



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PROCESSO DE REMOÇÃO DO CORANTE *SOLOPHENYL* CARBONO
DE SOLUÇÃO AQUOSA POR ADSORÇÃO COM ARGILA ESMECTITA**

Givanilda Honório Silva

Recife – PE
Desembro, 2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Givanilda Honório Silva

**PROCESSO DE REMOÇÃO DO CORANTE SOLOPHENYL
CARBONO DE SOLUÇÃO AQUOSA POR ADSOSÇÃO
COM ARGILA ESMECTITA**

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

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadores: Prof. Dra. Valdinete Lins da Silva
Prof. Dr. Cesar Moraes de Abreu

Recife
2005

Dedico este trabalho a DEUS que é a força maior que rege todas as coisas, e sem o consentimento dele nada aconteceria, a meus PAIS pela educação, dedicação e pelo apoio incondicional e a meus FILHOS pela paciência com todo tempo de ausência durante a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus por ter me guiado durante esta caminhada;
- Meu agradecimento especial aos meus pais: **Francisco Joaquim Silva** e **Anézia Honório Silva** pelo apoio, dedicação, carinho, incentivo e confiança pois sem os mesmos não poderia ter concluído tal trabalho;
- Aos meus filhos **Thiago Augusto** e **Matheus Augusto** pela atenção e paciência com minha ausência durante a realização deste trabalho;
- À orientadora, Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva pelo incentivo, competência dedicação e carinho transmitidos no decorrer desse trabalho;
- Ao orientador Prof. Dr. César Moraes de Abreu, pelos ensinamentos e oportunidade de crescimento profissional e pessoal;
- Ao Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho, por toda ajuda e dedicação na realização deste trabalho;
- Ao Dr. Osmar Baraúna por ter cedido as argilas esmectitas e toda cooperação no desenvolvimento desse trabalho;

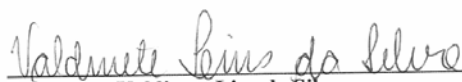
- À Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelo apoio;
- A CPRH pela disponibilidade da infra-estrutura do laboratório para condução da pesquisa;
- Aos amigos: Cândida, Andréa, Lindomar, Sandra Friedman Pedro e em especial a Magdala pela ajuda e apoio incondicional em todos os momentos;
- As estagiárias: Carla, Shirleide, Fabiana e Lenilda;
- A todos das unidades de Hidrobiologia e Ecotoxicologia pela ajuda e utilização dos equipamentos;
- Aos amigos do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade, que me auxiliaram na realização deste trabalho, entre os quais José Edson e Nielson;
- A todos os amigos do curso de mestrado, pela amizade e momentos de estudo e, principalmente, pelas reuniões de estudo;
- Ao amigo e parceiro Gilson Lima que na realização deste trabalho muito me auxiliou desde o início e que ainda hoje continua me ajudando, Obrigada;

- Em fim a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta dissertação de mestrado;
- A lavanderia Céu Azul de Toritama – PE, na pessoa do Sr. Célio por liberar nosso acesso às instalações, conhecimento de todo processo e por fornecer todo material necessário para realização da pesquisa.

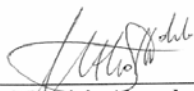
**“Liberdade é uma palavra que o sonho humano alimenta, não há ninguém
que explique e ninguém que não entenda.”**

Cecília Meireles

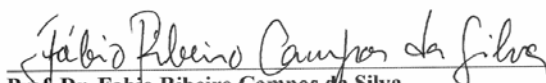
Dissertação de Mestrado apresentada e aprovada em 19 de dezembro de 2005 pela
banca examinadora constituída pelos professores:



Profa.Dra. Valdinete Lins da Silva
Departamento de Engenharia Química da UFPE



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



Prof. Dr. Fabio Ribeiro Campos da Silva
Departamento de Engenharia Química da UFC



Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu
Departamento de Engenharia Química da UFPE

SUMÁRIO

	Pagina
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
NOMENCLATURA	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
INTRODUÇÃO	1
1. REVISÃO DA LITERATURA	4
1.1. INDÚSTRIAS TÊXTEIS	4
1.2. TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS UTILIZANDO ADSORÇÃO	7
1.3. PERFIL AMBIENTAL	10
1.4. ADSORÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO	13
1.5. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	14
1.5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES TÊXTEIS	14
1.5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS	16
1.5.3. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	18
1.5.4. CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA	26
1.5.5. ÁREA ESPACÍFICA	29
1.5.6. GRANULOMETRIA	31
1.5.7. AVALIAÇÃO DA ACIDEZ DA ARGILA POR ADSORÇÃO-DESSORÇÃO	31
1.5.8. EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO	32
1.5.9. ISOTERMA DE LANGMUIR	33
1.5.10. TEORIA DE BET	35
1.5.11. TEORIA DE FREUNDLICH	37
2. MATERIAIS E MÉTODOS	39
2.1. MATERIAIS	39
2.2. EQUIPAMENTOS	40
2.3. EXPERIMENTOS	40
2.3.1. PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE	41
2.3.2. AVALIAÇÃO DA ACIDEZ DA ARGILA POR ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N-BUTILAMINA	42

2.3.3.CINÉTICA DE DESSORÇÃO DO CORANTE <i>SOLOPHENYL</i>	43
2.3.4.AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA ARGILA ESMECTITA	43
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
3.1.CORANTES	45
3.2.EFLUENTES	47
3.3..CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA ESMECTITA	51
3.3.1.DETERMINAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS DA ARGILA ESMECTITAS	51
3.3.2.OTIMIZAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA ARGILA ESMECTITA	57
3.4. COMPORTAMENTO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE <i>SOLOPHENYL</i>	62
3.5.EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE <i>SOLOPHENYL</i>	64
3.6. AVALIAÇÃO DO MODELO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO	70
4.CONCLUSÕES E SUGESTÕES	73
5.REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	75
6. ANEXOS	83

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Tanque de equalização de efluentes líquidos	8
Figura 2: Lançamento de efluente no Rio Capibaribe no centro da cidade de Toritama - PE	10
Figura 3: Lançamento de efluente no Rio Capibaribe à montante da cidade de Toritama - PE	11
Figura 4: Máquinas da lavanderia Céu Azul, em Toritama	11
Figura 5: Rio Capibaribe trecho após a cidade de cidade de Toritama/PE	12
Figura 6: Rio Capibaribe trecho no centro da cidade de Toritama/PE	12
Figura 7: Estrutura característica de um grupo cromóforo de um azocorante	17
Figura 8: Estrutura da metaloftalocianina	17
Figura 9: Estrutura cristalina das Argilas Esmeectitas	19
Figura 10: Grupos de formação da estrutura da argila	21
Figura 11: Modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila	22
Figura 12: Vista geral da mina São Jorge Ouricuri/PE	40
Figura 13: Espectro do corante <i>Solophenyl</i> carbono BRLE 400%	46
Figura 14: Fluxograma de produção da lavanderia Céu Azul	47
Figura 15: DSC argila ativada 5K.min ⁻¹	51
Figura 16: DSC argila ativada 10K.min ⁻¹	51
Figura 17: DSC argila ativada 15K.min ⁻¹	51
Figura 18: DSC argila ativada 20K.min ⁻¹	51
Figura 19: DSC argila ativada 25K.min ⁻¹	52
Figura 20: DSC argila in natura 5K.min ⁻¹	52
Figura 21: DSC argila in natura 10K.min ⁻¹	52
Figura 22: DSC argila in natura 15K.min ⁻¹	53
Figura 23: DSC argila in natura 20K.min ⁻¹	53
Figura 24: DSC argila in natura 25K.min ⁻¹	53

Figura 25: Representação da equação 5.3.1 nos três picos de temperatura para argila ativada	54
Figura 26: Representação da equação 5.3.1 nos três picos de temperatura para argila in natura	55
Figura 27: Interpretação geométrica dos efeitos do fatorial 2^2 (argila IN NATURA)	58
Figura 28: Interpretação geométrica dos efeitos do fatorial 2^2 (argila ATIVADA)	58
Figura 29: Espectro da argila IN NATURA	59
Figura 30: Espectro da argila IN NATURA após adsorção do corante	59
Figura 31: Espectro da argila ATIVADA	60
Figura 32: Espectro da argila ATIVADA após adsorção do corante	60
Figura 33: Comportamento cinético da adsorção do corante <i>Solophenyl</i> carbono BRLE 400% em um efluente sintético através da argila esmectita IN NATURA	61
Figura 34: Comportamento cinético da adsorção do corante <i>Solophenyl</i> carbono BRLE 400% em um efluente sintético através da argila esmectita Ativada.	62
Figura 35: Isoterma de adsorção <i>Solophenyl</i> carbono BRLE 400% sobre a argila esmectita IN NATURA	64
Figura 36: Isoterma de adsorção <i>Solophenyl</i> carbono BRLE 400% sobre a argila esmectita ATIVADA	64
Figura 37: Linearização do modelo de adsorção Langmuir. argila esmectita IN NATURA	65
Figura 38: Linearização do modelo de adsorção Langmuir. argila esmectita ATIVADA	65
Figura 39: Comparação entre os valores obtidos a partir do modelo teórico desenvolvido com os valores experimentais para argila IN NATURA	69
Figura 40: Comparação entre os valores obtidos a partir do modelo teórico desenvolvido com os valores experimentais para argila ATIVADA	79
Figura 41: Curva de calibração do corante <i>Solophenyl</i>	85

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1: Classificação sistemática das argilas cristalinas	23
Tabela 2: Capacidade de troca catiônica	27
Tabela 3: Área específica da alguns aluminossilicatos	29
Tabela 4: Fatores e níveis empregados no planejamento fatorial 2^2 aplicado à remoção de corantes em efluentes têxteis.	43
Tabela 5: Matriz de planejamento para um fatorial 2^2 aplicado ao estudo de remoção de corantes em efluentes têxteis	44
Tabela 6: Resultados das determinações de metais no corante <i>Solophenyl</i>	45
Tabela 7: Resultados das análises dos efluentes nos pontos de geração	49
Tabela 8: Energia de ativação de dessorção da n-butilamina	55
Tabela 9: Resultados médios do processo de remoção de corantes para os efluentes, conforme planejamento fatorial 2^2 em duplicata.	56
Tabela 10: Efeitos e erros padrões com 95% de confiança para o fatorial 2^2 aplicado à remoção de corantes com argilas <i>in natura</i> e ativada.	57
Tabela 11: Coeficientes da equação de Langmuir	66
Tabela 12: Resultados encontrados na literatura de parâmetros de adsorção de corantes em produtos <i>in natura</i> e carvões ativados.	67
Tabela 13: Constantes do processo de adsorção	69

NOMENCLATURA

b - Constante que relaciona a adsorção específica V_a/V_m com a pressão do gás na faixa de pressão muito pequena;

β^* - Taxa de aquecimento;

C_0 - Concentração inicial do corante (mgL^{-1});

C^* - Concentração da solução após adsorção (mgL^{-1});

C_e - Concentração residual do soluto na solução em equilíbrio em q_e (mgL^{-1});

E_d - Energia de ativação de dessorção (Kcal.mol^{-1});

G - Granulometria do adsorvente (mm);

K - Constante que relaciona a adsorção específica (q_e/q_m) com a concentração do soluto na fase líquida na faixa de concentração muito diluída V_A : volume de gás adsorvido na pressão P (L);

K_{eq} - Constante de equilíbrio de adsorção (L(g.min)^{-1});

K_F - Constante que depende da temperatura e da área superficial específica do adsorvente;

K_{ads} - Constante da cinética de adsorção (L(g.min)^{-1});

K_d - Constante da cinética de dessorção;

m - massa do adsorvente (g);

n - Constante em função da temperatura e sempre maior que 1;

P - Pressão final do gás (Pa);

P_0 - Pressão inicial do gás (Pa);

q_e - massa de adsorvato adsorvido por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio com o soluto de concentração C (mg.g^{-1});

- q – Capacidade de adsorção (mg.g^{-1});
- q_m - Capacidade máxima de remoção (mg.g^{-1});
- q_l - Calor de adsorção da primeira camada (J/mol);
- q_L - Calor de liquefação do adsorvente (J/mol);
- r_{ads} - Velocidade de adsorção;
- r_d - Velocidade de dessorção;
- R - Constante dos gases ideais ($8,31\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$);
- T - Temperatura absoluta (K);
- V_m - Volume de gás adsorvido quando toda a superfície (L);
- v - Velocidade de agitação (rpm);
- θ - Taxa de recobrimento dos sítios;

RESUMO

O interesse no potencial poluidor que envolve os corantes têxteis é baseado principalmente no alto grau de toxicidade desses corantes, que em sua grande maioria são considerados carcinogênicos. Este trabalho teve como objetivo avaliar a utilização da argila esmectita de grande disponibilidade na região do Araripe – PE, como adsorvente viável para remoção de corantes de efluentes das Indústrias têxteis. Para tal fim, utilizou-se uma solução preparada em laboratório, a partir do principal corante utilizado pelas indústrias do pólo têxtil do município de Toritama-PE. Assim, foram preparadas duas soluções de concentrações diferentes, com o corante azul; *solophenyl* carbono BRLE 400% (metaloftalocianina), similar à metodologia aplicada na indústria, Lavanderia Céu Azul utilizando o corante e o cloreto de sódio de acordo com o procedimento da indústria. Foram aplicadas 0,05g de argilas do tipo esmectita, nas formas ativada com HCl (1:1) e in-natura, respectivamente. Foram realizados ensaios em banho finito com agitação durante 24h e temperatura foi controlada a 22 °C. O modelo experimental estatístico adotado foi o fatorial 2² com repetição. A concentração do corante foi quantificada por um espectrofotômetro de uma curva de calibração previamente elaborada. Os resultados foram altamente significativos, em torno de 98% de eficiência de remoção de cor obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção $q_m = 769,23 \text{ mg.g}^{-1}$ e a constante de equilíbrio de adsorção $K_{eq} = 0,0288 \text{ L.g}^{-1}$ para argila Ativada, e $q_m = 370,37 \text{ mg.g}^{-1}$ e $K_{eq} = 0,0464 \text{ L.g}^{-1}$ para argila in natura. Os resultados experimentais foram ajustados com o modelo de Langmuir de primeira ordem, obtendo uma constante cinética de adsorção $K_{ads} = 0,05092 \text{ L.(g.min)}^{-1}$, para argila ativada e $K_{ads} = 0,0102 \text{ L.(g.min)}^{-1}$ para argila in natura. Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade do processo de adsorção é tecnicamente viável para remoção de corantes em efluentes de indústrias têxteis, de pequeno e médio porte.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, efluente têxtil, cinética, argila, corantes.

ABSTRACT

The interest in the polluting potential that involves the textile dyes is based mainly on the high degree of toxicity of these dyes, with the great majority being considered carcinogenic. This work had as objective to evaluate the use of smectite clays of great availability in the Region of the Araripe - PE, as adsorbents viable for removal of textile dyes effluents. For such end, used an effluent chemical preparation in laboratory, from the main dye used for the industries of the textile polar region of the city of Toritama-PE. Thus, two solutions of different concentrations had been prepared, with the blue dye solophenyl carbon BRLE 400% (metalfalocianin), similar to the methodology applied in the industry Laundry Blue Sky. Using dye and sodium chloride in accordance with the procedure the industries. They had been applied 0,05g of smectite clays, in the activated forms with HCl (1:1) and in-natura, respectively. Assays in batch equilibrium to with agitation during 24h and 22 control temperature of °C. The adopted statistical experimental model was factorial 2^2 with repetition. The dye's concentration was quantified through espectofotometric a curve of calibration previously elaborated. The results had been highly significant, around 98% of efficiency of removal of color getting itself a maximum adsorption capacity $q_m=769,23\text{mg.g}^{-1}$ and the equilibrium adsorption constant $K_{eq} = 28,8\text{L.g}^{-1}$ for activated clay, and $q_m = 370,37\text{mg.g}^{-1}$ and $K_{eq} = 46,4\text{L.g}^{-1}$ for In-natura clay. The experimental results had been adjusted with the model of first-class Langmuir, getting a kinetic adsorption constant $K_{ads} = 0,05092\text{L.(g.min)}^{-1}$, for activated clay and $K_{ads} = 0,0102 \text{L.(g.min)}^{-1}$ for In natura clay. The gotten results had demonstrated that the adsorption process is technical viable for dyes effluents removal in textile industry.

Word-key: adsorption, textile effluent, kinetic, dye.

INTRODUÇÃO

O grande centro têxtil do Brasil concentra-se nas regiões Sul e Sudeste com cerca de 90% das indústrias instaladas, destacando-se o estado de São Paulo, onde se situam mais da metade desse parque industrial (AGUIAR & SCHÖNBERGER, 1995).

As indústrias têxteis constituem fator de grande importância na economia brasileira. Essas indústrias são agrupadas em três categorias principais: tecidos de algodão, de lã e sintéticos. Dessas fibras as mais utilizadas no Brasil são as de algodão, as quais incluem 45 milhões de toneladas de fibras consumidas, com mais de 50% de algodão (BELTRAME, 1999). O algodão apresenta características de absorção de cores e uso na indústria de confecção aliados ao seu preço baixo comparando as outras fibras tais como, seda, poliéster, etc.

O setor têxtil produz uma diversidade de produtos, incluindo artigos de cama, mesa, banho, cortinas, tapetes, lonas industriais, jeans, entre outros. Cada um desses artigos são produzidos de forma distinta, gerando uma gama considerável de fluxos produtivos.

Os processos têxteis podem ser agrupados dependendo da matéria-prima utilizada. Assim teremos, classicamente, a fiação convencional, fiação "open-end", tecelagem de tecido plano, tecelagem de malhas, beneficiamento, estamparia, corte e confecção (CETESB, 1991).

O perfil do setor têxtil caracteriza-se por incluir empresas de pequeno e médio porte, cujas tecnologias adotadas comparadas com as dos países desenvolvidos ainda deixam a desejar. Nos processos são utilizados oxidantes, alvejantes, à base de hipoclorito e peróxido

de hidrogênio, em processos de mercerização, sem a devida recuperação da soda cáustica. Neste setor há um uso excessivo de água, adotando-se na etapa de tingimento, equipamentos tipo Barcas, que se caracterizam como grandes consumidores de água.

Os corantes utilizados para tingimento são predominantemente os reativos a base de enxofre, e caracterizam-se pelo alto grau de fixação. Esses corantes são ainda freqüentemente fixados com sulfito de sódio e reoxidados com dicromato de potássio.

Vem se observando nos últimos anos uma tendência de instalação de empresas desse setor no Nordeste, atraídos pelos benefícios fiscais concedidos, com destaque para os estados do Ceará e Pernambuco. Segundo levantamento da FIEPE (Federação das Indústrias do Estado de Pernambuco), encontram-se instaladas em Pernambuco, 83 indústrias, cujo perfil segue o cenário nacional, ou seja, cerca de 90% são micro, pequenas e médias empresas. Dessas empresas, segundo levantamento realizado pela CPRH (Agência Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos), cerca de 37 encontram-se cadastradas no órgão ambiental, demonstrando que boa parte encontra-se irregular perante a legislação ambiental.

O objetivo deste trabalho é contribuir com o levantamento de informações em conjunto com o órgão ambiental de Pernambuco (CPRH), propondo a implantação de um sistema de tratamento dos efluentes aquosos das indústrias têxteis, técnico-econômico viável com vistas a sua aplicação em pequenas e médias empresas. Com base nos resultados alcançados, busca-se oferecer subsídios para orientar o órgão ambiental na tomada de decisão quanto ao controle ambiental, como também, à longo prazo, colaborar na formulação de padrões de lançamento de efluentes desta tipologia.

Promove-se assim a pesquisa e o desenvolvimento de processos de remoção de corante de efluentes têxteis por adsorção através das seguintes etapas:

- *avaliar a adsorção, como um processo viável para remoção de cor de efluentes têxteis;*
- utilizar a argila esmectita, subproduto da extração da gipsita abundante no sertão do Araripe como adsorvente para a remoção de corantes dos efluentes têxteis;
- *estudar a cinética de equilíbrio do processo em tanques agitados (batelada).*

Justifica-se a realização dessa pesquisa em função da obrigatoriedade das indústrias de tratarem seus efluentes contaminados pela alta concentração de corantes, e em função de iniciativas do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA Nº.357/2005 em atribuir às fontes geradoras, as indústrias têxteis, a responsabilidade pelo manuseio e descarte do seu efluente. Visto que, um grande número de indústrias têxteis não obedece à legislação pertinente, existe a necessidade urgente de se estabelecer tecnologias limpas criando ou otimizando processos, e tratando seus efluentes de maneira eficiente e com baixo custo.

1. REVISÃO DA LITERATURA

1.1. INDÚSTRIAS TÊXTEIS

O interesse no potencial poluidor que envolve os corantes têxteis é devido principalmente ao alto grau de toxicidade desses corantes, em sua grande maioria sendo considerados carcinogênicos. O grau de toxidade de um efluente têxtil apresenta-se na faixa entre 90 a 128 fdb (fator de diluição para foto-bactérias) de acordo com os resultados obtidos no PROJETO CPRH GTZ, (2001).

O impacto ambiental provocado pelo setor, através da geração de efluentes líquidos constitui-se como representativo como fator potencialmente poluidor. Além do mais, caracteriza-se como uma das tipologias industriais que mais consomem água em seu processo produtivo. Segundo MCKAY (1980, 1981), para se produzir 0,45 kg de tecido de algodão necessita-se de 75 a 380 L de água que em sua maioria são descartados como efluentes sem tratamento, nos corpos de águas superficiais, podendo assim modificar a sua coloração natural.

