



Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental
Mestrado em Engenharia Ambiental

Betânia Latini Gomes

**“ADSORÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS VERMELHO BSB,
VERMELHO TRIFIX E AZUL MARINHO CLR COM RESÍDUO
DA FABRICAÇÃO DE ALUMINA”**

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós –
Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade
Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do título: “Mestre em
Engenharia Ambiental - Área de Concentração:
Saneamento Ambiental”

Orientador: Prof. Dr. Cornélio de Freitas Carvalho

Ouro Preto, MG

2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

G633a

Gomes, Betânia Latini.

Adsorção dos corantes têxteis vermelho BSB, vermelho trifix e azul marinho CLR com resíduo da fabricação de alumina [manuscrito] / Betânia Latini Gomes. - 2010.

xiii, 101 f. : il., color., graf., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Cornélio de Freitas Carvalho.

Co-orientador: Prof. Dr. José Fernando de Paiva.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto.
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Mestrado em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Saneamento Ambiental.

1. Adsorção - Teses. 2. Corantes - Teses. 3. Corantes sintéticos - Teses.
I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 628.4.038

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br



UFOP
Universidade Federal
de Ouro Preto

Ministério da Educação
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental
ICEB - Campus – Morro do Cruzeiro
Ouro Preto – MG – CEP 35.400-000
Fone: (31)3559-1725
E-mail: proamb@ufop.br

“Adsorção dos corantes têxteis vermelho trifix, vermelho BSB e azul marinho CLR com um rejeito da fabricação de alumina”

Autora: Betânia Latini Gomes

Dissertação defendida e aprovada, em 03 de dezembro de 2010, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Professor Dr. Cornélio de Freitas Carvalho - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Professora Dr^a. Maria Irene Yoshida
Universidade Federal de Minas Gerais

Professor Dr. Laurent Frederic Gil
Universidade Federal de Ouro Preto

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família, pelo apoio e carinho durante toda minha trajetória acadêmica.

Às amigas de república, Carla, Beth, Natiele e, em especial, minha irmã querida, Beatriz, pela acolhida.

Ao meu companheiro e amigo Marcus, pelo incentivo e apoio incondicional nos momentos finais.

Aos colegas de laboratório e de turma da UFOP, pelos momentos de alegria, estudos e intenso trabalho.

Agradeço ainda ao professor Cornélio, pelos ensinamentos e pela paciência.

Enfim, quero a todas as pessoas que contribuíram para que este trabalho fosse realizado, muito obrigada!

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| LISTA DE FIGURAS | v |
| LISTA DE TABELAS | viii |
| LISTA DE QUADROS | viii |
| LISTA DE NOTAÇÕES | ix |
| RESUMO | x |
| ABSTRACT | xii |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Objetivos..... | 2 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 2.1. Processo Produtivo Têxtil e a Geração de Efluentes..... | 3 |
| 2.1.1. Produtos Auxiliares..... | 7 |
| 2.2. Corantes Têxteis..... | 7 |
| 2.2.1. Classificação..... | 8 |
| 2.2.2. Toxicidade..... | 10 |
| 2.3. Tratamento dos Efluentes Têxteis..... | 11 |
| 2.4. Adsorção..... | 13 |
| 2.4.1. Isotermas de Adsorção..... | 15 |
| 2.5. Carvão Ativado..... | 19 |
| 2.6. Rejeito da Fabricação de Alumina..... | 19 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 21 |
| 3.1. Adsorventes..... | 21 |
| 3.1.1. Rejeito da Fabricação de Alumina..... | 22 |
| 3.1.2. Carvão Ativado..... | 23 |
| 3.2. Corantes Têxteis Utilizados..... | 24 |
| 3.3. Hidrólise dos Corantes..... | 24 |
| 3.4. Espectros de Absorção..... | 24 |
| 3.5. Curvas de Calibração..... | 25 |
| 3.6. Ensaio de Adsorção com os Corantes Puros..... | 25 |
| 3.6.1. Tempo de Equilíbrio e Massa de Adsorvente..... | 26 |
| 3.6.2. Estudos em Função do pH..... | 26 |
| 3.7. Caracterização Físico-Química dos Efluentes..... | 27 |
| 3.8. Ensaio de Adsorção com os Efluentes Têxteis..... | 28 |

| | |
|--|-----------|
| 3.9. Regeneração dos Adsorventes..... | 28 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 29 |
| 4.1. Caracterização e Classificação do Rejeito..... | 29 |
| 4.2. Caracterização do Carvão Ativado..... | 33 |
| 4.3. Corantes Têxteis Utilizados..... | 35 |
| 4.3.1. Espectros de Absorção..... | 37 |
| 4.3.2. Curvas de Calibração..... | 39 |
| 4.4. Ensaio de Adsorção | 40 |
| 4.4.1. Determinação do Tempo de Equilíbrio e a Massa de Adsorvente | 40 |
| 4.4.2. Construção das Isotermas de Adsorção | 52 |
| 4.4.2.1. Influência do pH do meio | 52 |
| 4.4.2.2. Influência da Temperatura..... | 59 |
| 4.5. Caracterização Físico-Química dos Efluentes..... | 63 |
| 4.6. Ensaio de Adsorção com os Efluentes Têxteis | 64 |
| 4.7. Regeneração dos Adsorventes..... | 66 |
| 5. CONCLUSÃO..... | 67 |
| 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 68 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 69 |
| 8. ANEXOS | 77 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 - Etapas da produção têxtil | 4 |
| Figura 2.2 - Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante | 8 |
| Figura 2.3 – Estrutura do corante reativo Laranja 16 | 9 |
| Figura 2.4 - Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles <i>et al.</i> (1960) | 16 |
| Figura 2.5 - Processo Bayer de obtenção da alumina | 20 |
| Figura 3.1 - Foto do rejeito de alumina não calcinado, calcinado e do carvão ativado comercial | 21 |
| Figura 3.2 - Soluções de corantes preparadas a partir da solução estoque | 25 |
| Figura 4.1 - Varredura do corante Vermelho Trifix | 37 |
| Figura 4.2 - Varredura do corante Vermelho BSB | 37 |
| Figura 4.3 - Varredura do corante Azul Marinho CLR | 38 |
| Figura 4.4 - Curva de calibração para o Vermelho Trifix | 39 |
| Figura 4.5 - Curva de calibração para o Vermelho BSB | 39 |
| Figura 4.6 - Curva de calibração para o Azul Marinho CLR | 40 |
| Figura 4.7 - Concentração de corante Vermelho Trifix versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i), 0,5g (ii) e 1,0g (iii) de rejeito não calcinado | 41 |
| Figura 4.8 - Concentração de corante Vermelho Trifix versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i), 0,5g (ii) e 1,0g (iii) de rejeito calcinado | 42 |
| Figura 4.9 - Concentração de corante Vermelho Trifix versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i) e 0,5g (ii) de carvão ativado | 43 |
| Figura 4.10 - Concentração de corante Vermelho BSB versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i), 0,5g (ii) e 1,0g (iii) de rejeito não calcinado | 44 |
| Figura 4.11 - Concentração de corante Vermelho BSB versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i), 0,5g (ii) e 1,0g (iii) de rejeito calcinado | 45 |
| Figura 4.12 - Concentração de corante Vermelho BSB versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i) e 0,5g (ii) de carvão ativado | 46 |
| Figura 4.13 - Concentração de corante Azul Marinho CLR versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i), 0,5g (ii) e 1,0g (iii) de rejeito não calcinado | 47 |
| Figura 4.14 - Concentração de corante Azul Marinho CLR versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i), 0,5g (ii) e 1,0g (iii) de rejeito calcinado | 48 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.15 - Concentração de corante Azul Marinho CLR versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i) e 0,5g (ii) de carvão ativado | 49 |
| Figura 4.16 - Gráficos de C_e versus Q_e para o corante Vermelho Trifix, utilizando o rejeito (i) e carvão ativado (ii) como adsorventes, nos diferentes valores de pH do meio..... | 54 |
| Figura 4.17 - Gráficos de C_e versus Q_e para o corante Vermelho BSB, utilizando o rejeito (i) e carvão ativado (ii) como adsorventes, nos diferentes valores de pH do meio..... | 56 |
| Figura 4.18 - Gráficos de C_e versus Q_e para o corante Azul Marinho CLR, utilizando o rejeito (i) e carvão ativado (ii) como adsorventes, nos diferentes valores de pH do meio..... | 58 |
| Figura 4.19 - Gráficos de C_e versus Q_e para o corante Vermelho Trifix, em diferentes valores de temperatura, utilizando rejeito da fabricação de alumina (i) e carvão ativado (ii) como adsorventes..... | 60 |
| Figura 4.20 – Gráficos de C_e versus Q_e para o corante Azul Marinho CLR, em diferentes valores de temperatura, utilizando rejeito da fabricação de alumina (i) e carvão ativado como adsorventes (ii) | 62 |
| Figura 4.21 – Efluente tratado da indústria têxtil | 64 |
| Figura 4.22 - Espectros de varredura dos efluentes antes e após os ensaios de adsorção, com 0,5g de adsorvente | 66 |
| Figura 4.23 - Isotermas de Langmuir para o corante Vermelho Trifix, em pH = 4 (i) e pH = 7(ii), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente | 77 |
| Figura 4.24 - Isotermas de Freundlich para o corante Vermelho Trifix, em pH = 4 (i) e pH = 7 (ii), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente | 78 |
| Figura 4.25 - Isotermas de Langmuir para o corante Vermelho Trifix, em pH = 4 (i), pH= 7 (ii) e pH = 11, utilizando carvão ativado como adsorvente | 79 |
| Figura 4.26 - Isotermas de Freundlich para o corante Vermelho Trifix, em pH = 4 (i), pH = 7 (ii) e pH = 11 (iii), utilizando carvão ativado como adsorvente | 80 |
| Figura 4.27 - Isotermas de Langmuir para o corante Vermelho BSB, em pH = 4 (i) e pH= 7(ii), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente | 81 |
| Figura 4.28 - Isotermas de Freundlich para o corante Vermelho BSB, em pH = 4 (i) e pH = 7 (ii), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente | 82 |
| Figura 4.29 - Isotermas de Langmuir para o corante Vermelho BSB, em pH = 4 (i), pH=7 (ii) e pH = 11, utilizando carvão ativado como adsorvente | 83 |

| | |
|---|------|
| Figura 4.30 - Isotermas de Freundlich para o corante Vermelho BSB, em pH = 4 (i), pH= 7 (ii) e pH = 11 (iii), utilizando carvão ativado como adsorvente | .84 |
| Figura 4.31 - Isotermas de Langmuir para o corante Azul Marinho CLR, em pH = 4 (i) e pH = 7(ii), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente | 85 |
| Figura 4.32 - Isotermas de Freundlich para o corante Azul Marinho CLR, em pH = 4 (i) e pH = 7(ii), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente | 86 |
| Figura 4.33 - Isotermas de Langmuir para o corante Azul Marinho CLR, em pH = 4 (i), pH = 7 (ii) e pH = 11, utilizando carvão ativado como adsorvente | .87 |
| Figura 4.34 - Isotermas de Freundlich para o corante Azul Marinho CLR, em pH = 4 (i), pH = 7 (ii) e pH = 11 (iii), utilizando carvão ativado como adsorvente | . 88 |
| Figura 4.35 - Isotermas de Langmuir para o corante Vermelho Trifix, nas temperaturas de 25°C (i) e 30°C (ii), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente..... | 89 |
| Figura 4.36 - Isotermas de Freundlich para o corante Vermelho Trifix, nas temperaturas de 25°C (i) e 30 °C (ii), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente | 90 |
| Figura 4.37 - Isotermas de Langmuir para o corante Vermelho Trifix, nas temperaturas de 25°C (i), 30°C (ii) e 35°C (iii), utilizando carvão ativado como adsorvente | 91 |
| Figura 4.38 - Isotermas de Freundlich para o corante Vermelho Trifix, nas temperaturas de 25°C (i), 30°C (ii) e 35°C (iii), utilizando carvão ativado como adsorvente..... | 92 |
| Figura 4.39 - Isotermas de Langmuir para o corante Azul Marinho CLR, nas temperaturas de 25°C (i), 30°C (ii), 35°C (iii) e 40 °C (iv), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente | 93 |
| Figura 4.40 - Isotermas de Freundlich para o corante Azul Marinho CLR, nas temperaturas de 25°C (i), 30°C (ii), 35°C (iii) e 40 °C (iv), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente | 95 |
| Figura 4.41 - Isotermas de Langmuir para o corante Azul Marinho CLR, nas temperaturas de 25°C (i), 30°C (ii), 35°C (iii) e 40 °C (iv), utilizando carvão ativado como adsorvente | 97 |
| Figura 4.42 - Isotermas de Freundlich para o corante Azul Marinho CLR, nas temperaturas de 25°C (i), 30°C (ii), 35°C (iii) e 40 °C (iv), utilizando carvão ativado como adsorvente..... | 99 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1- Tipo de Isoterma em função de R_L | 18 |
| Tabela 4.1- Composição do rejeito da fabricação de alumina | 30 |
| Tabela 4.2 - HPA's existentes no rejeito da fabricação de alumina | 31 |
| Tabela 4.3 - Composição dos extratos lixiviado e solubilizado do rejeito | 32 |
| Tabela 4.4 - Resultados da análise BET do carvão ativado comercial | 33 |
| Tabela 4.5 - Análise granulométrica do carvão ativado comercial | 34 |
| Tabela 4.6 - Comprimentos de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) | 38 |
| Tabela 4.7 - Tempos de equilíbrio | 49 |
| Tabela 4.8 - Remoção dos corantes nos diferentes valores de pH | 50 |
| Tabela 4.9 - Coeficientes das isotermas de Langmuir e Freundlich para o corante Vermelho Trifix | 53 |
| Tabela 4.10 - Coeficientes das isotermas de Langmuir e Freundlich para o Corante Vermelho BSB | 55 |
| Tabela 4.11 - Coeficientes das isotermas de Langmuir e Freundlich para os ensaios realizados com Azul Marinho CLR | 57 |
| Tabela 4.12 - Coeficientes das isotermas de Langmuir e Freundlich para os ensaios realizados com variação de temperatura | 59 |
| Tabela 4.13 - Coeficientes das isotermas de Langmuir e Freundlich para os ensaios realizados com variação de temperatura | 61 |
| Tabela 4.14 - Resultados das análises físico-químicas dos efluentes bruto e tratado | 63 |
| Tabela 4.15 - Eficiência de remoção utilizando 0,5 g de adsorvente | 65 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 4.1 - Dados relativos ao corante Vermelho BSB | 35 |
| Quadro 4.2 - Dados relativos ao corante Azul Marinho CLR | 36 |

LISTA DE NOTAÇÕES

| | |
|------------------------|--|
| b | Constante de Langmuir relativa à energia de adsorção (L/mg) |
| Ce | Concentração de adsorvato no equilíbrio (mg/L) |
| Co | Concentração inicial de adsorvato (mg/L) |
| K | Constante de Freundlich relativa à capacidade de adsorção |
| V | Volume da solução (L) |
| n | Constante de Freundlich relativa à intensidade de adsorção |
| m | Massa de adsorvente (mg) |
| Qe | Quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g) |
| Qo | Constante de Langmuir relativa à capacidade de adsorção (mg/g) |
| R | Constante do gás ideal (J/mol.K) |
| R _L | Parâmetro de equilíbrio adimensional |
| T | Temperatura absoluta (K) |
| $\lambda_{\text{máx}}$ | Comprimento de onda de máxima absorção (nm) |
| ΔG^0 | Energia livre de Gibbs (J/mol) |
| ΔH^0 | Entalpia padrão (J/mol) |
| ΔS^0 | Entropia padrão (J/mol.K) |
| r | Coefficiente de correlação linear |

RESUMO

O setor têxtil tem contribuído largamente para a contaminação ambiental devido ao lançamento de efluentes altamente coloridos nos corpos d'água. A adsorção pode ser uma das alternativas para tratamento desse tipo de efluente.

Neste trabalho buscou-se testar um resíduo gerado na fabricação da alumina (Al_2O_3) como adsorvente para remoção da cor dos efluentes têxteis. Tal resíduo é retido no filtro eletrostático, sendo que em algumas indústrias, geralmente é descartado junto à lama vermelha (principal resíduo da fabricação da alumina). Foram realizados também testes com carvão ativado comercial para fins de comparação.

Os corantes selecionados para este estudo foram Vermelho Trifix, Vermelho BSB e Azul Marinho CLR, todos corantes reativos.

Verificou-se através das análises via ICP – AES e por Fluorescência de Raios X que o rejeito é composto principalmente por alumínio e traços de outros metais. As análises por cromatografia a líquido com detector de DAD indicaram que o resíduo apresenta alguns tipos de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) em sua composição. No entanto, os ensaios de lixiviação e solubilização mostraram que o rejeito faz parte da classe de resíduos II B (não perigoso e inerte), portanto, é viável sua utilização como adsorvente no que tange à periculosidade.

Foram determinados os comprimentos de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) dos corantes, sendo 514nm para o Vermelho Trifix, 516nm para o Vermelho BSB e 578nm para o Azul Marinho CLR. A massa de adsorvente determinada para os ensaios de adsorção foi de 0,5g. Os tempos de equilíbrio estabelecidos para o Vermelho Trifix foi de 20 minutos, 60 minutos para o Azul Marinho CLR, 60 minutos para o Vermelho BSB quando utilizado carvão ativado e 30 minutos quando utilizado o rejeito de alumina.

Verificou-se que em meio ácido a eficiência de remoção dos corantes quando utilizado o rejeito como adsorvente foi mais elevada que em soluções neutras e básicas. O carvão ativado apresentou elevada eficiência de adsorção para todos os corantes, independentemente do pH da solução. Os dados de todos os ensaios se ajustaram bem apenas ao modelo de Langmuir.

Os ensaios realizados com variação da temperatura indicaram que o processo de adsorção do corante Azul Marinho CLR é um fenômeno endotérmico. Para os demais

corantes não foi possível concluir se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico.

As análises físico-químicas dos efluentes mostraram que todos os parâmetros analisados estão dentro dos limites estabelecidos pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH N.º 001/2008, com exceção do parâmetro cor.

Nos ensaios de adsorção com os efluentes, o carvão ativado mostrou-se mais eficiente que o rejeito de alumina, no entanto, ambos obtiveram baixa eficiência de remoção quando comparado às eficiências obtidas nos testes com os corantes puros.

ABSTRACT

The textile industry has increased the environmental contamination due to the apportioning of coloured wastewaters at the water resources. The adsorption can be one way to treat this wastewater.

At this work, it was used a residue of the alumina's production as a adsorbent to remove the textile wastewater's color. The electrostatic filter retains this residue after the production and, in some industries, it's thrown away with the red mud (major residue on alumina's production). For comparing, tests with activated carbon were taken.

The dyes chosen to be used at this work, Trifix Red, BSB Red and Navy Blue CLR, are reactivities.

Through analysis with ICP – AES and X-ray fluorescence, it was found that the reject has aluminium and other metals. The analysis with liquid chromatography with DAD detector show that the residue has some types of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). However, the solution and leaching tests showed the reject is a waste classified as inert and not dangerous (class II B), which allows its use as a adsorbent.

The wavelengths of maximum absorption ($\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$) of the dyes, which was 514nm to the Red Trifix, 516nm to the Red BSB and 578nm for the Navy Blue CLR. The adsorbent mass for the adsorption experiments was 0,5g. The equilibrium time for the Red Trifix was 20 minutes, 60 minutes for the Navy Blue CLR, 60 minutes for the Red BSB when using activated carbon and 30 minutes using the residue of alumina.

In acid medium, the removal efficiency of dyes using the residue as an adsorbent was higher than in neutral and basic solutions. The activated carbon showed high adsorption efficiency for the dyes, despite the pH of the solution. The data of the tests were well adjusted to the Langmuir model.

Tests performed with variation of temperature indicated that the adsorption process of dye Navy CLR is an endothermic phenomenon. For the other dyes was not possible to conclude whether the adsorption process is endothermic or exothermic.

The physico-chemical analysis showed that all measured parameters of the wastewater are within limits set by COPAM / CERH N.º 001/2008, except the parameter color.

In adsorption experiments with the wastewater, the activated carbon was more efficient than the residue of alumina; however, both of them showed low removal efficiency when compared to efficiencies obtained in tests with pure dyes.

1. INTRODUÇÃO

As questões relacionadas ao meio ambiente estão cada vez mais colocadas em pauta entre as discussões relativas aos problemas mundiais. Dentre estes problemas encontra-se a poluição de córregos e rios, que afeta diretamente todos os usuários destes cursos d'água, além dos seres que ali habitam.

Dentro deste contexto o setor têxtil se destaca devido ao seu grande parque industrial instalado, gerando grandes volumes de efluentes (LEITE *et al.*, 2007).

Segundo o inventário realizado pela Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) de Minas Gerais, o efluente da indústria têxtil foi o principal resíduo perigoso gerado em 2008. Foram produzidas 2.039.967 toneladas deste efluente, correspondendo a 38,66 % do total de resíduos gerados no estado.

As indústrias têxteis têm contribuído largamente para a contaminação ambiental devido principalmente à geração de efluentes altamente coloridos. Além disso, este tipo de efluente possui uma composição extremamente variável devido à diversidade de corantes utilizados diariamente (DELLAMATRICE, 2005). Os despejos gerados pela indústria variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, novos processos, novos maquinários, novas técnicas e, também, conforme a demanda do consumidor por outros tipos de tecidos (BRAILE, 1979).

Os efluentes têxteis apresentam altas concentrações de sólidos em suspensão, DBO, DQO, acidez, alcalinidade e sais inorgânicos, além de uma baixa relação DBO/DQO devido à natureza pouco biodegradável dos corantes (LEITE *et al.*, 2007).

A presença de corantes nos efluentes é altamente visível, afeta a estética, a transparência da água e a solubilidade de gases nos corpos receptores, reduzindo também a capacidade de regeneração dos corpos hídricos em função da redução da penetração de luz solar e, conseqüentemente, alteração dos processos de fotossíntese (GUARANTINI & ZANONI, 2000). Além de causarem poluição visual, estudos recentes têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azocorantes e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ, *et al.*, 2002).

A fim de reduzir os impactos causados pelos efluentes têxteis, novas tecnologias vêm sendo estudadas para tentar degradar ou imobilizar os compostos recalcitrantes contidos nestes efluentes. Muitos estudos propõem a adsorção utilizando carvão ativado como adsorvente, no entanto, devido ao seu alto custo e considerando a enorme

quantidade de efluente produzido pela indústria têxtil, pesquisas têm sido recentemente direcionadas para utilização de adsorventes alternativos, também chamados de adsorventes de baixo custo ou não convencionais (IMMICH, 2006).

Com base neste princípio, buscou-se testar a possibilidade de utilizar como adsorvente um resíduo gerado na fabricação da alumina (Al_2O_3). Tal resíduo é retido no filtro eletrostático, sendo que em algumas indústrias, geralmente é descartado junto à lama vermelha (principal resíduo da fabricação da alumina).

1.1.Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal estudar a adsorção dos corantes Vermelho Trifix, Vermelho BSB e Azul Marinho CLR, usados rotineiramente na indústria têxtil, utilizando um rejeito da fabricação de alumina (resíduo industrial) como adsorvente. Foram feitos testes com o rejeito calcinado (tratado termicamente a 1000 °C) e não calcinado, assim como ensaios de adsorção com um carvão ativado comercial para fins de comparação.

Os objetivos específicos são:

- a) Estudar o mecanismo, sob o ponto de vista cinético e termodinâmico;
- b) Fazer os estudos de adsorção com os efluentes têxteis bruto e tratado;
- c) Verificar a possibilidade de se utilizar um resíduo industrial como adsorvente;
- d) Comparar as eficiências de adsorção utilizando o rejeito da fabricação de alumina e um carvão ativado comercial.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Processo Produtivo Têxtil e a Geração de Efluentes

A indústria têxtil se destaca, no Brasil, entre os oito setores mais importantes da atividade industrial, ocupando os primeiros lugares em empregos diretos e em faturamento. Embora diferenças tecnológicas entre as pequenas e grandes indústrias sejam bastante significativas, todas têm em comum a utilização de grandes quantidades de água. Este fato, associado com o baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes, etc.), faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração (SOUZA e PERALTA-ZAMORA, 2005).

Considerando o volume descartado e a diversidade na composição, o efluente têxtil é classificado como o mais poluente de todos os setores da indústria química, uma vez que no Brasil, a indústria têxtil utiliza aproximadamente 20 toneladas/ano de corantes e cerca de 20 % são descartados como efluentes (DALLAGO *et al.*, 2005).

O efluente têxtil constitui o problema principal do setor por possuir elevada demanda bioquímica de oxigênio – DBO₅. Além disso, por apresentarem um número significativo de constituintes não biodegradáveis, esses efluentes possuem valores elevados de demanda química de oxigênio – DQO. Os efluentes têxteis são provenientes basicamente das etapas de limpeza, tingimento e acabamento (LEÃO *et al.*, 2002).

A cadeia de produção têxtil é formada pelos setores de fiação, tecelagem, malharia, beneficiamento e confecção. As etapas de produção são apresentadas na figura 2.1.

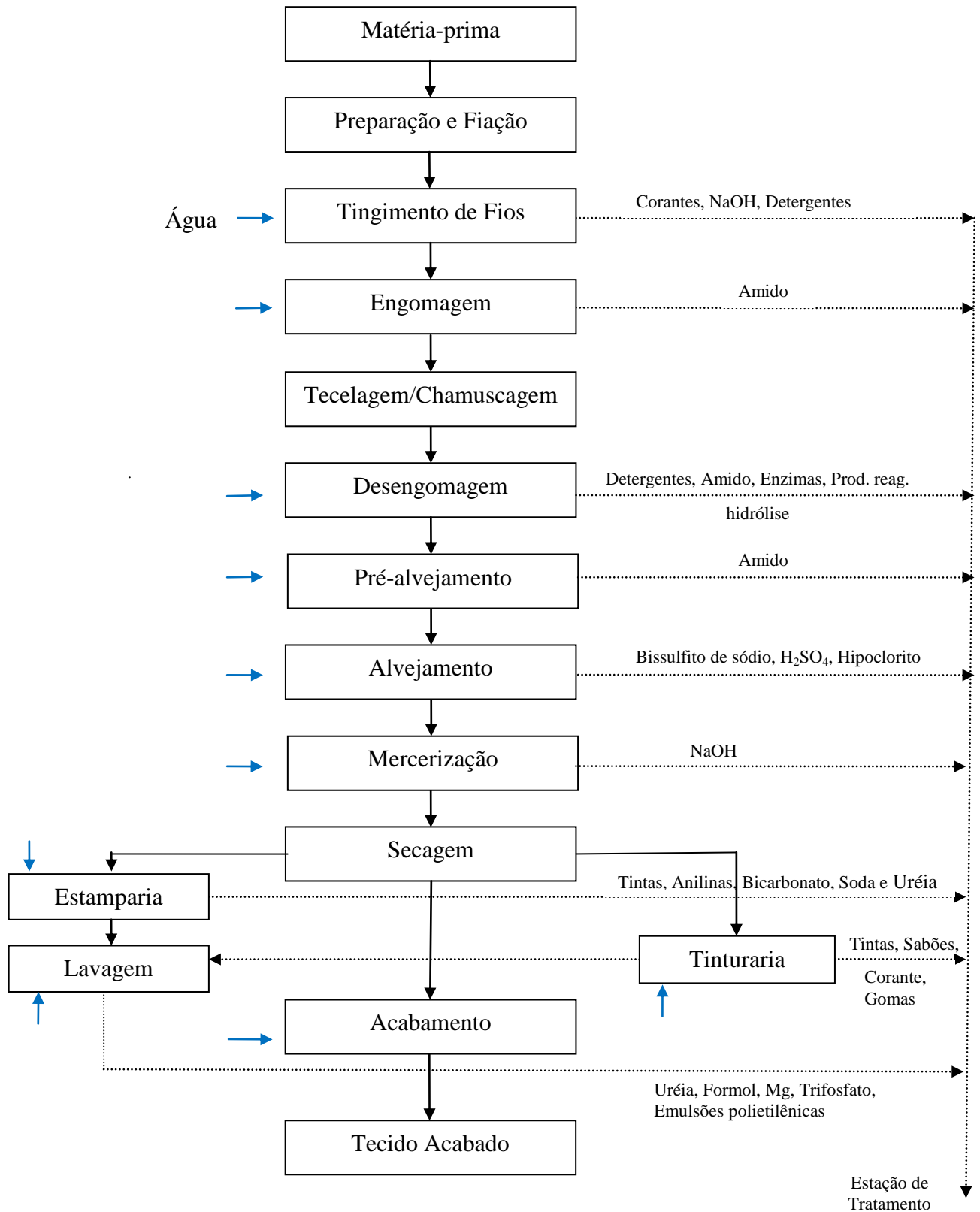


Figura 2.1 - Etapas da produção têxtil.
 Fonte: BRAILE e Cavalcanti, 1993

a) Fiação

É o conjunto de operações (abridores, batedores, cardas, passadores, penteadeiras, maçarqueiras, filatórios retorceadeiras e conicaleiras) que compreendem o tratamento dos diversos materiais fibrosos, sejam de origem natural (animal e vegetal) ou manufaturadas (artificiais e sintéticas), até sua transformação em fios. Não há despejo industrial neste processo (LACERDA, 2004).

b) Tingimento

Os produtos têxteis podem ser tingidos por exaustão (difusão do corante dissolvido para o interior das fibras), com pigmentos (deposição do corante insolúvel sobre a fibra e fixação com um ligante) e com géis (incorporação do corante durante a produção de fibras sintéticas) (IMMICH, 2006).

