J. C. V.; BARATA, S. A.; FONSECA, I. M.; FARIA, P. C. C.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons – Influence of pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 296, p. 480-489, 2006.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização da magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} Pb^{2+} Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução.** Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Programa de pós-graduação em Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

OTERO, M.; ROZADA, F.; CALVO, L. F.; GARCIA, A. I.; MORÁN, A. Kinect and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges. **Biochemical Engineering Journal**, v. 15, p. 59-68, 2003.

OZMIHCI, S.; KARGI, F. Utilization of powdered waste sludge (PWS) for removal of textile dyestuffs from wastewater by adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 81, n. 3, p. 307-314, 2006.

PAK, D.; CHANG, W. Decolorizing dye wastewater with low temperature catalytic oxidation. **Water Science and Technology**, v. 40, p. 115-121, 1999.

PANSWAD, T.; LUANGDILOK, W. Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under environmental conditions. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4177-4184, 2000.

PARK, S. J.; JANG, Y. S. Pore structure and surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption mechanism and rate of Cr(IV). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 249, p. 458-463, 2002.

PELEGRINI, R.; PERALTO-ZAMORA, P.; DE ANDRADE, A. R.; REYERS, J.; DURÁN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, p. 83-90, 1999.

PERALTO-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; GOMEZ DE MORALES, S.; PELEGRINI, R.; DE CAPOS MOLEIRO, P.; REYES, J.; DURÁN, N. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. **Chemosphere**, v. 38, p. 835-852, 1999.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis – uma primeira abordagem. **Química Têxtil**, v. 52, p. 22-39, 1998.

PHILLIPS, D. Environmentally friendly, productive and reliable: priorities for cotton dyes and dyeing processes. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 6, p. 112-183, 1996.

POLOVINA, M. J.; KALUDIEROVIX, B. V.; BABIC, B. M. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. **Carbon**, v. 37, n. 3, p. 477-481, 1999.

RADECKI, P. P. **Emerging separation and separative reaction technologies for process waste reduction: adsorption and membrane systems**. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1999.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 70-80, 2010.

RAGHAVACHARYA, C. Colour removal from industrial effluents – a comparative review of available technologies. **Chemical Engineering World**, v. 32, p. 53-54, 1997.

RITCHIE, A. G. Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids. **Journal of Chemical Society Faraday Transactions**, v. 73, p. 1650-1653, 1977.

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 Technology**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

ROUQUEROL, F.; CALVO, L. F.; GARCÍA, A. I.; MARTÍN-VILLACORTA, J.; OTERO, M. Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems. **Bioresource Technology**, v. 87, n. 3, p. 221-230, 2003.

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

RYES, P.; ZOLLINGER, H. **The theory of coloration of textiles**. A Johnson, Inglaterra: Society of Textile Dyers and Colorists, 1989.

SENTHILKUMAR, M. Modelling of CIELAB values in vinyl sulphone dye application using feed-forward neural networks. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 356-361, 2007.

SHAH, H. S.; GANDHI, R. S. **Instrumental colour measurements and computer aided colour matching for textiles**. Ahmadabad, India: Mahajan Book Distributors; 1990.

SLOKAR, Y. M.; LE MARECHAL, A. M. Methods of decoloration of textile wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 37, n. 4, p. 335-356, 1997.

SMITH, K. M.; FOWLER, G. D.; PULLKET, S.; GRAHAM, N. J. D. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. **Water Research**, v. 43, p. 2569-2594, 2009.

SONAI, G. G. **Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corantes de efluentes têxteis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SOUZA, A. A. U. et al. **Composto adsorvente, processo para sua preparação e processo para tratamento de efluentes**. Composto adsorvente, processo para sua preparação e processo para tratamento de efluentes. Patente INPI – RJ PI 0703.182-3, 2007.

SOUZA, S. M. A. G. U.; BONILLA, K. A. S.; SOUZA, A. A. U. A removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonization and biological treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 35-42, 2010.

TOLEDO, R. A. S. Tecnologia da reciclagem. **Química Têxtil**, p. 8-14, 2004.

TSEZOS, M.; BELL, J. P. Comparison of the biosorption and desorption of hazardous organic pollutants by live and dead biomass. **Water Research**, v. 23, p. 561-568, 1989.

TWARDOKUS, R. G. **Reúso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

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

VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. G. U.; VALLE, J. A. B.; SOUZA, A. A. U. Application of ecological adsorbent in the removal of reactive dyes from textile effluents. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 8, p. 1146-1155, 2009.

VREESE, I.; BRUGGEN, B. V. Cotton and polyester dyeing nanofiltered wastewater. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 313-319, 2007.

VILAR, V. J. P. **Remoção de íões metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria de extração de agar**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto, Porto, 2006.

WANG, L.; LI, J. Adsorption of C.I. Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 153-158, 2013.

WANG, S.; ZHU, Z. H. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 306-314, 2007.

WENZEL, H.; KNUDSEN, H. H.; KRISTENSEN, G. H.; HANSEN, J. Reclamation and reuse of process water from reactive dyeing of cotton. **Desalination**, v. 106, p. 195-203, 1996.

XU, Y.; LEBRUN, R. E. Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane. **Separation Science and Technology**, v. 34, p. 2501-2519, 1999.

YANG, C.; WANG, J.; LEI, M.; XIE, G.; ZENG, G.; LUO, S. Biosorption of zinc(II) from aqueous solution by dried activated sludge. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 5, p. 675-680, 2010.