As alterações ocorridas num corpo receptor pelo lançamento de efluentes têxteis, provocam uma degradação ambiental considerável, como a modificação da sua coloração e a formação de espumas na sua superfície. A espuma reduz a proporção do oxigênio transmitido através da superfície do rio e limita sua capacidade de autodepuração (GARDNER & BORNE; 1978).

As características dos efluentes gerados nos diversos processos têxteis, variam de acordo com o tecido utilizado, emprego de corantes, processo de beneficiamento e tipo de equipamentos (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

A fração de descarga dos efluentes ocasiona diminuição do oxigênio dissolvido na água, extinguindo a vida aquática diretamente, com conseqüências sobre os peixes mais susceptíveis aos efeitos tóxicos de suas substâncias. Os compostos tóxicos e os metais pesados mesmo em pequenas concentrações podem acumular-se nos tecidos dos peixes e em outros invertebrados aquáticos da cadeia alimentar, aumentando o nível tóxico da água dos rios. Apesar de seus efeitos serem observados a longo prazo, não deixam de ser perigosos, sendo na maioria das vezes mais difíceis e custosos de detectar e tratar.

Observa-se também o efeito de eutrofização nos corpos de água, ocasionado pelo descarte de efluentes ricos em fósforo e nitrogênio, os quais conseqüentemente aumentam a população de plantas e algas, provocando um esgotamento do nível de OD (oxigênio dissolvido) na água e sua conseqüente extinção.

Os corantes comerciais básicos, como trifenilmetano, fenacina e triacina, causam menor deterioração ambiental pela sua maior foto degradação com perdas de cor em solução ao contrário dos corantes básicos modernos como os Azo, antraquinóides e outros que perdem mais facilmente a cor sobre a fibra (CETESB, 1991; CEPIS, 1995).

A Resolução CONAMA Nº 357/05 não fixa limites de cor para lançamento de efluentes, em razão disso durante muitos anos subestimou-se o impacto ambiental causado pelo lançamento de efluentes com níveis de cor elevados, destacando-se neste caso os efluentes têxteis, muitas vezes considerando a cor como um caráter meramente de natureza visual e estética.

A referida Resolução, apenas fixa limites para a cor como parâmetro de qualidade para classificação das águas de rios, determinando que nenhum efluente lançado num corpo receptor poderá alterar suas características de qualidade. Apenas por essa ótica, já se torna relevante o monitoramento da cor em efluentes tingidos.

Sabe-se que esse parâmetro, quando alterado num corpo receptor pelo lançamento de efluentes, provoca degradação ambiental considerável. Em função dessa interpretação duvidosa da legislação vigente, só recentemente os órgãos ambientais vêm se preocupando em atuar junto às indústrias têxteis, no sentido de que sejam também instalados sistemas de tratamento para remoção de cor dos efluentes.

Considerando o porte das empresas, geralmente grandes, e conseqüentemente dependendo dos seus níveis de conscientização ambiental, observa-se nas grandes indústrias a implantação de sistemas de tratamento utilizando a via biológica, físico-química e muitas vezes a conjugação dos dois processos. Entretanto apesar desses processos, quando bem

implantados e operados, atenderem aos padrões legais de lançamento de efluentes em corpos hídricos, observa-se que alguns indicadores de poluição, não são minimizados, como por exemplo, a cor.

A indústria têxtil vem lançando, durante décadas, através de seus efluentes, milhares de toneladas de corantes orgânicos sintéticos, alta quantidade de surfactantes, sólidos dissolvidos e possivelmente metais pesados como Cr, Ni e Cu em vertentes, rios, barragens, etc. Conseqüentemente, estes despejos vêm provocando nesses mananciais, o aumento na demanda química (DQO) e bioquímica (DBO) de oxigênio, elevação da temperatura, acidez ou basicidade, causando prejuízos e problemas ambientais em todo mundo (GRAU, 1991; JUANG *et al.*, 1996).

No final da década de 90, o consumo total de corantes, apenas por estas indústrias, excedeu a marca dos 10^7 kg/ano e estima-se que 90% desse total são usados em tecidos. Conseqüentemente cerca de 10^6 kg/ano de corantes são descartados em fluxos de água por indústrias têxteis, devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras (CHOY *et al.*,1999).

1.2 . TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS PELO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Algumas das principais características dos efluentes de uma indústria têxtil é a presença de cor, elevado pH e variação de vazão. Além disso, o efluente apresenta características de biodegradabilidade, como qualquer outro efluente que possua carga orgânica, podendo, portanto ser tratado por via biológica.

É fundamental que o sistema de tratamento projetado disponha de um tanque de equalização (Figura 1) para homogeneização da carga e vazão (que é determinante) dos efluentes, que são intermitentes.



Figura 1 – Tanque de equalização de efluentes líquidos Lavanderia “Hamuche” Toritama - PE

Alguns processos adotados por algumas empresas para remoção da cor são eficientes do ponto de vista técnico, entretanto, algumas vezes economicamente inviáveis, para a realidade do setor têxtil do Nordeste do Brasil. Nesta linha constata-se em Pernambuco uma experiência piloto que vem sendo desenvolvida por uma empresa do setor, através da utilização do ozônio, conjugado ao tratamento biológico. Os resultados vêm demonstrando serem extremamente positivos no que se refere à eficiência de remoção da cor dos efluentes, na faixa de 70 a 80% (PROJETO CPRH GTZ 2001). Esta é uma técnica economicamente inviável para as pequenas e médias empresas em face de uma série de custos que a envolvem, entre os demais a importação do ozonizador e o seu custo operacional.

MEYER et al.(1992), usaram materiais de baixo custo em processos adsorptivos tais como: carvão de coque, turfa, carvão de pedra, polímero sintético não-iônico, terra de diatomácea, bentônila, resinas trocadoras de íons, algodão modificado, vermiculita, pó-de-serra, haste de milho, areia e cascas de arroz. Os resultados obtidos demonstraram que com exceção da vermiculita, mais de 50% da cor foi removida do efluente. O carvão vegetal e o arroz apresentaram as melhores eficiências (67% e 65%), respectivamente. Alguns constituintes do efluente foram melhores adsorvidos que outros, no entanto,

adsorventes não processados contribuíram para a introdução de novos constituintes ao efluente.

No caso da vermiculita, SOUZA *et al.* (1998) avaliaram a clarificação através da análise de Carbono Orgânico Total (COT). A avaliação global do carbono presente no efluente permitiu o cálculo da poluição resultante dos corantes, e os resultados demonstraram uma remoção de até 19,8 mg (COT) por grama de adsorvente.

MESHKO *et al.*(2001) avaliaram a capacidade de adsorção de um carvão ativado comercial e de uma zeólita natural utilizando um efluente têxtil sintético contendo uma mistura de corantes básicos (MG-400 e MS-300). A capacidade máxima de adsorção do carvão ativado e da zeólita foi 159,0 mg.g⁻¹ (MG-400); 309,2 mg.g⁻¹ (MS-300); 14,9 mg.g⁻¹ (MG-400); 55,9 mg.g⁻¹ (MS-300); respectivamente.

FINCATO *et al.*(1998) estudaram a remoção do corante comercial *Rodamina B*, presente em efluentes de beneficiamento de ágatas, utilizando a biomassa da planta *Salvinia* sp. e a capacidade de adsorção máxima obtida foi de 133,0 mg.g⁻¹ de adsorvente. O processo de adsorção foi favorecido em pH ácido, decorrente da diminuição do potencial interfacial negativo na superfície da biomassa. Na avaliação anterior o equilíbrio da reação de adsorção foi obtido num período de 6 horas.

TSAI *et al.*(2001) utilizaram o carvão produzido a partir do bagaço da cana-de-açúcar, para o estudo da remoção de cor em efluentes têxteis. Foi simulado um efluente contendo o corante ácido Orange 10. O resultado obtido em termos da capacidade máxima adsorvida foi de 5,8 mg.g⁻¹.

1.3 . PERFIL AMBIENTAL

Em Pernambuco, um dos grandes problemas enfrentados pela CPRH é a poluição hídrica provocada pelo lançamento de efluentes das indústrias têxteis, (Figuras 2 e 3). Em especial, referem-se aquelas localizadas na Região do Agreste, especificamente no

Pólo de confecções localizado nos municípios de Caruaru, Santa Cruz do Capibaribe e Toritama. Essas empresas (Figura 4) enquadram-se na tipologia de pequenas tingidoras industriais (LAVANDERIAS). O problema ambiental se agrava na medida em que os descartes desses efluentes são realizados em corpos hídricos da região.



Figura 2 – Lançamento de efluentes no Rio Capibaribe, no centro da cidade de Toritama



Figura 3 – Lançamento de efluentes no Rio Capibaribe à montante da cidade de Toritama



Figura 4 – Máquinas da lavanderia Céu Azul, em Toritama.

Resultados obtidos através do Projeto de Cooperação Técnica Brasil / Alemanha, assinados entre a CPRH e GTZ, no qual foi estudada a tipologia têxtil em Pernambuco, através de uma metodologia participativa de avaliação ambiental do setor, geraram produtos, caracterizados no Relatório de Avaliação Ambiental e no Roteiro de Fiscalização e Licenciamento da Tipologia Têxtil. Em consulta ao setor de licenciamento da CPRH em fevereiro/2002, obteve-se a informação de que na cidade de Toritama-PE, existem 53 empresas do setor têxtil, e apenas 1(uma) possui tratamento de efluente. Podemos observar nas Figuras 05 e06 o rio Capibaribe trecho que passa na cidade de Toritama.



Figura 5 – Rio Capibaribe trecho após a cidade de Toritama



Figura 6 – **Rio Capibaribe trecho no centro da cidade de Toritama**

Uma atenção especial deve ser dada quando uma indústria têxtil descarta seus efluentes líquidos na rede municipal de esgotos considerando que a presença de corantes pode afetar o tratamento de esgotos, bloqueando a penetração da luz que impedirá a fotossíntese e o desenvolvimento dos microorganismos (tratamento biológico) (VAZOLLER, 2001).

1.4 . ADSORÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO

A adsorção é uma técnica amplamente utilizada e muito eficiente na remoção de componentes orgânicos voláteis. Os processos que envolvem a adsorção apresentam-se como atraentes na solução dos problemas de tratamento de efluentes gasosos e líquidos, com grande variedade de aplicações na área de pesticidas (LAMBERT *et al.*, 1996), metais (SRISVASTAVA *et al.*, 1991) e no tratamento de efluentes têxteis. Neste último caso apresenta-se como um método bem mais eficaz que os métodos convencionais de digestão aeróbica (MCKAY, 1979). Trata-se de uma das técnicas físico-químicas mais utilizadas em unidades de tratamento de efluentes, visando à descoloração de meios líquidos (MCKAY, 1980 & 1981). Os métodos adsortivos

constituem-se como uma tecnologia de custos relativamente moderados em relação às novas técnicas pesquisadas (ADAMS et al., 1995; LIN & PENG, 1996), e têm como vantagens menores investimentos, tempo de processamento e poucas variáveis a serem controladas comparando-se com os outros processos físico-químicos citados, além da degradação biológica mista aeróbia - anaeróbia (BANAT et al., 1996).

Existe um vasto levantamento relativo à adsorção aplicada ao desenvolvimento de novos adsorventes, envolvendo a remoção do corante têxtil utilizando diatomita, alumina ativada, peneiras moleculares e serragem de madeira na adsorção do corante Red 60 (LIN 1993; MCKAY *et al.*,1981).

Partículas de turfa foram utilizadas na adsorção em batelada do corante Astrazone Blue 69 MCKAY *et al.* (1982) utilizaram a quitina para adsorver os corantes Acid Blue 25 e Blue 158, Mordant Yellow 5 e Direct Red 84.

RAMAKRISHNA & VIRARAGHAVAN (1997), utilizaram bentonita, escórias de aço e pena de aves para adsorver os corantes Acid Blue 29, Basic Blue 9 e Red 1. ASFOUR et al.(1985) realizaram estudos comparativos das capacidades de adsorção do corante Astrazone Blue 69 sobre carvão ativado e pedaços de madeira. Adicionalmente também foi realizado a adsorção do mesmo corante sobre serragem de madeira. Estudo comparativo entre palhas de palmeira e carvão ativado na adsorção de corantes básicos Yellow 21, Red 22 e Blue 3 foi realizado por NASSAR & MAGDAY (1997).

1.5. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

1.5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES TÊXTEIS

Os efluentes têxteis não tratados adequadamente podem alterar drasticamente a qualidade da água nos corpos hídricos tendo em vista a possibilidade de permanecerem por cerca de 50 anos no ambiente, o que oferece riscos à estabilidade dos ecossistemas aquáticos, como também à saúde pública (BANAT et al., 1996).

Conforme a Lei 9.433/1997, regulamentada pelo Decreto nº 50.877, da Constituição Federal Brasileira, e CONAMA Nº 357, de 25 de abril de 2005, os efluentes industriais somente poderão ser lançados nas águas, depois de tratados.

O efluente pode ser caracterizado obedecendo a metodologia APHA-AWWA-WEF (1998), para determinações de: temperatura, pH, DBO, DQO, cor, sólidos totais, metais (ferro, cádmio, chumbo, níquel, zinco, cobre, cromo e manganês). Foram coletadas amostras dos efluentes nos diversos pontos de um processo têxtil (desengomagem neutra, desengomagem enzimática, amaciamento, alvejamento, tingimento e fixação) (Anexo 3).

Durante o beneficiamento têxtil, adicionalmente à aplicação do corante, são adicionados além dos corantes reagentes auxiliares (sais, tensoativos, ácidos, bases, etc.), a partir do pré-tratamento do tecido. O corante é usado apenas na etapa de beneficiamento secundário. No próprio tingimento e estampagem, há acréscimo de ligantes, fixadores, antiespumantes e espessantes. No beneficiamento final ou acabamento, usam-se amaciantes, resinas, antiestáticos e outros. Dentre os efluentes gerados por meio deste beneficiamento, o maior problema de remoção reside no tratamento daqueles oriundos principalmente da etapa de tingimento, resultantes do beneficiamento secundário (FURTADO, 1996).

1.5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS

Características como estabilidade estrutural e diversidade de cores são requisitos importantes na escolha de um corante a ser utilizado na indústria têxtil. Tal necessidade gera produtos que são difíceis de degradação por processos biológicos (BANAT *et al.*, 1996), ou de outra forma, podem apresentar uma cinética de degradação lenta por microrganismos no ecossistema (KIRBY *et al.*, 1995).

Os corantes podem ser classificados como corantes ou pigmentos. Embora esses termos sejam usados indistintamente, há diferenças conceituais entre eles. Os pigmentos são partículas sólidas orgânicas ou inorgânicas, coloridas, brancas, pretas ou fluorescentes, praticamente insolúveis no meio no qual são aplicados, dispersando-se em substâncias auxiliares ou sobre substratos, conservando sua estrutura de partícula cristalina durante o processo de coloração (PROJETO CPRH GTZ, 2001). Os corantes são aplicados em diversas fibras, a partir de um líquido no qual são totalmente, ou pelo menos parcialmente solúveis, devendo possuir uma afinidade específica com a fibra na qual serão fixados. Os mesmos apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias. Geralmente, apresentam um grupo cromóforo também conhecido como azo, antraquinona, nitro, etc. e grupos auxiliares que são responsáveis pela fixação à fibra têxtil - natural ou sintética.

Os corantes mais representativo e largamente empregado pertence à família dos azocorantes conforme mostra a Figura 7, e que se caracteriza por apresentar um ou mais grupos (-N=N-) ligados a grupos aromáticos (KUNZ *et al.*, 2002). Os corantes reativos representam cerca de 60% dos corantes utilizados no mundo, sendo extensivamente empregados no tingimento de fibras têxteis. Estes corantes foram sintetizados pela primeira vez em 1956 pelos químicos da ICI (Imperial Chemical Industries) (AL-DEGS *et al.*, 2000).

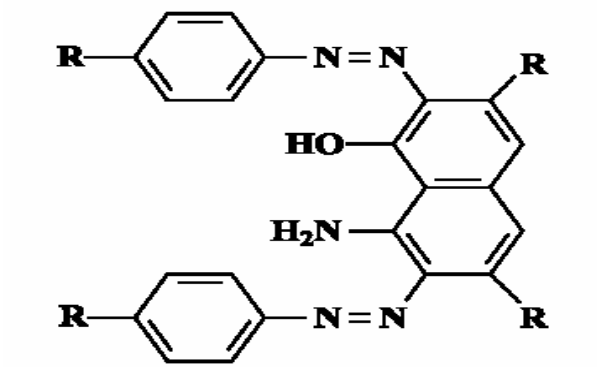


Figura 7 – Exemplo de estrutura característica de um grupo cromóforo de um azocorante (KUNZ *et al.*, 2002).

O corante utilizado neste trabalho foi o *SOLOPHENYL* Carbono BRLE 400% (metaloftalocianina) de fabricação da CIBA, cuja estrutura está representada na Figura 8.

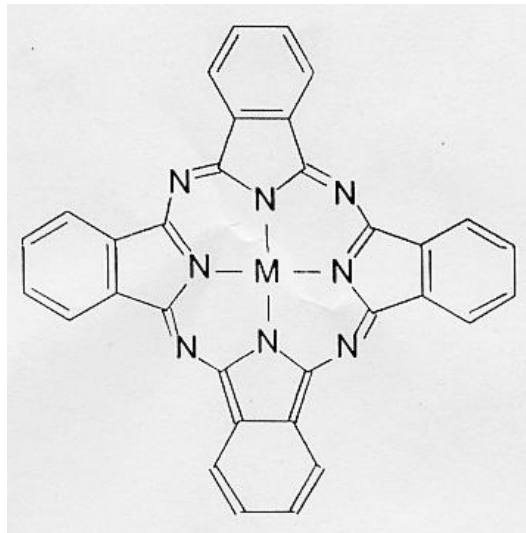


Figura 8. Estrutura da metaloftalocianina (CORANTES E PIGMENTOS, 2001)

1.5.3. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Novos adsorventes, têm sido aplicados à remoção dos corantes têxteis, podendo-se ressaltar entre estes, diatomita, alumina ativada, peneiras moleculares e serragem de madeira (LIN 1993) além dos carvões ativados, (KREMER & RICHTER, 1995; BOUSHER *et al.*1997).

As argilas do tipo esmectitas são consideradas filossilicatos constituídos por duas camadas de silicato tetraédricas, com uma camada central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns a essas camadas. São compostas por tetraedros contendo um átomo de silício circundado por quatro átomos de oxigênio; as camadas octaédricas são compostas de octaedros contendo um átomo de alumínio, e/ou magnésio e/ou ferro, circundado por seis grupos de hidroxilas. Nos tetraedros, cada oxigênio tem uma valência ligada ao átomo de silício, e outra valência ligada ao átomo de oxigênio ou outro elemento do tetraedro seguinte ou do octaedro contíguo (Figura 9).

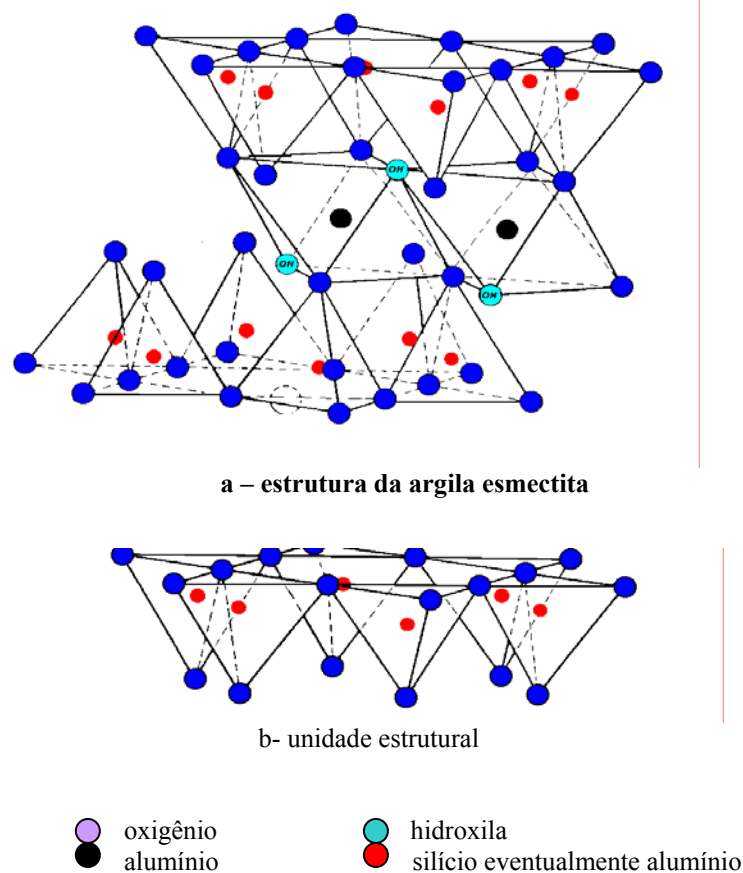


Figura 9 - Estrutura cristalina da argila esmectita (BARAÚNA, 1991).

a- estrutura da argila
b- unidade estrutural

Nos últimos cinquenta anos, o interesse no estudo em torno das argilas vem crescendo muito, principalmente no que diz respeito à sua composição, estrutura e propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e dos solos. As formas de ocorrência e a relação das argilas com suas propriedades tecnológicas têm sido também objeto de vários estudos (LUNA et al., 1999).