A principal fonte geradora de efluentes têxteis no processo de tingimento ocorre no tratamento final, que envolve uma etapa de lavagem em banhos correntes com a finalidade de retirar o excesso de corante não fixado à fibra (ALDEGS *et al.*, 2000).

c) Engomagem

É a passagem dos fios por uma solução de goma a quente (aproximadamente 100°C). Os fios podem ser engomados com amido, alfarrova, goma de carboximetilcelulose, álcool polivinílico, dentre outros (FURLAN, 2008).

d) Tecelagem e Chamuscagem

Tecelagem é o processo pelo qual os fios são transformados em pano. Trata-se de um processo seco, não ocorrendo produção de despejos (BRAILE, 1993). Chamuscagem é a queima da penugem do tecido, através da passagem do mesmo por uma chama.

Não há geração de efluentes nestas etapas.

e) Desengomagem

A desengomagem é a remoção, através do emprego de produtos químicos, da goma aplicada ao tecido antes da tecelagem. A remoção das gomas antes do cozimento é necessária porque elas podem reagir e causar a mudança de cor quando exposto ao hidróxido de sódio no cozimento (EPA, 1997).

f) Pré-alveamento e Alveamento

O pré-alveamento é um processo de branqueamento que remove as impurezas das fibras, fios ou tecido através da lavagem. As impurezas podem incluir lubrificantes, sujeira e outros materiais naturais, gomas solúveis em água, agentes antiestáticos e tintas usadas para identificação do fio (EPA, 1997).

O alveamento é um processo químico (oxidação) que elimina cor indesejável das fibras, fios ou tecidos. Vários tipos de produtos químicos são utilizados como alvejantes e a seleção depende do tipo de fibra e do tratamento subsequente. O agente alvejante mais utilizado atualmente é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sendo ainda importante o uso de hipoclorito de sódio ($NaClO$), clorito de sódio ($NaClO_2$) e dióxido de enxofre gasoso (SO_2) (LEÃO *et al.*, 2002).

g) Mercerização

A mercerização é o tratamento dos fios ou tecidos de algodão com solução de hidróxido de sódio (soda cáustica), aplicado sob tensão. A solução de soda é removida por lavagens, ainda sob tensão, após o tratamento. A soda que permanece no tecido é neutralizada com ácido acético ou clorídrico, a frio, seguido de enxágues para remoção do ácido (LEÃO *et al.*, 2002). Os despejos são contínuos, contribuindo apenas com pequena carga de poluição (BRAILE, 1993).

h) Tinturaria

Na tinturaria o pano é passado por uma solução de tinta, fixado e lavado. Os despejos do tingimento são variados por causa dos diferentes tipos de corantes e da maneira pela qual são aplicados (BRAILE, 1993).

i) Estamparia

Existem vários tipos de processos de estamparias de tecidos, sendo os mais comuns no Brasil os que empregam métodos de transferência a seco de tintas ou corantes para o tecido. Em alguns equipamentos o tecido passa por meio de cilindros perfurados, de acordo com as estampas, onde recebe os corantes ou tintas que formam os desenhos (LEÃO *et al.*, 2002).

j) Acabamento

Na etapa de acabamento final os tecidos são submetidos a uma série de processos com o objetivo de conferir aspecto que atenda aos desejos do consumidor, além de garantir resistência ao uso.

O acabamento pode ser mecânico (envolve processos como chamuscagem, ciré, lixagem, felpagem, decatissagem, foulonagem, sanforizagem, etc.) ou químico (adição de produtos que conferem ao tecido repelência à água e outros capazes de evitar rugas). Muitas vezes, o material têxtil é submetido a um acabamento combinado entre os dois tipos citados (IMMICH, 2006).

2.1.1. Produtos Auxiliares

Os produtos químicos auxiliares utilizados na etapa de tingimento são formulações à base de tensoativos, ou seja, substâncias constituídas por uma parte hidrofílica (polar) e outra hidrofóbica (apolar), e que têm a capacidade de reduzir a tensão superficial dos líquidos.

Na etapa de acabamento também são utilizados diversos produtos químicos (ácidos, bases, sais oxidantes, redutores, solventes orgânicos e produtos orgânicos diversos) com a finalidade de conferir aos tecidos peso, toque, impermeabilidade, antiencolhimento, etc. Os sais em geral são aplicados nos banhos de tingimento para aumentar a eficiência na fixação do corante à fibra do tecido (FURLAN, 2008).

Uma das classificações utilizadas para os produtos auxiliares é relacionada ao seu uso, sendo distinguidos agentes de solubilização, agentes umectantes, agentes de pós-tratamento e agentes redutores, além de igualizantes, aceleradores e antiquebraduras (IMMICH, 2006).

2.2. Corantes Têxteis

Até o final do século XIX, todos os corantes então utilizados eram naturais, oriundos de plantas, insetos e moluscos, e eram geralmente preparados em pequena escala. Depois de 1856, com a descoberta histórica de Perkin do primeiro corante sintético, é que os corantes foram fabricados sinteticamente e em grande escala (GUPTA, 2009).

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas das indústrias têxteis, sendo que cerca de 15 % da produção mundial

de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes. (GUARATINI e ZANONI, 2000).

As concentrações de corantes nos efluentes variam de 10 a 1000 mg/L, dependendo do poder de reação do corante e do processo de tingimento utilizado (intensidade da cor) (LEITE, 2007).

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), a forma de fixação da molécula de corante às fibras têxteis geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver quatro tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes.

2.2.1. Classificação

De acordo com KUNZ *et al.* (2002), a molécula de corante pode ser dividida em duas partes principais: o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação do corante à fibra. Existem vários grupos cromóforos utilizados na síntese dos corantes, porém, o grupo mais utilizado pertence à família dos azocorantes. Estes representam cerca de 60 % dos corantes atualmente utilizados no mundo e caracterizam-se por apresentarem um ou mais grupamentos -N=N- ligados a sistemas aromáticos.

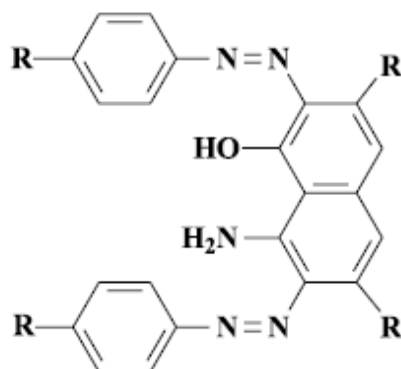


Figura 2.2 - Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante.

Fonte: KUNZ *et al.*, 2002.

Os corantes apresentam uma diversidade estrutural considerável e são classificados pela sua estrutura química, sua aplicação ao tipo de fibra e também em função da sua solubilidade (GUPTA, 2009). Algumas classificações são descritas a seguir.

Corantes Reativos: são assim chamados devido à alta capacidade de formarem ligações covalentes com a fibra do tecido. Estes corantes podem ser utilizados no tingimento de fibras celulósicas com boas características de tingimento, solidez e estabilidade química (KUNZ *et al.*, 2002).

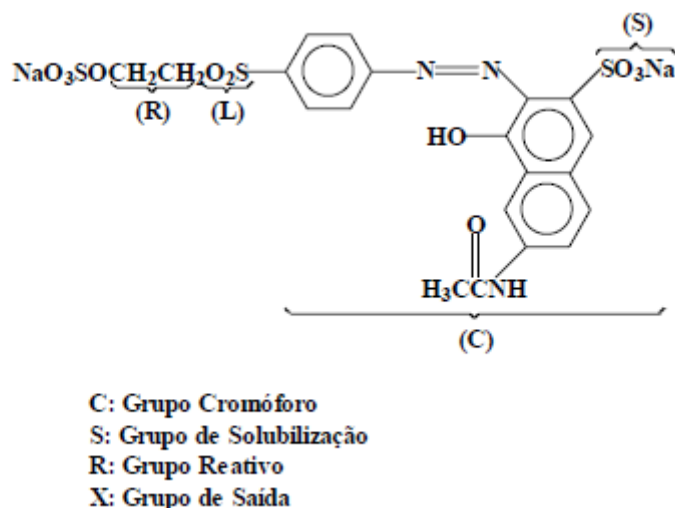


Figura 2.3 – Estrutura do corante reativo Laranja 16.
 Fonte: Kimura *et al.*, 1999.

Corantes Diretos: são compostos solúveis em água capazes de tingir as fibras de celulose através de ligações de Van der Waals. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazo, triazo, etc) ou pré-transformados em complexos metálicos. Produzem cores escuras e brilhantes, que variam quanto à solidez à luz (LEÃO *et al.*, 2002).

Corantes Ácidos: são corantes aniônicos com um ou mais grupo sulfônico ou carboxílico na estrutura molecular, solúveis em água. A afinidade fibra–corante é resultante das ligações iônicas entre a parte sulfônica ácida do corante e os grupos amino básicos das fibras, que são convertidos em grupos catiônicos pela adição de ácido no processo de tingimento. Esta classe de corantes inclui os metais (cromo, cobre, estanho e alumínio) e, em função dos problemas ambientais, seu uso vem decrescendo continuamente (LEÃO *et al.*, 2002).

Corantes Básicos (catiônicos): apresentam baixa solubilidade em água. As ligações iônicas são formadas entre o cátion do corante e os sítios aniônicos da fibra. São fortemente ligados e não migram facilmente (LEÃO, *et al.*, 2002).

Corantes Azóicos (naftóis): são compostos coloridos, insolúveis em água, sintetizados sobre a fibra durante o tingimento. O fato de usar um sistema de produção de corante diretamente sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfônicos e a formação de um composto solúvel, permite um método de tingimento de fibras com alto padrão de fixação e alta resistência à luz e à umidade.

Corantes à Cuba: são corantes insolúveis em água, utilizados principalmente para tingimento de fibras celulósicas e de algodão (GUPTA, 2009).

Corantes de Enxofre: são insolúveis em água e reduzidos em solução alcalina de agentes redutores (geralmente sulfito de sódio) a um sal de sódio (forma leuco). Na forma reduzida são solúveis em água e tem afinidade por celulose. Após a absorção pela fibra, são oxidados a peróxido, voltando à forma original (insolúvel) dentro das fibras (LEÃO, *et al.*, 2002).

Corantes Dispersos: são compostos aniônicos, insolúveis em água, aplicados como uma dispersão de particulados muito finos no banho. São usados principalmente em poliéster, náilon, celulose, acetato de celulose e fibras acrílicas (GUPTA, 2009).

2.2.2. Toxicidade

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão relacionados ao modo e tempo de exposição, ingestão oral, sensibilização da pele e das vias respiratórias. A análise do grau de toxicidade oral de corantes, medido através de 50 % da dose letal (DL_{50}) tem demonstrado que apenas um número reduzido de corantes pode apresentar toxicidade aguda ($DL_{50} < 5 \text{ g/Kg}$) e são encontrados particularmente nos corantes bis-azo e catiônicos (ANLIKER, 1977). Pigmentos e corantes à cuba, por outro lado, têm uma baixa toxicidade, devido à sua pouca solubilidade em água e em sistemas lipofílicos (ABRAHAM *et al.*, 2003).

O grupo que tem atraído maior atenção tem sido o dos corantes contendo a função azo-aromático como cromóforo, os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica (GUARATINI e ZANONI, 2000). Além disso, os corantes têm uma tendência para sequestrar metal, podendo causar microtoxicidade para peixes e outros organismos (GUPTA, 2009).

2.3. Tratamento dos Efluentes Têxteis

Em geral, existem atualmente 100.000 corantes comerciais, com uma produção estimada de 7×10^5 a 1×10^6 toneladas por ano. É relatado que 10 a 15 % dos corantes usados são lançados nos corpos d'água (GUPTA, 2009). Por isso é importante o tratamento dos efluentes têxteis antes de serem descartados nos corpos receptores, evitando assim a contaminação dos cursos d'água e todos os seres que se utilizam deles.

A grande diversidade e complexidade dos efluentes têxteis, aliada a imposições da legislação que exigem tratamentos eficientes, têm levado ao desenvolvimento de novas tecnologias que buscam o melhor e mais adequado tratamento, considerando custos, tempo e eficiência dos processos existentes na eliminação de toxicidade. A preocupação com a estética e qualidade do ambiente atingido pelos efluentes coloridos leva à busca de alternativas de descoloração (KAMIDA e DURRANT, 2005).

A caracterização dos efluentes líquidos é muito importante para escolha do tratamento mais adequado. Geralmente os processos de tratamento de efluentes industriais consistem das seguintes etapas: pré-tratamento, dado pela remoção de sólidos grosseiros, equalização, neutralização; tratamento primário, na qual os sólidos suspensos são removidos por processos de separação física ou química; tratamento secundário, geralmente realizado com microrganismos (tratamento biológico). O terceiro passo é o tratamento físico-químico ou tratamento terciário e os processos incluídos neste são adsorção, troca iônica, oxidação química e separação por membranas.

Os efluentes têxteis são tratados de forma similar, no entanto, não existe um procedimento padrão de metodologia/tratamento para cada tipo de efluente (GUPTA, 2009).

A técnica de coagulação/floculação usando polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos (sais de ferro e alumínio) apresenta grau variável de sucesso como tratamento terciário para remoção da cor do efluente têxtil. Para se obter uma alta eficiência, normalmente utiliza-se um excesso de polieletrólito ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, amônia, etc), que por sua vez irá acrescentar um resíduo potencial no efluente (GUARATINI e ZANONI, 2000). A técnica de coagulação, seguida por flotação ou sedimentação, apresenta elevada eficiência na remoção de material particulado, mas mostra-se deficiente na remoção da cor e de compostos orgânicos dissolvidos dos efluentes têxteis (KUNZ *et al.*, 2002).

A adsorção é uma técnica muito empregada para remoção de cor dos efluentes. Esta técnica baseia-se na remoção do corante através da passagem da amostra em um adsorvente, como por exemplo, carvão ativado, sílica gel, bauxita, resinas de troca iônica, derivados de celulose. Em geral, oferecem um método lento, econômico, porém, efetivo principalmente para volumes de pequena escala (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A oxidação é um método utilizado para remoção dos corantes contidos nos efluentes têxteis, por meio de sua degradação com cloro, raios ultravioleta (UV), peróxido de hidrogênio, ozônio e reações de Fenton (GUPTA, 2009).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são processos baseados na produção de radicais hidroxilas livres ($\text{OH}\cdot$), altamente oxidantes. Devido ao seu alto potencial padrão de redução estes radicais são capazes de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos. Os radicais hidroxila são geralmente formados em reações que resultam da combinação de oxidantes, como ozônio e peróxido de hidrogênio, com radiação ultravioleta (UV) ou visível e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA *et. al.*, 2007).

As técnicas de destruição baseadas no uso de ozônio têm-se mostrado mais efetivas do que aquelas com cloro, que são insatisfatórias para alguns tipos de corantes (corantes dispersos e diretos), além de produzirem de compostos organoclorados (KUNSVURAN *et al.*, 2005). A oxidação com ozônio pode ser usada em grandes volumes de efluente, sendo razoavelmente rápida, porém apresenta alto custo (ROBINSON, 2001). O alto gasto com energia, além da produção de reações paralelas, como por exemplo, radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), tem diminuído a potencialidade do método.

Dentre os processos de degradação biológica, o sistema de lodos ativados é o mais empregado para o tratamento de efluentes têxteis. Porém, a maioria dos corantes sintéticos são xenobióticos, ou seja, os microrganismos aeróbios dos sistemas aquáticos não conseguem degradá-los e, sob condições anaeróbias, a degradação se processa muito lentamente (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Alguns fungos, como por exemplo, *Pleurotus ostreatus* e *Trametes versicolor*, e bactérias, como *Pseudomonas sp* e *Sphingomonas sp*, têm sido estudados para degradação de corantes. Estas bactérias são úteis para degradação de azocorantes, pois tem capacidade de realizar a clivagem reductiva nas ligações azo desses compostos (KUNZ *et al.*, 2002).

Em geral, o tratamento biológico é mais eficiente e barato do que os métodos químicos. No entanto, apresenta dificuldade para remover a cor dos efluentes têxteis, onde o tratamento químico mostra-se mais vantajoso. Experiências relatadas na literatura indicam que a combinação de processos biológicos e físico-químicos é a linha mais adequada para o tratamento dos efluentes têxteis, possibilitando um nível satisfatório de remoção de matéria orgânica e cor (LEÃO *et al.*, 2002).

A filtração por meio de membranas especiais (nanofiltração e osmose reversa) também tem sido proposta para tratamento dos efluentes têxteis, propiciando uma boa remoção de cor. A metodologia consiste na separação efetiva de moléculas de corantes com dimensão suficientemente grande para serem separadas do efluente. A técnica permite o tratamento de grandes volumes, de modo rápido e satisfatório, porém o custo é alto e a limpeza das membranas é problemática (GUARATINI e ZANONI, 2000).

2.4. Adsorção

Adsorção apresenta-se como um método alternativo no tratamento de efluentes contendo corantes, pois faz o uso de materiais adsorventes de alta capacidade adsortiva como o carvão ativado (LEDAKOWICS *et al.*, 2001).

A maioria dos adsorventes são materiais altamente porosos, sendo que a adsorção ocorre primeiramente nas paredes dos poros ou nos sítios específicos dentro da partícula. A retenção seletiva ocorre devido a diferenças no peso molecular, forma, ou polaridade, que fazem com que um determinado soluto seja mantido forte o suficiente para remoção de um fluido. Os adsorventes mais utilizados são: carvão ativado, sílica-

gel, alumina ativada, zeólitas (peneiras moleculares) e as resinas de troca iônica (McCABE *et al.*, 2005).

O processo de adsorção com carvão ativado apresenta eficiência significativamente maior na remoção de corantes, porém, em função da superfície química positiva do carvão, apresenta limitações para adsorver corantes catiônicos (KUNZ *et al.*, 2002).

Muitos pesquisadores têm tentado produzir adsorventes alternativos, também chamados de adsorventes de baixo custo, para remoção dos poluentes contidos nos diversos tipos de efluentes. Shukla *e. al.* (2002), por exemplo, estudaram a possibilidade de utilização de serragem para remoção de diversos contaminantes, como corantes e metais. Biomassa morta do fungo *Aspergillus niger* foi estudada por Khalaf (2008) para remoção do corante reativo synazol, sendo que a biomassa deste fungo apresentou remoção de 88% de corante em meio ácido.

O processo de adsorção pode ser químico ou físico, dependendo das forças de interação envolvidas. Quando o sólido é, por exemplo, iônico e a molécula que se adsorve é polarizável, a ligação formada é forte e passa a ser conhecida como adsorção química ou quimissorção. Na adsorção física as moléculas são adsorvidas através da força de Van der Waals, de forma que tal interação é reversível e apresenta baixo calor de adsorção. Nesse caso, podem ser formadas camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (FOUST, 1982).

Vários fatores afetam o processo de adsorção, tais como estrutura molecular do adsorvente, solubilidade do soluto, pH do meio, temperatura, concentração e diâmetro da molécula de adsorvato. Compostos com diâmetro molecular menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e, conseqüentemente, a adsorção é maior. Conforme Soares (1998), um aumento da concentração do adsorvato pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do adsorvente.

De acordo com Foust (1982), a solubilidade elevada do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas. Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que em pH elevado a adsorção de bases é favorecida. No entanto, o valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso.

A temperatura é a variável que afeta a extensão da adsorção, que, em geral, é um processo exotérmico, no qual altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido. Baixas temperaturas são favoráveis à adsorção embora a velocidade e a extensão do processo sejam afetadas por outros fatores. De acordo com Ciola (1981), em muitos sistemas a eficiência da adsorção diminui com o aumento da temperatura, mas em outros, notadamente na quimissorção, obtêm-se resultados diferentes.

De um modo geral, os seguintes parâmetros operacionais devem ser considerados: tipo de adsorvente, concentração do soluto, pH, temperatura, tempo de contato e agitação (FOUST, 1982).

2.4.1. Isotermas de Adsorção

Isoterma de adsorção é a relação entre a quantidade de soluto adsorvido (q_e) e a concentração do mesmo na fase fluida (C_e), a uma dada temperatura, quando o equilíbrio do processo é atingido.

De acordo com Castilla (2004) as isotermas são, sem dúvidas, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente.

Giles *et al.* (1960) dividiram as isotermas de adsorção em quatro classes principais, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”), e são apresentadas na figura 2.3.

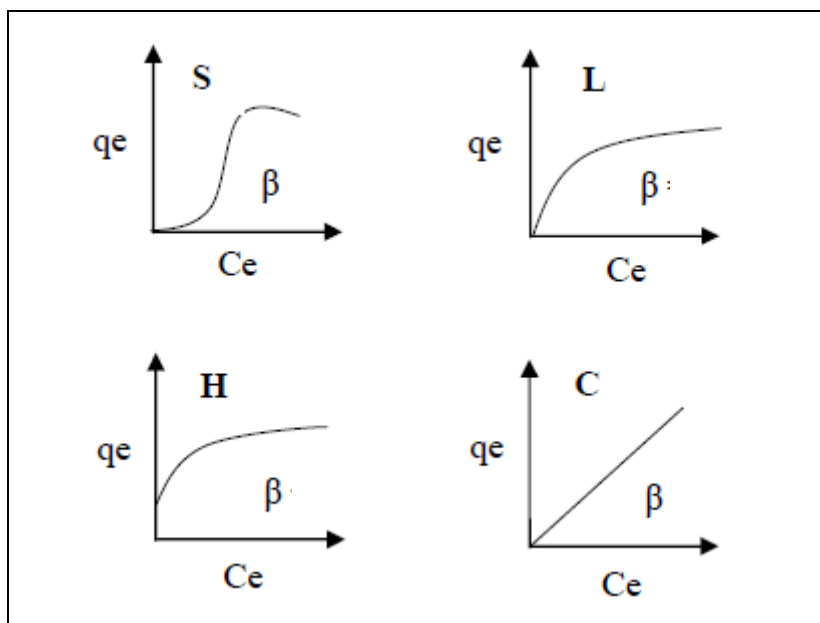


Figura 2.4 - Classificação das isothermas de adsorção segundo Giles *et al.* (1960).

A isoterma do tipo S indica que a adsorção inicial é baixa, aumentando à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta, o que significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas (adsorção cooperativa).

A isoterma do tipo L possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

A isoterma do tipo H trata-se de um caso especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

A isoterma do tipo C corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto. As isothermas do tipo C e L são frequentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo.

Dentre os diversos modelos de isothermas de adsorção, duas importantes isothermas foram selecionadas neste estudo: as isothermas de Langmuir e de Freundlich.

Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é uma isoterma de equilíbrio teórica a qual relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Este modelo baseia-se na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula, ou seja, a sorção ocorre em sítios homogêneos específicos dentro do adsorvente, válido para adsorção em monocamada numa superfície que contém um número finito de sítios idênticos.

A forma linear da isoterma de Langmuir é dada pela seguinte equação:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2.1)$$

Onde:

C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio (mg/L)

Q_e : quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g)

Q_0 : constante de Langmuir relativa à capacidade de adsorção (mg/g)

b : constante de Langmuir relativa à constante de equilíbrio ou energia de adsorção (L/mg)

As constantes b e Q_0 são calculadas a partir da equação da reta, para cada par adsorvente/corante, obtida através da linearização da isoterma de Langmuir. No gráfico de C_e/Q_e versus C_e , a inclinação da reta é igual a $1/Q_0$, e o intercepto, igual a $1/Q_0 \cdot b$.

Uma análise da equação de Langmuir pode também ser feita com base no parâmetro de equilíbrio adimensional R_L , definido pela equação 2.2. O valor do parâmetro R_L indica o tipo de isoterma de adsorção (CIOLA, 1981).

$$R_L = \frac{1}{(1 + b \cdot C_0)} \quad (2.2)$$

Onde C_0 corresponde à concentração inicial de adsorvato (mg/L).

Tabela 2.1 - Tipo de Isoterma em função de R_L

| Fator de Separação (R_L) | Tipo de Isoterma |
|------------------------------|------------------|
| $R_L > 1$ | Desfavorável |
| $R_L = 1$ | Linear |
| $0 < R_L < 1$ | Favorável |
| $R_L = 0$ | Irreversível |

Fonte: Soares, 1998

Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich considera a adsorção em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas (FRITZ e SCHLUNDER, 1981). É uma isoterma empírica para uma adsorção não ideal, descrita pela seguinte equação:

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.3)$$

Onde:

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L)

Q_e : quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g)

K : constante de Freundlich relativa à capacidade de adsorção

n : constante de Freundlich relativa à intensidade de adsorção

As constantes K e n são calculadas a partir da equação da reta, para cada par adsorvente/corante, obtida através da linearização da isoterma de Freundlich. No gráfico de $\ln C_e$ versus $\ln Q_e$, a inclinação da reta é igual a $1/n$, e o intercepto, igual a $\ln K$.

A isoterma de Freundlich assume que a primeira camada do adsorvente é ocupada primeiramente por ligações fortes e que a força da ligação diminui com o aumento do grau de ocupação dos sítios (KHAMBHATY *et al.*, 2009).

2.5. Carvão Ativado

O carvão ativado tem sido fonte de pesquisa para tratamento de muitos efluentes, principalmente quanto à remoção de cor dos efluentes têxteis.

O tratamento de efluentes com carvão ativado é usualmente empregado como polimento para um efluente que já recebeu tratamento biológico convencional. O carvão, neste caso, é usado para remover uma porção remanescente de matéria orgânica dissolvida. Dependendo do objetivo do tratamento do efluente, o material particulado presente pode também ser removido (LEÃO *et al.*, 2002). Para o tratamento dos efluentes, pode ser utilizado carvão ativado granular (CAG) ou carvão ativado pulverizado (CAP).

Chan *et al.* (2008) estudaram a capacidade de adsorção dos corantes amarelo ácido 117 e do azul ácido 25 pelo carvão ativado e observaram que a eficiência do processo está diretamente relacionada ao tamanho das partículas do adsorvente e do adsorvato.

A alta capacidade de adsorção do carvão ativado está associada com sua propriedade, como área superficial, volume de poros e tamanho dos poros.

2.6. Rejeito da Fabricação de Alumina

Conforme Santos (1997), o principal método de obtenção da alumina é o processo Bayer, ilustrado na figura 2.4.

A alumina (Al_2O_3) é obtida através do processo Bayer a partir da extração da bauxita. Na etapa de obtenção da alumina, um dos rejeitos gerados é um pó fino, proveniente do filtro eletrostático, que geralmente é descartado junto à lama vermelha em barragens e aterros industriais (SANTOS, 1997).

O pó retido no filtro eletrostático, também chamado de rejeito de alumina, tem como principais constituintes a alumina, pequenas quantidades de carvão (3,18 % em massa), traços de óxido de ferro (0,039 %) e de sílica (0,073 %). O resíduo apresenta granulometria entre 0,04 e 0,0298 mm, basicidade e acidez da superfície de 0,48 e 0,46 mmol/g, respectivamente (RUTZ, 2008). Apresenta uma coloração escura devido ao carbono vegetal presente.

Tal resíduo não satisfaz as especificações industriais, sendo produzido cerca de 1 a 2 % deste rejeito da produção total de alumina (GONÇALVES, 2003).