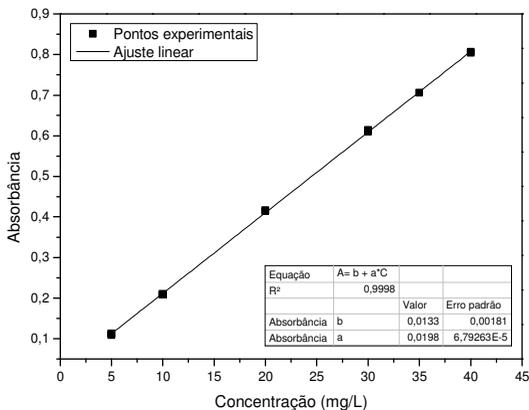
YANG, Y.; WYATT II, D. T.; BAHORSKY, M. Decolorization of dyes using UV/H₂O₂ photochemical oxidation. **Textile Chemist and Colorist**, v. 30, p. 27-35, 1998.

YIN, C. Y.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 403-415, 2007.

ZHANG, B.; XIONG, S.; XIAO, B.; YU, D.; JIA, X. Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 355-363, 2011.

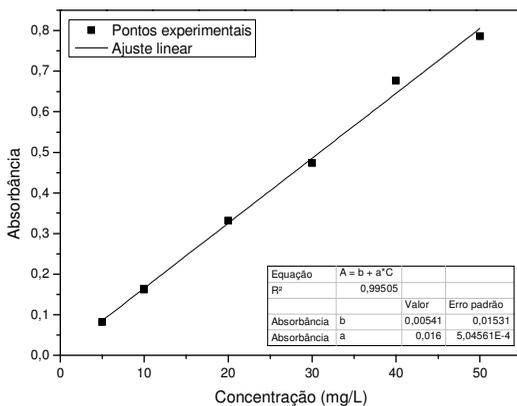
APÊNDICE A – Figuras

Figura A.1 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração do corante RR141 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em água destilada na ausência de eletrólitos.



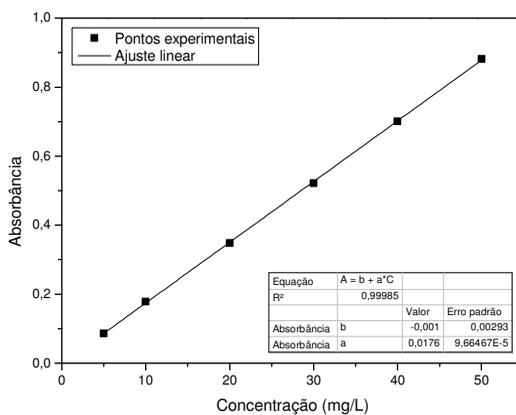
Fonte: desenvolvido pelo autor.

Figura A.2 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração do corante RR141 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em água destilada na presença de $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

Figura A.3 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração do corante RR141 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em água destilada na presença de $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .



Fonte: desenvolvido pelo autor.

APÊNDICE B – Tabelas

Tabela B.1 - Relação de marcas e modelos dos equipamentos e coadjuvantes utilizados.

Equipamento	Marca	Modelo
Balança analítica	Mettler Toledo	AB204-S
Banho termostaticado	Dist	DI-951
Espectrofotômetro UV-VIS	Shimadzu	UV mini 1240
Espectrofotômetro de bancada	Konica Minolta	CM-3600A
Estufa de secagem e esterilização	Tecnal	TE-393/1
Forno termofixador - Rama	Mathis	LTE-S-B
Foulard	Mathis	FVH-B
HT para tingimento em Canecos	Mathis	ALT-B-9306
Mufla	EDG - Equipamentos	3P-S
pHmetro	Quimis	400M2
Reagente	Marca	Modelo
Ácido clorídrico	Synth	-
Ácido sulfúrico P. A.	Synth	-
Carbonato de sódio P. A.	Vetec	-
Cloreto de sódio P. A.	Vetec	-
Hidróxido de sódio P. A.	Cromato produtos químicos	-
Sulfato de sódio P. A.	Reagen	-

Tabela B.2 - Tabela de ANOVA para o modelo quadrático do planejamento fatorial 2³.

	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F_{cal.}	F_{tab.}
Regressão	27868	6	4644,68	1464,76	2,7
Resíduos	54	17	3,17		
Falta de ajuste	0,06	1	0,06	0,018	4,49
Erro puro	53,85	16	3,37		
Total	27922	23			

Variação explicada (%) – 99,81; Máxima variação explicável (%) – 99,81.

Tabela B.3 - Teste-F para o nível de confiança de 95 % para o teste de cinética na ausência de eletrólitos.

Temperatura (°C)	n-1	F_{calculado}	F_{0,05}
25	11:11	1,98	2,82
35	11:11	3,29	2,82
45	11:11	3,16	2,82

Tabela B.4 - Teste-F para o nível de confiança de 95 % para o teste de cinética na presença de 50 g·L⁻¹ de NaCl.

Temperatura (°C)	n-1	F_{calculado}	F_{0,05}
25	11:11	2,04	2,82
35	11:11	2,75	2,82
45	11:11	2,85	2,82

Tabela B.5 - Teste-F para o nível de confiança de 95 % para o teste de cinética na presença de 50 g·L⁻¹ de Na₂SO₄.

Temperatura (°C)	n-1	F_{calculado}	F_{0,05}
25	11:11	2,92	2,82
35	11:11	2,61	2,82
45	11:11	3,21	2,82

Tabela B.5 - Teste-F para o nível de confiança de 95 % para o teste de equilíbrio nas diferentes condições de estudo.

Concentração de NaCl (g·L⁻¹)	Concentração de Na₂SO₄ (g·L⁻¹)	T (°C)	n-1	F_{calculado}	F_{0,05}
0	0	25	5:5	958,82	5,05
0	0	45	5:5	2,22	5,05
50	0	25	5:5	4,30	5,05
50	0	45	5:5	2,97	5,05
0	50	25	5:5	3,40	5,05
0	50	45	5:5	2,94	5,05