Devido ao seu baixíssimo custo, as esmectitas podem ser utilizadas como carga nas indústrias de plástico, tintas, inseticidas, produtos farmacêuticos e veterinários, com a finalidade de aumentar o volume e modificar as propriedades desses materiais. De uma

maneira geral, o termo argila significa um material natural de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água. Existe uma classificação internacional dos argilominerais, recomendada pela "Association International pour l'Étude des Argiles", com uma subdivisão para os argilominerais cristalinos, identificados experimentalmente por difração de raios-X (SANTOS, 1989).

Essa subdivisão ocorre em duas classes gerais:

- a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelares;
- b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa.

Os silicatos com estrutura fibrosa são constituídos por apenas dois argilominerais: sepiolita e paligorsquita, este último também chamado atapulgita. Dessa forma, a maior parte dos argilominerais encontrados na natureza apresenta estrutura lamelar.

As estruturas cristalinas dos argilominerais são constituídas por camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e octaédricas de alumínio (hexacoordenado). Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por átomos ou íons oxigênio e por íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^{+} , nos grupos octaédricos, geralmente com um certo grau de substituição isomórfica. Essas substituições isomórficas são responsáveis pelo excesso de cargas elétricas negativas na superfície das plaquetas. Todas as posições da camada octaédrica podem ser preenchidas (formas trioctaédricas) ou somente dois terços delas podem estar preenchidas (formas dioctaédricas) (SANTOS, P.S. 1989).

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar camadas hexagonais contínuas (Figura 11a-b); os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em camadas octaédricas (Figura 10); essas camadas são usualmente chamadas de folhas tetraédricas e folhas octaédricas, respectivamente.

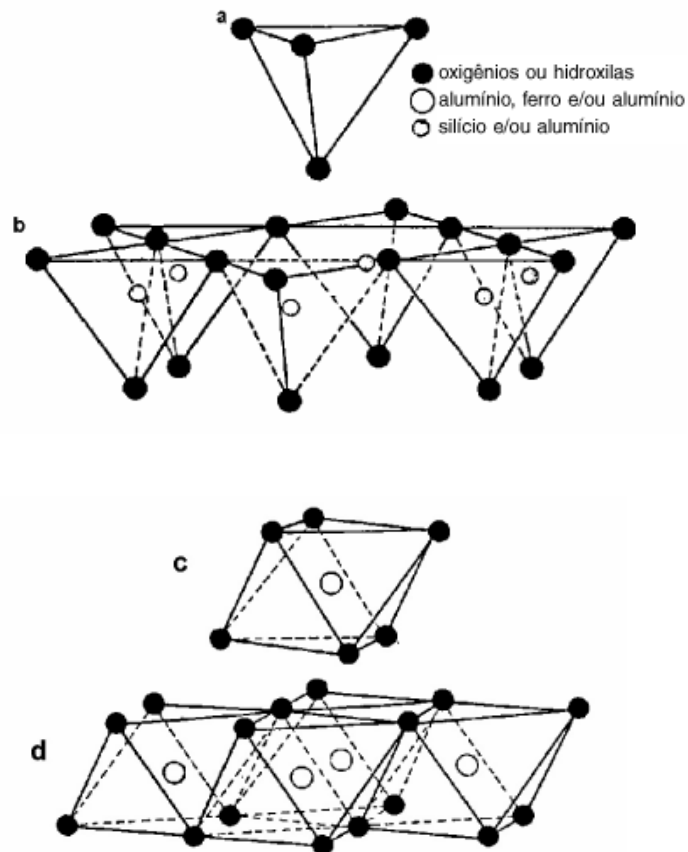


Figura 10 - Grupos e lâminas da argila Esmectita,

a:grupo tetraédrica; b:lâmina; c:grupo octaédrico; d:lâmina octaédrica

(BARAÚNA 1991).

As lâminas tetraédricas e octaédricas podem se encaixar para formar camadas (compostas por duas ou mais lâminas) de várias maneiras, dando origem às estruturas dos argilominerais. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em grupos ou famílias: a) camadas 1:1; b) camadas 2:1; c) camadas 2:2 ou 2:1:1. A Figura 11 mostra uma estrutura de um argilomineral pertencente à família 1:1 e 2:1.

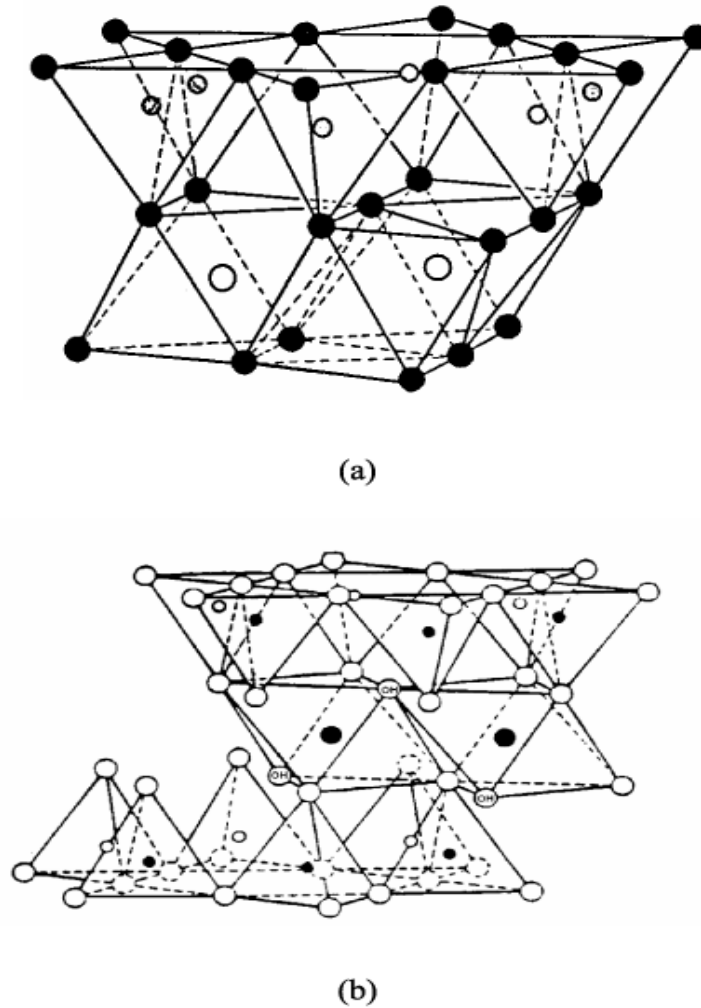


Figura 11 – Modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila (a) 1:1 (b) 2:1 (BARAÚNA 1991).

As ligações entre os íons dentro das lâminas são fortes, porém as ligações das folhas entre si são mais fracas. Essas ligações fracas são responsáveis pela fácil clivagem paralela aos planos basais, de onde resulta a morfologia da maioria das partículas dos argilominerais.

Técnicas como difração de raios-X, análise térmica diferencial e gravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, análise química e ressonância magnética nuclear no estado sólido permitem a identificação e classificação dos diversos minerais. Atualmente, as argilas cristalinas são agrupadas em sete grupos sistemáticos, apresentados na Tabela 1. As espécies pertencentes aos grupos da caulinita e da esmectita são as mais abundantes, sendo por isso muito estudada (GOMES, C.F. 1986).

Tabela 1 - Classificação sistemática das argilas cristalinas (BARAÚNA 1991).

Arranjo das camadas e grupos	Exemplos de espécies
2:1	Talco: $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Talco	Pirofilita: $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2:1	Hectorita
Esmectita	$\text{E}^+_{0,33}(\text{Mg}_{2,67}\text{Li}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$
	Montmorilonita
	$\text{E}^+_{0,33}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,37})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$
2:1	Vermiculita
Vermiculita	$\text{K}(\text{Al,Li})_3(\text{Si,Al})_4^{\circ}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Vermiculita
	$\text{E}^+_{0,33}(\text{MgFe}^{+3}\text{Al})_3(\text{Al,Li})_3(\text{Si,Al})_4^{\circ}\text{O}_{10}(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$
2:1	Lipidolita: $\text{K}(\text{Al,Li})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Mica	Ilita: $\text{K}(\text{Al,Li})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
1:1	Caulinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Caulita	

Os argilominerais do grupo 2:1 diferem entre si principalmente pelos cátions intercalados. Por exemplo, nas micas o cátion é o potássio, enquanto nas esmectitas existem diferentes cátions hidratados.

Torna-se difícil descrever uma argila por um número pequeno de propriedades. Os fatores que controlam as propriedades de uma determinada argila são: composição

mineralógica; distribuição granulométrica das partículas; teor de eletrólitos, dos cátions trocáveis e dos sais solúveis, qualitativa e quantitativamente; natureza e teor dos componentes orgânicos; características texturais dos depósitos argilosos, tais como forma dos grãos de quartzo, grau de orientação ou paralelismo das partículas dos argilominerais, silicificação e outros. As argilas intercaladas formam uma nova classe de materiais, em que pode ser obtida uma distribuição homogênea de poros com abertura variando de 4 a 18 Å, o que permite a adsorção de moléculas de diversos tamanhos. Existem relatos na literatura sobre um tratamento físico prévio em argilas naturais, visando o enriquecimento da amostra na fração argila, para um resultado mais efetivo na adsorção da solução intercalante (SANTOS, 1989).

O emprego de argilas intercaladas com soluções aquosas de cátions metálicos não é recente. Em 1940, intercalou-se uma bentonita americana com soluções de FeCl_3 e NiCl_2 visando a obtenção de um catalisador heterogêneo. Na catálise estão sendo usadas soluções intercalantes de diferentes cátions, como alumínio, gálio, zircônio, háfnio e ferro para a modificação da estrutura de argilas, com o objetivo de se obter catalisadores mais ácidos e/ou mais estáveis termicamente (GONZALEZ, *et al.*, 1999).

1.5.4. CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA

A capacidade de troca catiônica (CTC) de um aluminossilicato é a quantidade de íons, particularmente cátions, que este pode adsorver e trocar. É uma das propriedades mais importantes, que resulta do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido às

substituições isomórficas, às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas. Para neutralizar estas cargas, existem cátions trocáveis, que estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais (BARAÚNA 1991).

A afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. O poder de troca de um cátion será tanto maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. A força com que um íon atraído é proporcional à sua carga iônica e por conseqüência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material (BARAÚNA 1991).

Entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação. Logo, para uma mesma série de íons, o raio hidratado é geralmente inversamente proporcional ao raio iônico do cristal. Entretanto, o grau de hidratação do íon depende da viscosidade da solução, da temperatura, da presença de interferentes e de vários outros fatores, podendo ter um valor variável em função de determinada aplicação (CASES *et al.*, 1997).

No caso de cátions monovalentes, a seletividade segue a seguinte seqüência: $\text{H}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Para cátions bivalentes a seqüência é a seguinte: $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. O íon K^+ , de diâmetro 2,66 Å, ajusta-se bem às cavidades do arranjo hexagonal dos átomos de oxigênio de 2,80 Å de diâmetro ficando, desta forma, fortemente preso no arranjo. Na ilita, depois de sua secagem, o potássio fixa-se quase irreversivelmente, sendo este fato muito importante para a adubação de solos agrícolas (SANTOS, 1989).

Como a remoção de metais pesados pelo processo de troca iônica depende diretamente da CTC do aluminossilicato, a medida da capacidade de troca de um aluminossilicato é um parâmetro importante para a utilização desses materiais em processos de extração de metais.

Vários métodos de medidas da CTC têm sido descritos na literatura, utilizando diferentes procedimentos (MORENO *et al.*, 1997). Entretanto, o método mais utilizado para a determinação da CTC de aluminossilicatos envolve a saturação do material com uma solução de acetato de sódio ou potássio e posterior deslocamento deste íon pelo cátion amônio, por tratamento com uma solução de acetato de amônio. A dosagem dos cátions deslocados, Na^+ ou K^+ , pelo NH_4^+ , é medida por fotometria de chama (GUARINO *et al.*, 1997).

A Tabela 2 mostra a variação da capacidade de troca de alguns argilominerais, determinada pelo método de saturação com o cátion amônio.

Tabela 2 - Capacidade de troca catiônica (CTC) de aluminossilicatos determinada pelo método direto de saturação com cátion amônio

Argila	CTC (meq/ 100g da argila)
--------	---------------------------

Caulita	3-15
Haloisita 2H ₂ O	5-10
Haloisita 4H ₂ O	10-40
Ilita	10-40
Clorita	10-40
Sepiolita-ataulgita	20-35
Esmectita	80-150
Montmorilonita	80-200
Vermiculita	100-150

A diferença na CTC deve-se à natureza e localização dos sítios ativos na rede do argilomineral. Na montmorilonita, por exemplo, esses sítios estão localizados tanto na superfície externa quanto na intercamada, em virtude da carga negativa presente no sítio de Al hexacoordenado, enquanto na caulinita os sítios ativos são restritos à superfície externa. A comparação das curvas de neutralização das formas ácidas da caulinita e da montmorilonita evidenciou a diferença de acidez desses argilominerais (RAYMAHASHAY, 1997).

Em um estudo com uma sepiolita (silicato com estrutura fibrosa) para a adsorção de alguns metais pesados, encontraram que o aluminossilicato adsorve cobre, zinco, cádmio e chumbo, independentemente das interações entre os cátions, enquanto que a interação do argilomineral com o cobalto é menor na presença dos outros metais.

1.5.5. ÁREA ESPECÍFICA

A área específica é definida como a área da superfície exposta das partículas por unidade de massa. A cinética de todos os processos de interação heterogênea "sólido-fluido" depende diretamente da área específica do reagente sólido. No caso dos aluminossilicatos, a área específica é avaliada normalmente através das informações obtidas a partir das isotermas de adsorção-dessorção na temperatura do N₂ líquido. Dessa forma, é possível acompanhar as modificações texturais ocorridas nos sólidos. A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é função da quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa, à temperatura constante. Os dois modelos clássicos utilizados no cálculo da área específica são: o modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller), desenvolvido para adsorverem multicamadas; e o modelo Langmuir, desenvolvido para monocamadas. Além destes modelos, costuma-se também empregar o modelo BJH (Barrett, Joyner e Halenda). Este modelo é comumente empregado para o levantamento do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros com a área específica (GREGG & SING, 1982).

A Tabela 3 apresenta os valores da área específica de alguns aluminossilicatos pelo método BET (GOMES, 1986).

Tabela 3 - Área específica de alguns aluminossilicatos pelo método BET/N₂.

Alunimossilicato	Área específica (m²/g)
Caulita de elevada cristalinidade	> 15
Caulita de baixa cristalinidade	> 50
Betonita	74,5
Haliosita 2H ₂ O	> 60
Ilita	50-100
Montmorilonita	150-800
Mordenita	340
Zeólita	300-800

A estrutura tridimensional das argilas - em especial das esmectitas - é muito sensível à temperatura. A estrutura das esmectitas é lamelar e normalmente apresenta empilhamento ao longo do eixo normal ao plano das lamelas. Nos espaços que separam as lamelas umas das outras existem cátions trocáveis hidratados, cuja presença é necessária para o balanceamento elétrico global da estrutura, uma vez que as lamelas apresentam carga negativa. Os espaços existentes entre as lamelas individuais não estão todos preenchidos pelos cátions e suas águas de hidratação, de modo que existe uma porosidade que pode ser explorada.

A influência da área superficial na remoção de íons Cu²⁺ de soluções sintéticas foi reportada por GUARINO *et al.*,(1997), utilizando duas argilas brasileiras, F-I e F-II, com áreas específicas distintas (114 e 218 m²/g, respectivamente). Foi observado que a argila F-II, de maior área específica, removeu bem mais íons Cu²⁺ do que a argila F-I. (SILVA & GUARINO 1997)

1.5.6. GRANULOMETRIA

A granulometria é um método de classificação das partículas de uma amostra sólida pelos respectivos tamanhos. Como a granulometria é responsável por muitas propriedades dos argilominerais, a sua medida é de extrema importância para a caracterização desses materiais. O método mais usual de análise granulométrica é o peneiramento, que consiste na passagem do material sólido por uma série de peneiras padronizadas (*ASTM*), em ordem crescente de malha. No caso das argilas, a análise granulométrica geralmente é feita pelo método da sedimentação. Este método baseia-se na lei de Stokes, que mede a velocidade com que uma esfera cai livremente sob a influência da gravidade, através de um meio viscoso.

1.5.7. AVALIAÇÃO DA ACIDEZ DA ARGILA POR ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE n-BUTILAMINA

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica que permite uma medida quantitativa da mudança de entalpia, que ocorre em um material sólido como uma função da variação de temperatura. Uma amostra e um material de referência são submetidos a um aumento de temperatura, durante um aquecimento linear programado, até que um evento térmico na amostra, tal como fusão, decomposição ou mudanças na estrutura cristalina ocorra, requerendo adição ou remoção de calor relativo ao material de referência. Esta variação de calor é o parâmetro experimental que é medido como função da temperatura.

Sólidos adsorventes ou catalíticos possuem acidez superficial identificada pela presença de sítios ativos ácidos. Inerentes às interações fluido-sólido, estes apresentam variadas intensidades relacionadas as adsorções de diferentes componentes de fases fluidas em contato com o sólido.

Recorrendo à possibilidade de adsorção de bases de uma fase fluida sobre sítios ácidos, busca-se proceder à remoção das moléculas de uma base adsorvida, promovendo-se a dessorção sob elevação programada de temperatura. Numa faixa de temperatura há possibilidade de se identificar diferentes sub faixas, nas quais distintos teores da base adsorvida são liberados dessortivamente. Assim, propõe-se que a baixas temperaturas ocorrem dessorção das moléculas da base adsorvida em sítios de reduzida acidez. Nas faixas de temperatura intermediárias e elevadas, dessorvem moléculas adsorvidos em sítios ácidos possuidores de acidez intermediária e forte, respectivamente.

1.5.8. EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os experimentos de adsorção em tanques agitados são realizados com retiradas de amostras de volumes pré-estabelecidos e em tempos pré-determinados. As capacidades de adsorção do sólido são calculadas pelo balanço de massa expresso por:

$$q = \frac{(C_0 - C^*)}{m} V \quad (1.1)$$

em que q é a capacidade de adsorção do adsorvente (mg.g^{-1} do adsorvente), C_0 é a concentração inicial do corante na solução (mg.mL^{-1}), C^* é a concentração da solução após adsorção (mg.mL^{-1}), V é o volume da solução (mL) e m é a massa do adsorvente (g).

Após de contato fluido-sólido são medidas as concentrações na fase líquida e por diferença são calculadas na fase sólida, considerada composições no equilíbrio de adsorção.

As curvas isotermas de adsorção, características dos estados de equilíbrio de um sistema de adsorção podem fornecer informações úteis sobre este processo. A partir delas é possível determinar-se a área superficial do adsorvente, e sua capacidade adsortiva.

1.5.9. ISOTERMA DE LANGMUIR

O modelo de Langmuir é representado por uma isoterma com base teórica e aplicável em adsorção em superfícies homogêneas com pouca interação entre as moléculas adsorvidas (WEBB & ORR JR. 1997). Esta teoria foi desenvolvida durante a Primeira Guerra Mundial e foi a primeira equação teórica desenvolvida com vistas a explicar as isotermas de adsorção. Outras teorias da adsorção física ou química foram apresentadas desde então, mas a de Langmuir permanece como base para muitas delas (SMÍŠEK & CERNÝ, 1970).

A isoterma de Langmuir monocomponente é caracterizada por uma adsorção em monocamada até uma quantidade limite de adsorção. Presume-se corresponder à formação de uma monocamada molecular sobre a superfície do adsorvente.

Esta isoterma corresponde a um tipo de adsorção idealizada para qual são feitas as seguintes hipóteses:

- as moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície que são chamados de “sítios de adsorção”;
- a energia de uma espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas na vizinhança, isto é, a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético;
- a quantidade máxima possível de adsorção é a que corresponde à monocamada;
- a adsorção é localizada e ocorre por colisão de moléculas em sítios vazios.

A equação da isoterma de Langmuir pode ser aplicada tanto para sistemas em fase gasosa como em fase líquida, expresso pelas Equações 1.2 e 1.3; respectivamente;

$$V_a = \frac{V_m b P}{1 + b P} \quad (1.2)$$

$$q_e = \frac{q_m \cdot \kappa \cdot C_e}{1 + \kappa \cdot C_e} \quad (1.3)$$

Sendo V_a o volume de gás adsorvido na pressão P , V_m é o volume de gás adsorvido quando toda a superfície está coberta por uma camada monomolecular, q_e é a massa de adsorbato adsorvido por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio com o soluto de concentração C_e ; q_m é massa equivalente ao valor de saturação da monocamada em moles por grama; κ é a constante que relaciona a adsorção específica (q_e/q_m) com a concentração do soluto na fase líquida na faixa de concentração muito diluída. q_e é a

massa de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio; C_e é a concentração em equilíbrio.

Os valores de b e de κ podem ser relacionados com a energia de adsorção específica do sistema

As equações acima podem ser escritas na forma linear utilizada para se verificar a aplicabilidade da teoria, observando sua validação via dados experimentais, equações

(1.4) e (1.5)

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad (1.4)$$

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{em}} \frac{1}{K} + \frac{C_{eq}}{q_{em}} \quad (1.5)$$

1.5.10. TEORIA DE BET

O termo BET é originado do sobrenome dos seus três autores Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER *et al.*, 1938) e baseia-se na teoria de Langmuir associada com o conceito de adsorção em multicamadas monomoleculares.