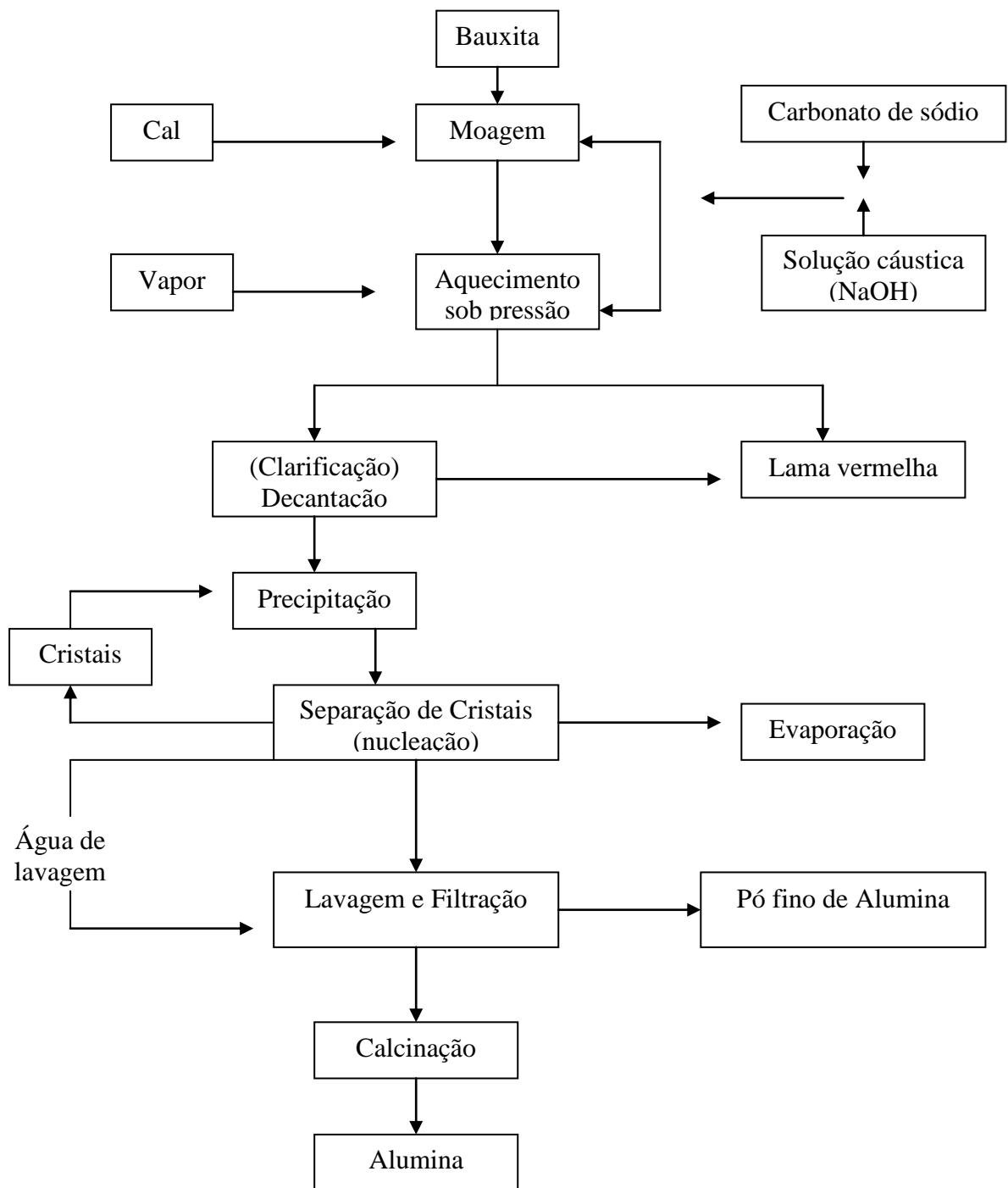


Figura 2.5 - Processo Bayer de obtenção da alumina.
 Fonte: SANTOS, 1997

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada no presente trabalho aborda primeiramente a caracterização do rejeito de alumina, do carvão ativado comercial e dos corantes selecionados para este estudo (Vermelho Trifix, Vermelho BSB e Azul Marinho CLR).

Serão mostrados também os procedimentos adotados nos testes de adsorção com corantes puros e com os efluentes bruto e tratado, utilizando os dois adsorventes citados. Além disso, foi feita a caracterização físico-química dos efluentes industriais.

O efeito dos parâmetros experimentais tais como pH, temperatura e massa de adsorvente foram analisados em experimentos em batelada.

3.1. Adsorventes

Os adsorventes utilizados nos ensaios de adsorção foram o rejeito da fabricação de alumina (ou pó de alumina) e um carvão ativado comercial. Análises laboratoriais foram realizadas para caracterização de tais adsorventes, sendo que, para o rejeito, foram realizados ainda ensaios de lixiviação e solubilização com a finalidade de classificá-lo quanto à sua periculosidade, conforme descrito a seguir.

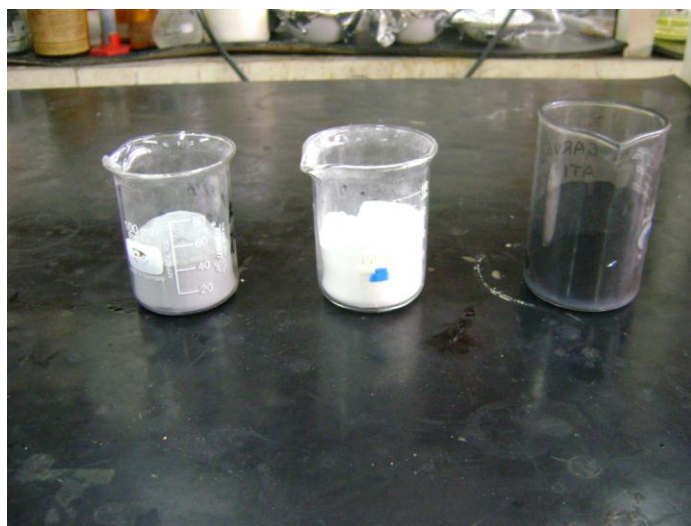


Figura 3.1 - Foto do rejeito de alumina não calcinado, calcinado e do carvão ativado comercial, respectivamente.

3.1.1. Rejeito da Fabricação de Alumina

a) Caracterização

As análises de granulometria, massa específica, superfície específica, tamanho, volume, diâmetro e área de poros, acidez e basicidade do rejeito foram realizadas por Rutz (2008), sendo os resultados obtidos utilizados neste trabalho.

Em complementação à caracterização já realizada, uma amostra do rejeito foi enviada ao Laboratório de Cromatografia do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), em um cromatógrafo HPLC-MS, marca Shimadzu, para avaliar a existência de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) no mesmo. Para isso 10,000 g do rejeito foi pesado em um béquer e adicionado 25mL de diclorometano. A solução foi deixada em repouso durante 30 minutos, filtrada e retornada para 5 mL pela adição de diclorometano em um balão volumétrico. A solução foi novamente deixada em repouso em uma capela, até secagem completa e, em seguida, foi adicionado 1 mL de acetonitrila. Nesta solução final foi realizada a quantificação de HPA's por cromatografia líquida acoplado à massa.

Para determinação de matéria orgânica, 1,00 g do rejeito foi colocado em um cadinho, pesado (rejeito + cadinho) e levado à mufla, a temperatura de 500 °C, durante 2 horas. Depois de esfriar, pesou-se novamente o cadinho, até peso constante, e determinou-se o teor de matéria orgânica volatilizada. A determinação da umidade feita através do mesmo procedimento, porém, utilizando-se uma estufa a 100 °C, durante 2 horas.

Para determinação da composição do rejeito, inicialmente foi realizada abertura de 1,00g da amostra do adsorvente, previamente calcinado a 1000 °C, conforme metodologia fornecida pela fábrica de alumínio onde tal resíduo foi coletado.

A massa do rejeito foi misturada a 2,40 g de Na_2CO_3 e 0,80 g de ácido bórico. A solução foi transferida para um cadinho de platina e levada à mufla a 600°C, durante 1 hora. A temperatura foi aumentada para 1000 °C e mantida constante por 30 minutos. Após esfriar, adicionou-se 5 mL de água destilada à solução, que foi aquecida em uma chapa moderadamente quente até completa dissolução dos sólidos, e deixada em repouso para esfriar. A mesma foi transferida para um béquer contendo 50 mL de H_2SO_4 4 mol/L e, após esfriar novamente, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 250 mL, completado com água destilada, e uma amostra desta foi analisada via ICP – AES (Plasma Indutivamente Acoplado – Espectroscopia de Emissão

Atômica), em um equipamento instalado no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geologia da Escola de Minas - UFOP.

O rejeito de alumina calcinado foi submetido também à Fluorescência de Raios X, em um equipamento de marca Panalytical, modelo Magix PW 2400, para a determinação de óxidos e metais.

b) Classificação

Neste trabalho foram feitas ainda análises laboratoriais com a finalidade de classificar o rejeito de alumina quanto à sua periculosidade. Para isso, foram realizados ensaios de lixiviação e solubilização, conforme as NBR's 10004, 10005 e 10006, além da quantificação de óxido de alumínio e metais no adsorvente.

Os extratos lixiviado e solubilizado foram analisados via ICP - AES, no equipamento já mencionado anteriormente, e também por cromatografia a líquido com detector de DAD espectrometria UV com arranjo de diodos.

3.1.2. Carvão Ativado

Para caracterização do carvão ativado comercial utilizado nos testes de adsorção foram determinadas medidas de área superficial específica, densidade, volume total, diâmetro máximo e médio de poros, volume e área de microporos, baseadas no princípio Brunauer-Emmett-Teller (BET), cuja técnica de análise é especificada no trabalho de MIRANDA (2005). A análise foi realizada em equipamento do Departamento de Mineração da Escola de Minas – Núcleo de Valorização de Materiais Minerais – UFOP.

A análise granulométrica do carvão foi determinada por meio de um conjunto de peneiras (marca Betel), de 60 a 500 Mesh (0,250 a 0,0298 mm), previamente pesadas. Uma massa de 30g do adsorvente foi colocada na peneira superior e o sistema foi levado para uma mesa vibratória, durante 15 minutos. Em seguida, as peneiras foram novamente pesadas, determinando-se assim a porcentagem da massa de carvão retida nelas.

3.2. Corantes Têxteis Utilizados

Os corantes utilizados neste trabalho, Vermelho Trifix, Vermelho BSB e Azul Marinho CLR, são todos corantes reativos, amplamente utilizados no processo de produção têxtil, conforme informações obtidas na indústria onde foram feitas as coletas de efluentes.

As principais características destes corantes foram obtidas por meio do Chemical Abstracts e por uma empresa têxtil de Montes Claros – MG, esta última para o caso específico do corante Azul Marinho CLR.

3.3. Hidrólise dos Corantes

A hidrólise dos corantes é realizada na indústria têxtil, cujos princípios são especificados no trabalho de PEREIRA *et al.* (2003), com a finalidade de aumentar a fixação dos mesmos à fibra do tecido. O mesmo procedimento foi realizado no presente estudo visando simular as condições reais dos efluentes têxteis.

Para tal, 1,00 g de cada corante foi pesado, dissolvido em 450 mL de água destilada e adicionando 66,66 g de NaCl. A solução foi aquecida a 60 °C e, em seguida, foram adicionadas 2,50g de NaOH. Após 1 hora, adicionou-se 3,33 g de Na₂CO₃. A solução foi deixada em repouso para esfriar e transferida para um balão volumétrico de 500mL. Foram preparadas, dessa forma, soluções estoque de concentração igual a 2 g/L de cada corante.

3.4. Espectros de Absorção

A partir da solução estoque preparou-se soluções padrão de 50 mg/L. Em seguida, foram realizadas leituras de absorbância em um espectrofotômetro de varredura UV-Visível (marca Hewlett Packard, modelo 8453), das soluções na região do visível (de 200 a 800 nm), em diferentes valores de pH (4, 7 e 11). Assim, foram determinados os comprimentos de onda máximos de absorção para cada corante.



Figura 3.2 - Soluções de corantes preparadas a partir da solução estoque.

3.5. Curvas de Calibração

Anteriormente aos ensaios de adsorção, fez-se necessária a construção de curvas de calibração seguindo a lei de Lambert-Beer, ou seja, um gráfico da concentração da solução de corante versus absorvância. Através das curvas de calibração, pode-se determinar a quantidade de corante presente na solução (porção não adsorvida).

Para a obtenção da curva de calibração foram realizadas leituras de absorvância das soluções, no comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) de cada corante, preparadas em pH aproximadamente igual a 11, valor no qual os corantes encontram-se hidrolisados. Traçou-se o gráfico de absorvância versus concentração de corante.

3.6. Ensaios de Adsorção com os Corantes Puros

Os ensaios de adsorção foram feitos em batelada com as soluções dos corantes hidrolisados, com o objetivo de conhecer a eficiência da adsorção variando-se o pH e a temperatura. Posteriormente, foram realizados testes com os efluentes bruto e tratado para avaliar a eficiência do processo quando submetido à mistura de diversos corantes, verificando, dessa forma, a possibilidade de se utilizar o rejeito como adsorvente após o tratamento biológico dos efluentes têxteis.

3.6.1. Tempo de Equilíbrio e Massa de Adsorvente

Após hidrólise dos corantes, foram preparadas soluções de 50 mg/L a partir da solução estoque, das quais foram retiradas alíquotas de 50 mL e transferidas para uma série de erlenmeyers de 250mL contendo o adsorvente. Os frascos foram depositados sob uma mesa agitadora (marca NOVA ÉTICA, modelo 109) e agitados a uma rotação constante de 140rpm. Foram realizados ensaios com 0,1, 0,5 e 1,0 g de cada adsorvente, a temperatura ambiente (25°C) e em diferentes valores de pH (4, 7 e 11), simultaneamente.

A cada intervalo de tempo determinado, as soluções foram transferidas para uma centrífuga (marca FANEM, modelo EXCELSA BABY II 206 – R) e centrifugadas por 10 minutos, a 6000 rpm. Retirou-se uma alíquota da solução sobrenadante, após centrifugação, e efetuou-se a leitura de absorvância em um espectrofotômetro FEMTO 700, no comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) do corante. Através da absorvância medida e da curva de calibração construída inicialmente para cada corante, pôde-se conhecer a concentração final presente na solução.

Dessa forma, foi estabelecido o tempo de equilíbrio, ou seja, o tempo no qual a concentração da solução permanece constante. Todos os testes foram realizados em triplicata.

3.6.2. Estudos em Função do pH

Após estabelecer o tempo de equilíbrio e a massa de adsorvente, foram realizados ensaios de adsorção variando-se o pH (4, 7 e 11) e a temperatura (25, 30, 35 e 40 °C) das soluções, com a finalidade de avaliar o efeito destes parâmetros no processo de adsorção dos corantes.

Para isto, foram preparadas soluções de corantes em concentrações pré-determinadas, a partir da diluição da solução estoque. O pH destas foi ajustado, em um pHmetro (marca ANALION, modelo PM 608) por meio da adição de HCl e NaOH 1,0 mol/L. As soluções foram agitadas durante o tempo de equilíbrio estabelecido para cada corante e, em seguida, foi retirada uma alíquota para centrifugação e posterior leitura de absorvância no comprimento de onda de máxima absorção do corante, conforme descrito no item 3.3.1.

Para os testes com variação de temperatura, o pH das soluções foi mantido neutro para evitar que este parâmetro influencie os resultados.

A concentração de corante adsorvido foi determinada pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{m} \quad (3.1)$$

Onde:

q_e : quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g)

C_o : concentração inicial de corante (mg/L)

C_e : concentração de corante no equilíbrio (mg/L)

V : volume da solução (L)

m : massa de adsorvente (g)

Para os testes com o Vermelho Trifix e o Vermelho BSB foram preparadas soluções de concentração entre 10 mg/L e 200 mg/L, quando utilizado alumina (calcinação e não calcinação) como adsorvente, e de 200 mg/L a 500 mg/L, quando usado carvão ativado. Já nos testes com o Azul Marinho CLR, as concentrações variaram de 5 mg/L a 100 mg/L, quando utilizado rejeito de alumina (calcinação e não calcinação), e de 400 mg/L a 600 mg/L, quando usado carvão ativado como adsorvente.

Com os resultados experimentais foram traçadas isotermas de adsorção, utilizadas para avaliar a eficiência dos adsorventes, testando os métodos de Langmuir e Freundlich, para os resultados obtidos em meio ácido (pH = 4) e neutro (pH = 7).

Os parâmetros da isoterma de Langmuir, Q_o e b , foram encontrados a partir da linearização da equação.

3.7. Caracterização Físico-Química dos Efluentes

Amostras dos efluentes bruto e tratado foram coletadas em uma indústria têxtil de Itabirito, que desenvolve o acabamento de tecidos de algodão, com uma produção mensal de 50.000Kg de tecidos por mês. A empresa gera uma média de 15m³/h de efluente líquido, que passa por um processo de lodos ativados por aeração prolongada antes de ser descartado no Córrego Criminoso (LACERDA, 2004). As amostras coletadas foram analisadas segundo os métodos estabelecidos pelo Standard Methods (APHA, 1998).

Os parâmetros analisados foram pH, temperatura, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), óleos e graxas, surfactantes, fenóis, sólidos suspensos e sólidos sedimentáveis. Medidas de temperatura e pH (utilizando um pHmetro da marca Schott Gerate, modelo CG818) foram feitas diretamente nos pontos de amostragem, no momento da coleta dos efluentes.

Os resultados das análises obtidos foram comparados aos padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N° 001/08.

3.8. Ensaio de Adsorção com os Efluentes Têxteis

Os testes de adsorção com os efluentes foram realizados com o objetivo de fazer uma avaliação da viabilidade do processo de adsorção, após tratamento biológico dos efluentes têxteis, utilizando o rejeito de alumina como adsorvente. Também foram realizados ensaios com carvão ativado, para fins de comparação.

Anteriormente aos ensaios, testes preliminares foram feitos para determinar o tempo de agitação do sistema, visto que os efluentes apresentam misturas de vários corantes. Foi utilizada massa de 0,5 g dos adsorventes nestes ensaios.

Para tal, uma alíquota de 50 mL dos efluentes foi colocada em erlenmeyers de 250 mL contendo a massa determinada de adsorvente. Os frascos foram agitados em uma mesa agitadora (marca Nova Ética, modelo 109), a 140 rpm, durante 2 horas, à temperatura ambiente. Após agitação, as soluções foram centrifugadas durante 5 minutos, a 6000 rpm. Retirou-se uma alíquota do sobrenadante e a fração não adsorvida foi quantificada através da espectrofotometria na região do visível e medidas de DQO.

3.9. Regeneração dos Adsorventes

Como tentativas de regeneração dos adsorventes impregnados com corantes, foram realizados testes preliminares de dessorção.

Após os ensaios de adsorção, o rejeito de alumina saturado de corante foi colocado em um papel de filtro, previamente pesado, levado à estufa a 100 °C, pesado até peso constante e, em seguida, colocado em béqueres de 100 mL contendo 20 mL de cada solvente selecionado (água destilada, hexano, tolueno, etanol, acetona, éter etílico).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nos testes de adsorção com os corantes Vermelho Trifix, Vermelho BSB e Azul Marinho CLR, utilizando rejeito da fabricação de alumina e carvão ativado comercial como adsorventes. Também serão apresentados os resultados dos testes realizados com os efluentes bruto e tratado, coletados em uma indústria têxtil de Itabirito/MG.

Foram realizados testes com variação da massa de adsorvente, pH e temperatura do meio. Dessa forma, pôde-se determinar as melhores condições para obtenção de maior eficiência no processo de remoção dos corantes.

4.1. Caracterização e Classificação do Rejeito

Análises laboratoriais foram realizadas para caracterizar o rejeito de alumina e classificá-lo quanto à periculosidade.

Conforme Rutz (2008), o rejeito da fabricação de alumina apresenta granulometria entre 0,044 mm e 0,0298 mm, massa específica de 2,946 g/cm³, superfície específica de 23,46m²/g, volume total de poros igual a 5,02x10⁻² cm³/g, volume de microporos de 49,82x10³cm³/g e área de microporos igual a 27, 79 m²/g. Também foram feitas medidas de basicidade e acidez da superfície, resultando em valor igual a 0,48 e 0,46 mmol por grama de adsorvente, respectivamente. O rejeito apresenta um teor de matéria orgânica e umidade de 11,74 % e 2,41 % (peso/peso), respectivamente.

Em complementação à caracterização deste adsorvente, foram realizadas neste trabalho análises para quantificação de óxido de alumínio e metais. A análise por Fluorescência de Raios X resultou em uma composição em massa do rejeito de 97,2 % de óxido de alumínio (Al₂O₃), 0,22 % de sílica (SiO₂), 0,62 % de óxido de sódio (Na₂O), 0,12 % de óxido de fósforo V (P₂O₅) e 1,10 % de enxofre (S). Ferro e cálcio não foram quantificados neste método. Os resultados das análises via ICP – AES, conforme dissolução do resíduo descrita no item 3.1.1, são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição do rejeito da fabricação de alumina

| Composição do rejeito | Concentração (mg/L) |
|-----------------------|---------------------|
| Al | 2251 |
| As | 0,0149 |
| Ba | < 0,00046* |
| Be | < 0,0014* |
| Bi | < 0,105* |
| Ca | 2,13 |
| Cd | < 0,0036* |
| Co | 0,0251 |
| Cr | 0,0271 |
| Cu | 0,056 |
| Fe | 2,78 |
| K | 1,215 |
| Li | 0,0133 |
| Mg | 0,136 |
| Mn | < 0,0198* |
| Na | 3805 |
| Ni | 0,0751 |
| P | < 0,1348* |
| Pb | < 0,0954* |
| Sc | 0,0023 |
| Sr | 0,0247 |
| Th | < 0,00026* |
| Ti | 0,945 |
| V | 0,0722 |
| Y | < 0,0546* |
| Zn | 0,0522 |
| Zr | 0,0836 |

*Limite de quantificação

Através dos valores da tabela acima e dos resultados da análise por Fluorescência de Raios X, observa-se que o rejeito é composto principalmente por alumínio e traços de outros metais.

Os resultados obtidos através da cromatografia líquida com detector de DAD, conforme preparo da amostra descrito no item 3.1.1, estão apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – HPA's existentes no rejeito da fabricação de alumina

| HPA's | Concentração (µg/L) |
|-------------------------|---------------------|
| Naftaleno | 149,6 |
| Acenaftileno | 14,4 |
| Acenfteno+Fluoreno | 327,3 |
| Fenantreno | 6714,9 |
| Antraceno | 248,6 |
| Flouranteno | 5941,6 |
| Pireno | 3655,5 |
| Benzo[a]Antraceno | 54,9 |
| Criseno | 75,4 |
| Benzo[a]Fluoranteno | 14,5 |
| Benzo[k]flouranteno | 24,5 |
| Benzo[a]pireno | Nd* |
| Dibenzo(a,h)antraceno | Nd* |
| Benzo[g,h,i]perileno | Nd* |
| Indeno[1,2,3-c,d]pireno | 82,8 |

Conforme mostrado na tabela 4.2, o rejeito apresenta alguns Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) em sua composição. Os HPA's são poluentes orgânicos de importância ambiental e interesse toxicológico, pois muitos apresentam propriedades pré-carcinogênicas e/ou mutagênicas para homens e animais (PEREIRA NETTO, 2000).

Os resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização foram comparados aos limites máximos permitidos pela NBR 10004, conforme apresentado na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Composição dos extratos lixiviado e solubilizado do rejeito

| Parâmetros | Extrato lixiviado (mg/L) | Limite máx. no extrato lixiviado (mg/L) NBR 10004 | Extrato solubilizado (mg/L) | Limite máx. no extrato solubilizado (mg/L) NBR 10004 |
|-------------------------|--------------------------|--|-----------------------------|---|
| Inorgânicos | | | | |
| Alumínio | - | - | 0,115 | 0,2 |
| Arsênio | - | 1,0 | < 0,035* | 0,01 |
| Bário | < 0,001* | 70 | 0,037 | 0,7 |
| Cádmio | < 0,06* | 0,5 | < 0,004* | 0,005 |
| Cobre | - | - | < 0,007* | 2,0 |
| Cromo | < 0,011* | 5,0 | < 0,008* | 0,05 |
| Chumbo | < 0,065* | 1,0 | < 0,052* | 0,01 |
| Ferro | - | - | 0,057 | 0,3 |
| Manganês | - | - | 0,002 | 0,1 |
| Sódio | - | - | 0,705 | 200 |
| Zinco | - | - | 0,893 | 5 |
| Orgânicos | | | | |
| Naftaleno | ND | - | 0,059 | - |
| Acenaftileno | < LQ* | - | 0,003 | - |
| Acenfteno+Fluoreno | ND | - | 0,008 | - |
| Fenantreno | 0,017 | - | 0,032 | - |
| Antraceno | ND | - | - | - |
| Flouranteno | 0,013 | - | 0,028 | - |
| Pireno | 0,016 | - | 0,016 | - |
| Benzo[a]Antraceno | ND | - | - | - |
| Criseno | ND | - | 0,005 | - |
| Benzo[a]Fluoranteno | 0,009 | - | - | - |
| Benzo[k]flouranteno | ND | - | - | - |
| Benzo[a]pireno | ND | 0,07 | - | - |
| Dibenzo(a,h)antraceno | ND | - | - | - |
| Benzo[g,h,i]perileno | ND | - | - | - |
| Indeno[1,2,3-c,d]pireno | ND | - | 0,048 | - |

*Limite de quantificação do aparelho

ND – Não detectado

Através da tabela 4.3, observa-se que as concentrações de todos os parâmetros inorgânicos encontram-se abaixo dos limites máximos permitidos pela NBR 10004, tanto no extrato lixiviado quanto no solubilizado. Em relação aos compostos orgânicos encontrados, apenas o benzo[a]pireno apresenta limite máximo estabelecido na referida norma e esta substância não foi encontrada no extrato lixiviado.

Os resultados apresentados nos ensaios de lixiviação e solubilização dão indicativo de que o rejeito de alumina pertence à classe II (resíduos não perigosos). No entanto, fazendo uma análise da tabela 4.2, observa-se que o rejeito apresenta vários HPA's em sua composição, muitos destes comprovadamente tóxicos (benzo(a)antraceno e criseno, por exemplo). Conforme a NBR 10004, para um resíduo ser considerado como classe I este deve apresentar periculosidade ou uma das características descritas nos itens 4.2.1.1 a 4.2.1.5 da referida norma (inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade). Além disso, para avaliação da toxicidade de um resíduo, devem ser considerados diversos fatores, como concentração e persistência do constituinte do resíduo, dentre outros. Portanto, há necessidade de testes mais específicos, como por exemplo, ensaios de toxicidade com ratos como preceitua a norma, que comprovem que o rejeito apresenta alguma das características descritas acima para, posteriormente, classificá-lo quanto à sua periculosidade.

4.2. Caracterização do Carvão Ativado

Os resultados das análises para caracterização do carvão ativado estão apresentados nas tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4.4 - Resultados da análise BET do carvão ativado comercial

| Parâmetros | Valores obtidos |
|---|------------------------|
| Densidade (g/cm ³) | 1,460 |
| Superfície específica (m ² /g) | 540,900 |
| Volume total de poros (cm ³ /kg) | 0,3716 |
| Diâmetro máximo de poros (Å) | 1352,6 |
| Diâmetro médio de poros (Å) | 27,5 |
| Volume de microporos (cm ³ /kg) | 0,2875 |
| Área de microporos (m ² /g) | 814,100 |

Observa-se que o carvão apresenta elevada área superficial, sendo aproximadamente 23 vezes maior que a do rejeito de alumina. Através deste parâmetro, pode-se dizer que o carvão apresenta alta capacidade de adsorção. A seguir é mostrada a granulometria do carvão utilizado no presente estudo.

Tabela 4.5 - Análise granulométrica do carvão ativado comercial

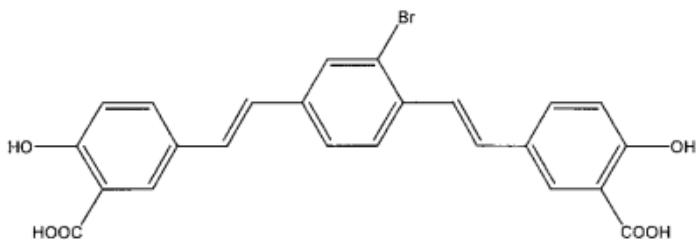
| Granulometria (Mesh) | Granulometria (mm) | Massa retida (%) |
|-----------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 60 | 0,250 | 0,3 |
| 100 | 0,149 | 3,0 |
| 140 | 0,105 | 5,5 |
| 200 | 0,074 | 14,7 |
| 270 | 0,053 | 16,1 |
| 325 | 0,044 | 40,5 |
| 500 | 0,0298 | 14,7 |
| Fundo | < 0,0298 | 5,2 |

Conforme ilustrado na tabela acima, a granulometria do carvão apresenta-se entre 200 e 500 mesh, demonstrando que este adsorvente é um material muito fino.

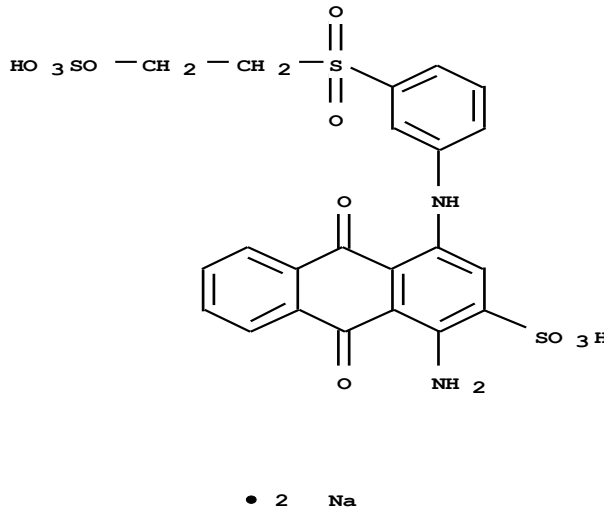
4.3. Corantes Têxteis Utilizados

Os quadros a seguir mostram as principais características de alguns corantes estudados.

Quadro 4.1 - Dados relativos ao corante Vermelho BSB

| | |
|-------------------------|--|
| Fórmula Estrutural |  |
| Fórmula Molecular | $C_{24} H_{17} Br O_6$ |
| Nome (CA Index Name) | Benzoic acid, 3,3'-[(2-bromo-1,4-phenylene)di-(1Z)-2,1-ethenediyl]bis[6 hydroxy- (9CI) |
| Outros nomes | - |
| Registro | 354817-25-7 |

Quadro 4.2 - Dados relativos ao corante Azul Marinho CLR

| | |
|---------------------------------|--|
| <p>Fórmula Estrutural</p> |  |
| <p>Fórmula Molecular</p> | <p>$C_{22}H_{18}N_2O_{11}S_3 \cdot 2Na$</p> |
| <p>Nome (CA Index Name)</p> | <p>2-Anthracenesulfonic acid, 1-amino-9,10-dihydro-9,10-dioxo-4-[[3-[[2-(sulfooxy)ethyl]sulfonyl]phenyl]amino]-, sodium salt (1:2)</p> |
| <p>Outros nomes</p> | <p>2-Anthracenesulfonic acid, 1-amino-9,10-dihydro-4-[m-[(2-hydroxyethyl)sulfonyl]anilino]-9,10-dioxo-, hydrogen sulfate (ester), disodium salt (8CI); 2-Anthracenesulfonic acid, 1-amino-9,10-dihydro-4-[m-[(2-hydroxyethyl)sulfonyl]anilino]-9,10-dioxo-, hydrogen sulfate, disodium salt (7CI); 2-Anthracenesulfonic acid, 1-amino-9,10-dihydro-9,10-dioxo-4-[[3-[[2-(sulfooxy)ethyl]sulfonyl]phenyl]amino]-, disodium salt (9CI); 2-Anthraquinonesulfonic acid, 1-amino-4-[m-(2-hydroxyethylsulfonyl)anilino]-, hydrogen sulfate disodium salt (6CI); 1-Amino-4-[3-(□-sulfatoethylsulfonyl)anilino]-2-anthraquinonesulfonic acid disodium salt; C.I. 61200; C.I. Reactive Blue 19; Cavalite Brilliant Blue R; Celmazol Brilliant Blue R; Diamira Brilliant Blue R; Diamira Brilliant Blue R-KN; Doractiv Blue WRL; Drimarene Blue CL-BR; Everfix Brilliant Blue R; Everzol Brilliant Blue R; Helaktyn Blue R; Intracon Brilliant Blue VS-RW; Intracron Brilliant Blue VS-R; KN-R; KNR; Ostazin Blue V-R; Ostazin Brilliant Blue VR; Primazin Brilliant Blue RL; Primazine Brilliant Blue RL; Reactive Blue 19; Reactive Blue KN-R; Reactive Blue R; Reactive Brilliant Blue KN-R; Reactive Brilliant Red K-NR; Remalan Brilliant Blue R; Remazol Blue R; Remazol Brilliant Blue R; Remazol Brilliant Blue R Spec; Remazol Brilliant Blue R Special; Remazol Brilliant Blue R-A; Remazol Brilliant Blue R-KN; Remazol Brilliant Blue R-KN Liq 40; Remazol Brilliant Blue RN; Sumifix Brilliant Blue R; Sumifix Brilliant Blue R Special; Sumifix Brilliant Blue R Special Liquid; Sumifix Brilliant Blue R(B)</p> |
| <p>Registro</p> | <p>1198798-23-0</p> |

Os dados do corante Vermelho Trifix não foram encontrados, porém sabe-se que este é um corante reativo, conforme informações contidas no site do fabricante.

4.3.1. Espectros de Absorção

Para determinação dos máximos comprimentos de onda de cada corante foram realizadas varreduras dos corantes hidrolisados na região de 200 a 800 nm, em diferentes valores de pH. As análises feitas no espectrofotômetro de varredura UV-Visível, encontram-se nos gráficos a seguir.

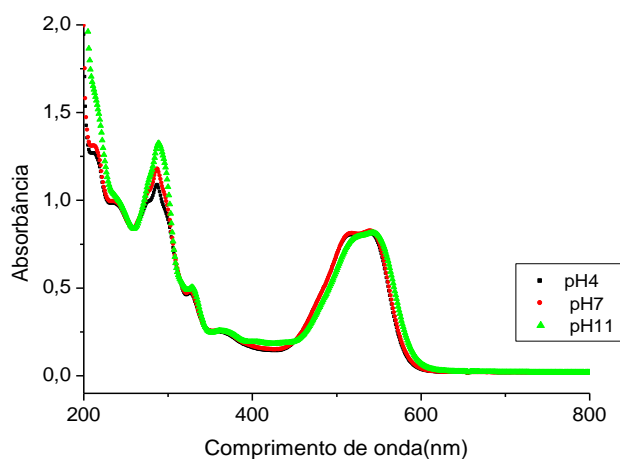


Figura 4.1 - Varredura do corante Vermelho Trifix.

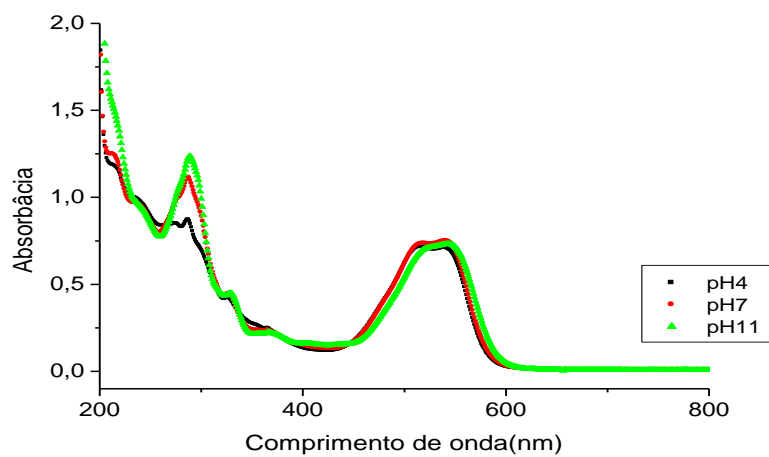


Figura 4.2 - Varredura do corante Vermelho BSB.

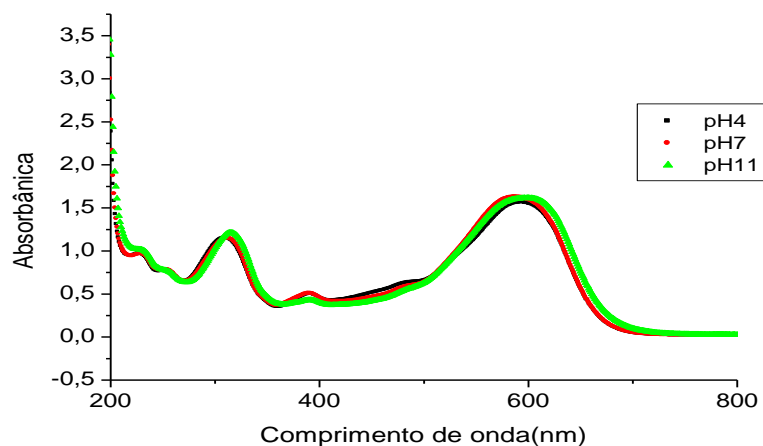


Figura 4.3 - Varredura do corante Azul Marinho CLR.

Através dos gráficos foi possível notar que a alteração do pH não provocou variações relevantes na absorvância. Portanto, conclui-se que o comprimento de onda máximo é independente do pH, demonstrando que poderá ser construída apenas uma curva de calibração para cada corante. Os valores dos comprimentos de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) dos corantes estão descritos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Comprimentos de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$)

| Corante | $\lambda_{\text{máx.}}$ (nm) |
|------------------|--|
| Vermelho Trifix | 514 |
| Vermelho BSB | 516 |
| Azul Marinho CLR | 578 |

4.3.2. Curvas de Calibração

A seguir encontram-se as curvas de calibração dos corantes em estudo, obtidas nos comprimentos de onda máximos ($\lambda_{\text{máx}}$).

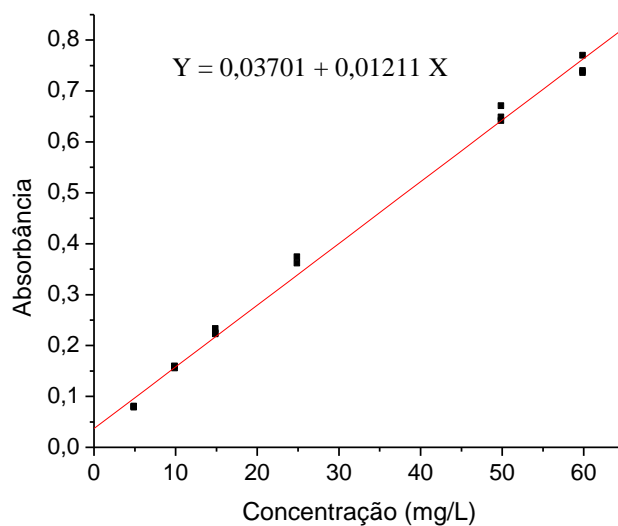


Figura 4.4 - Curva de calibração para o Vermelho Trifix.

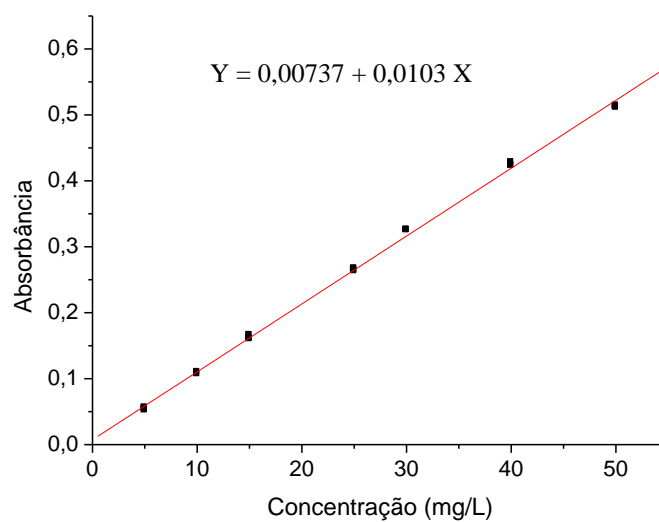


Figura 4.5 - Curva de calibração para o Vermelho BSB.

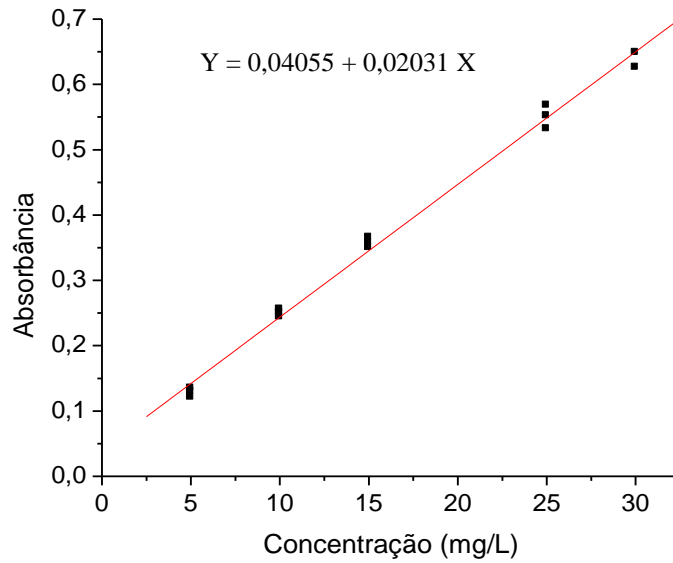


Figura 4.6 - Curva de calibração para o Azul Marinho CLR.

Observa-se que, para todas as curvas analíticas descritas, uma relação linear entre as variáveis é estabelecida, em concordância com a Lei de Beer.

Foi obtido valor de correlação linear (r) igual a 0,9975 para o Vermelho Trifix, 0,9992 para o Vermelho BSB, e 0,9970 para o Azul Marinho CLR.

4.4. Ensaio de Adsorção

Anteriormente aos ensaios de adsorção, foram determinados o tempo de equilíbrio para cada par corante/adsorvente e a massa de adsorvente que proporcione uma boa remoção de adsorvato.

4.4.1. Determinação do Tempo de Equilíbrio e Massa de Adsorvente

Foram realizados testes preliminares objetivando a determinação do tempo de equilíbrio para cada corante em estudo. Os gráficos da concentração dos corantes versus tempo de agitação são apresentados nas figuras a seguir.

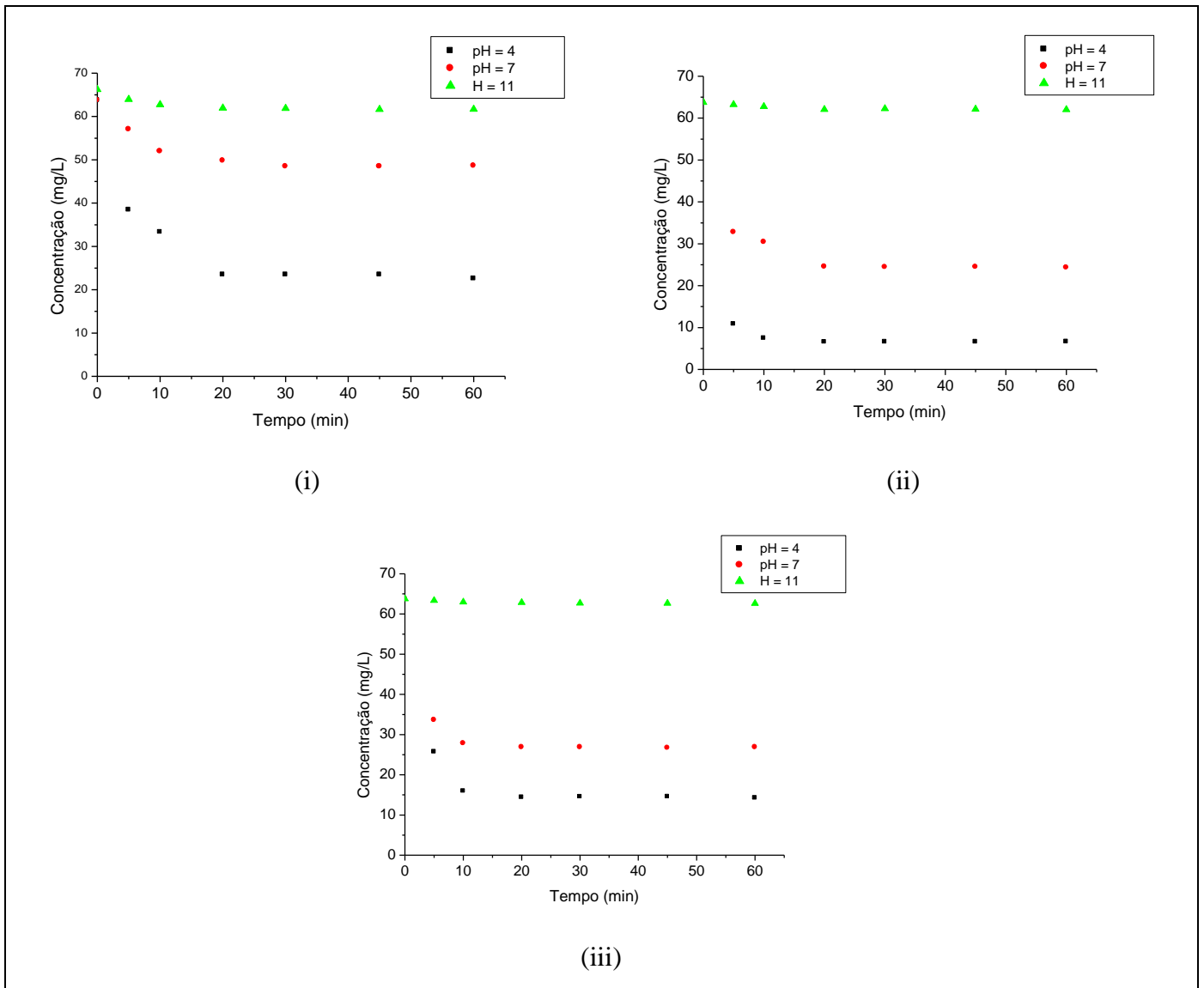


Figura 4.7 - Concentração de corante Vermelho Trifix versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i), 0,5g (ii) e 1,0g (iii) de rejeito não calcinado.

Observa-se que a taxa de adsorção do Vermelho Trifix utilizando o rejeito não calcinado foi inicialmente alta, e alcançou o equilíbrio após 20 minutos de agitação.

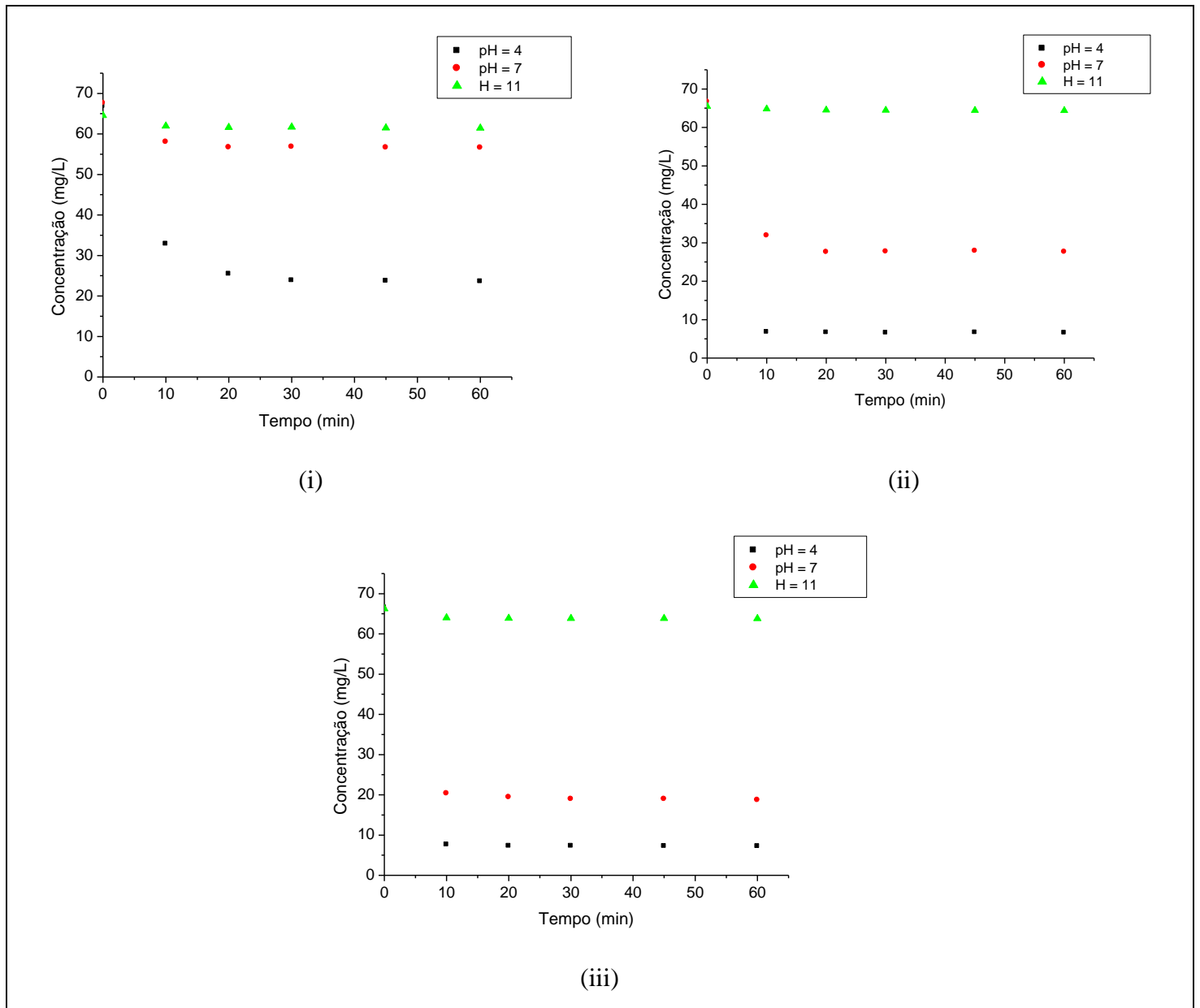


Figura 4.8 - Concentração de corante Vermelho Trifix versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i), 0,5g (ii) e 1,0g (iii) de resíduo calcinado.

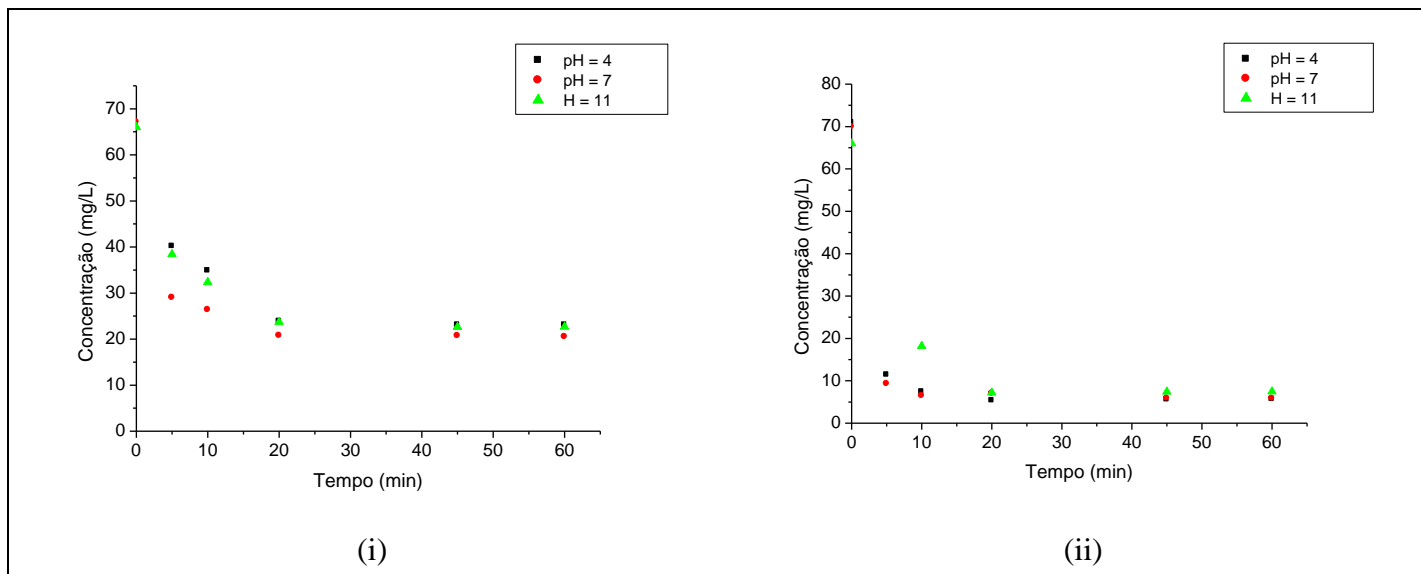


Figura 4.9 - Concentração de corante Vermelho Trifix versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i) e 0,5g (ii) de carvão ativado.

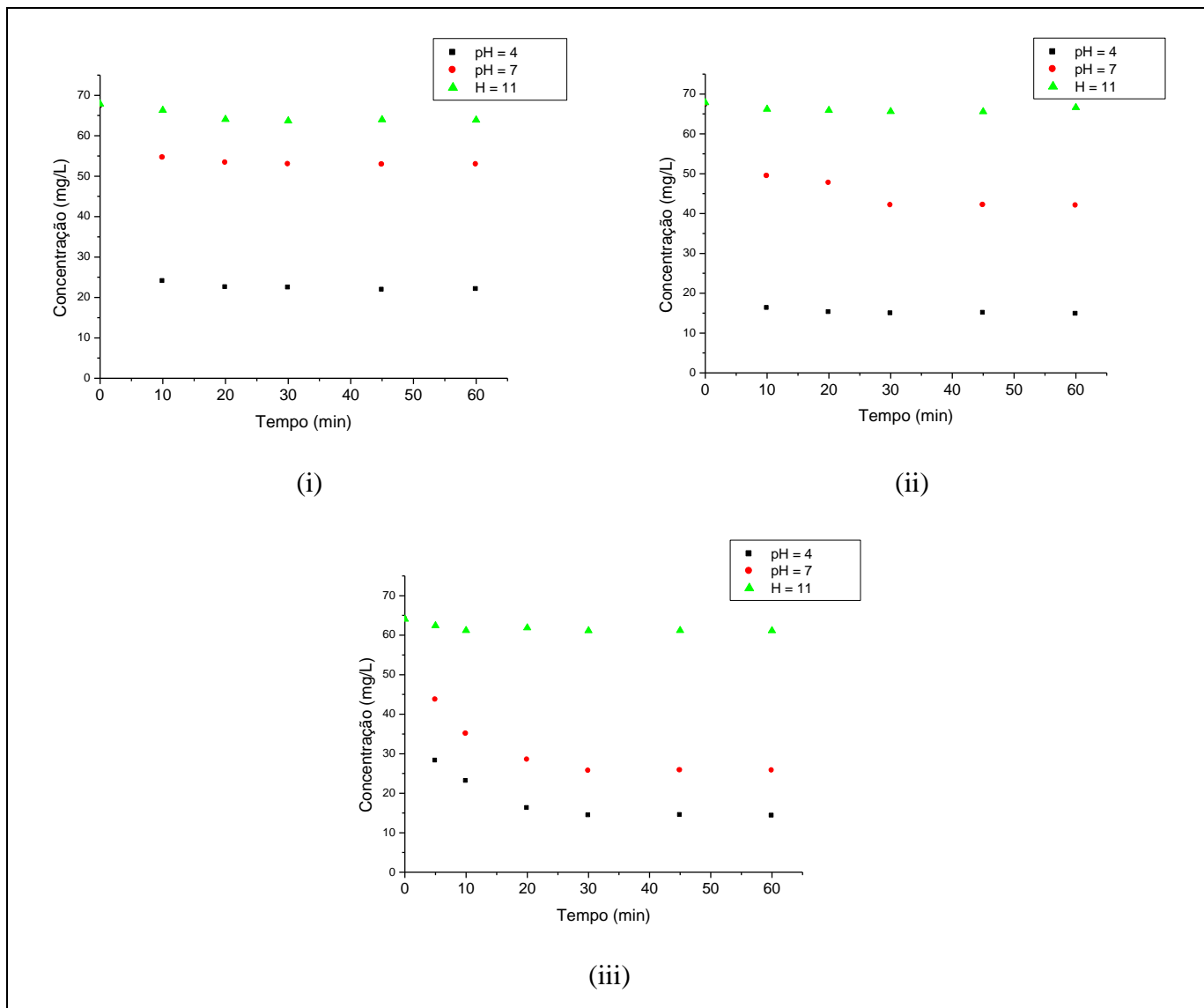


Figura 4.10 - Concentração de corante Vermelho BSB versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i), 0,5g (ii) e 1,0g (iii) de rejeito não calcinado.