A derivação admite que as forças que atuam na adsorção multicamadas sejam as mesmas que atuam na condensação dos vapores. Apenas a primeira camada de moléculas adsorvidas está ligada do sólido por forças de adsorção. As moléculas da segunda camada em diante têm as mesmas propriedades do estado líquido e o calor de

adsorção das mesmas é igual ao calor de condensação da substância adsorvida. A equação de BET pode ser escrita conforme a equação (1.6).

$$V_a = \frac{V_m CP}{(P_o - P)\left[1 + (C - 1)\frac{P}{P_o}\right]} \quad (1.6)$$

Sendo: C uma constante; P a pressão de equilíbrio do gás; P_o a pressão de saturação do gás. Na sua forma mais simples o valor de C é fornecido pela equação (1.7).

$$C \propto \exp \frac{q_l - q_L}{RT} \quad (1.7)$$

Em que: q_l é o calor de adsorção da primeira camada; q_L , o calor de liquefação do adsorvente; R é a constante dos gases ideais e T a temperatura absoluta. Pode ser escrita na forma linear, conforme a equação (1.8).

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad (1.8)$$

Quando aplicável, um gráfico de $P/V_a(P_o - P)$ versus P/P_o deve resultar uma

reta com interseção $\frac{1}{V_m C}$ e inclinação $\frac{C - 1}{V_m C}$.

Os dados da isoterma, para maioria dos sólidos quando utilizado nitrogênio como adsorbato, e seus gráficos de acordo com a equação (1.8) produzem uma linearidade entre pressões relativas que variam de 0,05 P_a a 0,30 P_a .

1.5.11. TEORIA DE FREUNDLICH

A teoria de Freundlich admite que a energia de adsorção não é constante, devido à heterogeneidade da superfície. Em conseqüência, a velocidade do aumento do volume adsorvido V_a , cai à medida que aumenta a pressão P de equilíbrio do gás adsorvido, quando se trata de um sistema em fase gasosa.

O volume adsorvido é proporcional à pressão P elevada a uma potência.

$$V_a = k_F P^{1/n} \quad (1.9)$$

Sendo: k_F uma constante que depende da temperatura e da área superficial específica do adsorvente; n uma constante função da temperatura e sempre maior que 1.

A aplicabilidade da equação é verificada em sua forma linearizada:

$$\log V_a = \log k_F + \frac{1}{n} \log P \quad (1.10)$$

Quando os dados experimentais se ajustam à equação de Freundlich, um gráfico de $\log V_a$ em função de $\log P$ resulta em uma reta. K_F , é utilizada como uma medida relativa da capacidade de adsorção e conseqüentemente, da área superficial.

Nos casos de adsorção em fase líquida a equação de Freundlich vem sendo utilizada sob uma forma semelhante de acordo com a relação seguinte:

$$q_e = k'_F C_e^{1/n'} \quad (1.11)$$

Sendo: k'_F é a constante que depende da temperatura e da área superficial específica do adsorvente; n' uma constante função da temperatura e sempre maior que 1; q_e o número de moles de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente; C_e a concentração residual do soluto na solução em equilíbrio com q_e .

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão relacionados os materiais e equipamentos necessários à realização dos experimentos de adsorção de corantes em argila Esmectita, bem como os métodos empregados, tendo em vista, a remoção de cor de efluentes sintéticos, prevendo-se tratamentos de efluentes têxteis por adsorção com argila Esmectita.

2.1 – MATERIAIS

Os materiais de consumo empregados nas avaliações experimentais de adsorção para a remoção de corantes estão relacionados e descritos a seguir:

- Tampões em pH 7 e 9 (MERCK);
- Corante SOLOPHENYL carbono BRLE 400% (CIBA);
- NaCl - Cloreto de sódio, comercial;
- HCl – Ácido clorídrico, concentrado 37% (Merck);
- HNO₃ – Ácido nítrico, concentrado 65% (Merck);
- n-Butilamina (Merck);
- Argila Esmectita (Ouricuri/PE) cedida em sua forma in natura e ativada;
- Papel de filtro qualitativo;

2.2. EQUIPAMENTOS

Equipamentos, e materiais permanentes utilizados nos experimentos de adsorção estão listados a seguir:

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica VARIAN;
- Mesa Agitadora TECNAL TE-140;
- Agitadores com controle de temperatura FANEM;
- Espectrofotômetro U.V HACH DR /2000;
- Medidor de pH digital PROCYON MOD. PHD-10;
- Vidrarias;
- Balança analítica SARTORIUS;
- DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura)
- Espectrofotômetro UV – PERKIN ELMER MOD LÂMBIDA 6;
- Purificador de água – MILLI – Q;

- Estufa de secagem e esterilização – FANEM MOD 315 SE;

2.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Experiências de contato adsorptivo foram realizadas com soluções de corantes e adsorvente, argila “in natura” e argila ativada. Medidas de cinética e de equilíbrio de adsorção foram conduzidas nas seqüências seguintes:

- contato fluído-sólido estabelecido com diferentes concentrações iniciais de corantes, tomando-se amostras em intervalos regulares de tempo compondo a evolução cinética na direção do equilíbrio;
- diferentes soluções com várias concentrações iniciais e mesma massa de argila;
- estabelecimento do equilíbrio depois de determinado tempo de contato;
- tomada de amostras da fase líquida.

As concentrações dos corantes na fase líquida foram determinadas por espectrofotometria UV. A partir das concentrações da fase líquida foram determinadas as concentrações de corante adsorvido.

2.3.1. PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE

As argilas esmectitas utilizadas como adsorventes são provenientes do município de Ouricuri /PE tendo como origem a mina São Jorge-C com extração apresentada na

Figura 12.



Figura 12 – Vista geral da frente de lavra da mina São Jorge-C na cidade de Ouricuri/PE, mostrando o horizonte de gipsita (a) e a camada de argila esmectita (b)

Os materiais adsorventes aplicados para remoções de corantes têxteis foram submetidos aos pré-tratamentos seguintes para posterior utilização:

- a argila na forma ativada foi extraída da mina São Jorge Ouricuri – PE, e passada numa peneira de 200 mesh; quando ativada aplicou-se ácido clorídrico (HCl) a uma concentração de 50% em volume, em uma proporção de $1,5 \times 10^5$ mg de argila para 0,255 L de ácido, durante 6 horas em repouso a uma temperatura de 90°C.

2.3.2. AVALIAÇÃO DA ACIDEZ DA ARGILA POR ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE n-BUTILAMINA

A base n-Butilamina tem sido muito empregada para fins de determinação de acidez em sólidos. A técnica da avaliação da acidez da argila é realizada através da adsorção de n-Butilamina em adsorvente por volatilização via corrente gasosa inerte, segundo os passos seguintes:

- **Estabelecer contato do sólido com a corrente gasosa contendo n-Butilamina tempo < 15min;**
- **Interromper a passagem do gás, considerando encerrada a adsorção de n-Butilamina;**
- **Reduzir a pressão sobre o sólido, proporcionando vácuo, a fim de remover conteúdos de n-Butilamina não adsorvida em tempo <10 min;**
- **Manter o sólido com n-Butilamina em dessecador;**

- **Proceder à análise dessortiva em DSC com 5 velocidades de aquecimento: 5K/min; 10 K/min; 20 K/min; 25 K/min;**
- **Utilizar a faixa de dessorção de 27°C a 500°C;**
- **Aplicar a equação de CVETANOVIC E AMENOMIYA (1967);**
- **Estimar as energias de ativação de adsorção;**
- **Classificar os sítios ácidos em fortes, médios e fracos.**

2.3.3. CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE SOLOPHENYL

Foram preparadas duas soluções de concentrações diferentes, com o corante Solophenyl azul carbono, BRLE 400% da CIBA, cuja estrutura química é a metaloftalocianina, conforme apresentado na Figura 7, pagina xxx. As soluções preparadas foram similares à metodologia utilizada na indústria objeto do estudo, ou seja, 340mg e 85mg de corante, adicionando-se o cloreto de sódio (NaCl) nas proporções de 8340mg e 2085mg diluídos em 0,05L de água.

Em cada experimento foram colocados 50mg da argila em erlenmeyer de 0,125L com tampa. As amostras contendo o adsorvente e adsorvato foram colocadas em uma mesa agitadora à temperatura ambiente (22°C) até o tempo de 720 minutos quando as mesmas foram filtradas em papel de filtro qualitativo, os experimentos também fora realizados utilizando a centrifugação das amostra, e as concentrações de cor foram determinadas por espectrofotometria molecular na região UV em um equipamento HACH-DR / 2000 no comprimento de onda 560nm (adsorção máxima do corante). A cor foi calculada através de uma curva de calibração (0 à 500 mg/L) construída com o corante utilizado (metaloftalocianina). Os ensaios foram realizados em duplicata, utilizando-se as médias das medidas. (anexo 4)

2.3.4. AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DA OPERAÇÃO ADSORTIVA PIGMENTO- ARGILA ESMECTITA

Para avaliar o processo de adsorção pigmento-argila foi empregada a técnica de planejamento fatorial em dois níveis, onde foram estudadas as influências da concentração de cloreto de sódio (NaCl) e concentração do corante *solophenyl* carbono BRLE 400% (Metaloftalocianina). O planejamento completo em duplicata, totalizando, assim 8 experimentos para cada argila. Os níveis das variáveis estudadas encontram-se na Tabela 4.

A matriz de planejamento está apresentada na Tabela 5. Os experimentos foram realizados aleatoriamente e a resposta estudada foi à quantidade de cor removida por grama de adsorvente(q). Na metodologia utilizou-se um efluente sintetizado em laboratório, a partir das características e composição do principal corante utilizado pela indústria do pólo têxtil município de Toritama - PE.

Tabela 4 - Fatores e níveis empregados no planejamento fatorial 2^2 aplicado à remoção de corantes em efluentes têxteis.

<i>Fatores</i>	<i>Níveis</i>	
	Superior (+)	Inferior (-)
1 – Corante (mg)	340	85
2 – NaCl (mg)	8340	2085

Tabela 5 - Matriz de planejamento para um fatorial 2^2 aplicado ao estudo de remoção de corantes em efluentes têxteis

ENSAIO	SAL	CORANTE
01	-	-
02	+	-
03	-	+
04	+	+

Deve-se observar que todos os experimentos foram realizados tanto para argila in natura quanto para argila ativada.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tendo em vista a avaliação do processo adsorptivo pigmento-argila esmectita, foram aplicados os métodos descritos no Capítulo 2. No presente Capítulo 3 estão apresentados os resultados de caracterizações dos adsorventes, do corante *Solophenyl*, dos efluentes nos diversos pontos de geração, assim como aqueles referentes as avaliações do comportamento cinético e de equilíbrio do processo adsorptivo de remoção de pigmentos.

3.1.CORANTES

O meio aquoso contendo o corante *Solophenyl* carbono BRLE 400% foi analisado quantitativamente em relação à presença de metais. Para tanto foram realizadas determinações no laboratório da CPRH – Agencia Estadual de Meio Ambiente, através do método de Absorção Atômica, obedecendo a metodologia (APHA-AWWA-WEF,1998). A seguir estão relacionados na Tabela 6 os resultados obtidos na análise de determinação de metais do corante *Solophenyl*. (Anexo 1).

Tabela 6 - Resultados das determinações de metais no corante *Solophenyl*

METAL	RESULTADOS	LIMITE DE DETECÇÃO
Cádmio	Não detectável	(0,05mg.L ⁻¹)
Chumbo	Não detectável	(0,01 mg.L ⁻¹)
Cobre	Não detectável	(0,05 mg.L ⁻¹)
Cromo	Não detectável	(0,01 mg.L ⁻¹)
Ferro	0,20 mg.L ⁻¹	
Manganês	0,10 mg.L ⁻¹	
Níquel	0,20 mg.L ⁻¹	
Zinco	0,66 mg.L ⁻¹	

No espectro ultravioleta de varredura (Figura 13), identificam-se os comprimentos de onda de maior absorção do corante *solophenyl* carbono BRLE 400% . A quantificação de cor foi analisada mediante a metodologia de determinação de cor em águas residuárias utilizando a metodologia (APHA/AWWA/WEF, 1998). Na curva de calibração a concentração do corante varia de 0 até 500mg.L⁻¹ um total de nove pontos cobrindo a faixa de teor do corante removido nos experimentos (GIORDANO, 1999). As leituras foram realizadas em espectrofotômetro UV Visível em comprimento de onda 560 nm em cubeta de 1cm. O comprimento de onda de 560nm foi determinado com base

no ponto de maior absorção do corante obtido através do espectro ultravioleta de varredura conforme mostra a Figura 13.

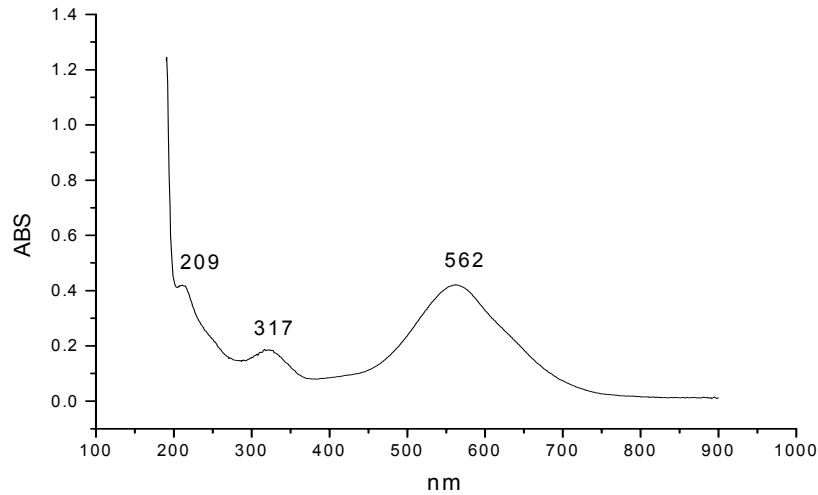


Figura 13 – Espectro UV do corante Solophenyl carbono BRLE 400%

3.2. EFLUENTES

Na metodologia avaliativa de remoção do corante por adsorção foi utilizado um efluente sintetizado em laboratório, similar à formulação aplicada na indústria (LAVANDERIA CÉU AZUL, Toritama - PE) a partir das características e composição do principal corante utilizado pelas indústrias do pólo têxtil daquele município (Toritama - PE). Na Tabela 5 estão representados os resultados das análises realizadas nos efluentes em cada ponto de geração, separadamente de acordo com o fluxograma da indústria (LAVANDERIA CÉU AZUL).

Os pontos de geração de efluentes de um processo estão identificados no fluxograma de produção da lavanderia industrial CÉU AZUL no município de Toritama-PE.(Figura 14).

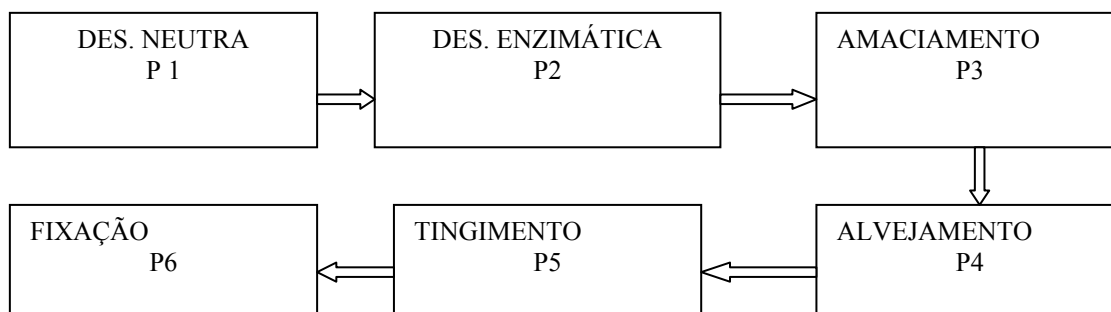


Figura 14 - Fluxograma de produção da lavanderia CÉU AZUL. Pontos de geração de efluentes.

Os diferentes pontos de geração de efluentes estão assim descritos:

P1 - Desengomagem Neutra – consiste na eliminação de gomas aplicadas durante as operações de preparação do fio para a tecelagem. A confecção é submetida inicialmente a um processo de lavagem utilizando sabão neutro diluído em água, numa máquina de lavagem em batelada durante 30 minutos.

P2 - Desengomagem enzimática – após a desengomagem neutra, é adicionado ácido acético junto com uma enzima (pH 4,5 – 5,0) submetido a uma temperatura de 60°C em batelada durante 30 minutos.

P3 - Amaciamento – consiste no tratamento do tecido para retirada dos vestígios dos processos anteriores, utiliza-se água a uma temperatura de 60°C durante 20 minutos.

P4 - Alvejamento – essa operação será realizada nos casos que necessita do processo de envelhecimento nas confecções. Utiliza-se estabilizante (metasilicato de sódio), soda cáustica, peróxido de hidrogênio, aditivo e água, a uma temperatura de 80°C e tempo de batelada durante 20 minutos.

P5 - Tingimento – Processo de tratamento químico empregado na coloração de materiais têxtil. Os corantes utilizados são reativos do tipo azóico nas cores azul, preto, verde, marrom e vermelho. Utiliza-se corante, sal (cloreto de sódio) e água a uma temperatura de 90 °C em um tempo de batelada durante 40 minutos.

P6 - Fixação – Para garantir fixação da cor após o tingimento. Utiliza-se fixador e água durante 10 minutos.

As amostras de efluentes foram coletadas e conservadas obedecendo à metodologia (APHA – AWWA – WEF – 1998). Anexo 3.

Na tabela 7 estão apresentados os resultados das análises de caracterização dos efluentes nos diversos pontos de geração.

Tabela 7 - Resultados das análises dos efluentes nos pontos de geração. (LAVANDERIA CÉU AZUL, Toritama- PE)

Ponto de amostragem	PH	Cor mg.L ⁻¹	DBO mg.L ⁻¹	DQO mg.L ⁻¹	St mg.L ⁻¹	Fe mg.L ⁻¹	Cd mg.L ⁻¹	Pb mg.L ⁻¹	Cu mg.L ⁻¹	Cr mg.L ⁻¹	Mn mg.L ⁻¹	Ni mg.L ⁻¹	Zn mg.L ⁻¹
P1	8,5	888	460	1193	1734	6,3	ND	ND	0,01	ND	0,06	ND	0,04
P2	4,1	163	1500	4135	3301	13,2	ND	ND	0,09	0,06	0,05	0,07	1,58
P3	6,5	36	54	82	135	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P4	13,3	908	1028	3885	6510	2,46	ND	ND	0,09	0,04	0,03	0,02	0,44
P5	9,1	2120	589	2510	47350	0,27	0,84	ND	0,11	ND	0,04	0,02	0,41
P6	8,0	112	86,6	106	2297	0,24	ND	ND	ND	ND	0,03	ND	0,09

ND = não detectável; LD = limite de detecção; Cd, Cu, Zn, Mn (LD = 0,05 mg.L⁻¹); Pb, Cr, Fe, Ni (LD = 0,01 mg.L⁻¹).

O ponto P5 (tingimento) foi escolhido para desenvolvimento das pesquisas por ser aquele que apresentou uma maior intensidade de cor.

3.3. CARACTERÍSTICAS DA ARGILA ESMECTITA

3.3.1. DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ DA ARGILA ESMECTITA ATRAVÉS DA CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) COM n- BUTILAMINA

A técnica da calorimetria diferencial de varredura (DSC) permite uma medida quantitativa da energia envolvida no processo de dessorção de uma base adsorvida na argila, medida em função de uma velocidade linear de acréscimo da temperatura. No presente trabalho, prevendo-se a existência de sítios ácidos na argila esmectita, promoveu-se a adsorção da base n-butilamina, sobre a qual se procedeu à dessorção em DSC, sob programação de temperatura.

A determinação da energia de ativação de dessorção (E_d) da base gasosa adsorvida nos sítios ácidos (n-butilamina) e, por conseguinte, a medida da força ácida, pode ser realizada via medidas de DSC para um dado sistema sólido, à várias taxas de aquecimento (β) e registrando-se as temperaturas (T_m) correspondentes aos pontos de máxima intensidade energéticas de dessorção. Com o aumento da taxa de aquecimento, as temperaturas de intensidades energéticas máximas são deslocadas para valores superiores. Este processo foi estudado por CVETANOVIC e AMENOMIYA (1967), através do desenvolvimento de um modelo matemático o qual forneceu a Equação 3.3.1 que permite o cálculo da energia de dessorção (E_d).

$$\ln \left[\frac{T^2 m}{\beta} \right] = \left[\frac{E_d}{RT_m} \right] + \ln \left[\frac{E_d}{A.R.n.\theta_m^{n-1}} \right] \quad (3.3.1)$$

$$\text{tg}\alpha = \left(\frac{E_d}{R} \right) \quad (3.3.2)$$

sendo $tg\alpha$ o coeficiente angular, contendo a energia de ativação de dessorção. T_m , θ e β são respectivamente, a temperatura de máxima intensidade de dessorção, a fração de sítios ativos ocupados por adsorção e a velocidade de aquecimento.

Na presente pesquisa, as argilas in natura e ativada com ácido foram submetidas à adsorção com base n-butilamina, seguindo-se avaliações em DSC, com cinco velocidades de aquecimento. Nas figuras 15, 16, 17, 18 e 19 estão representados os resultados da (DSC) para argila ativada (Am 24), em termos da variação de entalpia versus temperatura.