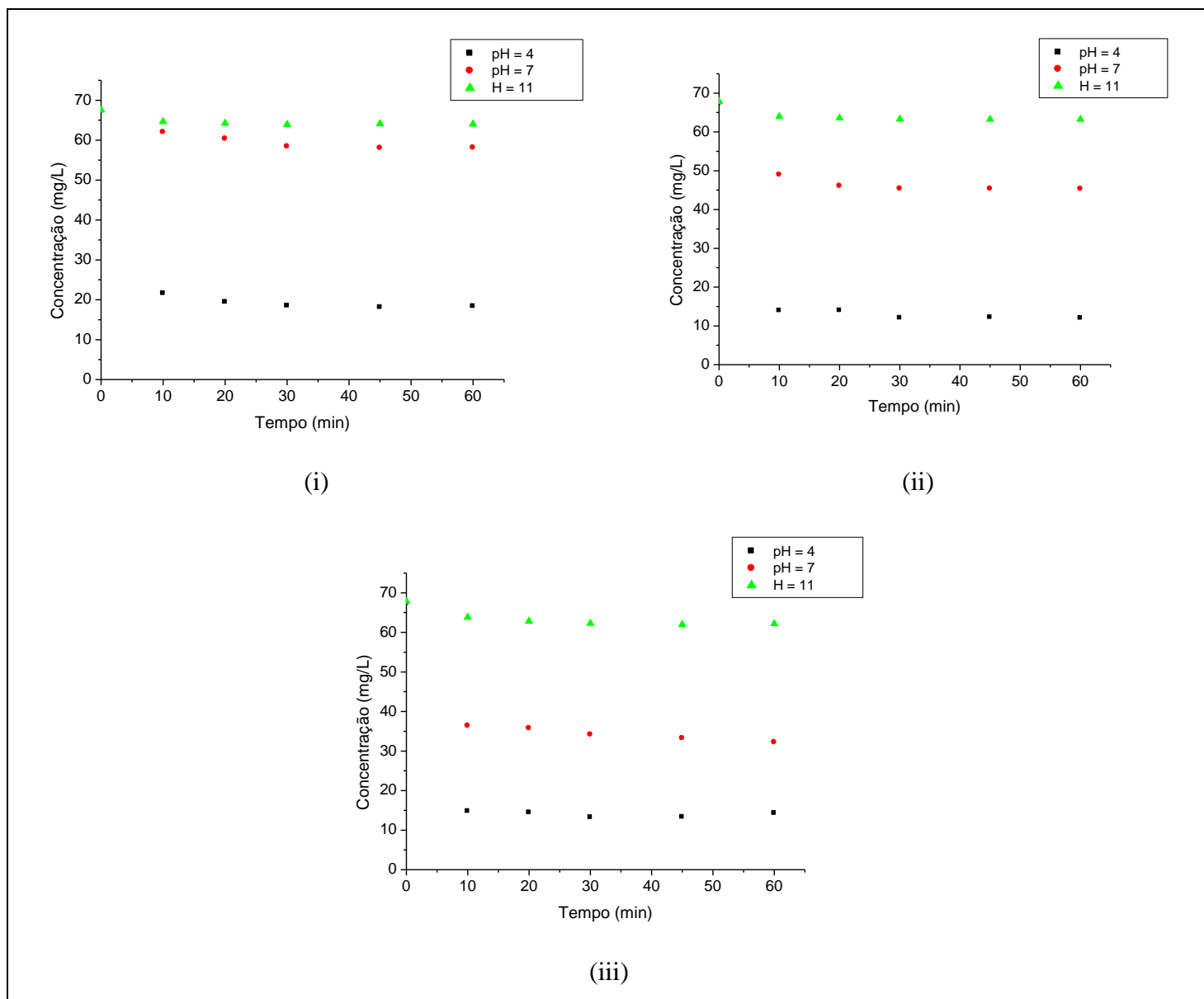


Figura 4.11 - Concentração de corante Vermelho BSB versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i), 0,5g (ii) e 1,0g (iii) de rejeito calcinado.

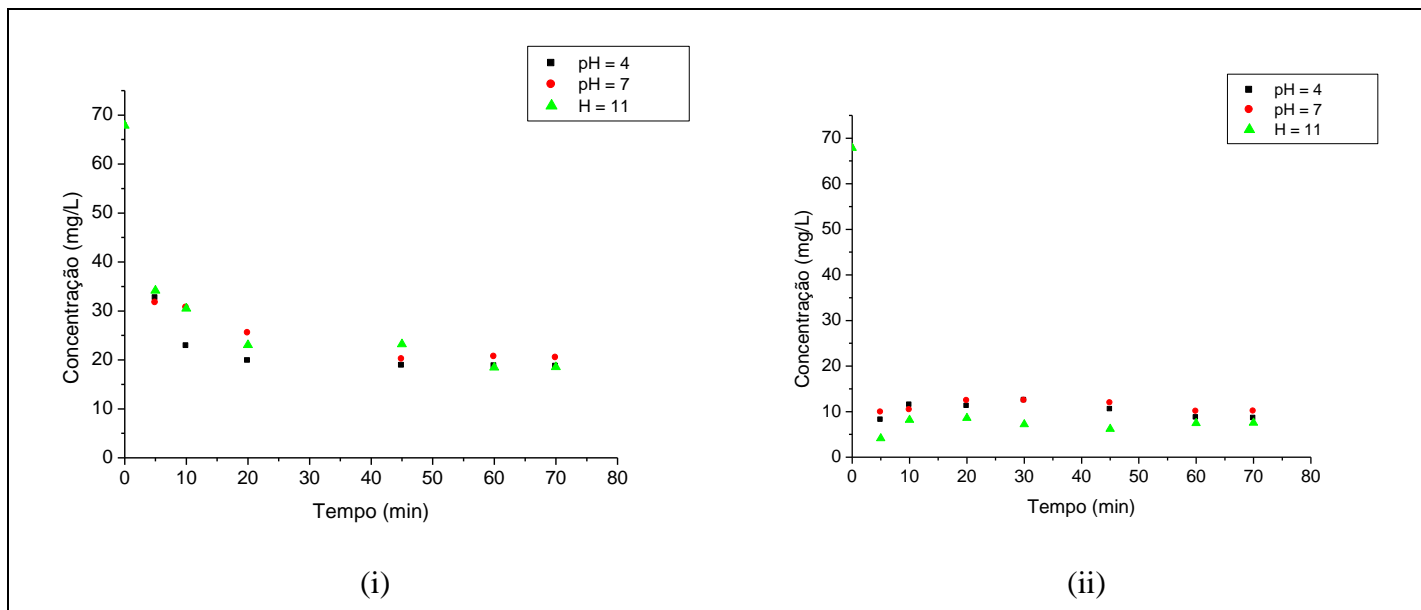


Figura 4.12 - Concentração de corante Vermelho BSB versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i) e 0,5g (ii) de carvão ativado.

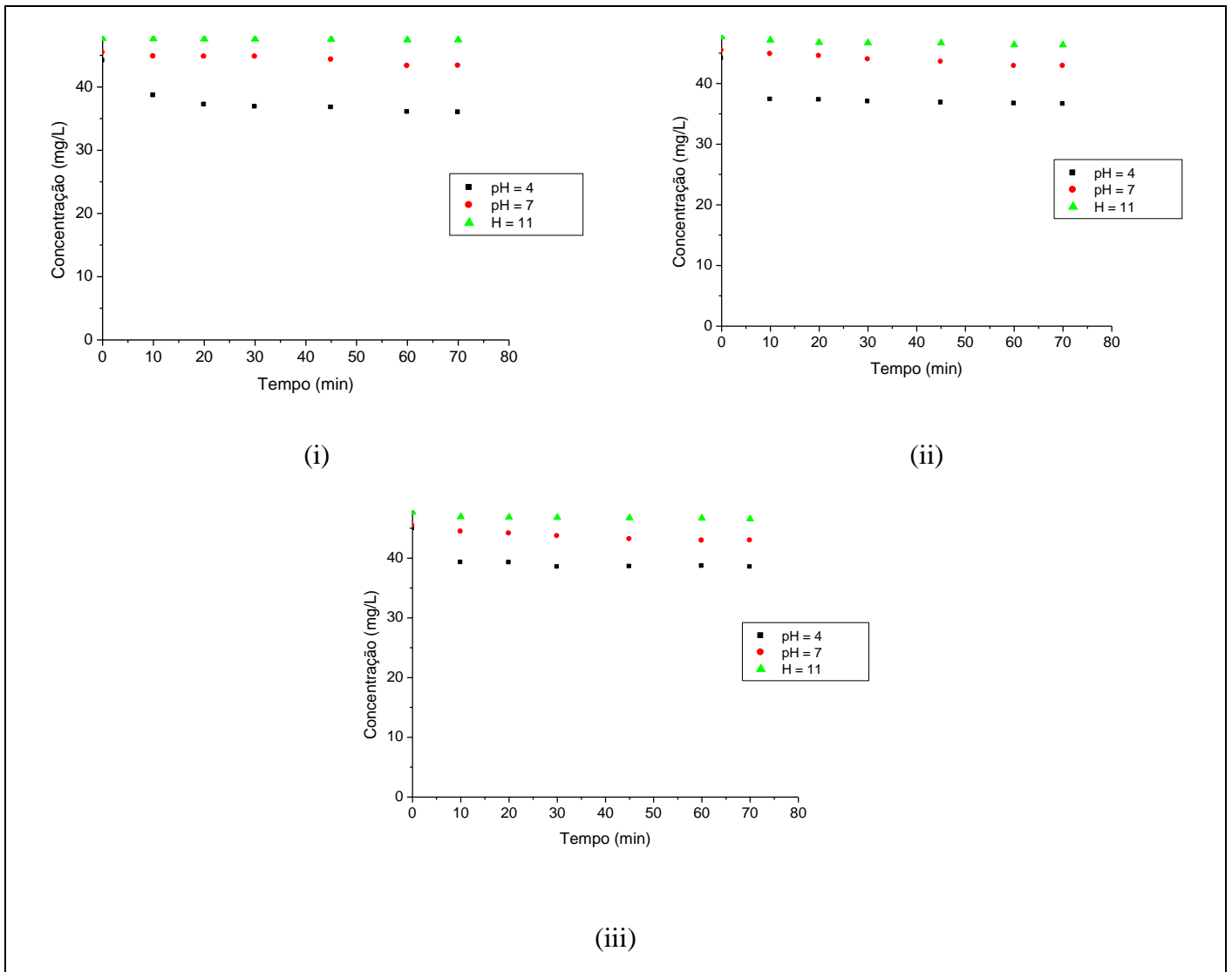


Figura 4.13 - Concentração de corante Azul Marinho CLR versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i), 0,5g (ii) e 1,0g (iii) de rejeito não calcinado.

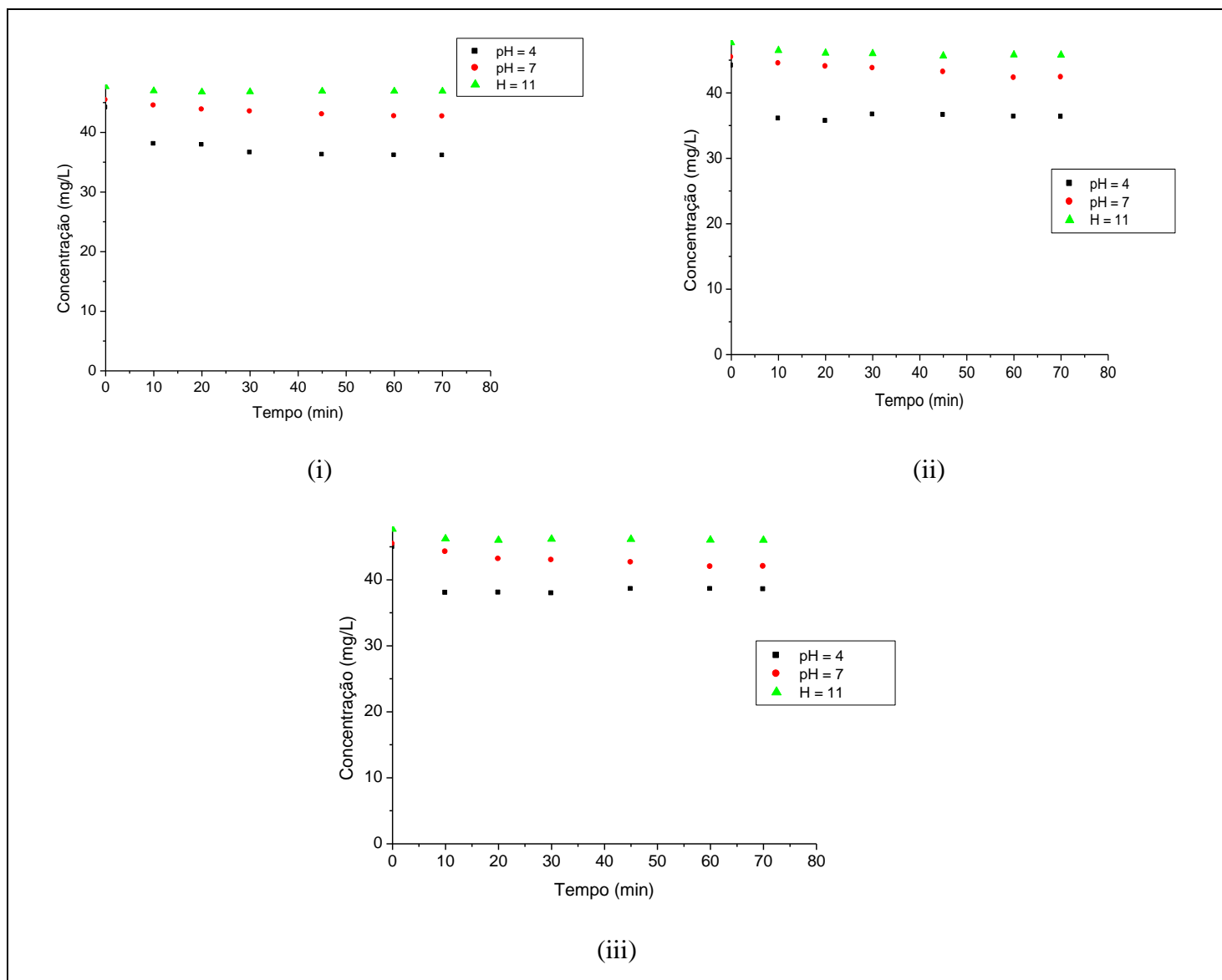


Figura 4.14 - Concentração de corante Azul Marinho CLR versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i), 0,5g (ii) e 1,0g (iii) de resíduo calcinado.

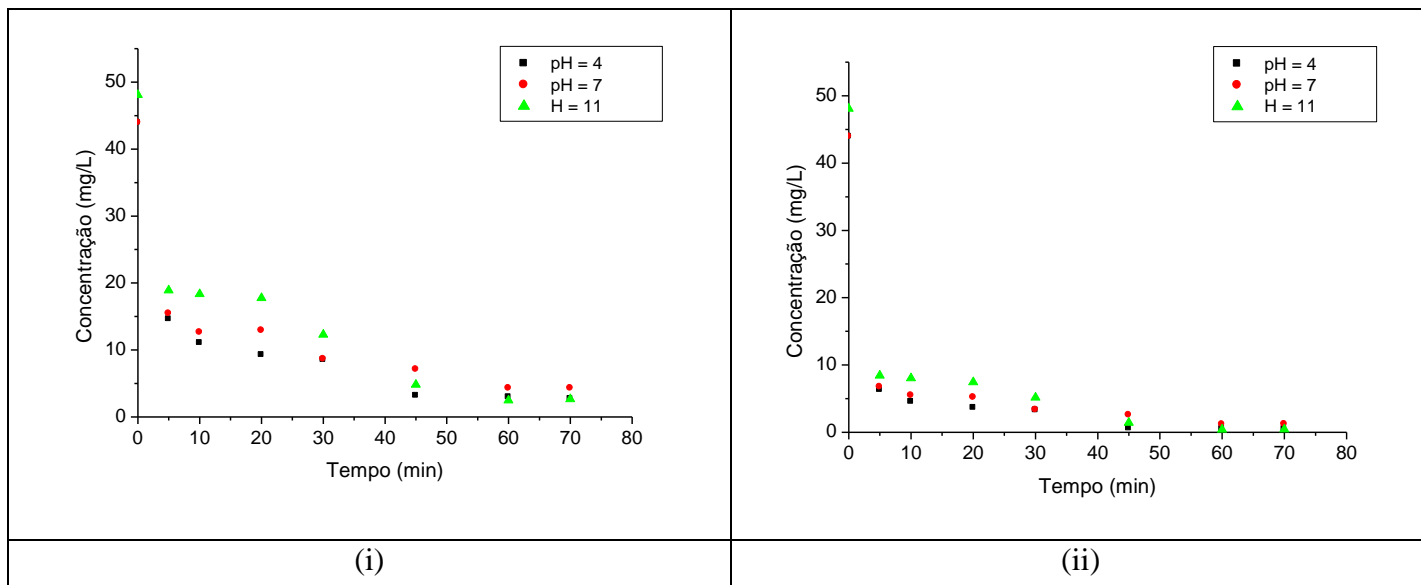


Figura 4.15 - Concentração de corante Azul Marinho CLR versus tempo de agitação utilizando 0,1g (i) e 0,5g (ii) de carvão ativado.

A tabela a seguir resume os resultados obtidos para os tempos de equilíbrio de cada par corante/adsorvente.

Tabela 4.7 - Tempos de equilíbrio

| Corantes Hidrolisados | Tempo de Equilíbrio (min) | | |
|-----------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------|
| | Carvão | Alumina não calcinada | Alumina calcinada |
| Vermelho Trifix | 20 | 20 | 20 |
| Vermelho BSB | 60 | 30 | 30 |
| Azul Marinho CLR | 60 | 60 | 60 |

Para o Vermelho Trifix, o equilíbrio foi atingido em 20 minutos de agitação nos ensaios realizados com todos os adsorventes. Já para o Vermelho BSB o equilíbrio é atingido em 30 minutos, quando utilizado rejeito de alumina, e 60 minutos quando usado carvão ativado como adsorvente. Observa-se que, para o corante Azul Marinho CLR, o equilíbrio é atingido em 60 minutos para todos os adsorventes. A partir destes resultados pôde-se calcular as porcentagens de remoção de todos os corantes estudados, os quais se encontram apresentados na tabela abaixo.

Tabela 4.8 - Remoção dos corantes nos diferentes valores de pH

| Massa de Adsorvente (g) | | Remoção de Corante (%) | | | | | | | | |
|-------------------------|-----|------------------------|------|-------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|
| | | Vermelho Trifix | | | Vermelho BSB | | | Azul Marinho CLR | | |
| | | pH=4 | pH=7 | pH=11 | pH=4 | pH=7 | pH=11 | pH=4 | pH=7 | pH=11 |
| Rejeito não calcinado | 0,1 | 63,2 | 23,9 | 6,5 | 67,6 | 21,4 | 5,9 | 18,4 | 4,6 | 0,4 |
| | 0,5 | 89,6 | 61,7 | 2,6 | 77,7 | 37,6 | 3,2 | 16,9 | 5,6 | 2,7 |
| | 1,0 | 77,4 | 57,9 | 1,6 | 77,5 | 59,8 | 4,5 | 14,0 | 5,4 | 2,2 |
| Rejeito calcinado | 0,1 | 64,3 | 16,0 | 4,5 | 72,6 | 13,9 | 5,2 | 18,1 | 6,0 | 1,6 |
| | 0,5 | 90,0 | 58,4 | 1,5 | 82,0 | 32,8 | 6,7 | 17,7 | 6,8 | 4,0 |
| | 1,0 | 89,0 | 70,7 | 3,5 | 80,2 | 50,0 | 8,4 | 14,1 | 7,5 | 3,4 |
| Carvão | 0,1 | 64,0 | 69,1 | 65,7 | 72,4 | 69,5 | 72,7 | 93,6 | 90,2 | 94,4 |
| | 0,5 | 92,1 | 91,6 | 88,7 | 87,3 | 85,1 | 89,4 | 98,9 | 97,3 | 99,1 |

Por meio da tabela 4.8 observa-se que os resultados obtidos para o Vermelho Trifix e o Vermelho BSB foram similares. O rejeito (calcinado e sem calcinar) apresentou uma remoção inferior à do carvão, porém, bastante satisfatória em soluções ácidas e neutras (exceto com a massa de 0,1 g), confirmando ser um bom adsorvente para a remoção de tais corantes. Ainda com relação ao rejeito, a eficiência de remoção foi considerada insatisfatória em meio básico, visto que não alcançou 10 % em todos os casos.

Para o corante Azul Marinho CLR, tanto o rejeito calcinado como sem calcinar, demonstrou remoção insatisfatória (inferior a 10 %) para as soluções neutras e básicas. Em meio ácido a adsorção foi mais eficiente, porém, pouco satisfatória (abaixo de 20 %).

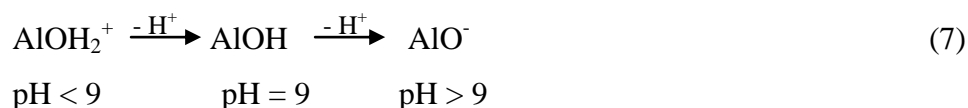
Quanto à adsorção com o carvão ativado, este apresentou elevada eficiência de adsorção para todos os corantes, além disso, o processo não foi afetado pela variação do pH. Tal fato pode ser devido ao elevado volume de poros ($0,37 \text{ cm}^3/\text{kg}$) deste adsorvente, sem que haja seleção de adsorvato, indicando predominância de interação física neste caso.

Comparando os resultados obtidos com o rejeito calcinado e sem calcinar, observa-se que não houve diferença relevante nos resultados e, portanto, conclui-se que a matéria orgânica não influenciou significativamente o processo de adsorção.

Quanto à variação de massa, observa-se que o aumento de 0,1 para 0,5 g de adsorvente acarretou em um aumento da eficiência de adsorção. Os ensaios com carvão ativado foram feitos apenas com as massas de 0,1 e 0,5 g, pois esta última já apresentou valores desejados de remoção, não sendo necessária realização de ensaios com uma massa maior. Constatou-se que a massa de 0,5 g de todos os adsorventes apresenta eficiência de remoção de corantes satisfatória e, portanto, esta massa foi estipulada para realização dos testes subsequentes.

Conforme dito anteriormente, maiores eficiências de adsorção foram obtidas em meio ácido (pH = 4), quando utilizado rejeito da fabricação de alumina como adsorvente, para todos os corantes em estudo. Resultados semelhantes foram obtidos por Dallago e Smaniotto (2005) na remoção dos corantes Vermelho Drimarén, Amarelo Cibracone e Índigo Carmine, em pH=3. Estudos de adsorção de corantes com casca de laranja, realizados por Namazivayam et. al. (1996), também resultaram em maiores eficiências de adsorção em meio ácido.

A maior adsorção em meio ácido pode se explicada pelo Ponto de Carga Zero (PCZ) do rejeito. O PCZ de um adsorvente é o valor do pH em que a superfície do adsorvente tem carga líquida igual a zero (KUBILAY *et al.*, 2007). A variação do pH do meio pode ter alterado o número de sítios ácidos e básicos do adsorvente. Segundo Ozacar e Sengil (2002), a alumina apresenta ponto de carga zero (PCZ) em pH = 9. Dessa forma, tem-se:



De acordo com Rutz (2008), em meio ácido ocorrem interações entre os grupos aniônicos dos corantes e os sítios positivos do rejeito de alumina. Já em meios com pH entre 5 e 8 as interações entre AlOH e o corante ocorrem através de ligações de hidrogênio, enquanto que em meio básico haveria uma repulsão entre o íon AlO⁻ e o ligante do corante carregado negativamente, fazendo com que a adsorção seja baixa. A baixa adsorção pode ser justificada ainda pela agregação das moléculas de corante, dificultando sua difusão no interior do adsorvente (DINCER *et al.*, 2007).

Segundo o estudo de Malik (2004), uma possível razão para a maior adsorção dos corantes em meio ácido é devido ao aumento da concentração íons H⁺ no meio, de forma que a superfície do adsorvente adquire cargas positivas por adsorção desses íons.

Com a superfície do adsorvente carregada positivamente, uma atração eletrostática ocorre entre as cargas positivas do mesmo e as moléculas negativas do corante. Quando o pH do sistema é aumentado, o número de sítios carregados negativamente (OH^-) na solução aumenta, desfavorecendo a adsorção das moléculas de corantes aniônicas devido à repulsão eletrostática. A baixa adsorção dos corantes reativos em meio alcalino é também explicada pela competição entre o excesso de íons OH^- e as moléculas aniônicas dos corantes para dentro dos sítios de adsorção.

Em $\text{pH} = 11$ a adsorção com o rejeito foi insatisfatória, portanto, desprezou-se estes resultados para construção das isotermas.

Comparando-se os resultados obtidos para o rejeito e o corante azul, observa-se que a remoção deste foi bem menor que a remoção dos demais. Este resultado pode estar relacionado à estrutura molecular do corante, no entanto, não foi possível concluir nada em relação à carga superficial do mesmo. De acordo com Dincer *et al.* (2007), a baixa adsorção pode ser justificada pela estrutura química do corante e por moléculas de corantes que se agregam, dificultando sua difusão para o interior do adsorvente.

4.4.2. Construção das Isotermas

Depois de estabelecidos o tempo de equilíbrio para cada par corante/adsorvente, foram realizados ensaios em diferentes valores de pH e temperatura, com massa determinada (0,5 g).

Conforme demonstrado nos ensaios anteriores, em meio básico a adsorção com o rejeito de alumina foi insatisfatória, portanto, as análises subsequentes não foram realizadas em $\text{pH} = 11$. Além disso, não foram feitos testes com o rejeito calcinado, pois este apresentou eficiência de remoção semelhante à do rejeito sem calcinar.

4.4.2.1. Influência do pH do Meio

Os resultados obtidos com a variação do pH da solução dos corantes foram ajustados segundo as isotermas de Langmuir e Freundlich. Considerou-se um bom ajuste dos dados, o coeficiente de correlação linear (r) maior ou igual a 0,99.

a) Vermelho Trifix

Para os ensaios com o corante Vermelho Trifix, variou-se a concentração da solução de 10 mg/L a 200 mg/L, quando utilizado rejeito de alumina, e de 200 mg/L a 500 mg/L, quando utilizado carvão ativado como adsorvente.

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram calculados e são mostrados na tabela 4.9. Tais isotermas estão constantes no anexo I.

Tabela 4.9 - Coeficientes das isotermas de Langmuir e Freundlich para o corante Vermelho Trifix

| pH | Constantes de Langmuir | | | | Constantes de Freundlich | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|----------------|--------|--------------------------|---------|--------|
| | Q ₀ (mg.g ⁻¹) | b (L.mg ⁻¹) | R _L | r | K | n | r |
| Rejeito | | | | | | | |
| 4 | 14,4717 | 0,0953 | 0,2827 | 0,9991 | 2,1686 | 2,3327 | 0,9782 |
| 7 | 3,2196 | 0,5029 | 0,0693 | 0,9918 | 1,2754 | 4,8536 | 0,7022 |
| Carvão Ativado Comercial | | | | | | | |
| 4 | 33,4672 | 0,7294 | 0,0051 | 0,9997 | 23,0748 | 10,8837 | 0,8668 |
| 7 | 32,2476 | 0,2105 | 0,0226 | 0,9954 | 22,7174 | 16,1212 | 0,8340 |
| 11 | 41,1184 | 0,2322 | 0,0132 | 0,9977 | 22,2113 | 7,6593 | 0,8999 |

Os valores dos coeficientes de correlação linear (r) ilustrados na tabela 4.9 sugerem que os dados se ajustam bem ao modelo de Langmuir, prevalecendo, portanto, a adsorção em monocamada. Isso pode ser percebido também através dos valores calculados para o parâmetro adimensional R_L, que se encontram entre 0 e 1.

A capacidade de adsorção (Q₀), relacionado com o número de sítios disponíveis no adsorvente, diminuiu com o aumento do pH do meio, para o rejeito, e manteve-se elevada para o carvão ativado, conforme já demonstrado anteriormente. Portanto, verifica-se que a quantidade de sítios disponíveis no rejeito decresce com o aumento do pH. Além disso, é observado ainda que a capacidade de adsorção do carvão ativado é bem maior que a do rejeito de alumina.

Al-Ghouti *et al.* (2003) investigaram a remoção de corantes reativos dos efluentes têxteis por adsorção em diatomita, um mineral de argila. A adsorção do corante sobre diatomita foi sugerida como dependente de interações eletrostáticas (dependendo do pH do meio). Os autores concluíram que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento do pH, no caso dos corantes catiônicos, enquanto um efeito contrário foi observado para corantes aniônicos. Os resultados de Q₀ obtidos para o rejeito sugerem ser o Vermelho Trifix um corante aniônico.