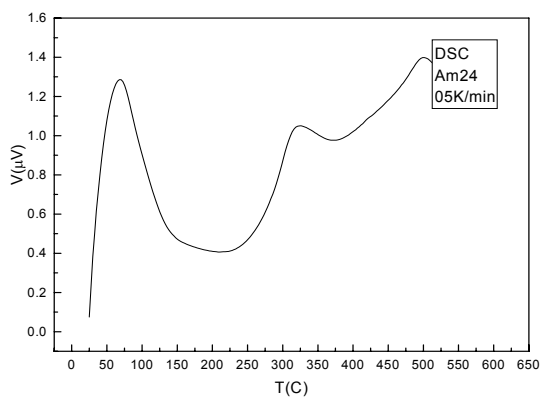


Figura 15: DSC velocidade $5K \cdot min^{-1}$

Am 24 = Argila ativada

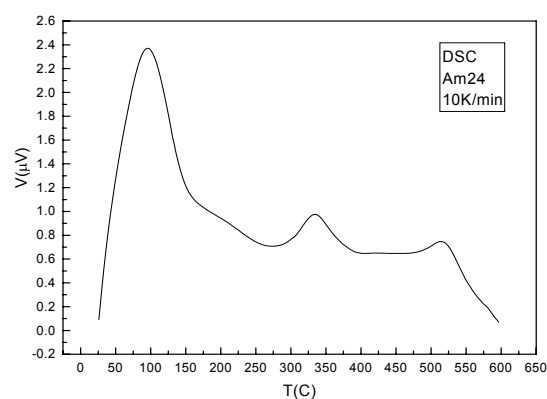
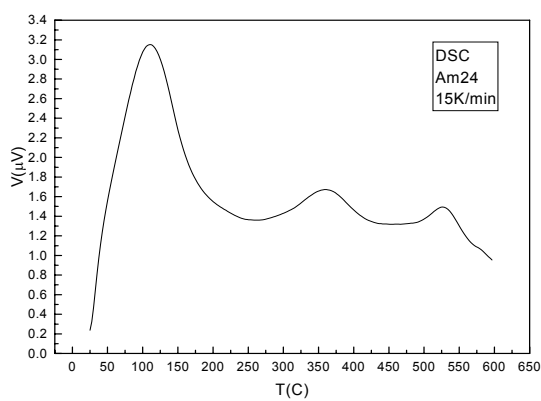
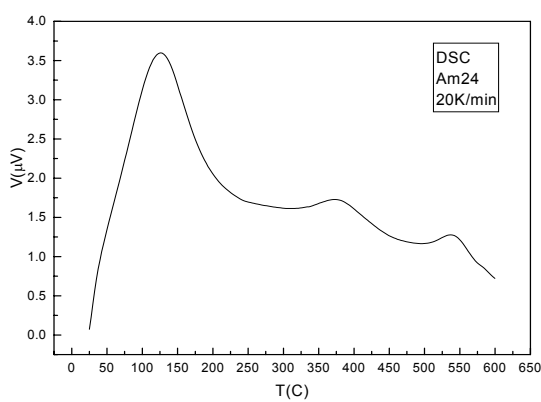
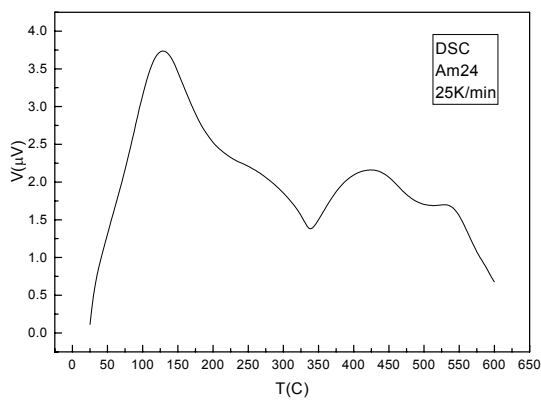


Figura 16: DSC velocidade $10K \cdot min^{-1}$

Am 24 = Argila ativada

Figura 17: DSC velocidade 15K min⁻¹**Am 24 = Argila ativada**Figura 18: DSC velocidade 20K min⁻¹**Am 24 = Argila ativada**Figura 19: DSC velocidade 25K min⁻¹

Am 24 = Argila ativada

Observam-se três picos de desorção da n-butilamina em argila ativada, os quais deslocam suas intensidades máximas energéticas, em termos de temperatura, segundo a velocidade de aquecimento.

Nas figuras 20, 21, 22, 23 e 24 estão representados os resultados da (DSC) para argila In natura (Am 25) em termos da variação de entalpia versus temperatura (V x T).

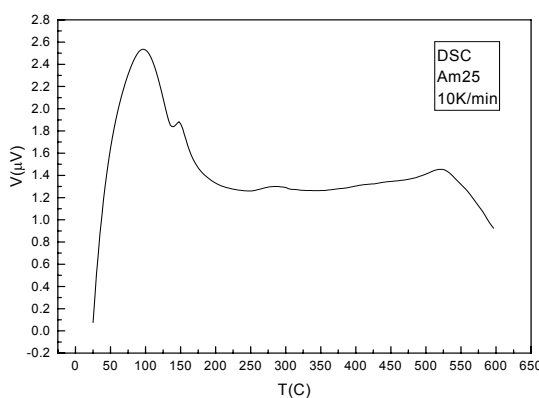
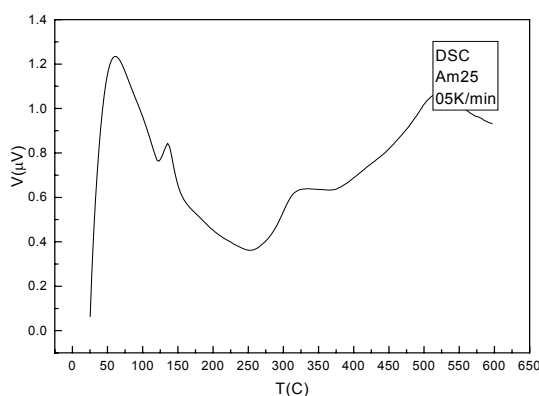


Figura 20: DSC velocidade 5K min⁻¹

Am 25 = Argila in natura

Figura 21: DSC velocidade 10K min⁻¹

Am 25 = Argila in natura

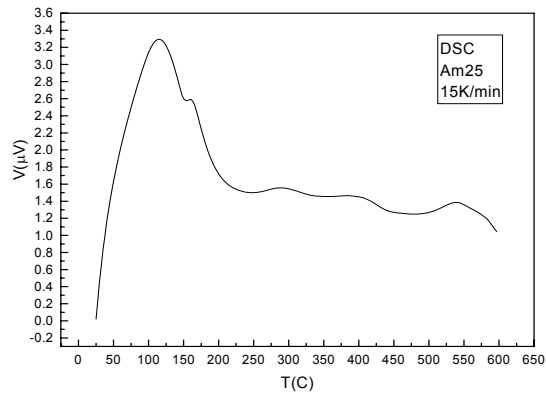


Figura 22: DSC velocidade 15K min⁻¹

Am 25 = Argila in natura

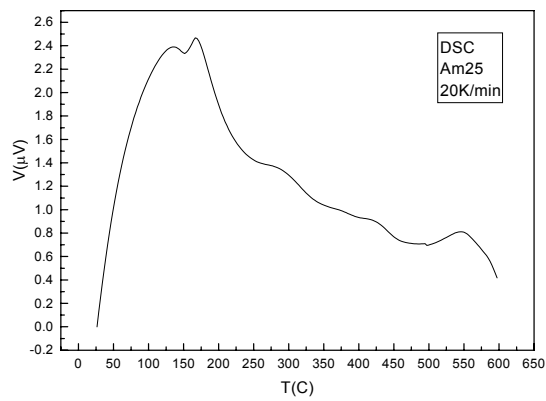


Figura 23: DSC velocidade 20K min⁻¹

Am 25 = Argila in natura

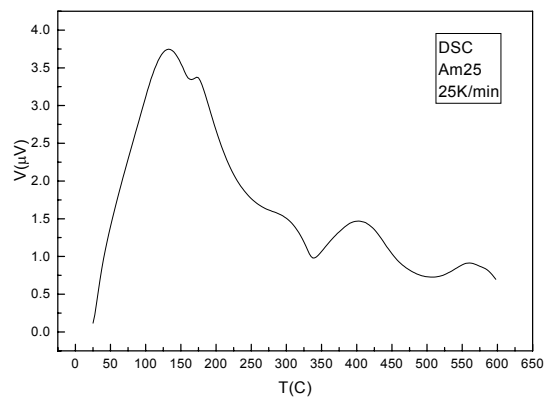


Figura 24: DSC velocidade 25K min⁻¹

Am 25 = Argila in natura

Para a argila in natura foram destacadas intensidades máximas predominantes na faixa de baixas temperaturas, indicando, desde já, ocorrência de interações de baixas energias, decorrente de adsorções em sítios ácidos fracos, além de menores intensidades em sítios mais energéticos. Com a argila tratada, são observadas intensidades máximas nas faixas de baixa temperatura, como também nas duas outras faixas de mais altas temperaturas, indicando existência de sítios superficiais onde as adsorções da n-Butilamina foram mais energéticas, classificadas nesta ordem como sítios fracos, intermediários e fortes.

A aplicação da metodologia de CVTANOVIC e AMENOMIYA (1967) segundo a linearização expressa pela Equação (3.3.1), conduz aos valores das energias de dessorção. Os resultados expressos com base na temperatura de intensidade máxima (T_m) e da velocidade de aquecimento (β) foram obtidos a partir das curvas representadas nas Figuras (15, 16, 17, 18 e 19) para argila ativada e nas Figuras (20, 21, 22, 23 e 24) para argila in natura. Nas figuras 25 e 26, representam-se as expressões da Equação 3.3.1, na forma linear. Propõe-se, como confirmação dos resultados observados, que a existência de sítios ácidos, destacada na argila tratada, está distribuída em três grupos destes sítios segundo a temperatura de dessorção. Assim, sítios fracos, médios e fortes, em termos de acidez, estão classificados em ordem crescente de temperatura de dessorção.

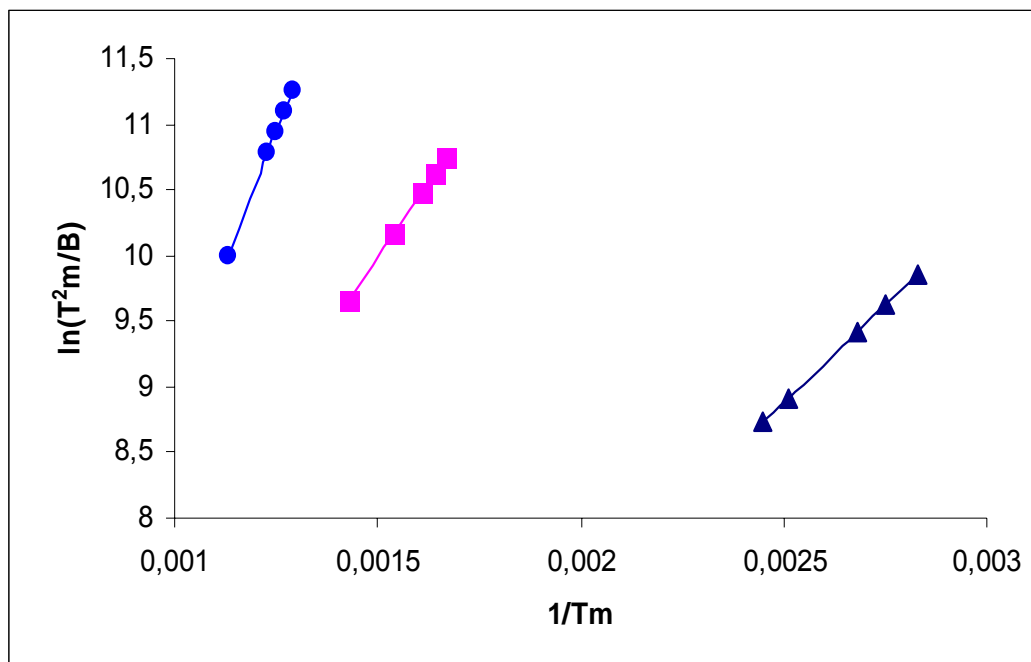


Figura 25 : Representação da Equação 3.3.1 em sua forma linear - argila ativada

● sítios fracos ■ sítios médios ▲ sítios fortes

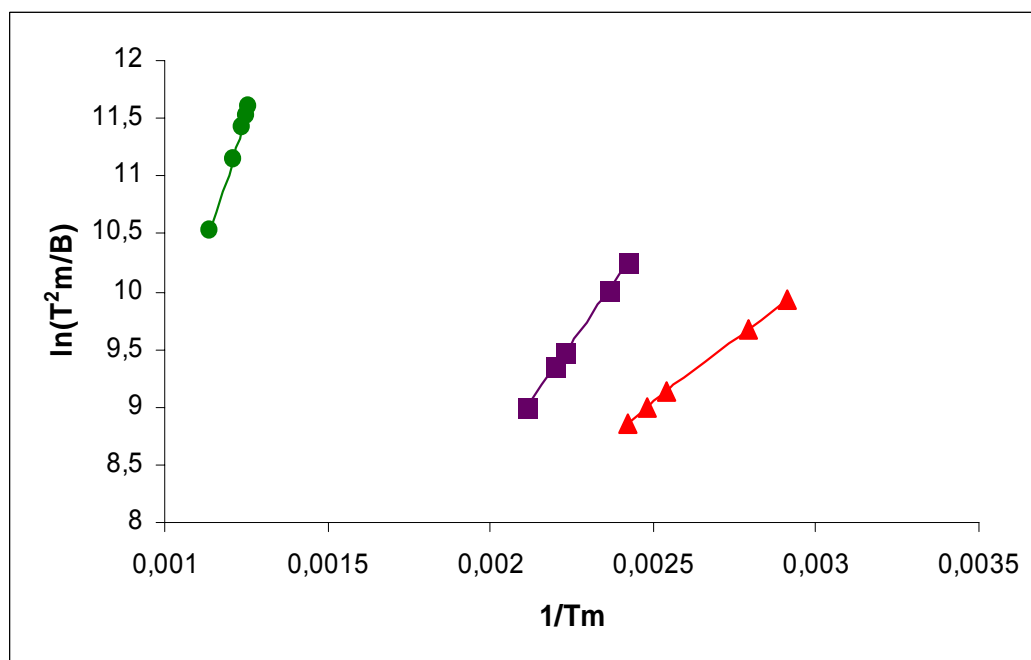


Figura 26 : Representação da Equação 3.3.1 em sua forma linear - argila in natura

● sítios fracos ■ sítios médios ▲ sítios fortes

Na Tabela 8 estão listadas as energias de ativação de dessorção da n-Butilamina em contato com as argilas sob tratamento ácido e in natura, calculadas com base na Equação 3.3.1.

Tabela 8: Energia de ativação de dessorção.

<i>ADSORVENTE</i>	<i>SÍTIOS FRACOS</i> (70 – 150°C) (kcal.mol ⁻¹)	<i>SÍTIOS MÉDIOS</i> (300 – 450°C) (kcal.mol ⁻¹)	<i>SÍTIOS FORTES</i> (450 – 550 °C) (kcal.mol ⁻¹)
ARGILA ATIVADA	5,86	10,76	20,23
ARGILA IN NATURA	5,03	8,59	12,8

De um modo geral as energias de ativação de adsorção da n-butilamina são em ordens de grandeza inferiores para a argila in natura. Assim, a argila ativada está sob indicação de maior acidez.

3.3.2. OTIMIZAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA ARGILA ESMECTITA (ATIVADA E IN NATURA)

Na Tabela 9 estão apresentados, os resultados médios obtidos nos ensaios de remoção de corantes do planejamento fatorial 2² aplicado para os dois tipos de argila.

Tabela 9 - Resultados médios do processo de remoção de corantes para os efluentes, conforme planejamento fatorial 2² em duplicata.

<i>Ensaio</i>	<i>Variáveis/Níveis</i>		<i>% de remoção</i>	
	<i>Corante (mg)</i>	<i>NaCl (mg)</i>	<i>In natura</i>	<i>Ativada</i>
1	-	-	91,18	87,84
2	+	-	80,16	81,70
3	-	+	97,67	97,98
4	+	+	99,37	99,35

As taxas de remoção de corantes variaram de 91,18% a 99,37%, para argila in natura, e 87,84% a 99,35% para argila ativada, os efeitos e erros são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Efeitos e erros padrão com 95% de confiança para o fatorial 2² aplicado à remoção de corante com argilas *in natura* e ativada.

		<i>Estimativa</i>	
		<i>In natura</i>	Ativada
Média global		92,10 ± 0,15	91,72 ± 0,36
<i>Efeitos principais</i>			
1	Corante (mg)	-4,66 ± 0,30	-2,39 ± 0,72
2	NaCl (mg)	12,85 ± 0,30	13,89 ± 0,72
<i>Efeitos de interação</i>			
1 x 2	Corante x NaCl	6,36 ± 0,30	3,75 ± 0,72
<i>t x s</i>		0,83	2,00

Para argila *in natura*, um aumento na concentração do corante de 85mg para 340mg provocou uma diminuição na remoção da cor de 4,66% em média. Este efeito é muito mais pronunciado quando a concentração de cloreto de sódio estava em seu nível mínimo. Por sua vez, quando o teor de sal estava no nível máximo, o aumento da concentração do corante provocou um aumento de 1,71% na remoção de corantes. Relativamente ao efeito da concentração do sal, observou-se que um aumento deste de 2085mg para 8340mg, resultou num incremento médio na remoção de corantes de aproximadamente 13% para os dois tipos de argila. Entretanto, essa variação foi bem maior (19,21%) quando a concentração de corante estava no seu nível máximo (Figura 27). O comportamento observado para argila *in natura* pode ser estendido à argila ativada (Figura 28).

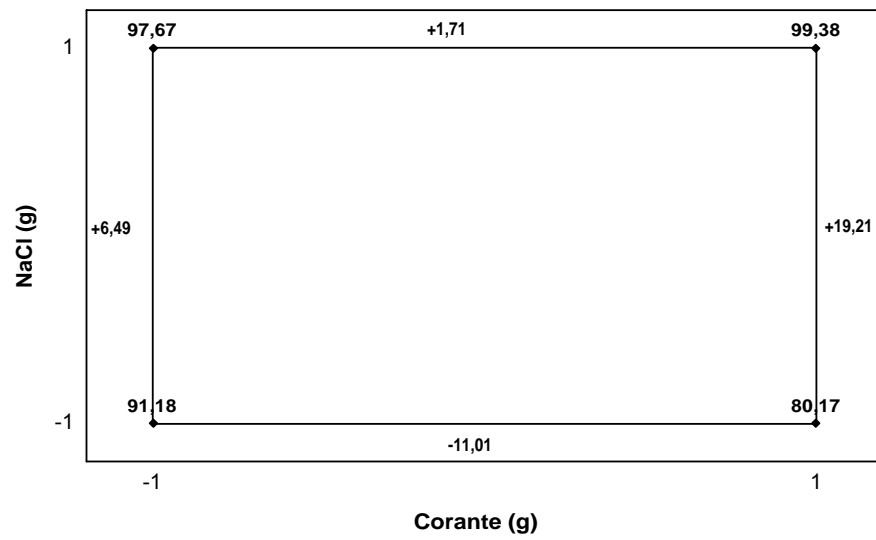


Figura 27-Interpretação geométrica dos efeitos do fatorial 2^2 para argila in natura.

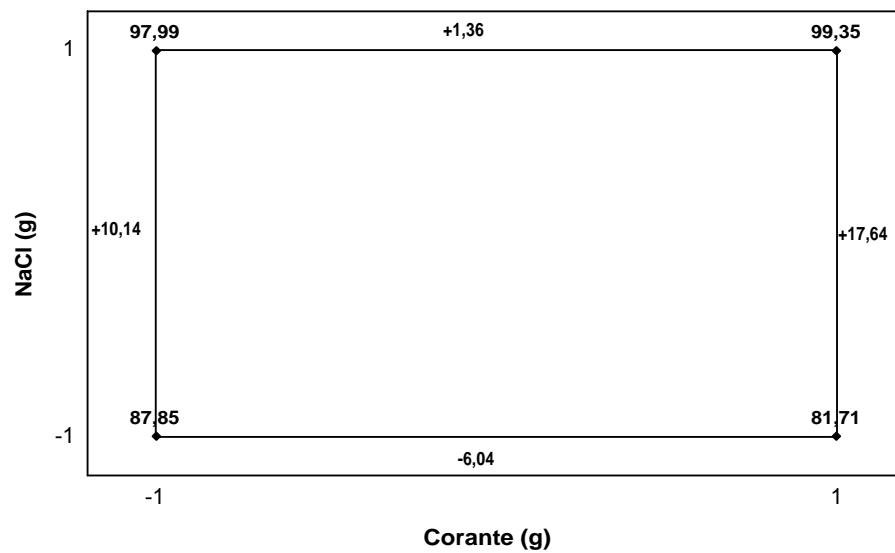


Figura 28 - Interpretação geométrica dos efeitos do fatorial 2^2 para argila ativada.

Nas Figuras 13 (página xx) 29, 30, 31 e 32 encontram-se os espectros do corante das argilas in natura e ativada antes e depois da adsorção do corante.