A figura 4.16 ilustra os gráficos de C_e versus Q_e , em cada valor de pH, e para cada par corante/adsorvente.

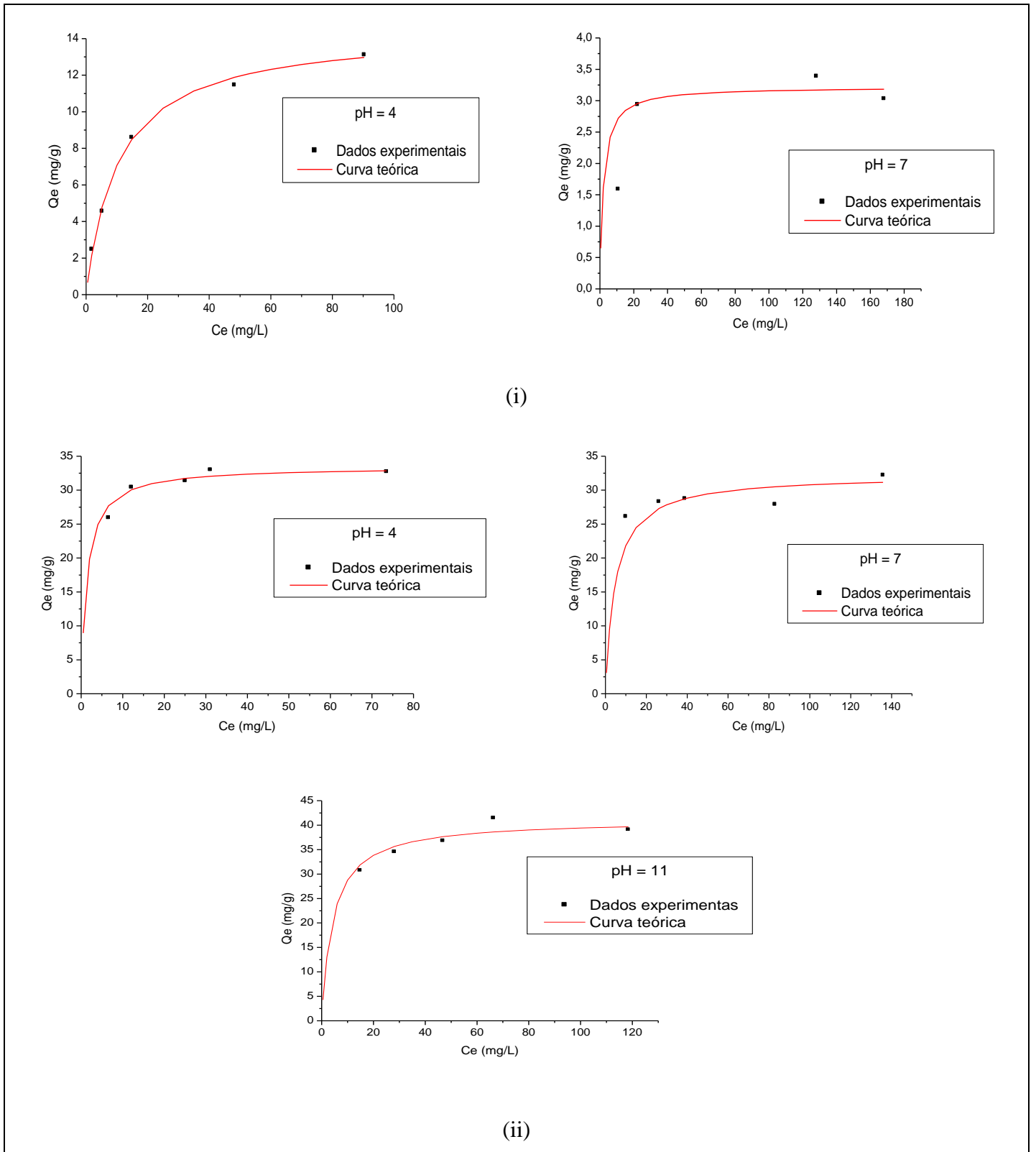


Figura 4.16 – Gráficos de C_e versus Q_e para o corante Vermelho Trifix, utilizando o rejeito (i) e carvão ativado (ii) como adsorventes, nos diferentes valores de pH do meio.

Os gráficos constantes na figura 4.16 comprovam ser o modelo de Langmuir adequado para descrever as isotermas de adsorção para o corante Vermelho Trifix.

b) Vermelho BSB

Para os ensaios com o corante Vermelho BSB, variou-se a concentração da solução de 10 mg/L a 200 mg/L, quando utilizado rejeito de alumina, e de 200 mg/L a 500 mg/L, quando utilizado carvão ativado como adsorvente.

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram calculados e são mostrados na tabela 4.10. Tais isotermas estão constantes no anexo I.

Tabela 4.10 - Coeficientes das isotermas de Langmuir e Freundlich para o Corante Vermelho BSB

| pH | Constantes de Langmuir | | | | Constantes de Freundlich | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|----------------|--------|--------------------------|-----------|----------|
| | Q _o (mg.g ⁻¹) | b (L.mg ⁻¹) | R _L | r | K | n | r |
| Rejeito | | | | | | | |
| 4 | 14,0311 | 0,0702 | 0,3553 | 0,9986 | 1,8150 | 2,2638 | 0,9734 |
| 7 | 3,4572 | 0,3391 | 0,0959 | 0,9951 | 1,4063 | 5,2266 | 0,6319 |
| Carvão Ativado Comercial | | | | | | | |
| 4 | 50,2260 | 0,1437 | 0,0295 | 0,9986 | 39,4431 | -31,5856 | -0,94228 |
| 7 | 51,5198 | 0,0509 | 0,0860 | 0,9921 | 34,0425 | -85,7633 | -0,8362 |
| 11 | 48,7092 | 0,0432 | 0,0975 | 0,9912 | 32,2868 | -306,7485 | -0,4996 |

Os ensaios de adsorção com o Vermelho BSB também se ajustaram ao modelo de Langmuir, observado através dos valores de r, e comprovados pelos gráficos da figura 4.17. Os valores de R_L ficaram entre 0 e 1, confirmando o caráter favorável deste modelo.

A capacidade de adsorção, Q_o, diminuiu com o aumento do pH, para o rejeito, e manteve-se constante nos ensaios realizados com o carvão ativado.

Quanto ao parâmetro b, relacionado à energia da ligação entre corante e adsorvente, foi verificado que este aumentou com a elevação do pH da solução, quando utilizado o rejeito como adsorvente, demonstrando que a natureza da interação entre o Vermelho BSB e o rejeito é mais forte em pH = 7 do que em pH = 4.

O aumento do valor de b com a elevação do pH da solução foi também verificada para o corante Vermelho Trifix. Portanto, supõe-se que este corante também apresente grupos ionizáveis em meio neutro que se ligam aos sítios protonados do rejeito.

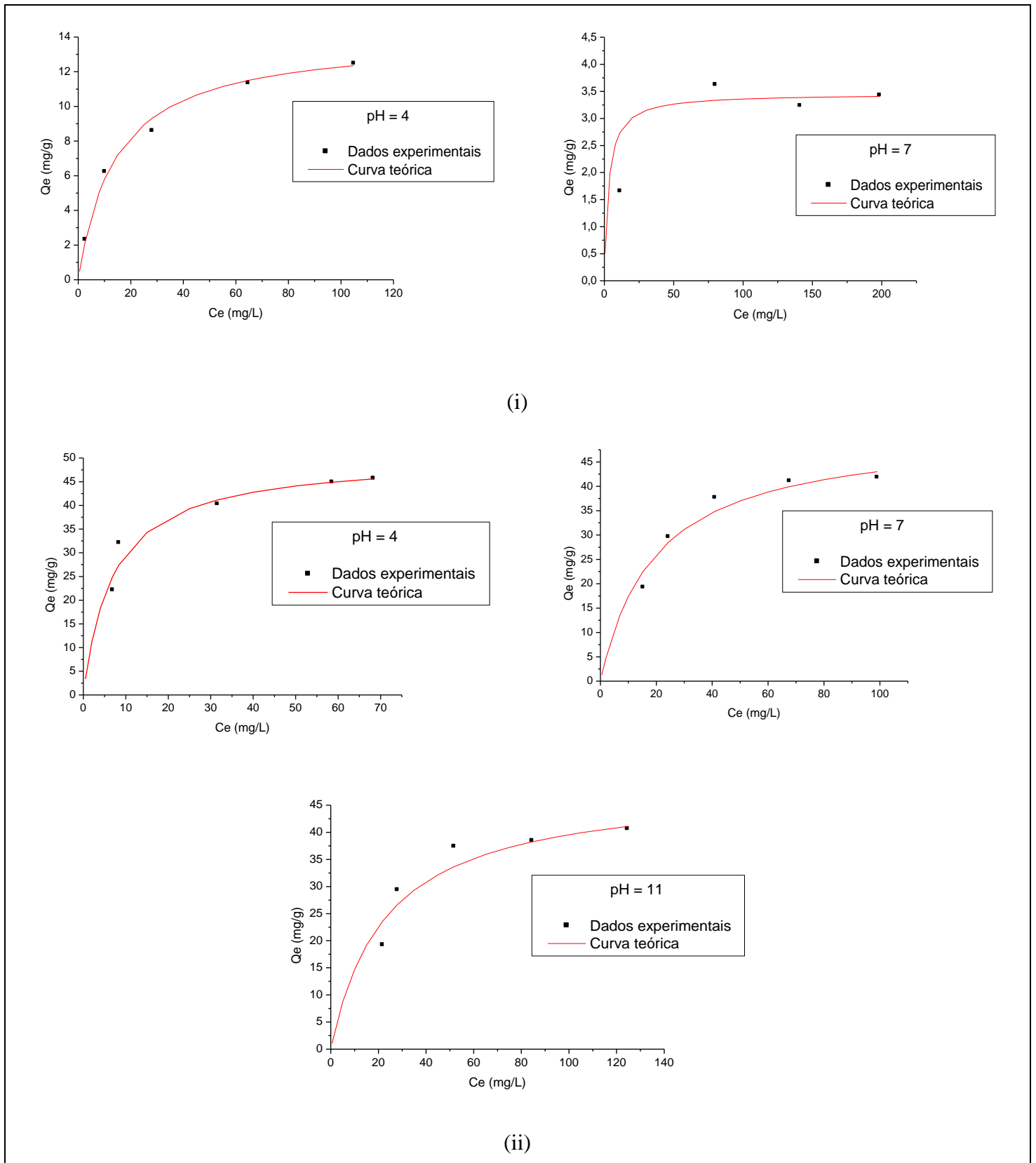


Figura 4.17 – Gráficos de C_e versus Q_e para o corante Vermelho BSB, utilizando o rejeito (i) e carvão ativado (ii) como adsorventes, nos diferentes valores de pH do meio.

c) Azul Marinho CLR

Para os ensaios com o corante Azul Marinho CLR, variou-se a concentração da solução de 5 mg/L a 50 mg/L, quando utilizado rejeito, e de 400 mg/L a 600 mg/L, quando utilizado carvão ativado como adsorvente.

A tabela 4.11 ilustra os resultados obtidos para os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich. Tais isotermas estão constantes no anexo I.

Tabela 4.11 - Coeficientes das isotermas de Langmuir e Freundlich para os ensaios realizados com Azul Marinho CLR

| pH | Constantes de Langmuir | | | | Constantes de Freundlich | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|----------------|--------|--------------------------|---------|--------|
| | Q _o (mg.g ⁻¹) | b (L.mg ⁻¹) | R _L | r | K | n | r |
| Rejeito | | | | | | | |
| 4 | 1,2636 | 0,0735 | 0,8109 | 0,9985 | 0,1076 | 1,5211 | 0,9957 |
| 7 | 0,3092 | 0,1221 | 0,7208 | 0,9921 | 0,0534 | 2,1661 | 0,9933 |
| Carvão Ativado Comercial | | | | | | | |
| 4 | 52,1376 | 0,5557 | 0,0042 | 0,9998 | 35,5191 | 11,1570 | 0,9579 |
| 7 | 53,3049 | 0,3171 | 0,0077 | 0,9998 | 30,9796 | 8,0972 | 0,9900 |
| 11 | 57,5374 | 0,3612 | 0,0061 | 0,9996 | 36,6521 | 9,9940 | 0,9672 |

Observando os coeficientes de correlação linear (r) ilustrados na tabela 4.11, verifica-se que os testes de adsorção se ajustaram bem ao modelo de Langmuir, confirmados pelos gráficos constantes na figura 4.18, prevalecendo, portanto, a adsorção em monocamada. Isso pode ser percebido também através dos valores encontrados para o parâmetro adimensional R_L, que se encontram entre 0 e 1.

A capacidade máxima de adsorção, Q_o, diminuiu com o aumento do pH, para o rejeito, e manteve-se para os resultados obtidos com carvão ativado. Assim, conclui-se que a elevação do pH da solução faz com que a quantidade de sítios protonados disponíveis no rejeito diminua, desfavorecendo o processo de adsorção em pH = 7.

Quanto ao parâmetro b, verificou-se que este aumentou com a elevação do pH da solução, quando utilizado o rejeito como adsorvente, demonstrando que a natureza da interação entre o corante Azul Marinho CLR e o rejeito é mais forte em pH = 7 do que em pH= 4.

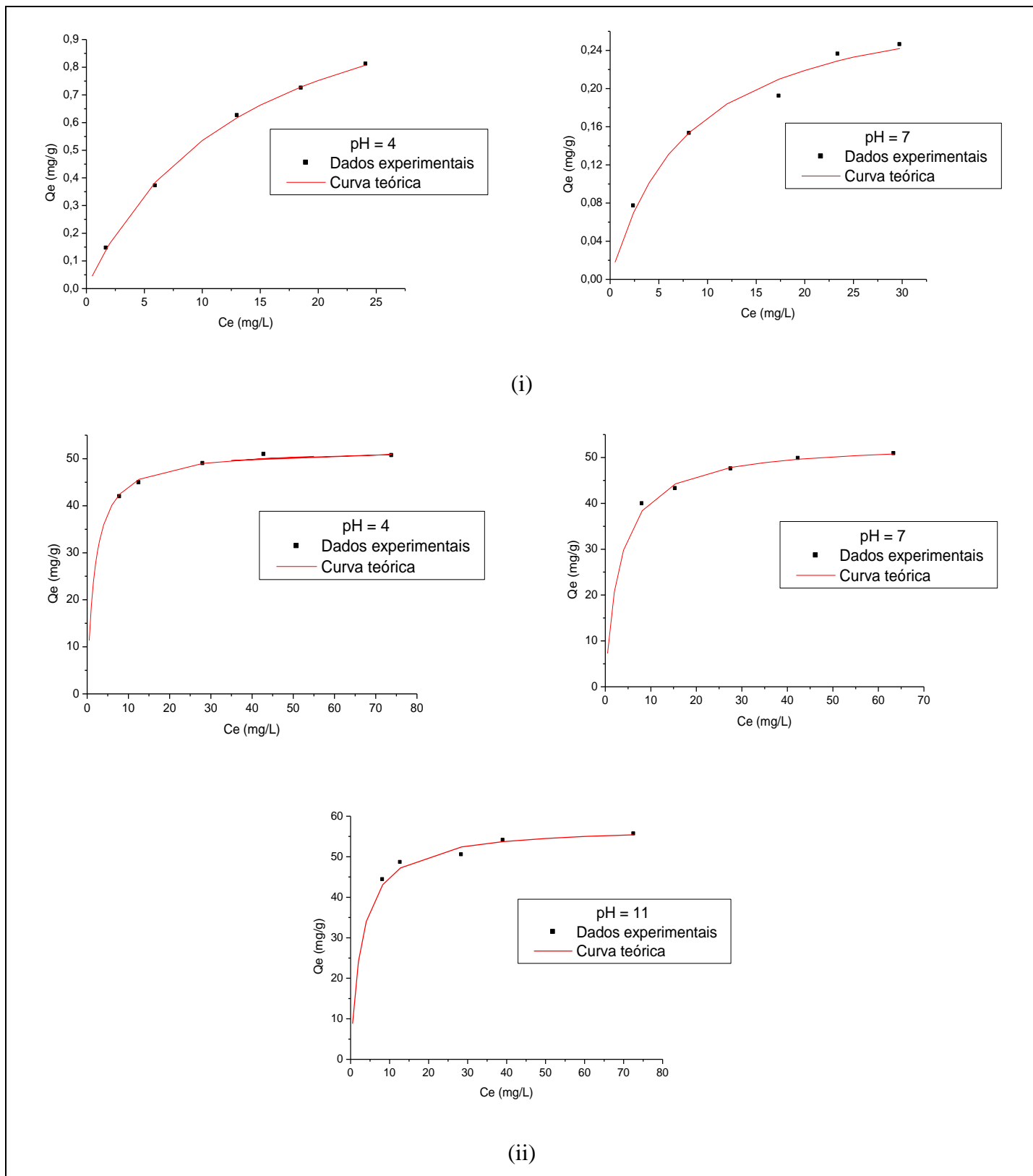


Figura 4.18 – Gráficos de C_e versus Q_e para o corante Azul Marinho CLR, utilizando o rejeito (i) e carvão ativado (ii) como adsorventes, nos diferentes valores de pH do meio.

4.4.2.2. Influência da Temperatura

Os ensaios para avaliar o efeito da temperatura no processo de adsorção foram realizados em meio neutro ($\text{pH} = 7$) e com massa de adsorvente igual a 0,5 g. Os resultados encontrados foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, as quais se encontram no anexo II. O efeito da temperatura no processo de adsorção dos corantes é apresentado a seguir.

a) Vermelho Trifix

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, para o corante Vermelho Trifix, foram calculados e são mostrados na tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Coeficientes das isotermas de Langmuir e Freundlich para os ensaios realizados com variação de temperatura

| Temperatura | Constantes de Langmuir | | | | Constantes de Freundlich | | |
|---------------------------------|------------------------------|----------------------------|--------|--------|--------------------------|--------|--------|
| | Q_0 (mg.g^{-1}) | b (L.mg^{-1}) | R_L | r | K | n | r |
| Rejeito | | | | | | | |
| 25 | 4,7993 | 0,2073 | 0,1473 | 0,9990 | 2,3191 | 6,8273 | 0,9551 |
| 30 | 5,1289 | 0,6928 | 0,0468 | 0,9965 | 2,2353 | 5,3149 | 0,7768 |
| Carvão Ativado Comercial | | | | | | | |
| 25 | 35,3982 | 0,1964 | 0,0225 | 0,9994 | 16,3592 | 6,2586 | 0,8782 |
| 30 | 41,528 | 0,1085 | 0,0267 | 0,9998 | 19,4945 | 6,9512 | 0,9707 |
| 35 | 39,5882 | 0,1527 | 0,0189 | 0,9991 | 20,7163 | 7,6558 | 0,9368 |

Os resultados obtidos com o rejeito nas temperaturas de 35 e 40 °C, e com carvão na temperatura de 40 °C, foram excluídos devido às oscilações de temperatura no shaker utilizado para agitação das amostras.

Os valores obtidos para o coeficiente de correlação linear (r) sugerem que os ensaios realizados com Vermelho Trifix se ajustam bem ao modelo de Langmuir, comprovados pelos gráficos constantes na figura 4.19. R_L variou entre 0,01 e 0,35 ($0 < R_L < 1$), cumprindo a condição de adsorção favorável.

Comparando os valores de Q_0 apresentados na tabela 4.12, observa-se que a capacidade de adsorção se manteve praticamente constante com o aumento da temperatura. Portanto, a partir dos ensaios realizados não foi possível concluir se o processo de adsorção do corante Vermelho Trifix é endotérmico ou exotérmico.

A figura 4.19 ilustra os gráficos da concentração de corante no equilíbrio (C_e) em função da quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (Q_e) para o corante Vermelho Trifix, em diferentes temperaturas.

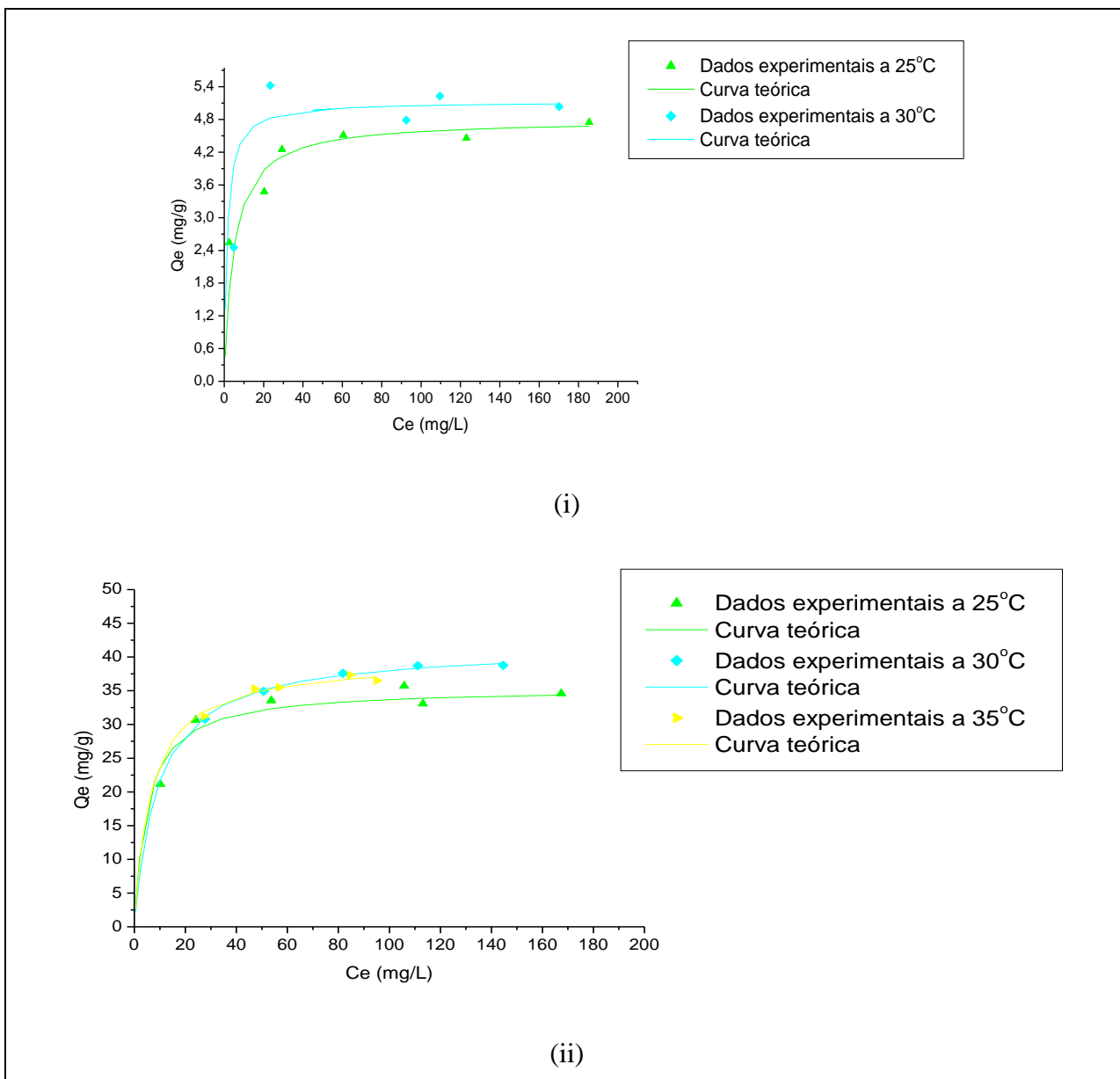


Figura 4.19 – Gráficos de C_e versus Q_e para o corante Vermelho Trifix, em diferentes valores de temperatura, utilizando rejeito da fabricação de alumina (i) e carvão ativado (ii) como adsorventes.

A figura 4.19 ilustra os resultados mostrados na tabela 4.12, mostrando que o aumento da temperatura praticamente não afetou a adsorção do corante.

b) Vermelho BSB

Todos os resultados obtidos para o corante Vermelho BSB, com variação de temperatura, foram excluídos devido às oscilações de temperatura no shaker, além de problemas experimentais constatados após análise dos resultados.

c) **Azul Marinho CLR**

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, para o corante Azul Marinho CLR, foram calculados e são mostrados na tabela 4.14.

Tabela 4.13 - Coeficientes das isotermas de Langmuir e Freundlich para os ensaios realizados com variação de temperatura

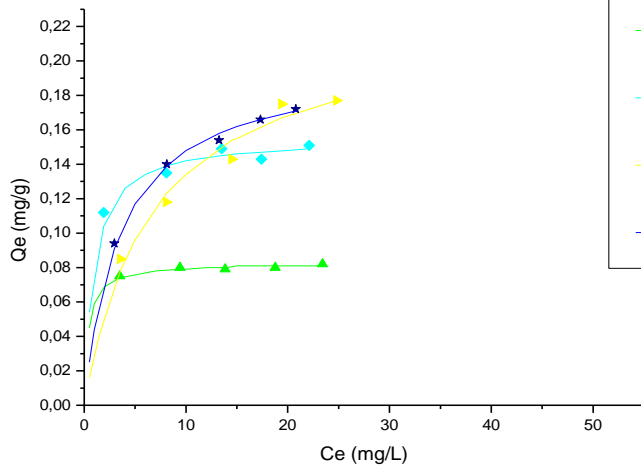
| Temperatura | Constantes de Langmuir | | | | Constantes de Freundlich | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|----------------|--------|--------------------------|---------|--------|
| | Q ₀ (mg.g ⁻¹) | b (L.mg ⁻¹) | R _L | r | K | n | r |
| Rejeito | | | | | | | |
| 25 | 0,0828 | 10,8150 | 0,0213 | 0,9972 | 0,0722 | 20,6101 | 0,6280 |
| 30 | 0,1519 | 2,4546 | 0,0892 | 0,9980 | 0,1081 | 8,5157 | 0,8592 |
| 35 | 0,2247 | 0,1490 | 0,6038 | 0,9913 | 0,0522 | 2,5692 | 0,9934 |
| 40 | 0,1956 | 0,4206 | 0,3780 | 0,9900 | 0,0718 | 3,1369 | 0,9112 |
| Carvão Ativado Comercial | | | | | | | |
| 25 | 52,2739 | 0,5538 | 0,0042 | 0,9998 | 36,5043 | 12,0787 | 0,9862 |
| 30 | 52,5486 | 0,8685 | 0,0028 | 0,9998 | 39,4230 | 15,8353 | 0,8295 |
| 35 | 53,9083 | 2,4028 | 0,0010 | 0,9996 | 42,3530 | 13,2819 | 0,9924 |
| 40 | 56,4334 | 1,6908 | 0,0015 | 0,9988 | 44,2883 | 15,6617 | 0,9902 |

Os valores do coeficiente de correlação linear (r) mostrados na tabela 4.14 sugerem o ajuste ao modelo de Langmuir dos ensaios realizados com o Azul Marinho CLR.

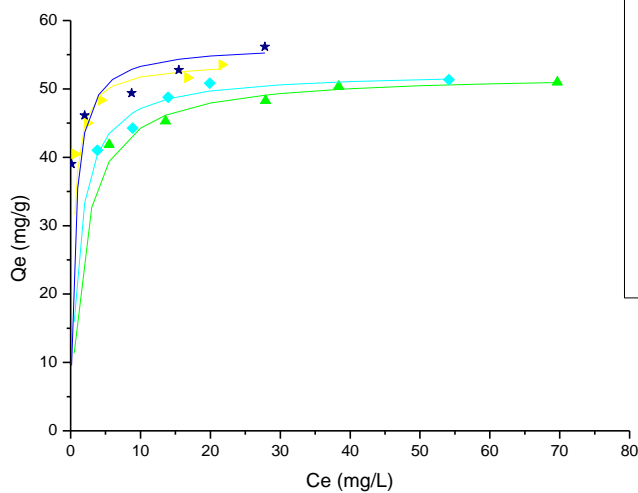
Quanto aos valores de Q₀, verifica-se que a capacidade de adsorção cresce consideravelmente com o aumento da temperatura, para ensaios com o rejeito. A ligeira queda do valor Q₀ na temperatura de 40 °C pode ser devido às oscilações do shaker (± 3 °C) durante a agitação das amostras. Já para o carvão ativado, a capacidade de adsorção aumentou levemente com elevação da temperatura do meio. Tais resultados mostram o caráter endotérmico do processo de adsorção para este corante.

Segundo Dogan e Alkan (2003), o comportamento endotérmico pode ser justificado possivelmente pelo aumento da porosidade e do volume total de poros do adsorvente com o aumento da temperatura do meio. O aumento da temperatura poderia causar ainda o aumento da mobilidade das moléculas de corante, contribuindo para o processo adsorção destes. Kubilay *et al.* (2007) investigaram o efeito da temperatura no processo de adsorção dos íons Cu²⁺, Zn²⁺ e Co²⁺, sendo constatado que a adsorção de tais íons diminui com o aumento da temperatura.

A figura 4.20 ilustra os gráficos da concentração de corante no equilíbrio (C_e) em função da quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (Q_e) para o corante Azul Marinho CLR.



(i)



(ii)

Figura 4.20 – Gráficos de C_e versus Q_e para o corante Azul Marinho CLR, em diferentes valores de temperatura, utilizando rejeito da fabricação de alumina (i) e carvão ativado (ii) como adsorventes.

A figura 4.20 ilustra o comportamento endotérmico do processo de adsorção, mostrando que o aumento da temperatura favorece a transferência do corante contido na solução para a os interstícios do adsorvente.

4.5. Caracterização Físico-Química dos Efluentes

O efluente da indústria têxtil onde as amostras foram coletadas é lançado no Córrego Criminoso (corpo d'água de classe II), após tratamento pelo sistema de lodos ativados por aeração prolongada (LACERDA, 2004).

A tabela abaixo apresenta os resultados das análises de alguns parâmetros físico-químicos dos efluentes bruto e tratado, aos quais foram comparados aos padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH N.º 001/2008.

Tabela 4.14 - Resultados das análises físico-químicas dos efluentes bruto e tratado

| Parâmetros | Efluente Bruto | Efluente Tratado | Padrão de Lançamento COPAM 001/08 |
|------------------------------|-----------------------|-------------------------|---|
| DQO (mg/L) | 5240,0 | 786,7 | < 250 ⁽¹⁾ |
| DBO ₅ (mg/L) | 1253,7 | 130,1 | < 60 ⁽²⁾ |
| pH | 11,9 | 7,5 | 6 - 9 |
| Temperatura (°C) | 33 | 26 | < 40 |
| Surfactantes (mg/L) | 0,35 | 0,07 | 2 |
| Óleos e graxas (mg/L) | 156,2 | 11,4 | Óleos minerais: até 20 mg/L Óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L |
| Fenóis totais (mg/L) | ND* | ND* | 0,5 |
| Sólidos sedimentáveis (ml/L) | 0,8 | < 0,1 | < 1 |
| Sólidos em suspensão (mg/L) | 240 | 36 | 100 |

⁽¹⁾ Ou tratamento com eficiência de redução de DQO em no mínimo 70% e média anual igual ou superior a 75%.

⁽²⁾ Ou tratamento com eficiência de redução de DBO em no mínimo 75% e média anual igual ou superior a 85%.

* Não detectado.

Conforme apresentado na tabela 4.14, todos os parâmetros analisados estão dentro dos limites estabelecidos pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH N.º 001/2008. A remoção de DQO e DBO pelo sistema de lodos ativados da indústria têxtil foi de 85,0 % e 89,7 %, respectivamente.

A relação DQO/DBO do efluente bruto encontra-se por volta de 4,2, enquanto que no efluente tratado a DQO é 6 vezes maior que a DBO, evidenciando a natureza pouco biodegradável do efluente têxtil.

Em relação à cor dos efluentes, a legislação estadual não estabelece padrão de lançamento para este parâmetro. Conforme parágrafo 1º do artigo 27 da Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH N.º 001/2008, o lançamento de efluentes não poderá ultrapassar as condições e padrões de qualidade da água estabelecidos para cada classe. Para classe 2 (classe do Córrego Criminoso), é determinado na referida legislação que os corantes provenientes de fontes antrópicas devem ser ausentes (artigo 14). A presença de cor acentuada nas amostras de efluente tratado foi constatada visualmente, conforme ilustrado na figura 4.22. Portanto, quanto ao parâmetro cor, o efluente não atende ao estabelecido na legislação estadual.



Figura 4.21 - Efluente tratado da indústria têxtil.

4.6. Ensaio de Adsorção com os Efluentes Têxteis

No dia da coleta dos efluentes têxteis, para os ensaios de adsorção, foram utilizados para tingimento dos tecidos os corantes reativos Amarelo Trifix CN4R, Vermelho Trifix CNBS, Azul Trifix CNR, Preto Trifix CNNG e Laranja Trifix CN2R, conforme informações obtidas com a funcionária da indústria.

Foram feitas medições de pH nos efluentes antes dos ensaios de adsorção, sendo que o efluente bruto apresentou pH igual a 11,9 e o tratado, 8,2.

Os resultados das análises de DQO estão ilustrados a seguir.

Tabela 4.15 - Eficiência de remoção de DQO utilizando 0,5 g de adsorvente

| Efluente | Adsorvente | DQO inicial (mg/L) | DQO final (mg/L) | Remoção (%) |
|-----------------|-------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------|
| Bruto | Rejeito | 1371,4 | 1239,7 | 9,6 |
| | Carvão | 1347,8 | 1092,7 | 18,9 |
| Tratado | Rejeito | 572,8 | 516,1 | 9,8 |
| | Carvão | | 500,3 | 12,6 |

Conforme observado na tabela 4.15, a adsorção com carvão ativado foi mais efetiva que com o rejeito, no entanto, ambos obtiveram baixa eficiência de remoção quando comparado às eficiências obtidas nos testes com os corantes puros.

A utilização do carvão para o tratamento do efluente bruto conseguiu remover cerca de 19 % da carga de DQO e esta remoção está associada à adsorção dos vários constituintes presentes no efluente. Já a utilização da alumina para o efluente bruto foi menor (cerca de 10%), pois este adsorvente é muito mais seletivo e também menos eficiente. No caso do efluente tratado, onde os corantes são a principal contribuição para DQO, verifica-se que o carvão também é mais eficiente no processo de adsorção.

Apesar da porcentagem de remoção da DQO dos efluentes bruto (9,6 %) e tratado (9,8%) com o rejeito serem relativamente iguais, este último remove mais a DQO do efluente bruto, em concentração, (131,7 mg/L) que no efluente tratado (56,7 mg/L). Isso pode ser explicado devido ao efluente bruto apresentar vários constituintes e, certamente alguns deles podem ser adsorvidos pelo rejeito.

Comparando os resultados de DQO dos efluentes bruto e tratado, observa-se que houve redução de DQO, sendo esta redução resultante da diminuição da DBO, pois o sistema de tratamento de lodos ativados da indústria atua principalmente sob a matéria orgânica biodegradável.

Observa-se que, para o rejeito de alumina, o pH não afetou a remoção de DQO, tanto para o efluente bruto (pH = 11,9) quanto para o tratado (pH = 8,2). Como os efluentes coletados eram constituídos por uma mistura de diversos corantes, sendo que destes, foram feitos ensaios de adsorção apenas com o Vermelho Trifix, não foi possível concluir se o processo de adsorção estava envolvendo os demais constituintes do efluente têxtil ou apenas os corantes contidos neles.

A figura 4.22 mostra os espectros de varredura para os efluentes antes e após os ensaios de adsorção, utilizando 0,5 g dos adsorventes.

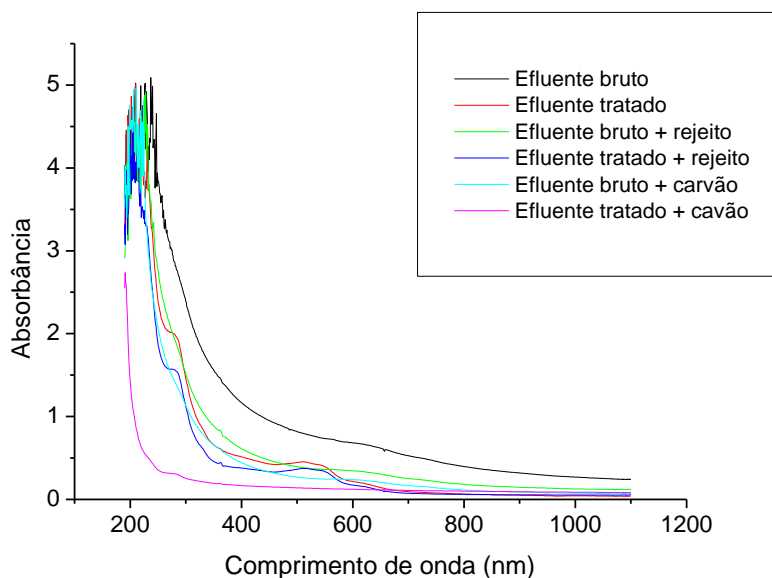


Figura 4.22 - Espectros de varredura dos efluentes antes e após os ensaios de adsorção, com 0,5 g de adsorvente.

A figura acima demonstra claramente que a adsorção com o carvão ativado e com o rejeito de alumina foi semelhante.

A redução da absorbância do efluente bruto para o tratado não significa uma redução na quantidade de corante e sim uma remoção dos diversos constituintes degradados biologicamente.

Comparando o processo de adsorção do efluente bruto e tratado, observa-se uma melhor eficiência do carvão, como já era esperado, pois este é um adsorvente mais eficiente. O pico na região do espectro de 400 a 600 nm provavelmente corresponde à contribuição dos corantes. Observa-se a grande eficiência quando da utilização do carvão na adsorção dos corantes presentes no efluente tratado em função da eliminação do pico citado anteriormente.

4.7. Regeneração dos Adsorventes

A regeneração dos adsorventes é importante, pois minimiza a geração de resíduos sólidos após o tratamento dos efluentes por adsorção. Tais resíduos são problemáticos, visto que estão impregnados de corantes.

Os testes preliminares de dessorção dos corantes realizados com água destilada, hexano, tolueno, etanol, acetona e éter etílico não apresentaram resultados positivos. Após uma hora de contato dos adsorventes (contendo corantes adsorvidos) com os solventes, observou-se que o papel de filtro adsorveu boa parte do corante, sendo que nenhum destes solventes conseguiu remover os corantes adsorvidos.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudadas as possibilidades de utilização de um rejeito industrial (rejeito da fabricação de alumina) como adsorvente para remoção de corantes contidos nos efluentes têxteis.

Os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação e solubilização dão indicativo de que o rejeito de alumina não é um resíduo perigoso (classe II). No entanto, em função dos teores de HPA's encontrados no resíduo bruto, foi verificada a necessidade de realização de testes mais específicos que comprovem efetivamente a periculosidade do rejeito.

Nos testes realizados com variação de pH o rejeito apresentou uma remoção inferior à do carvão, porém, bastante satisfatória em soluções ácidas e neutras, confirmando ser um bom adsorvente para a remoção dos corantes Vermelho Trifix e Vermelho BSB. Para o corante Azul Marinho CLR, o rejeito demonstrou remoção insatisfatória em meio neutro e básico, e pouco satisfatória em meio ácido (abaixo de 20 %). Os testes de adsorção se ajustaram bem ao modelo de Langmuir, prevalecendo, portanto, a adsorção em monocamada.

Os ensaios realizados com variação da temperatura indicaram que o processo de adsorção do corante Azul Marinho CLR é um fenômeno endotérmico. Para os demais corantes não foi possível concluir se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico.

Por meio da caracterização dos efluentes foi possível observar que a indústria têxtil onde os efluentes foram coletados atende aos padrões de lançamento especificados pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH N.º 001/2008, com exceção do parâmetro cor.

Quanto aos testes realizados com os efluentes bruto e tratado, a adsorção com carvão ativado, com relação à DQO, foi mais efetiva que com o rejeito. No entanto,

ambos adsorventes obtiveram baixa eficiência de remoção quando comparado às eficiências obtidas nos testes com os corantes puros. O espectro de varredura do UV-visível dá um indicativo de uma alta eficiência de remoção dos corantes contidos nos efluentes por parte do carvão ativado.

Os testes preliminares de dessorção dos corantes realizados com água destilada, hexano, tolueno, etanol, acetona e éter etílico não foram satisfatórios, sendo que nenhum destes solventes conseguiu remover os corantes adsorvidos.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos resultados obtidos com o rejeito da fabricação de alumina sugere-se, para trabalhos futuros:

- Avaliar a toxicidade do rejeito;
- Realizar ensaios de adsorção com outros corantes utilizados na indústria têxtil;
- Avaliar a interferência dos diversos constituintes dos efluentes no processo de adsorção dos corantes;
- Estudar a utilização de outros adsorventes de baixo custo;
- Realizar estudos aprofundados do processo de dessorção de corantes;
- Estudar a aplicação de processos biológicos combinados com outras tecnologias de tratamento de efluentes têxteis, como processos oxidativos avançados (POA's) e uso de membranas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, T. E., SENAN, R. C., SHAFFQU, T. S. Bioremediation of textile azo dyes by an aerobic bacterial consortium using a rotating biological contactor. *Biotechnology Progress*. v.19, .N.4, p.1372-1376, 2003.

AHAMAD, R., KUMAR, R . Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. *Journal of Environmental Management*. v.91, N.4 ,p.1032–1038, 2010.

AL-DEGS, Y., KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent. *Water Research*. v.34, N.3, p.927-935, 2000.

AL-GHOUTI, M.A., KHARAI HEH, M.A.M., ALLEN, S.J., AHMAD, I. N. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*. v. 69, N.3, p.229–238, 2003.

ANLIKER, R. Color Chemistry and the Environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v.1, p.211 – 237, 1977.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS_____. **NBR 10004**: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10005**: Procedimento para obtenção do extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10006**: Procedimento para obtenção do extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

BASSET, J., DENNEY, R. C., JEFFERY, G.H., MENDHAM. Análise Inorgânica Quantitativa VOGEL. 4ª edição. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1981. 690 p.

BRAILE, P. M, CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. 18ª edição. São Paulo: CETESB, 1993.

CASTILLA, M. C. Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón. 2004. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química Inorgânica, Faculdade de Ciências, Universidade de Granada, Espanha, 2004.

CHAN, L. S., CHEUNG, W. H., MCKAY, G. Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon. Desalination. v. 218, p. 304-312, 2008.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. 1ª edição. São Paulo: Editora Moderna, 1981. 376p.

DALLAGO, R. M., SMANIOTTO, A., OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. Química Nova. v. 28, N.3, p.433-437, 2005.

DELLAMATRICE, P. M. Biodegradação e Toxicidade de Efluentes Têxteis e Efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana – SP. Tese (Doutorado em Ecologia de Agrossistemas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2005.

DERISIO, J. C. Introdução ao Controle de Poluição Ambiental. 1ª edição. São Paulo: Cetesb, 1992. 210p.

DINCER, A. R., GUNES, Y., KARAKAYA, N. Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials. v.141, N.3, p.529-535, 2007.

DOGAN, M. ALKAN, M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. Chemosphere. v.50, N.4, p.517-528, 2003.

DURÁN, N., MORAIS, S. G., FREIRE, R. S. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*. v.40,p.369-373, 2000.

EPA, Environmental Protection Agency. Profile of the Textile Industry. Washington, 1997.

FEAM – Fundação Estadual do Meio Ambiente. Site: <http://www.feam.br>.

FARIA, P. C. C., ÓRFÃO, J. J. M, PEREIRA, M., F., R. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon*. v. 41, N. 4, p.811-821, 2003.

FOUST, A. S., CLUMP, C. W., MAUS, L., ANDERSEN, L.B. Princípios das operações unitárias. 2ª edição. Rio de Janeiro: Guanabara Dois. 1982. 670p.

FRITZ W., SCHLÜNDER, E. U. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-I: Adsorption equilibria. *Chemical Engineering Science*. v. 36, N.4, p.731-741, 1981.

FURLAN, F. R. Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis. 2008. 142p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, UFSC, Florianópolis, 2008.

GILES, C.H., MACEWAN, T.H., NAKHWA, S., SMITH, D. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption. *Journal of Chemical Society*. v.111, p. 3973-3993, 1960.

GONÇALVES, J. F. Rejeito Industrial da Fabricação da Alumina: Estudos de Adsorção e Reciclagem. 2003. 102p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Departamento de Química. UFMG, 2003.

GREENBERG, A.E., CLEESCERI, L.S., ANDREW L.G. Standard Methods for the Examination of water and wastewater. 20th edition. Washington: American Public Health Association, 1998.

GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. Química Nova. v. 23, N.1, p.71-78, 2000.

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

HUANG, Y., HSUEH, C., HUANG, C., SU, L., CHEN, C. Adsorption thermodynamic and kinetic studies of Pb(II) removal from water onto a versatile Al₂O₃-supported iron oxide. Separation Purification Technology. v.55, p. 23-29, 2007.

IMMICH, A. P. S. Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de *Azadirachta indica* como Adsorvente. 2006. 119 folhas. Dissertação (Mestrado Em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, UFSC, 2006.

KAMIDA, H. M., DURRANT, L. R. Biodegradação de efluente têxtil por *Pleurotus sajorcaju*. Química Nova. v.28, N.4, p.629-632, 2005.

KHALAF, M.A. Biosorption of reactive dye from textile wastewater by nonviable biomass of *Aspergillus niger* and *Spirogyra* sp. Bioresource Technology. v. 99, N.14, p. 6631–6634, 2008.

KHAMBHATY, Y., MODY, K., BASHA, S., JHA, B. Biosorption of Inorganic Mercury onto Dead Biomass of Marine *Aspergillus niger*: Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies. Environmental Engineering Science. v.26, N. 3, p.531-539, 2009.

KIMURA, I. Y., GONÇALVES JR, A. C., STOLBERG, J., LARANJEIRA, M. C. M., FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. Química Nova, v. 19, N.3, p. 51-57, 1999.

KUBILAY, S., GURKAN, R., SAVRAN, A., SAHAN, T. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*. v.13, p.41-51, 2007

KUNZ, A., ZAMORA, P. P., MORAES, S.G., DURAN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Química Nova*. v. 25, N.1, p.78 – 82, 2002.

LACERDA, J. P. Estudo do Impacto Ambiental nos Cursos D'água Causado pelo Lançamento de Efluentes de Indústrias do Município de Itabirito/MG. 2004. 97p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – UFOP, 2004.

LEÃO M. M. D., CARNEIRO, E. V., KELLER, W., BENJAMIM, J. Projeto Ecotex – Desenvolvimento Tecnológico para Controle Ambiental na indústria Têxtil/Malhas: Relatório de Avaliação Ambiental do Setor Têxtil/Malhas no Estado de Minas Gerais, Projeto Minas Ambiente, Belo Horizonte, 1998.

LEÃO, M.M.D., CARNEIRO, E.V., SCHWABE, W.K., RIBEIRO, E.D.L., SOARES, A.F.S., NETO, M.L.F.; TORQUETTI, Z.S.C. (2002). Projeto Minas Ambiente – Controle Ambiental na Indústria Têxtil, Acabamentos de Malhas. Belo Horizonte. 356p, 2002.

LEITE, T. A., LOPES, A. C., MOUNTEER, A. H., MEDEIROS, R. C. Fotocatálise Heterogênea de efluentes contendo azocorantes. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, II-407, Belo Horizonte, Brasil. 2007.

MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. v.113, p.81-88, 2004.

MALKOC, E., NUHOGLU, Y. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*. v. 135, N.1-3, p.328–336, 2006.

MANJU, G.N., KRISHNAN, K.A., VINOD, V.P., ANIRUDHAN, T.S. An investigation into the sorption of heavy metals from wastewater by polyacrilamide-grafted iron (III) oxide. *Journal of Hazardous Materials*. B91, p. 221-238, 2002.

MCCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. Seventh edition. Chemical engineering Series. McGraw-Hill's Science. p.836-841, 2005.

NAMASIVAYAM, C., MUNIASAMY, N., GAYATRI, K., RANI, M., RANGANATHAN, K. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresourceous. Technology*. v. 57, p. 37-43, 1996.

NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A. G., SILVA, M. R. A., VILLA, R. D., OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. *Química Nova*. v.30, N.2, p. 400-408, 2007.

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

PAIVA, K. B. S., MENEZES, M. L. Avaliação do emprego dos adsorventes: carvão ativo, chromosorb e membrana C₁₈ na preparação de amostras de ar para a determinação de d-aletrina em ambientes fechados. *Eclética Química*. v. 28, N.1, p.97-103, 2003.

PEREIRA NETTO, A. D. MOREIRA, J. C. DIAS, A. E. X. O., ARBILLA, G., FERREIRA, L. F. V., OLIVEIRA, A. S & BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados dos nitratos (NHPAs): Uma revisão metodológica. *Química Nova*. v. 23, p. 765-773, 2000.

ROBINSON, T. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*. v. 77, p. 247-255, 2001.

RUTZ, E. G. Estudo da adsorção de corantes da indústria têxtil usando carvão ativado e o pó retido no filtro eletrostático da fabricação da alumina como adsorventes. Dissertação (Mestrado em engenharia ambiental) – UFOP, Ouro Preto, 2007.

SANTANA, V. S., MACHADO, N. R. C. F. Degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil empregando TiO_2 e Nb_2O_5 , sob irradiação visível. *Acta Scientiarum*. v.24, N.6, p.1681-1686, 2002.

SANTOS, T. C. Resíduos da fabricação da alumina: estudos geoquímicos e reciclagem. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais) - UFOP, Ouro Preto, 1997.

SHUKLA, A., ZHANG, Y. H., DUBEY, P., MARGRAVE, J.L., SHUKLA, S.S. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal Hazardous Materials*. v.95, p.137–152, 2002.

SOARES, J. L. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. 1998. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) - UFSC, 1998.

SOUZA, C.R.L., PERALTA-ZAMORA P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Química Nova*. v. 28, N.2, p. 226-228, 2005.

TORQUETTI, Z.S.C. Planejamento Ambiental-Gerencial Integrado em Pequenas e Médias Empresas: Contribuição para Implementação de Sistemas de Gestão Ambiental – Estudo de caso para o setor têxtil/malharia. 1998. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 1998.

TREYBAL, R. E. *Mass-Transfer Operations*. 3 rd ed., New York: McGraw-Hill, 1980.

XU, Y., NAKAJIMA, T., OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded shirasu-zeolite. *Journal of Hazardous materials*. v. 92, N.3, p.275- 287, 2002.

YOSHIDA, M. I., CARVALHO, C. F. Processo de recuperação de alumina do pó do filtro eletrostático do processo Bayer para aplicação na cromatografia em camada fina e produtos afins. Patente, INPI n° PI0200697-9, fev. 2002.

8. ANEXOS

Anexo I – Isotermas de Langmuir e Freundlich para Diferentes Valores de pH

Vermelho Trifix

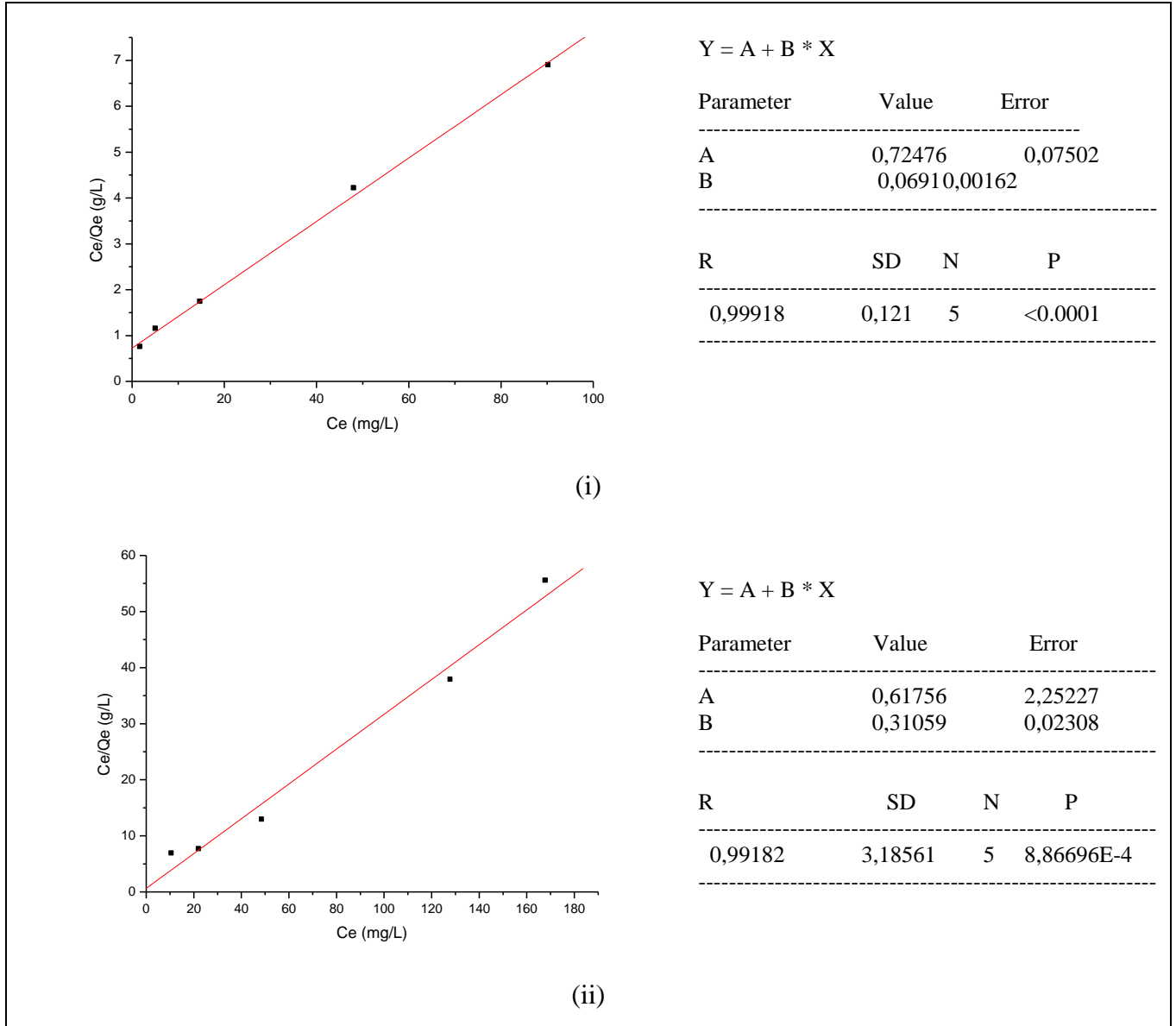
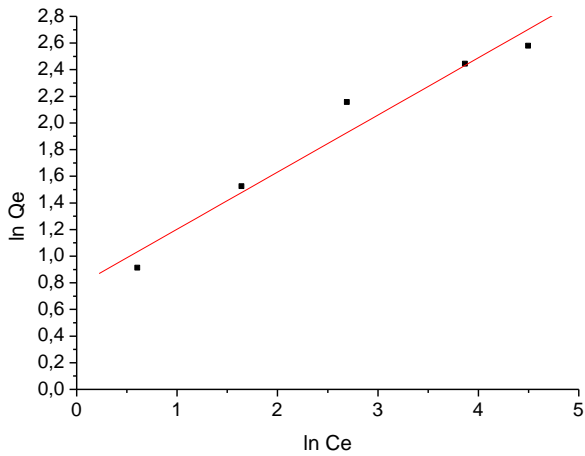


Figura 4.23 - Isotermas de Langmuir para o corante Vermelho Trifix, em pH = 4 (i) e pH=7 (ii), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente.

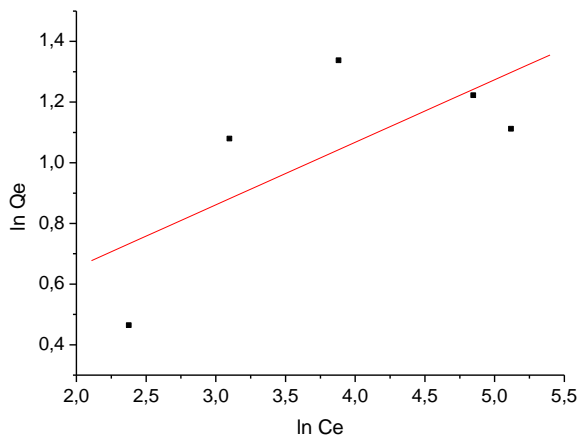


(i)

$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 0,77408 | 0,15883 |
| B | 0,42868 | 0,05254 |

| R | SD | N | P |
|--------|---------|---|---------|
| 0,9782 | 0,16692 | 5 | 0,00385 |



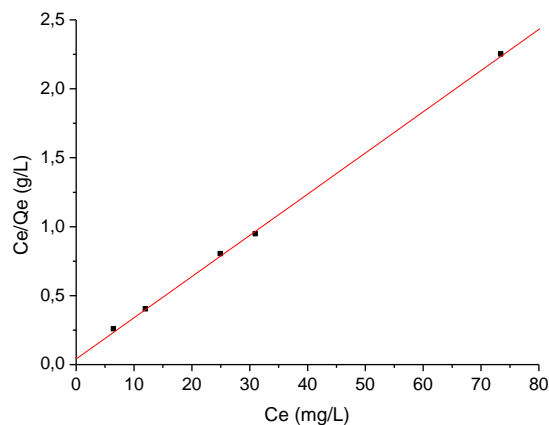
(ii)

$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 0,24326 | 0,48304 |
| B | 0,20603 | 0,12059 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,70226 | 0,27866 | 5 | 0,18607 |

Figura 4.24 - Isotermas de Freundlich para o corante Vermelho Trifix, em pH = 4 (i) e pH = 7 (ii), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente.