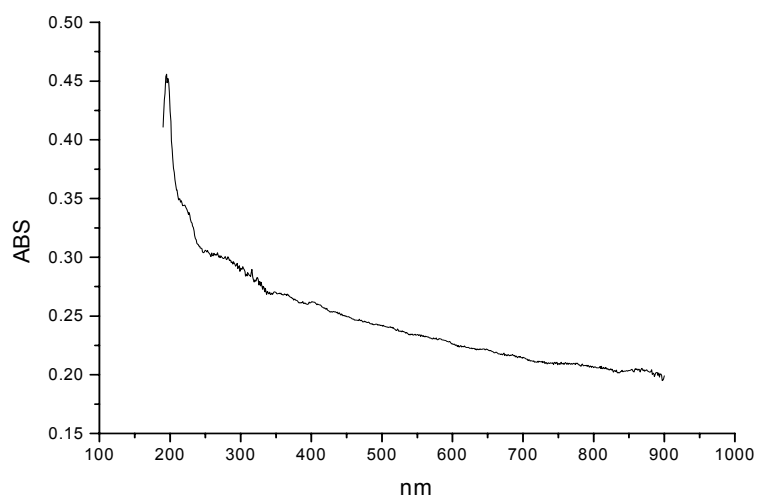


Figura 29 - Espectro UV da argila in natura

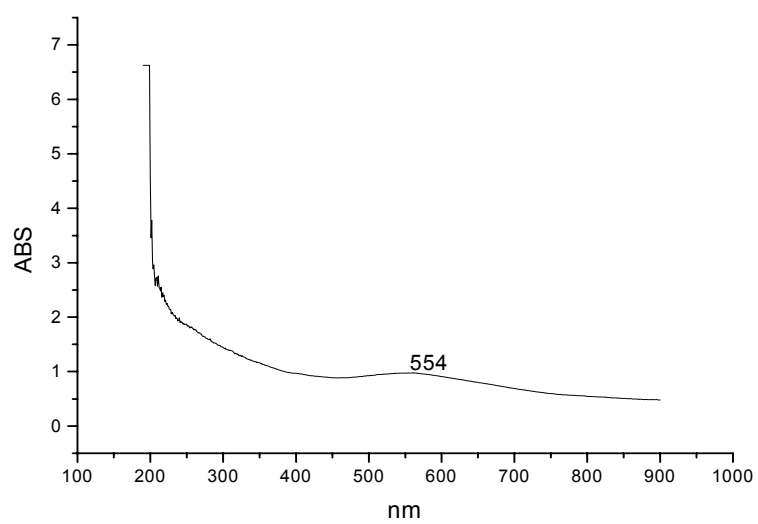


Figura 30 - Espectro UV da argila in natura após adsorção do corante

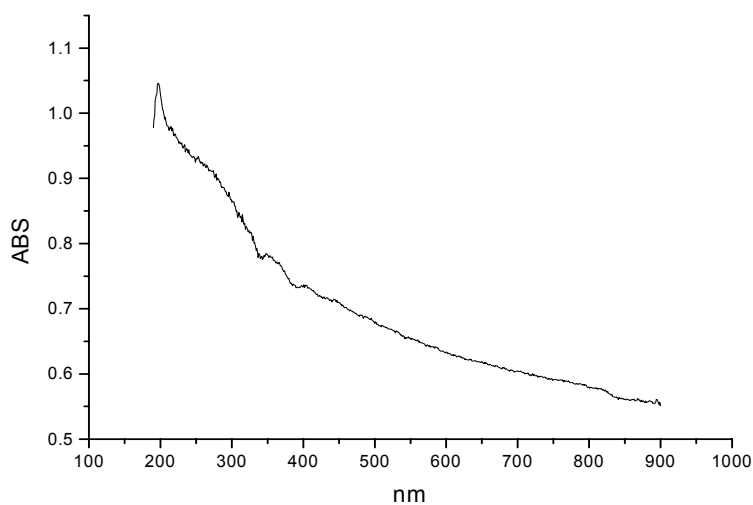


Figura 31 - Espectro UV da argila ativada

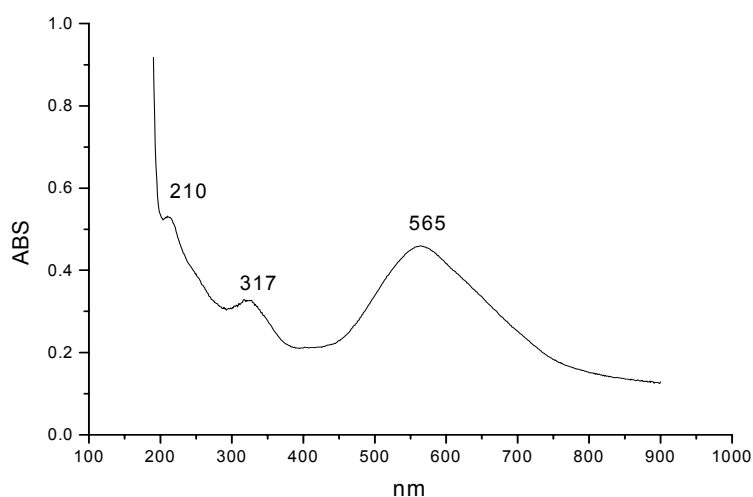


Figura 32 - Espectro UV da argila ativada após adsorção do corante

De acordo com os resultados apresentados no estudo do planejamento fatorial, comparando os espectros da argila in natura antes da adsorção do corante (Figura 29), e depois da adsorção do corante (Figura 30), observa-se que esta sofreu uma pequena alteração significando que a adsorção não foi completa. À adsorção do corante nas argilas, apresentou maior adsorção na argila ativada, o que pode ser comparado com o espectro do corante (Figura13) significando que a ativação da mesma favoreceu a adsorção do corante.

3.4. COMPORTAMENTO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE SOLOPHENYL CARBONO BRLE 400%

A evolução cinética do processo de remoção de cor através da adsorção com a argila esmectita em sua forma in natura foi avaliada experimentalmente em ensaios operados em adsorvedores descontínuos entre 0 e 570 min (Figura 33). A tendência ao equilíbrio para adsorção do corante se dá a partir de 50 min, estabilizando-se a partir de 350 min. Foi escolhido um tempo de 530 min para os experimentos de equilíbrio a fim de se garantir que o mesmo seja atingido. O pH no qual se desenvolvem os experimentos é o pH natural do efluente (pH = 8,6).

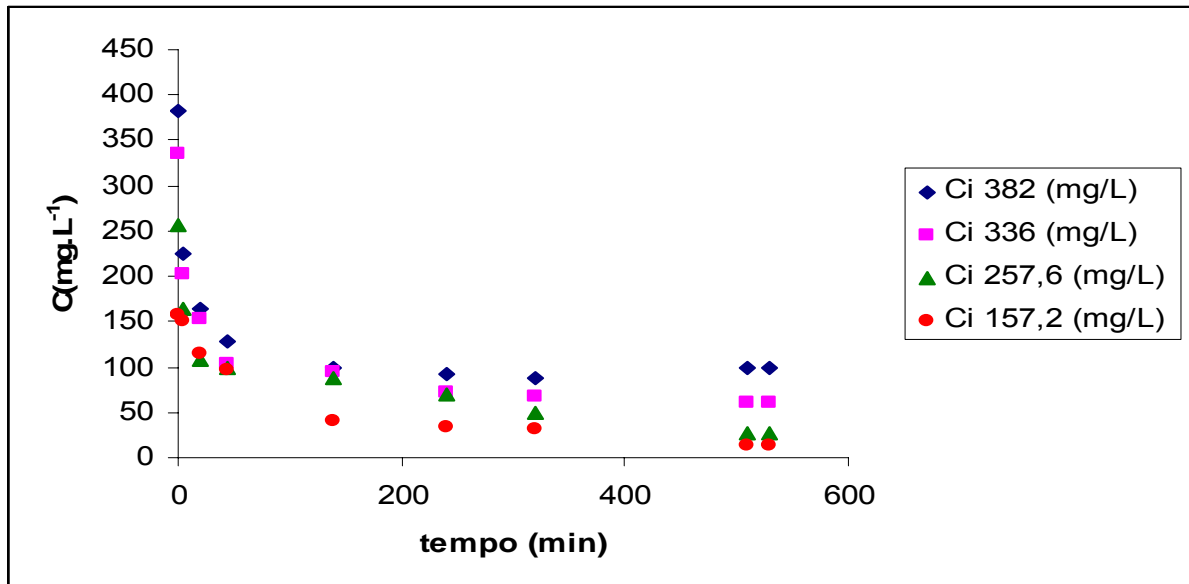


Figura 33 - Comportamento cinético da adsorção do corante *Solophenyl* carbono BRLE 400% em um efluente sintético através da argila in natura T = 22°C, Velocidade de agitação 300 rpm, pH 8,6.

A evolução cinética do processo de remoção de corantes através da adsorção com a argila esmectita em sua forma ativada foi avaliada experimentalmente em ensaios operados em adsorvedores descontínuos entre 0 e 30 min (Figura 34). A tendência equilíbrio para adsorção do corante se dá a partir de 5 min, estabilizando-se a partir de 7 min. Foi escolhido um tempo de 25 min para os experimentos de equilíbrio a fim de garantir que o mesmo seja atingido.

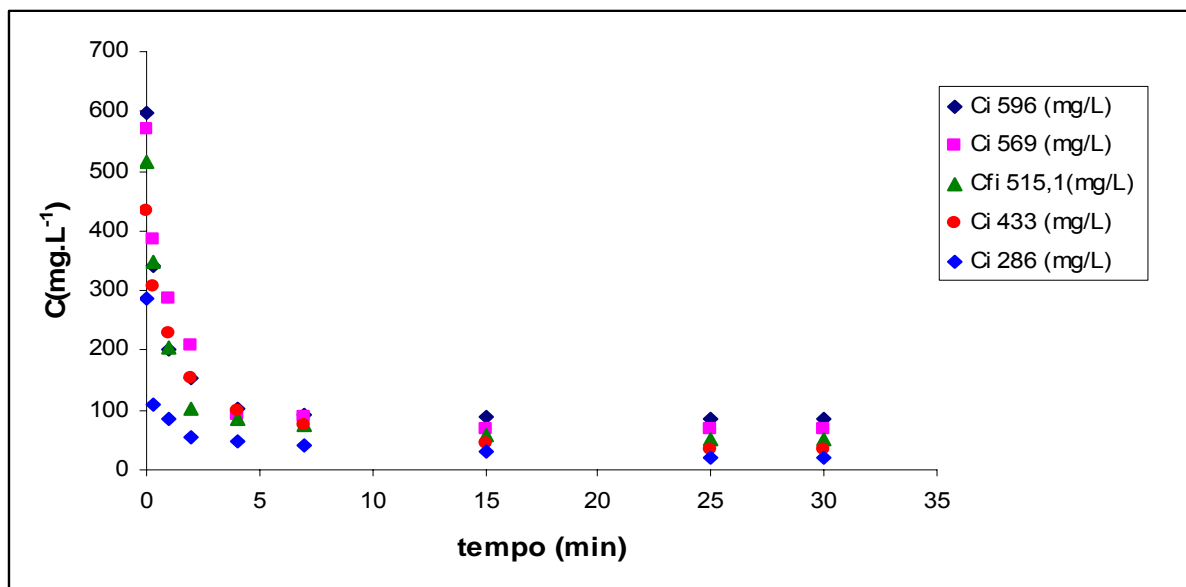


Figura 34 - Comportamento cinético da adsorção do corante *Solophenyl* carbono BRLE 400% em um efluente sintético através da argila ativada T= 22°C, pH 8,6 Velocidade de agitação 300 rpm.

3.5. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE SOLOPHENYL

Com base nos resultados obtidos na primeira fase experimental com o uso do planejamento fatorial, foram realizados os experimentos de equilíbrio de dessorção utilizando os seguintes valores 85mg do corante; 834mg de sal (NaCl) e 50mg da argila(ativada e in-natura)

As isotermas de equilíbrio de adsorção nos adsorventes foram obtidas através de ensaios em batelada, utilizando-se uma massa definida de adsorvente em erlenmeyer e concentrações diferentes de corante. Após o condicionamento os seguintes passos foram realizados: atingido o tempo de equilíbrio, estimado no estudo cinético: coletaram-se as

soluções, as quais, seguidas de filtração foram analisadas por espectrofotometria UV à 560nm; determinou-se assim, a cor removida em mg de corante por grama de argila. Os ensaios foram realizados em duplicata, e os resultados ajustados ao modelo de Langmuir conforme as equações seguintes.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (6.1)$$

Na forma linear,

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (6.2)$$

As isotermas experimentais de adsorção do corante *Solophenyl* carbono BRLE 400% estão representadas na Figura 35 para argila in natura, e na Figura 36 para argila ativada.

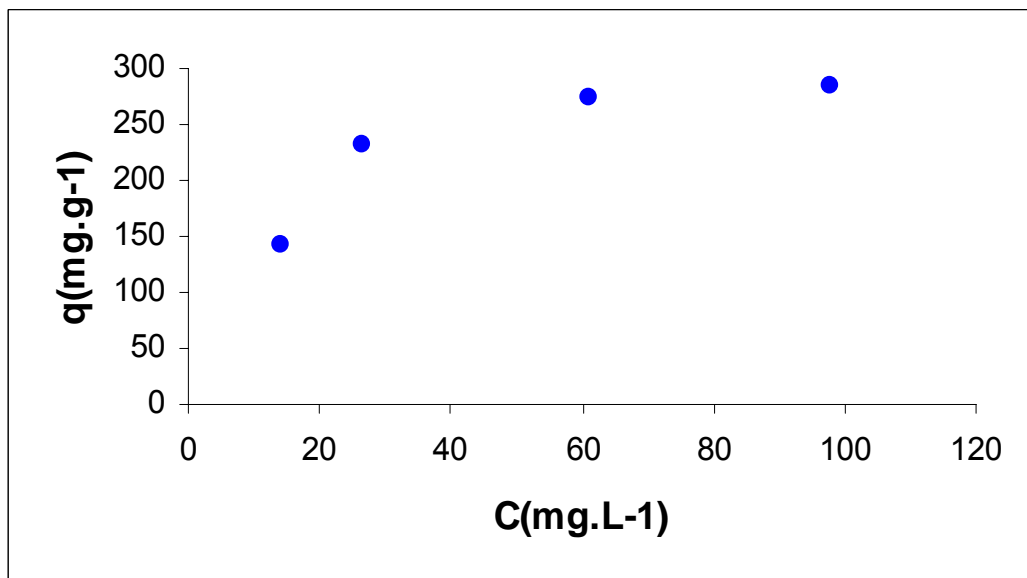


Figura 35 - Isoterma de adsorção do corante *Solophenyl* carbono BRLE 400% sobre a argila esmectita in natura T= 22°C; Velocidade de agitação 300 rpm; pH 8,6; m= 0,05g; 200 mesh.

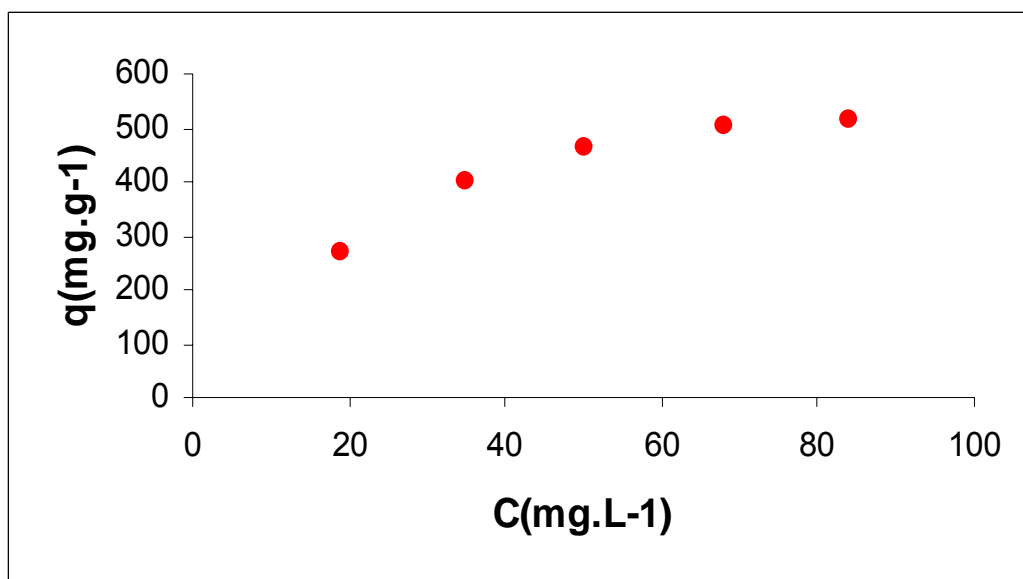


Figura 36 - Isoterma de adsorção do corante *Solophenyl* carbono BRLE 400% sobre a argila esmectita ativada T = 22°C; Velocidade de agitação 300 rpm; pH 8,6; m= 0,05g, 200 mesh.

Utilizando-se o modelo de Langmuir (Equação 6.2) para representar o comportamento experimental do equilíbrio de adsorção deste corante nas superfícies das argilas esmectitas, tem-se os seguintes correspondentes ajustes, segundo a forma linear: Figura 37, para a argila in natura e Figura 38, para a argila ativada.

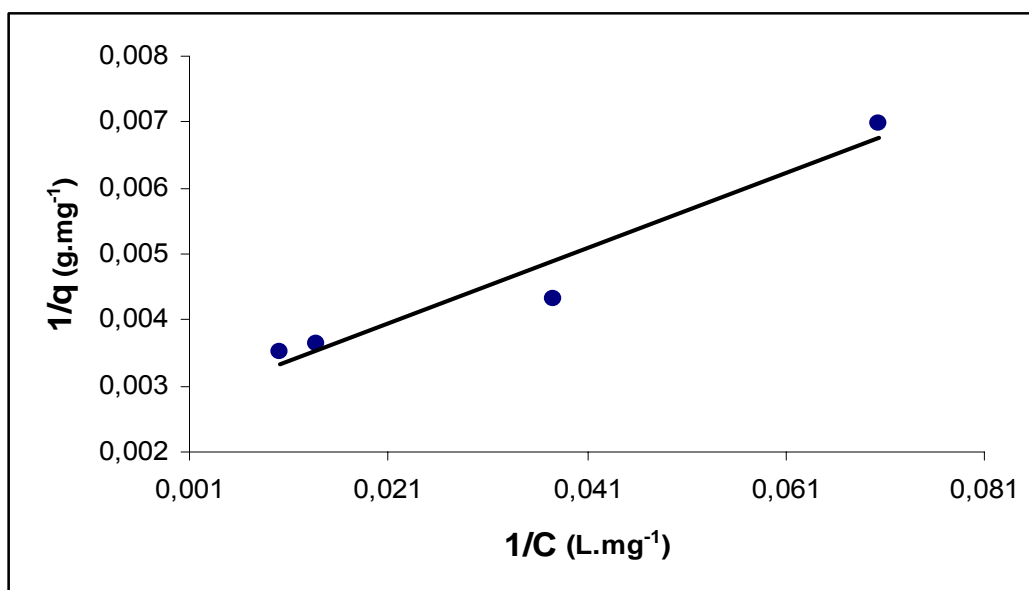


Figura 37 - Representação linear do modelo de adsorção Langmuir argila esmectita In natura T=22°C; Velocidade de agitação 300 rpm; pH 8,6; m= 0,05g, 200 mesh.

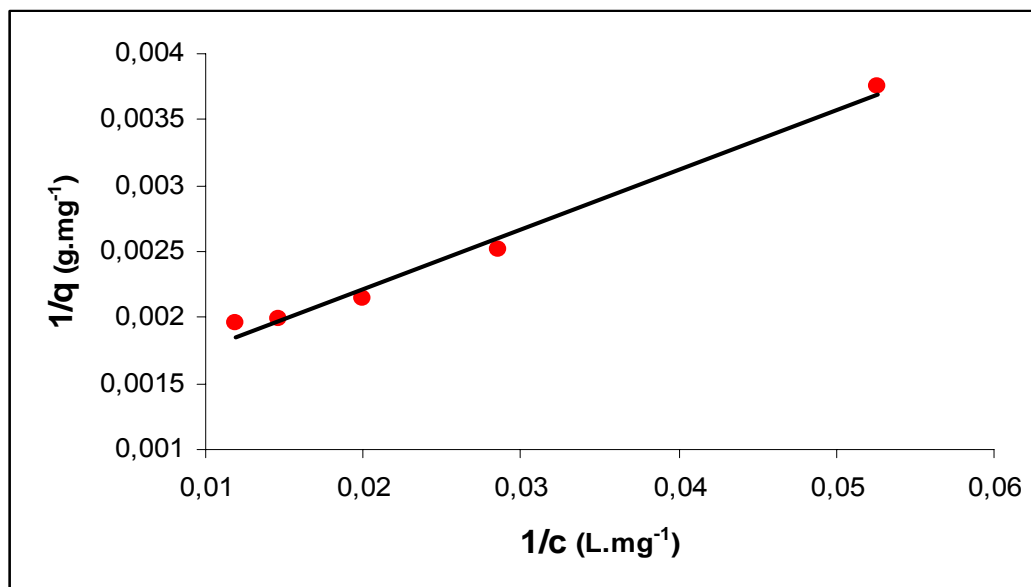


Figura 38 - Representação linear do modelo de adsorção Langmuir argila esmectita Ativada T=22°C; Velocidade de agitação 300 rpm; pH 8,6; m= 0,05g, 200 mesh. As regressões lineares permitem obter as equações das retas e a partir delas as capacidades máximas de adsorção e as constantes de adsorção das argilas que estão sumarizadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Coeficientes da equação de Langmuir: Capacidade máxima de adsorção(q_m), Constante de Langmuir(K_{eq}) e Coeficiente de Correlação(R^2)

	<i>ARGILA IN-NATURA</i>	<i>ARGILA ATIVADA</i>
q_m (mg/g)	370,37	769,23
K (cm ³ /g)	46,4	28,8
R^2	0,9587	0,9965

Na Tabela 12, para fins de comparação, estão relacionados, juntamente com os valores encontrados no presente trabalho, os resultados encontrados na literatura para parâmetros de adsorção de corantes. Feitas as comparações, constatam-se que as capacidades máximas de adsorção (q_m) e o tempos para o equilíbrio ser atingido observados para a argila esmectita Ativada atingiu a maior capacidade de adsorção ($q_m=769,23$ mg.g-1) em um menor tempo de 25 minutos, em relação aos outros adsorventes apresentados.

Tabela 12 - Resultados encontrados na literatura e no presente trabalho de parâmetros de adsorção de corantes em produtos in natura e em carvões ativados.

Adsorvente	q mg/g	Tempo (minutos)	Corante	Referência
Carvão comercial	434	–	Remazol Black B	AL-DEGS et al, (2000)
Carvão comercial	400	–	<i>Remazol red</i>	AL-DEGS et al, (2000)
Casca de eucalipto	90	360	<i>Remazol Black B</i>	MORAIS L.C. et al, (1999)
Carvão de casca de coco	11,04	<400	<i>Remazol vermelho RG</i>	BONAN L.C. et al, (2000)
Serragem	2,19	400	<i>Remazol vermelho RG</i>	BONAN L.C. et al, (2000)
Microesfera de Quitosana	30,4 (pH 2,0) 5,69 (pH 9,5)	480	<i>Reativo Laranja 16</i>	FURLAN, L. et al, 1998
Carvão	0,68	-	<i>Monoclorotriazina Amarelo</i>	ZANOTTA, P. A, (2000)
Carvão	0,38	-	<i>Monoclorotriazina Vermelho</i>	ZANOTTA, P. A, (2000)
Alumina	20,48	-	<i>Monoclorotriazina amarelo</i>	ZANOTTA, P. A, (2000)
Salvânia sp	133	360	<i>Rodamina B</i>	FINCATO et al, (2000)
Mesocarpo do coco verde	2,93	120	<i>Remazol Black B</i>	Leal,C (2003)
Argila Esmectita In natura	370,37	510	<i>Solophenyl carbono BRLE 400%</i>	Presente Trabalho
Argila Esmectita Ativada	769,23	25	<i>Solophenyl carbono BRLE 400%</i>	Presente Trabalho

3.6. AVALIAÇÃO DO MODELO REPRESENTATIVO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A evolução da cinética de adsorção é avaliada segundo o modelo de Langmuir. Aplica-se a Equação 3.3.5, na forma linear cuja forma assim se apresenta:

$$\ln\left(\frac{c - c''}{c - c'}\right) = \beta(c'' - c') \cdot t - \ln P \quad (3.3.5)$$

na qual C' , C'' , P e β são parâmetros relacionados à constante cinética de dessorção, ao volume da solução de corante, à massa de adsorvente, à constante de adsorção e à capacidade máxima de adsorção (ApêndiceA).

Tendo em vista a referida aplicação do modelo cinético desenvolvido são fornecidos dados iniciais e os valores obtidos experimentalmente a partir da isoterma de Langmuir. Utilizando-se os parâmetros da Tabela 13 para o modelo cinético, foram calculadas as concentrações em seus valores teóricos e comparados com os valores experimentais (Figuras 39 e 40).

Tabela 13 – Parâmetros do processo de adsorção.

<i>Parâmetros</i>	<i>ATIVADA</i>	<i>IN-NATURA</i>
m (g)	0,05	0,05
V (L)	0,05	0,05
C_o (mg.L ⁻¹)	569	157,2
q_m (mg.g ⁻¹)	769,23	370,37
k_{eq} (L.g ⁻¹)	28,8	46,4
K_{ads} (L.(g.min) ⁻¹)	0,5092	0,0102

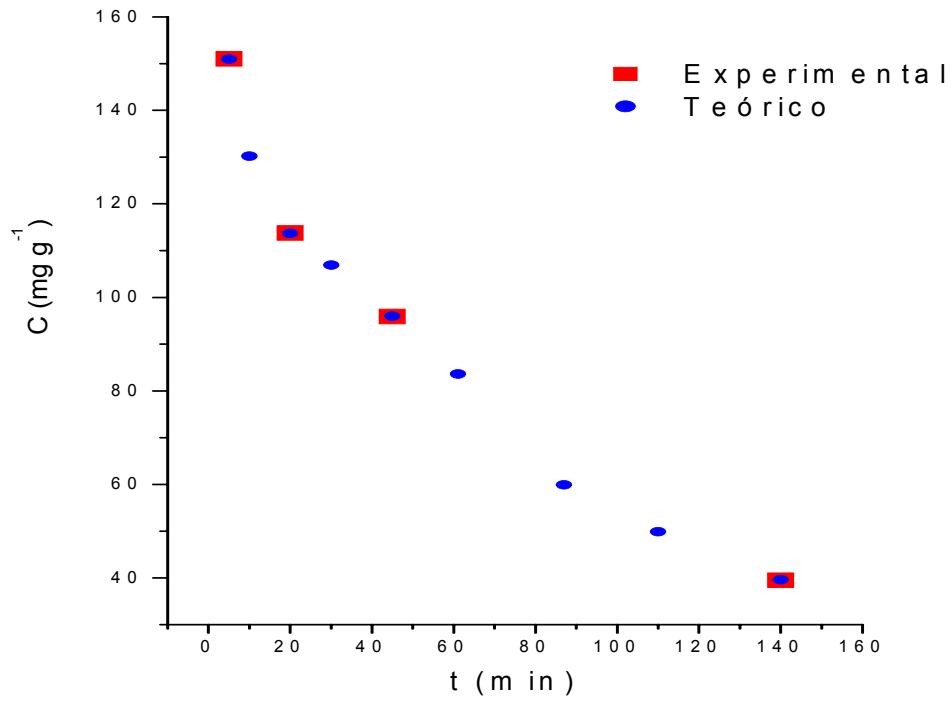


Figura 39 - Comparação entre os valores obtidos a partir do modelo teórico desenvolvido com valores experimentais, para argila in natura. ■ experimental, ● teórico.

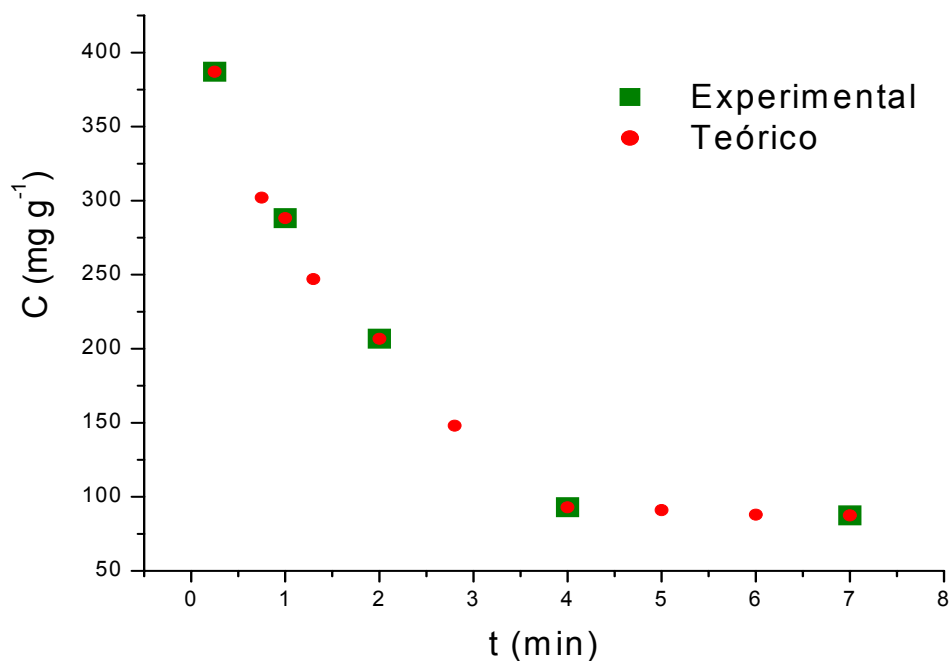


Figura 40 - Comparação entre os valores obtidos a partir do modelo teórico desenvolvido com valores experimentais, para argila ativada. experimental, teórico. ■ ●

Com base nos ajustes obtidos, observando-se adequações ao modelo proposto, tem-se resultados que dão significância aos valores das constantes cinéticas de adsorção do corante sobre a argila, os quais assumem valores cinco vezes maiores para argila ativada ($k_{ad} = 0,5092 \text{ L} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$) em comparação aquelas obtidas para a argila in natura ($k_{ad} = 0,0102 \text{ L} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$), conduzindo a um processo adsorptivo cerca de cinco vezes mais rápido, para a remoção do corante do meio aquoso.

CONCLUSÕES

Buscando-se solução para reduções de impactos ambientais provocados pela introdução de efluentes aquosos da indústria têxtil em cursos d'água naturais, promoveu-se na presente pesquisa a aplicação de um

processo adsorptivo, recorrendo-se ao uso de uma argila esmectita, para a remoção de corantes de meios aquosos em concentrações de até 700 mg. L⁻¹ de corantes do tipo *Solophenyl*.

Um planeamento experimental visando identificar os efeitos das variáveis operacionais permitiu concluir que a remoção do corante *Solophenyl* carbono em efluentes têxteis, através do uso dos adsorventes argila em sua forma in natura e ativada, apresentou para os níveis das variáveis estudadas. Concentrações de cloreto de sódio (NaCl) de 166800mg.L⁻¹ e 41700mg. L⁻¹; corante 6800mg. L⁻¹ e 1700mg. L⁻¹, que um aumento na concentração do cloreto de sódio provoca um aumento na remoção de cor, tanto para argila in natura, quanto para a ativada.

Caracterização de acidez superficial dos adsorventes aplicados via dessoção de base, evidenciam que a argila ativada apresenta uma energia de ativação de dessorção da base n-Butilamina maior em todos os níveis de temperatura estudados, comparativamente a argila in natura, destacando intensidades energéticas dessortivas em três níveis, significando ocorrências de sítios ácidos de adsorção fracos, médios e fortes.

O estabelecimento de equilíbrios de adsorção corante-argila, a 22C°; com pH = 8,6; sob condições: v = 300 rpm; m = 50mg de adsorvente; V = 0,05L de solução de corante e concentrações iniciais de 157,2mg.L⁻¹ a 382,0mg.L⁻¹, para argila in natura, e concentrações iniciais de 596,0mg.L⁻¹ a 286,0mg.L⁻¹, para argila ativada, conduziram a resultados experimentais representados pelo modelo de Langmuir, sendo as constantes de equilíbrio $K_{eq} = 0,0464 \text{ L.g}^{-1}$ para argila in natura; e $K_{eq} = 0,0288 \text{ L.g}^{-1}$ para argila ativada. A capacidade máxima de adsorção do *Solophenyl* carbono BRLE 400% sobre a argila in natura de $q_m = 370,34 \text{ mg.g}^{-1}$ apresentou valores cerca de metade da capacidade máxima de adsorção da argila ativada $q_m = 769,23 \text{ mg.g}^{-1}$.

Efeitos cinéticos de adsorção do corante com dois adsorventes mostraram que atinge-se o equilíbrio de adsorção com a argila ativada em cerca de 15 minutos, enquanto no contato com a argila in natura chega-se a um tempo operacional de equilíbrio de aproximadamente 350 minutos. As constantes cinéticas específicas de adsorção revelam valores: $k_{ad} = 0,5092 \text{ L.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ e $k_{ad} = 0,0102 \text{ L.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente, para as argilas ativada e in natura, confirmando a maior velocidade do processo adsorptivo para argila tratada previamente com ácido clorídrico.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Tendo em vista os resultados obtidos, indicadores da possibilidade de remoções com um adsorvente desenvolvido no Estrado de Pernambuco, e considerando as necessidades ambientais decorrentes da geração de

grandes volumes de efluentes têxteis com conteúdos de corantes, colocam-se como seqüência para o presente trabalho as seguintes propostas:

- conduzir o processo de remoção em unidades piloto de leito fixo com o adsorvente granulado em forma de pelotas;
- com base nos experimentos em leito fixo ajustar um modelo e utilizá-lo para simulação de processo em unidades de processamento em maior escala;
- após simulações, projetar e aplicar o sistema proposto em amostras reais de efluentes das lavanderias do município de Toritama/PE e outros municípios têxteis;
- desenvolver um processo dessortivo/extrativo de recuperação do corante adsorvido e do adsorvente utilizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS S. D.; FUSCO, W. e KANZELMEYER, T. Ozone, hydrogen peroxide/ozone and UV/ozone treatment of chromium- and copper-complex dyes: decolorization and meta release. *Ozone Sci. Engn*, v. 17, p. 149-162, 1995.
- AGUIAR, A. L. C.; SCHONBERGER, H. *Revista Têxtil*, São Paulo: R. da Silva Haydu e Cia Ltda, v. 3, p 100-114, 1995.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Wat. Res.*, v 34, n.3, p. 927-935, 2000.
- APHA – AWWA – WEF . Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th edition. American Public Health association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washigton, 1998.
- ASFOUR, H. M., FADALI, O. A.; NASSAR, M. M. e EI-GEUNDI, M. S. Colour removal from textile effluents using hardwood sawdust as adsorbent. *J. Chem Tech. Biotechnol.*, 35A, p. 28-35, 1985.
- BANAT, M. I. NIGAM, P., SINGH, D. e MARCHANT, R. Microbiol decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresource Technol.*, 58, p. 217-227, 1996.

- BARAÚNA, O. S. Estudo das argilas que recobrem as camadas de gipsita da Bacia Sedimentar do Araripe. Recife, 1991. 172 p. Dissertação, UFPE, Centro de Tecnologia, 1991.
- BELTRAME, L. T. C. Caracterização de efluente têxtil e Proposta de Tratamento. 156f. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, p 156. 1999.
- BONAN, L. C.; KOROISHI, E.T.; SILVA, C. F. Remoção de corantes de efluentes de indústrias têxteis utilizando diferentes adsorventes. Anais do III Encontro Brasileiro sobre Adsorção, p. 217, 2000.
- BOUSHER, A.; SHEN, X.; EDYVEAN, R. G. J. Removal of Coloured Organic Matter by Adsorption Onto Low-cost Waste Materials. Wat.Res. v. 31. n.8 p. 2084 – 2092, 1997.
- BRAILE, P. M.; CAVLACANTI, J. E. W. A. Tecidos. In: manual de tratamento de águas residuárias industriais, cap. 13, p. 319-344, 1993.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. J. Am. Chem. Soc., 60: 309, 1938.
- CASES, J. M.; BEREND, I.; FRANÇOIS, M.; URIOT, J. P.; MICHOT, L. J.; THOMAS, F.; Clays Clay Miner., 45, 18, 1997.
- CEPIS - CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE. Informe técnico sobre minimización de residuos em la industria textil. Lima: Ops/Cepis/Pub/96.14., p. 52, 1995.*
- CHOY, K. K.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. Resources. Conservation and Recycling, v. 27, p. 57-71, 1999.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – Ministério Do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente; Resolução Nº 357, de 25 de abril de 2005.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL –. Nota técnica sobre tecnologia de controle indústria têxtil. NT-22. São Paulo, 31 p. 1991.
- CORANTES E PIGMENTOS – a química das cores, revista eletrônica do departamento de química UFSC, Florianópolis 25.02.2001. <http://www.ufsc.br> acesso em dezembro 2002.

- CVETANIVIC, R. J. and AMENOMIYA, Y. – “application of temperature – Programmed Desorption Technique to Catalytic Studies” ; Adv. Catal . 17,103,103-149, 1967.
- FINCATO, F.; WALBER, M. & SCHNEIDER, I. A. H. Remoção do corante Rodamina B de efluentes do tingimento de ágatas por adsorção na biomassa do macrófito aquático salvinia sp.. Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Florianópolis, SC, p. 357-364, 1998.
- FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. Journal of Physical Chemical, v. 57, p. 385-470, 1906.
- FURTADO, M. P. Têxtil beneficiamento lucra com alta tecnologia. Química e Derivados, p. 10-16, 1996.
- GIORDANO, G. Remoção de cor em efluentes industriais, Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro , 1999.
- GARDINER, K. D.; BORNE, B.J. Textile waste waters; treatment and environmental effects. Stevenage, Water Research Centre. 1978.
- GOMES, C. F.; Argilas - O que são e para que servem, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1986.
- GONZALEZ, F.; Pesquera, C.; Benito, I.; Herrero, E.; Poncio, C.; Casuscelli, S.; Appl. Catal.,A, 181, 71, 1999.
- GRAU, P. Textile industry wastewater treatment. Water Science Technology, v. 24, p. 97, 1991.
- GREGG, S. J.; Sing, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press: London, 1982.
- GUARINO, A. W. S.; Polivanov, H.; Menezes, S. M. C.; San Gil, R. A. S.; J. Braz. Chem. Soc., 8, 581, 1997.
- JUANG, R. S.; TSENG, R. L.; WU, F. C. Use of chitin and chitosan in lobster shell wastes for colour removal from aqueous solutions. Journal of environmental Science and Health A., vol. 31, nº. 2, p. 325-338, 1996.

- JANSSEN, F.; "The Use of Thermal Analysis Techniques in Heterogeneous Catalysis. *Therm. Acta* 148, 137-147. 1989.
- KERMER, W. D.; RICHTER, I. S. Decolorization of deyhause waste water by ion-pair extraction. *Melliand Textilberichth*, Frankfurt: Druckerei Schwenk & Co. GmbH, 76(6), E116-E120, 1995.
- KIRBY, N.; MULLAN, G. M.; MARCHANT, R. Decolourisation of an artificial textile effluent by *Phanerochaete chrsosporium*. *Biotechnology Letters*, v. 17, nº 7, p. 761-764, 1995.
- LAMBERT, S.D. GRAHAM, N.J.D., SOLLAR, C. J. e FOWLE, G. D. Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Wat. Sci. Tech.* 36, p. 173-180, 1996.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal American of Chemical Society*, v. 40, p. 1361, 1918.
- LEAL, C.C.A, Avaliação e remoção do corante remazol black B com mesocarpo de coco Verde, Dissertação de mestrado, Recife Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco 2002
- LIN, H. S. Adsorption of disperse dye by various adsorbents. *J. Chem Tech. Biotechnol.*, 58, p. 773-780, 1993.
- LIN, H S. e PENG, F. C., Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge, *Wat. Res.*, v. 30, p.587-592, 1996.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U.; Argilas e minerais, *Quimica. Nova*, 22, 104, 1999.
- MCKAY, G. Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon II: column studies and simplified design models. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 32, p. 773-780, 1982.
- MCKAY, G. BLAIR, H. S. E GARDINER, J.R. Adsorption of dyes on chitin. I equilibrium studies. *J. App. Pol. Sci*, 27, p. 3043-3057, 1982.
- MCKAY, G. Coloured effluent - Environmental and legal aspects. *Water & Waste Treatment*, p. 37-41, 1979.
- MCKAY, G. Colour removal by adsorption. *Am. Dyestuff Rep.*, v. 69, p. 38-46, 1980.
- MCKAY, G. Design Models for adsorption systems in wastewater treatment. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 31, p. 717-731, 1981.
- MEYER, V.; CARLSSON, F.H.H.; OELLERMANN, R.A. Decolourization of textile effluent using a low cost natural adsorbent material. *Wat. Sci. Tech.* v.26, n.5-6, p.1205-1211, 1992.

- MESHKO, V.; MARKOWSKA, L.; MINCHEVA, M.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Wat. res*, v. 35, n° 14, p. 3357-3366, 2001.
- MORENO, S.; SUN KOU, R.; PONCELET, G.; *J. PHYS.CHEM. B*, 101, 1569; 1997
- NASSAR, M. M. e MAGDY, Y. H. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. *Chem. Engng. J.*, 66, p. 223-226, 1997.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, Editora da Unicamp, Campinas, p. 401, 2001.
- PELEKANIC; SMOEYNINK, V. L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, v. 38, p. 1423-1436, 2000.
- PROJETO CPRH/GTZ. Roteiro complementar de fiscalização e licenciamento da tipologia têxtil. Recife, p. 110, 2001.
- RAMAKIISHNA, K. R. e VIRARAGHAVAN, T. Dye removal using low cost adsorbents. *Wat. Sci. Tech.*, 36, No 2-3, p. 189-196, 1997.
- SANTOS, P. S.; *Ciência e Tecnologia das Argilas*, Ed. Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1989.
- SRIVASTAVA, P. N. e PRAKASH, A. Bio-accumulation of heavy metals by algae and wheat plants fed by textile effluents. *J. Ind. Poll. Control Fed.*, 7, p 25-30, 1991.
- SILVA, E. T.; GUARINO, A. W. S.; AGUIAR, A. P.; AGUIAR, M. R. M.; *Anais do II Encontro Técnico de Materiais e Química*, Rio de Janeiro, Brasil, 1997.
- SOUZA, J.R; M.A. de MELO; J de M. DANTAS e D.M. de A. MELO. Clarificação de efluentes da indústria têxtil utilizando vermiculita ativada. 2° encontro Brasileiro sobre adsorção; anais de trabalhos apresentados, Maio 1998.
- SMÍŠEK, M.; CERNÝ, S. *Active carbon manufacture, porpentes and applications*. Elsevier, Amsterdam, 1970.
- TSAI, J. H.; CHEN, X. G.; JEYASEELAN, S.; GRAHM, N. Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk. *Chemosfere*, v. 44, p. 45-51, 2001.

- VAZOLLER, R. F. Biodiversidade: perspectivas e oportunidades tecnológicas, Microbiologia e saneamento ambiental. Disponível em <http://www.bdt.org.br/publicações>. Acesso em janeiro 2001.
- WEBB, P. A.; ORR JR, C. Analytical methods in fine particle technology. Micromeritics Instrument Corp., Norcross, 1997.
- YOSHIDA, H., FUKUDA, S. e KATAOKA, T. Recovery of direct dyes and acid dyes by adsorption on chitosan fiber: equilibria. Wat. Sci. Techn., 23, 1991.
- ZANONI, M.V.B., CARNEIRO, P.A, O descarte dos corantes têxteis. Ciência Hoje, v. 29, nº 174, p. 61-64, 2001.
- ZANOTTA, P. A.; PERUCH, M. G. B.; MOREIRA, R. F. P. M. e PORTO, L. M. Remoção de corantes de efluentes têxteis por adsorção. Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Florianópolis, SC, p. 475-484, 1998.

ANEXO 1

Metodologia e resultados de análises de metais no corante *Solophenyl* carbono BRLE 400% (metaloftalocianina)

Procedimento Analítico:

- **Pesar 1000mg do corante Solophenyl carbono BRLE 400% (metaloftalocianina);**
- **Dissolver em 0,5L de água MILLI-Q;**
- **Adicionar 0,01L de HNO₃ Concentrado 65% Merck;**

- Levar à chapa digestora (Quimis) até redução para +/- 40 mL;
- Filtrar em papel de filtro Whatmann faixa azul (filtração lenta) e transferir para balão volumétrico de 0,05L, aferindo com água destilada;
- Fazer leitura em Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

Os resultados apresentados foram realizados no laboratório da CPRH –
Agencia Estadual de Meio Ambiente.

Cádmio – Não detectável Limite de detecção(0,05mg.L⁻¹)

Chumbo - Não detectável Limite de detecção(0,01 mg.L⁻¹)

Cobre - Não detectável Limite de detecção(0,05 mg.L⁻¹)

Cromo - Não detectável Limite de detecção(0,01 mg.L⁻¹)

Ferro – 0,20 mg.L⁻¹

Manganês – 0,10 mg.L⁻¹

Níquel – 0,20 mg.L⁻¹

Zinco – 0,66 mg.L⁻¹

ANEXO 2

Metodologia para avaliação da acidez das argilas IN NATURA e ATIVADA

por: Dessorção – Adsorção de n-Butilamina

Sólidos adsorventes ou catalíticos possuem acidez superficial identificada pela presença de sítios ativos ácidos. Inerentes às interações fluido-sólido estes apresentam variadas intensidade relacionada às absorções de diferentes componentes de fases fluidas em contato com o sólido. Recorrendo à possibilidade de adsorção de bases de

uma fase fluida sobre sítios ácidos, busca-se proceder à remoção das moléculas de uma base adsorvida, promovendo-se a dessorção sob elevação programada de temperatura. Numa faixa de temperatura há possibilidade de se identificar diferentes sub-faixas, nas quais distintos teores da base adsorvida são liberados dessortivamente. Assim, propõe-se que a baixa temperatura ocorra dessorção das moléculas da base adsorvidas em sítios relativamente de reduzida acidez. Nas faixas de temperatura intermediárias e elevadas, dessorvem moléculas adsorvidas em sítios ácidos possuidores de acidez intermediária e forte, respectivamente.

ANEXO 3

Metodologia Complementar

As amostras de efluentes têxteis foram coletadas e conservadas obedecendo à metodologia (APHA-AWWA-WEF,1999) para determinações de: temperatura, pH, DBO, DQO, COR, SÓLIDOS TOTAIS, METAIS (ferro, cádmio, chumbo, níquel, zinco, cobre, cromo e manganês).Todas as amostras foram coletadas na Lavanderia Céu Azul no município de Toritama/PE

TEMPERATURA

Termômetro de mercúrio (0 à 100°C)
Medida "in loco"

DBO

Frasco – plástico (polietileno ou equivalente) ou vidro.

Volume requerido – 1L.

Preservativo – refrigeração a 4° C

Prazo para análise – 6 horas.

DQO

Frasco – plástico (polietileno ou equivalente) ou vidro.

Volume requerido – 0,1L

Preservativo – adicionar H₂SO₄ concentrado até pH 2.

Prazo para análise – 7 horas.

METAIS

Frasco - plástico (polietileno ou equivalente) ou vidro lavado com HNO₃, 50% V/V e enxaguado com água deionizada.

Volume requerido – 1L

Preservativo – adicionar HNO₃, concentrado até pH ficar menor que 2

Prazo para análise – 6 meses

RESÍDUOS SÓLIDOS TOTAIS

Frasco - plástico (polietileno ou equivalente) ou vidro.

Volume requerido – 1L

Preservativo – não é necessário

Prazo para análise – 24 horas

pH

Frasco - plástico (polietileno ou equivalente) ou vidro

Volume requerido – 0,2L

Preservativo - medida de campo

Prazo para análise - imediatamente após a coleta

ANEXO 4

Construção da curva de calibração do corante *Solophenyl* carbono BRLE 400%

(metaloftalocianina)

PROCEDIMENTO

SOLUÇÃO PADRÃO 1000mg.L⁻¹

- **Pesar 1000mg do corante;**
- **Pesar 166,8g de NaCl (comercial)**
- **Diluir para 1L em balão volumétrico;**
- **Fazer diluições apropriadas para estabelecer a curva de calibração nas concentrações de 5 mg.L⁻¹. a 500 mg.L⁻¹.**

As leituras foram feitas em duplicata em Espectrofotômetro UV-Visível Fenton, a um comprimento de onda de 560nm de acordo com o Espectro de ultra violeta do corante, comprimento de onda de maior absorção do corante.

concentração(mg.L ⁻¹)	absorbância
0	0
5	0,047
10	0,091
20	0,189
50	0,425
100	0,743
200	1,284
300	1,835
400	2,36
500	2,949

$$Y = 0,0058X + 0,0714$$

ONDE:

Y = Concentração

X= Abs

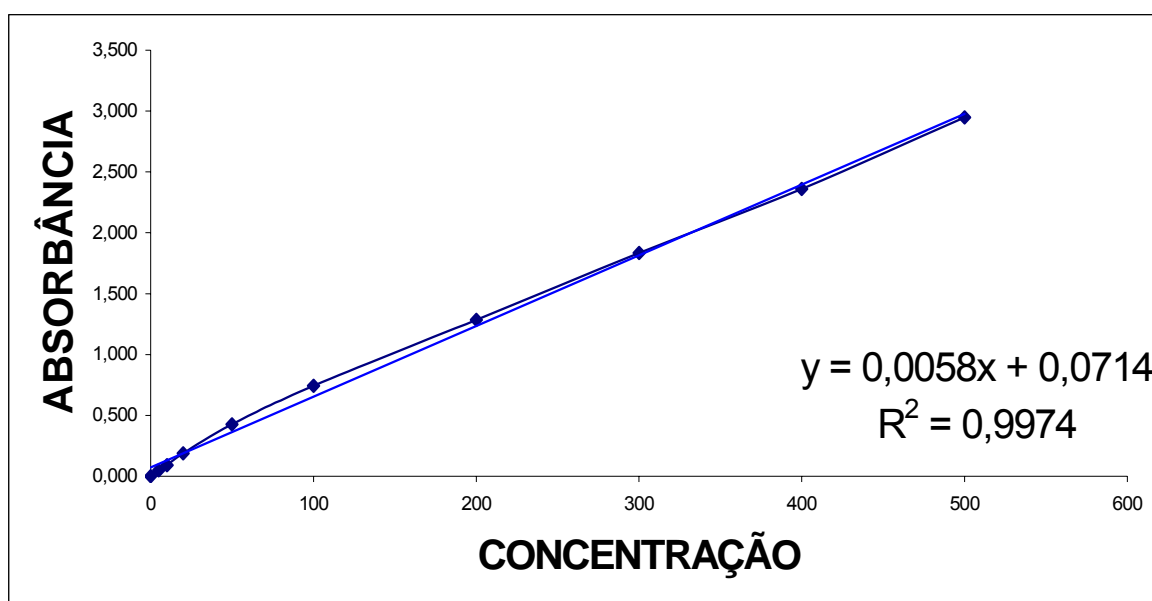


Figura 40 : Curva de calibração do corante Solophenyl

APÊNDICE 1

MODELAGEM CINÉTICA

Lei Cinética do Processo de Adsorção segundo **Langmuir**

$$\frac{dq}{dt} = KadC(1 - \theta) - Kd \quad \text{sendo } \theta = \frac{q}{qm}$$

$$Keq = \frac{Kad}{Kd}$$

$$\frac{dq}{dt} = KadC \left(1 - \frac{q}{qm} \right) - Kd \frac{q}{qm} \quad (*)$$

$$\frac{dq}{dt} = Kad \left[C \left(1 - \frac{q}{qm} \right) - \frac{1}{Kd} \frac{q}{qm} \right]$$

$$\text{sendo } \left(\frac{Co - C}{m} \right) V = q$$

$$\frac{V}{m} \frac{dc}{dt} = Kad \left\{ C \left[1 - \frac{(Co - C)V}{m qm} \right] - \frac{1}{keq} \frac{(Co - C)V}{m qm} \right\}$$

$$-\frac{dc}{dt} = \underbrace{\frac{m Kad}{V}}_{\beta} \left\{ C \underbrace{\frac{V}{m qm}}_{\alpha} [Co - C - C^2] \frac{V}{keq m qm} (Co - C) \right\}$$

$$-\frac{dc}{dt} = \beta \left(C - \alpha C_0 C + \alpha C^2 - \frac{\alpha}{keq} C_0 \right)$$

$$-\frac{dc}{dt} = \beta \left[\underbrace{\left(1 - \alpha C_0 - \frac{\alpha}{keq} \right)}_M C + \alpha C^2 - \underbrace{\frac{\alpha}{keq} C_0}_N \right]$$

$$-\frac{dc}{dt} = \beta (M C + \alpha C^2 - N)$$

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{\alpha C^2 + MC - N} = \beta \int_0^t dt = \beta t$$

$$\frac{1}{\alpha C^2 + MC - N} = \frac{A}{(C - C')} + \frac{B}{(C - C'')}$$

Sendo:

$$\alpha = \frac{V}{m \, qm}$$

$$M = \left(1 - \alpha C_0 - \frac{\alpha}{keq} \right)$$

$$N = \frac{\alpha}{keq} C_0$$

$$A(C - C'') + B(C - C') = 1$$

$$AC - AC'' + BC - BC' = 1$$

$$(A + B)C - AC'' - BC' = 1$$

$$A + B = 0 \Rightarrow A = -B$$

$$-AC'' - BC' = 1$$

$$BC'' - BC' = 1$$

$$B(C'' - C') = 1$$

$$B = \frac{1}{C'' - C'}$$

$$A = -\frac{1}{C'' - C'}$$

Então:

$$-\frac{1}{(C'' - C')} \int_{c_0}^c \frac{dc}{C - C'} + \frac{1}{(C'' - C')} \int_{c_0}^c \frac{dc}{(C - C'')} = \beta t$$

$$\frac{1}{(C'' - C')} \left[-l\eta(C - C') \Big|_{c_0}^c + \frac{1}{C'' - C} l\eta(C - C') \Big|_{c_0}^c \right] = \beta t$$

$$\frac{1}{(C'' - C')} \left[-l\eta\left(\frac{C - C'}{C_0 - C'}\right) + l\eta\left(\frac{C - C''}{C_0 - C''}\right) \right] = \beta t$$

$$\frac{1}{(C'' - C)} \ln \left(\frac{\frac{C - C''}{C_0 - C''}}{\frac{C - C'}{C_0 - C'}} \right) = \beta t$$

$$\ln \left[\underbrace{\frac{(C_0 - C')}{(C_0 - C'')}}_P \frac{(C - C'')}{(C - C')} \right] = \beta (C'' - C') t$$

$$\ln P \left(\frac{C - C''}{C - C'} \right) = \beta (C'' - C') t$$

$$\ln P + \ln \left(\frac{C - C''}{C - C'} \right) = \beta (C'' - C') t$$

$$\underbrace{\ln \left(\frac{C - C''}{C - C'} \right)}_Y = \beta (C'' - C') \underbrace{t}_X - \ln P$$

APÊNDICE 2

Avaliação das energias de dessorção da n-Butilamina

Analisando os gráficos de DSC nas cinco velocidades de aquecimento. Figuras 15,16,17,18 e 19 para argila ativada, 20,21,22,23 e 24 para argila in natura foram escolhidos os três picos de maior intensidade, e foi aplicado a equação de CVETANOVIC e AMENOMIYA (1967).

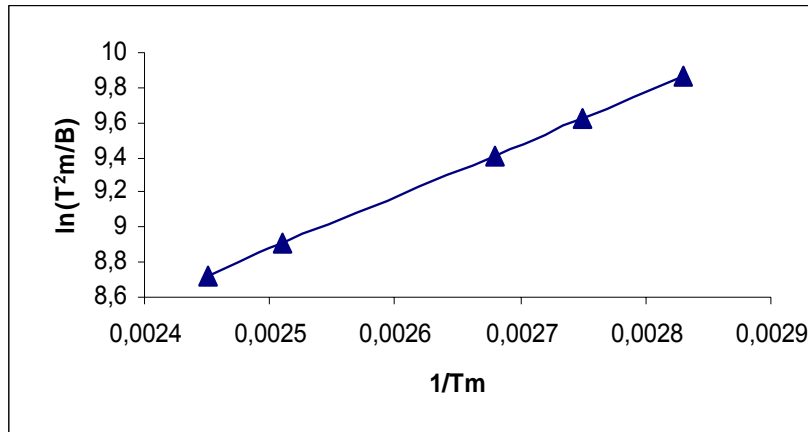
$$\ln \left[\frac{T^2 m}{\beta} \right] = \left[\frac{E_d}{RT_m} \right] + \ln \left[\frac{E_d}{A.R.n.\theta_m^{n-1}} \right] \quad (5.3.1)$$

PROCEDIMENTO PARA A ARGILA ATIVADA

1º PICO

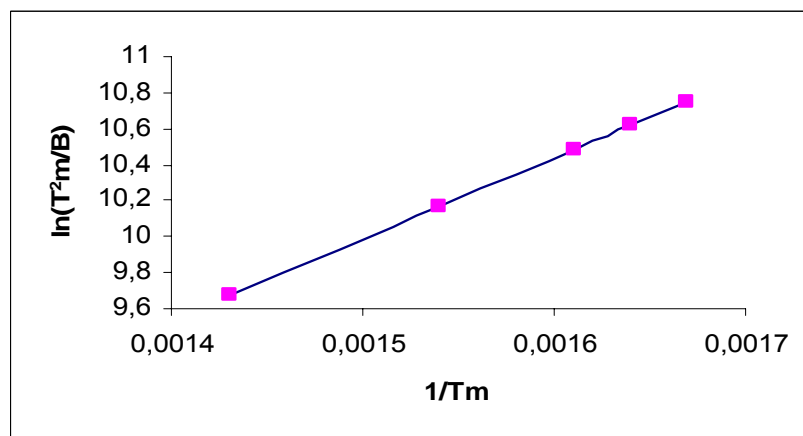
T(K)	353	363	373	398	408
-------------	-----	-----	-----	-----	-----

T(° C)	80	90	100	125	135
β	5	10	15	20	25
$\ln(T^2m/\beta)$	10,12	9,49	9,14	8,98	8,8
1/T	0,00283	0,00275	0,00268	0,00251	0,00245



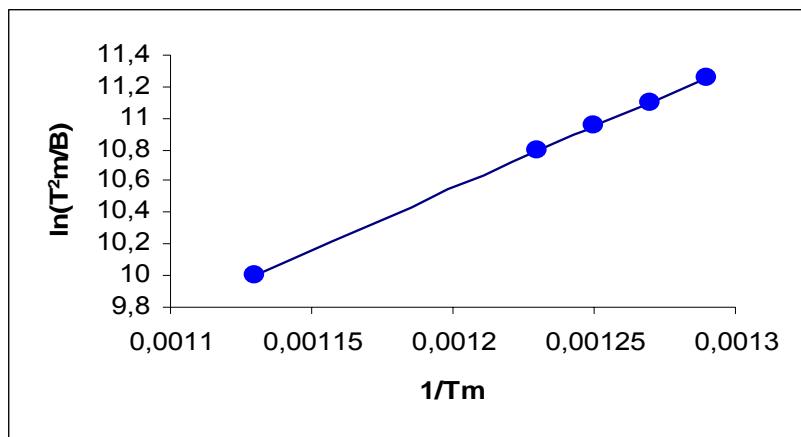
2° PICO

T(K)	598	608	623	649	698
T(° C)	325	335	350	375	425
β	5	10	15	20	25
$\ln(T^2m/\beta)$	11,18	10,52	10,16	9,95	9,88
1/T	0,00167	0,00164	0,00161	0,00154	0,00143



3° PICO

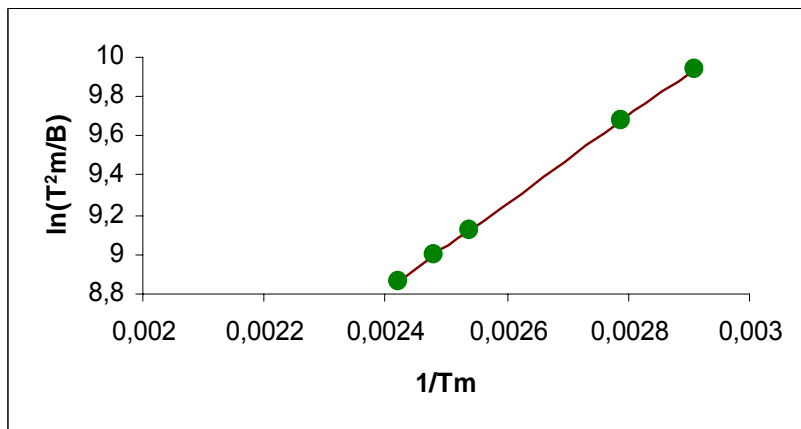
T(K)	773	788	798	886	808
T(° C)	500	515	525	540	535
β	5	10	15	20	25
$\ln(T^2m/\beta)$	11,69	11,03	10,66	10,55	10,17
1/T	0,00129	0,00127	0,00125	0,00123	0,00113



PROCEDIMENTO PARA A ARGILA IN NATURA

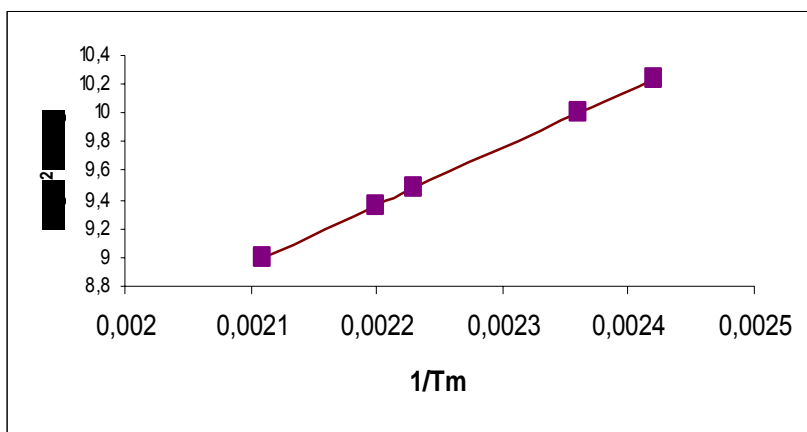
1° PICO

T(K)	343	358	393	403	413
T(° C)	70	85	120	130	140
β	5	10	15	20	25
ln(T²m/β)	10,07	9,46	9,24	9	8,83
1/Tm	0,00291	0,00279	0,00254	0,00248	0,00242



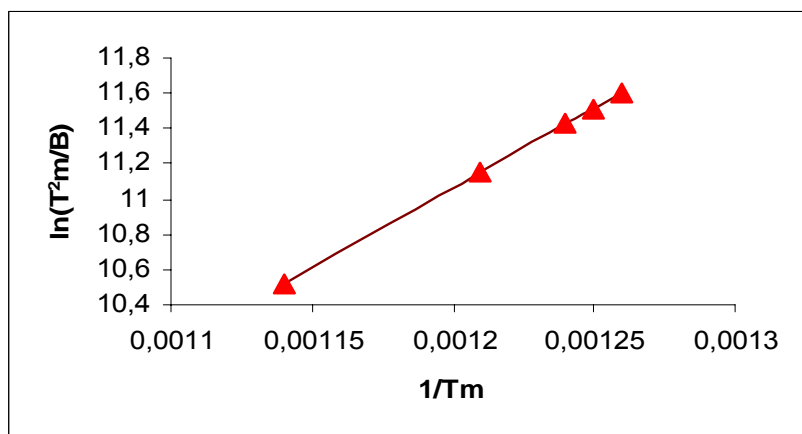
2° PICO

T(K)	413	423	448	453	473
T(° C)	140	150	175	180	200
β	5	10	15	20	25
ln(T²m/β)	10,44	9,79	9,5	9,24	9,1
1/Tm	0,00242	0,00236	0,00223	0,0022	0,00211



3° PICO

T(K)	793	798	808	823	873
T(° C)	520	525	535	550	400
β	5	10	15	20	25
$\ln(T_2/\beta)$	11,74	11,06	10,68	10,43	10,32
$1/T$	0,00126	0,00125	0,00124	0,00121	0,00114



Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)