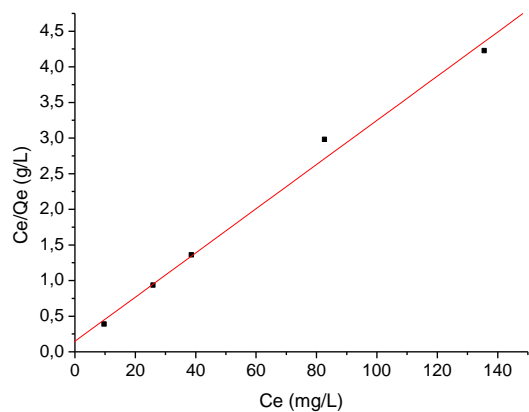


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|------------|
| A | 0,04096 | 0,0144 |
| B | 0,02988 | 3,79522E-4 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,99976 | 0,02004 | 5 | <0.0001 |

(i)

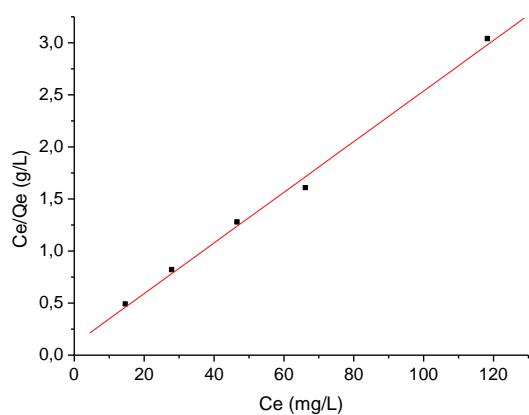


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 0,14728 | 0,12691 |
| B | 0,03101 | 0,00171 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|------------|
| 0,99548 | 0,17387 | 5 | 3,64366E-4 |

(ii)



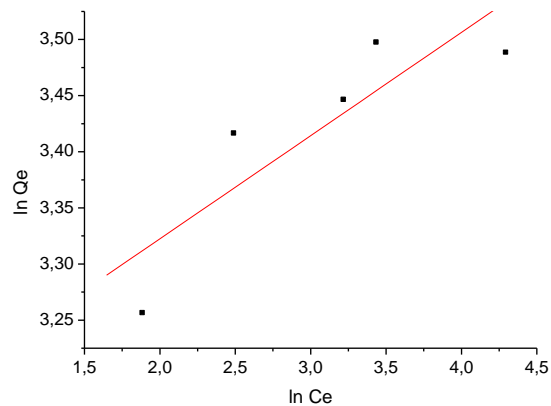
$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|------------|
| A | 0,10473 | 0,06274 |
| B | 0,02432 | 9,53636E-4 |

| R | SD | N | P |
|--------|---------|---|------------|
| 0,9977 | 0,07722 | 5 | 1,32247E-4 |

(iii)

Figura 4.25 - Isotermas de Langmuir para o corante Vermelho Trifix, em pH = 4 (i), pH= 7 (ii) e pH = 11, utilizando carvão ativado como adsorvente.

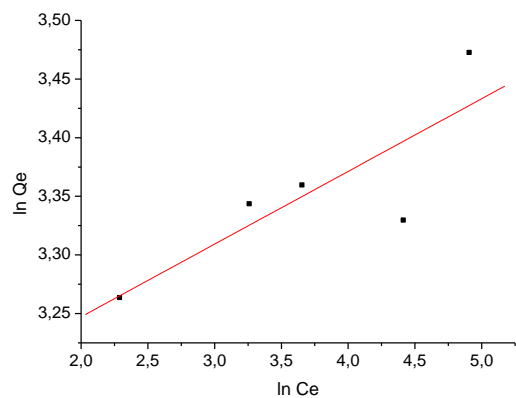


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 3,13874 | 0,09692 |
| B | 0,09188 | 0,03051 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,86684 | 0,05622 | 5 | 0,05715 |

(i)

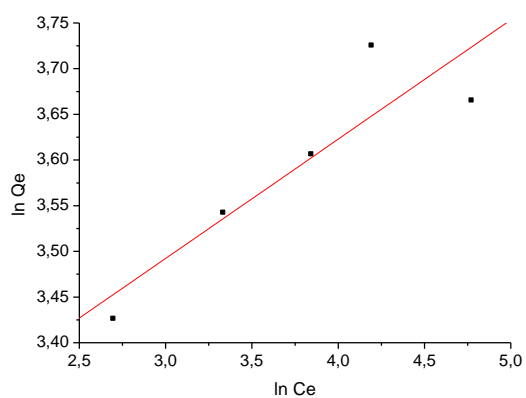


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 3,12313 | 0,09049 |
| B | 0,06203 | 0,02369 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,83402 | 0,04828 | 5 | 0,07912 |

(ii)



$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 3,1006 | 0,14011 |
| B | 0,13056 | 0,03652 |

| R | SD | N | P |
|---------|--------|---|---------|
| 0,89995 | 0,0581 | 5 | 0,03742 |

(iii)

Figura 4.26 - Isotermas de Freundlich para o corante Vermelho Trifix, em pH = 4 (i), pH = 7 (ii) e pH = 11 (iii), utilizando carvão ativado como adsorvente.

Vermelho BSB

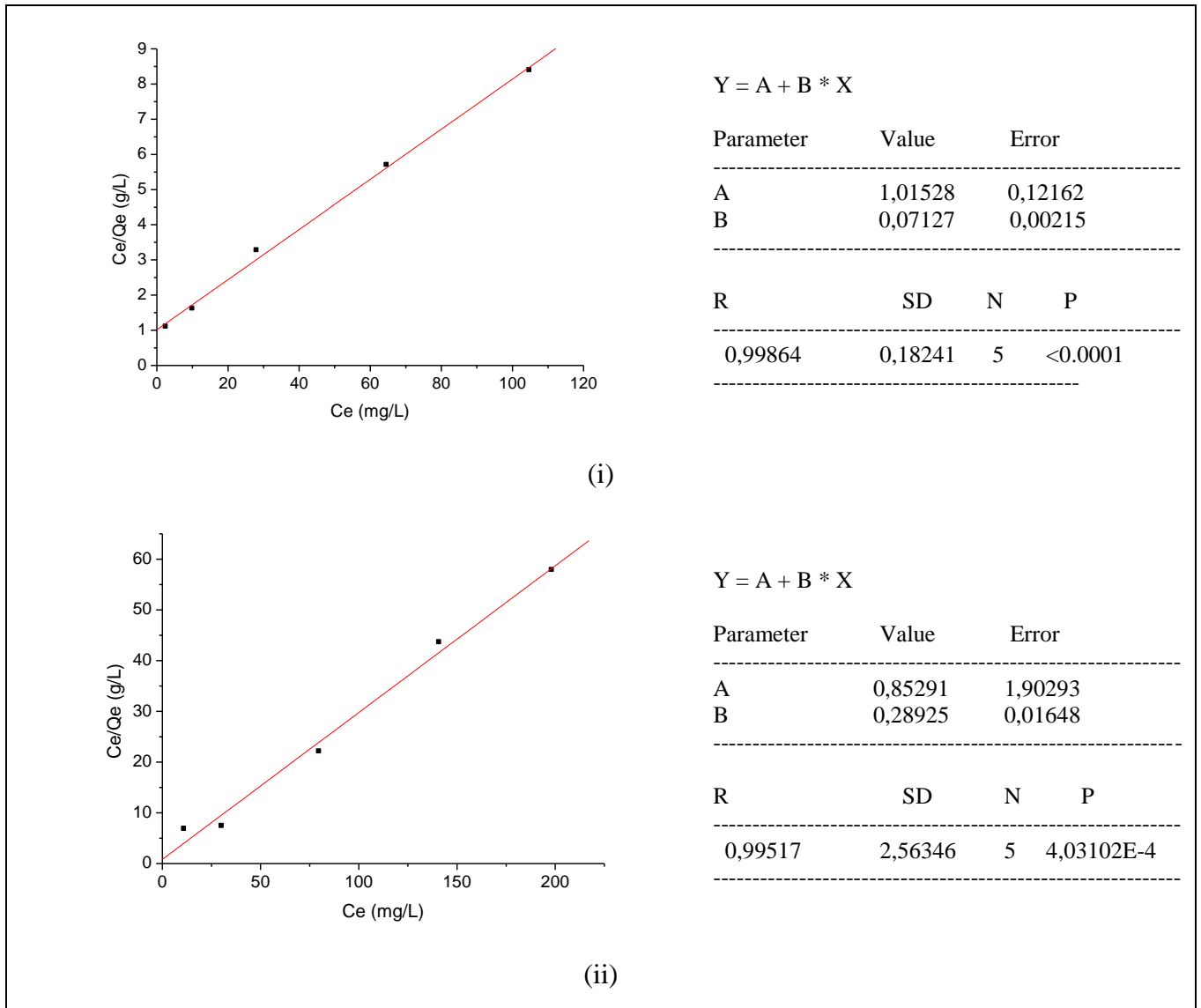
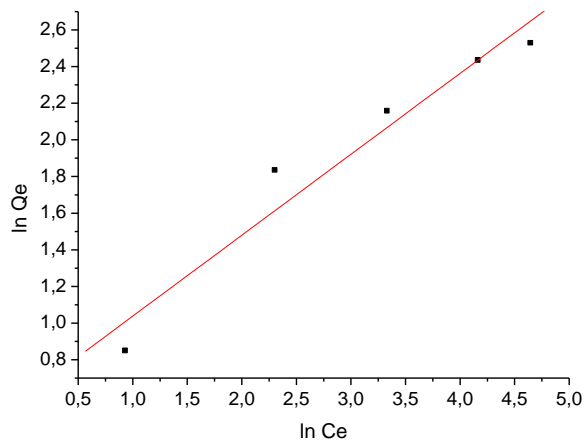


Figura 4.27 - Isotermas de Langmuir para o corante Vermelho BSB, em pH = 4 (i) e pH= 7(ii), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente.

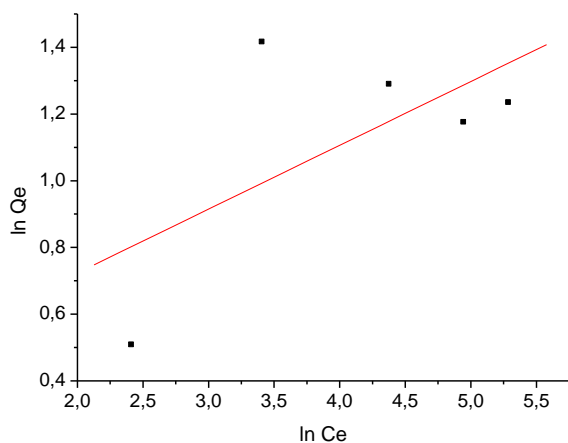


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 0,59609 | 0,20118 |
| B | 0,44174 | 0,05992 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,97349 | 0,17887 | 5 | 0,00516 |

(i)



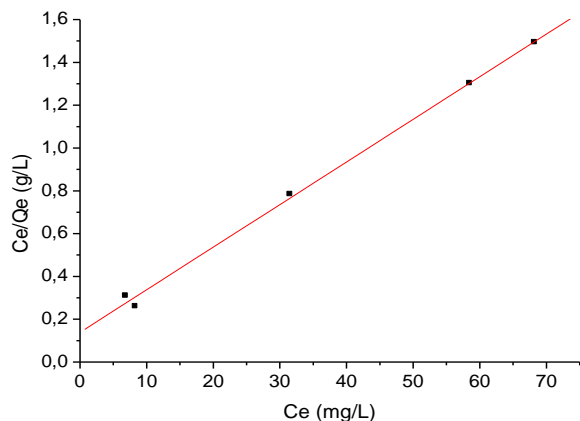
$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 0,34097 | 0,57195 |
| B | 0,19133 | 0,13546 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,63199 | 0,31848 | 5 | 0,25267 |

(ii)

Figura 4.28 - Isotermas de Freundlich para o corante Vermelho BSB, em pH = 4 (i) e pH = 7 (ii), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente.

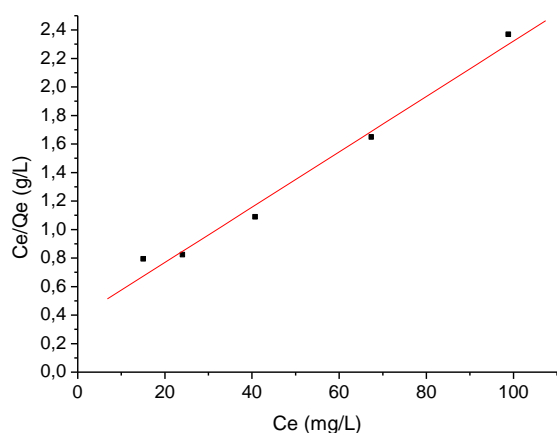


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|------------|
| A | 0,13851 | 0,02578 |
| B | 0,01991 | 6,01054E-4 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,99864 | 0,03386 | 5 | <0.0001 |

(i)

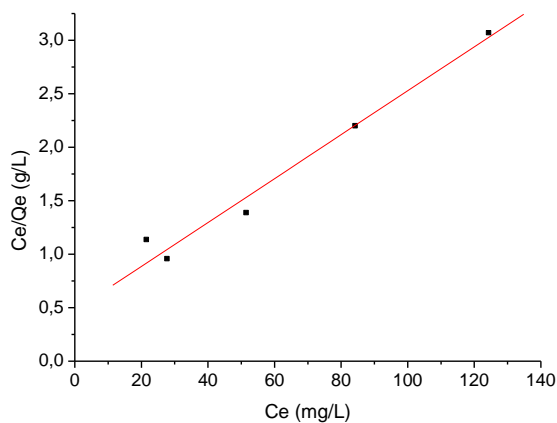


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 0,3807 | 0,08202 |
| B | 0,01941 | 0,00141 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|------------|
| 0,99215 | 0,09646 | 5 | 8,33913E-4 |

(ii)



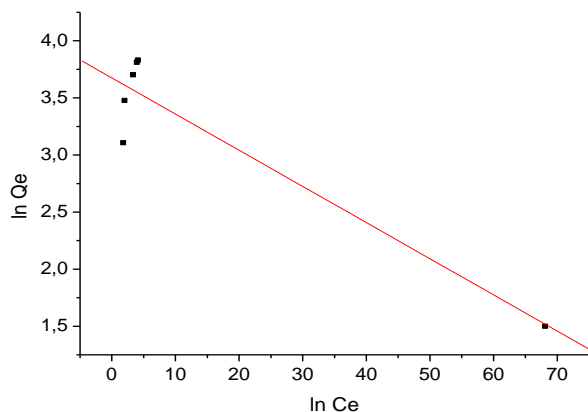
$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 0,47496 | 0,11421 |
| B | 0,02053 | 0,00136 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|------------|
| 0,99129 | 0,14013 | 6 | 1,13455E-4 |

(iii)

Figura 4.29 - Isothermas de Langmuir para o corante Vermelho BSB, em pH = 4 (i), pH=7 (ii) e pH = 11, utilizando carvão ativado como adsorvente.

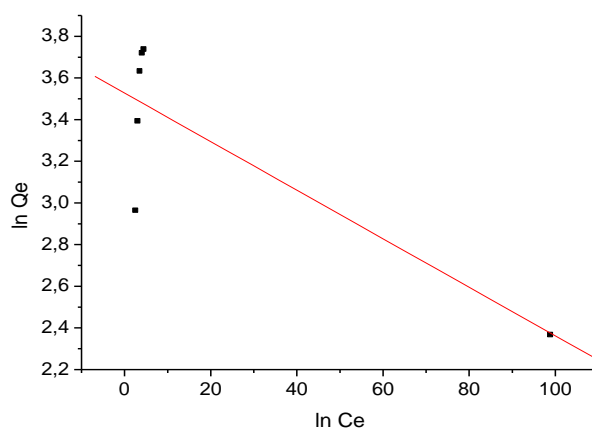


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|----------|---------|
| A | 3,67486 | 0,15766 |
| B | -0,03166 | 0,00563 |

| R | SD | N | P |
|----------|--------|---|--------|
| -0,94228 | 0,3345 | 6 | 0,0049 |

(i)

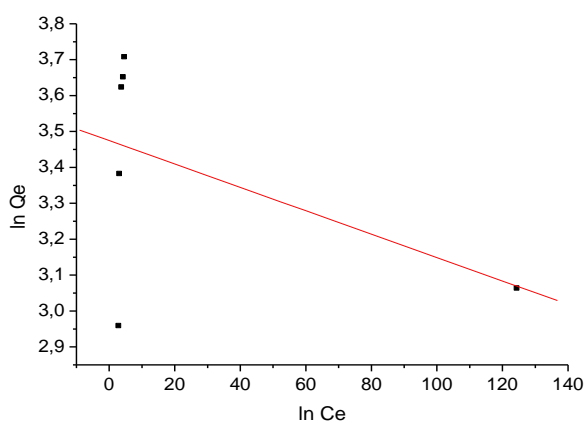


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|----------|---------|
| A | 3,52761 | 0,15502 |
| B | -0,01166 | 0,00382 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| -0,8362 | 0,33259 | 6 | 0,03805 |

(ii)



$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|----------|---------|
| A | 3,47466 | 0,14404 |
| B | -0,00326 | 0,00283 |

| R | SD | N | P |
|----------|---------|---|---------|
| -0,49967 | 0,31117 | 6 | 0,31287 |

(iii)

Figura 4.30 - Isotermas de Freundlich para o corante Vermelho BSB, em pH = 4 (i), pH= 7 (ii) e pH = 11 (iii), utilizando carvão ativado como adsorvente.

Azul Marinho CLR

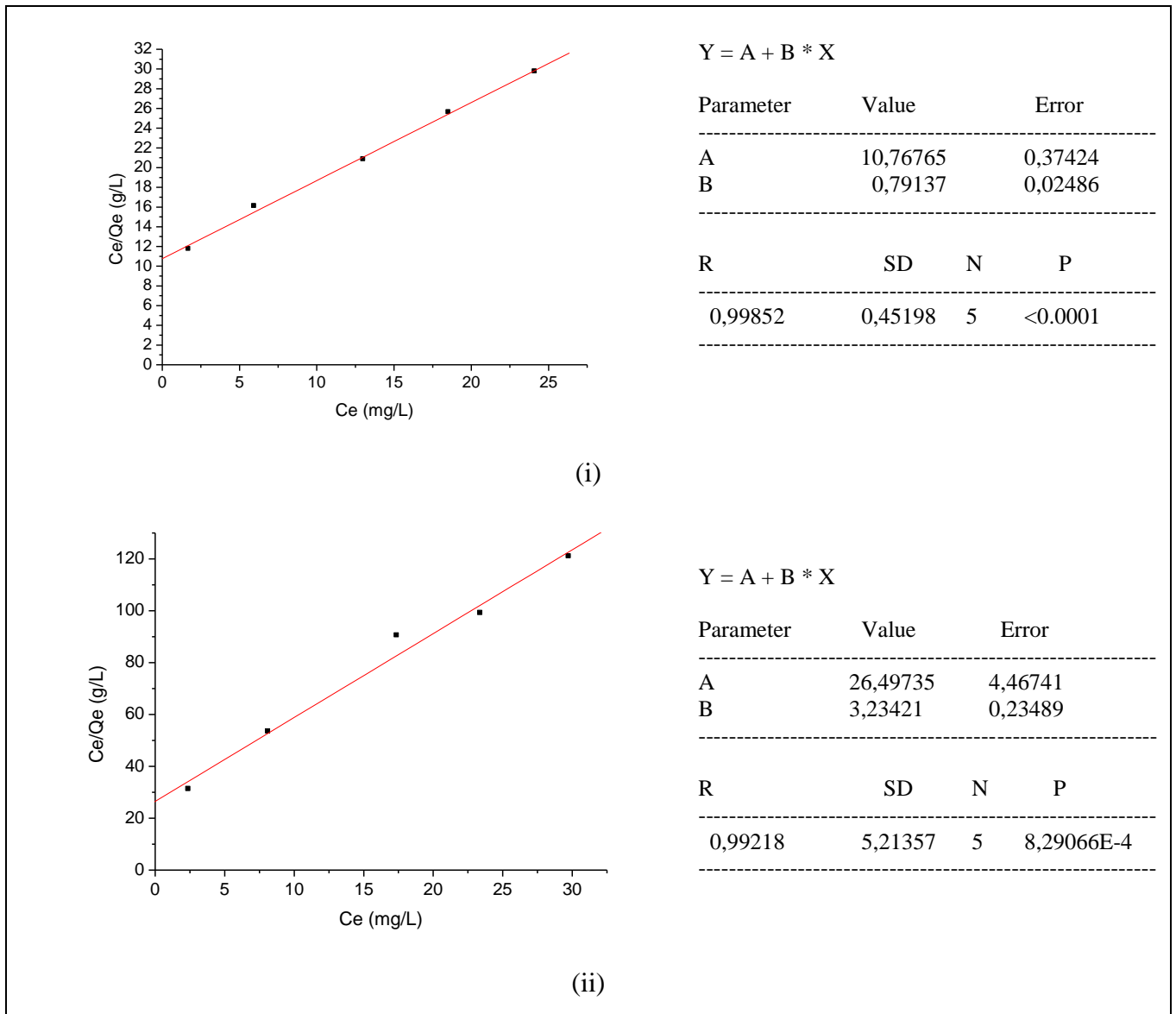
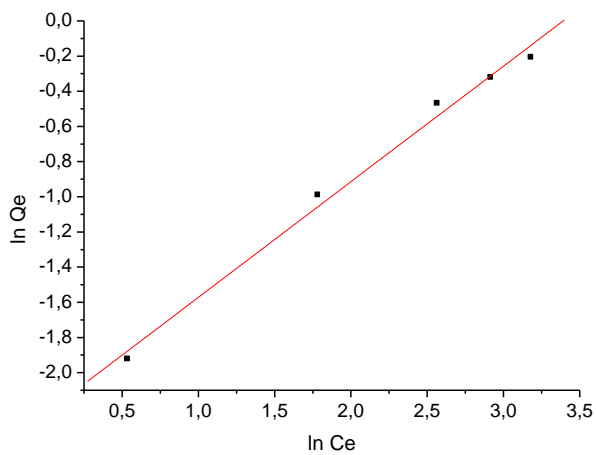


Figura 4.31 - Isothermas de Langmuir para o corante Azul Marinho CLR, em pH = 4 (i) e pH = 7(ii), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente.

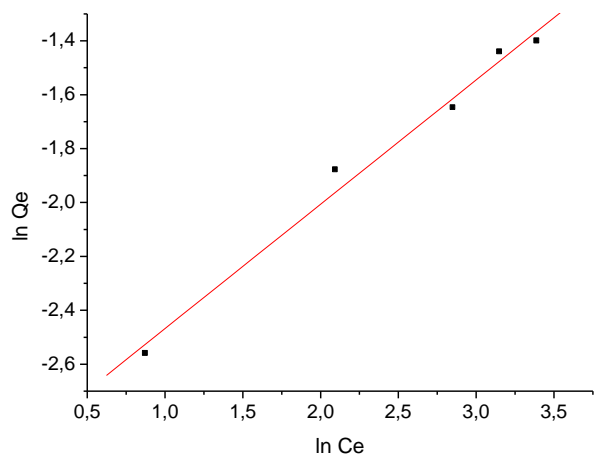


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | -2,2291 | 0,08424 |
| B | 0,65741 | 0,03515 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|-----------|
| 0,99574 | 0,07499 | 5 | 3,3353E-4 |

(i)



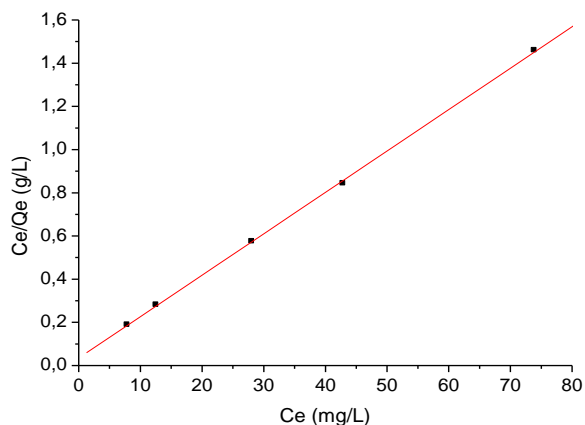
$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | -2,9297 | 0,08155 |
| B | 0,46165 | 0,03093 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|------------|
| 0,99334 | 0,06297 | 5 | 6,52494E-4 |

(ii)

Figura 4.32 - Isothermas de Freundlich para o corante Azul Marinho CLR, em pH = 4 (i) e pH=7 (ii), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente.

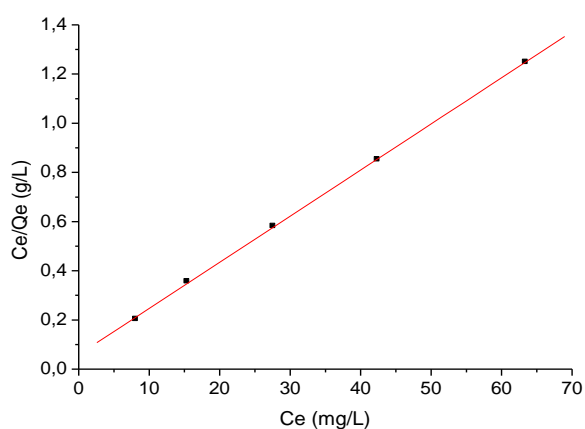


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|------------|
| A | 0,03451 | 0,00728 |
| B | 0,01918 | 1,78462E-4 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,99987 | 0,00952 | 5 | <0.0001 |

(i)

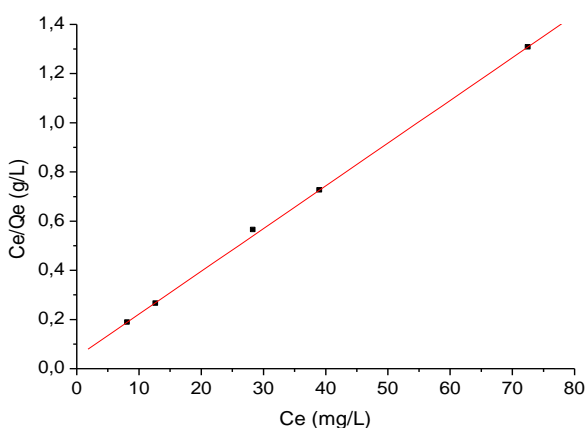


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|------------|
| A | 0,05916 | 0,00603 |
| B | 0,01876 | 1,62447E-4 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,99989 | 0,00719 | 5 | <0.0001 |

(ii)



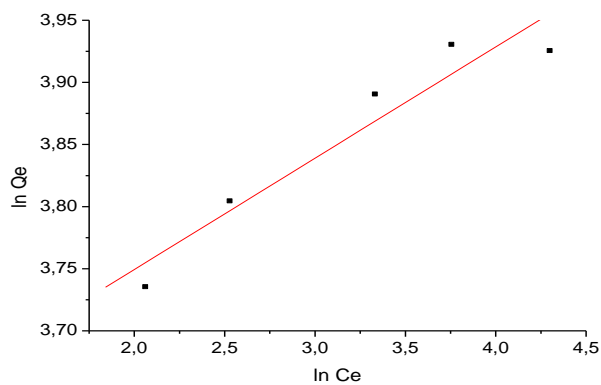
$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|------------|
| A | 0,04812 | 0,01034 |
| B | 0,01738 | 2,61174E-4 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,99966 | 0,01343 | 5 | <0.0001 |

(iii)

Figura 4.33 - Isotermas de Langmuir para o corante Azul Marinho CLR, em pH = 4 (i), pH = 7 (ii) e pH = 11, utilizando carvão ativado como adsorvente.

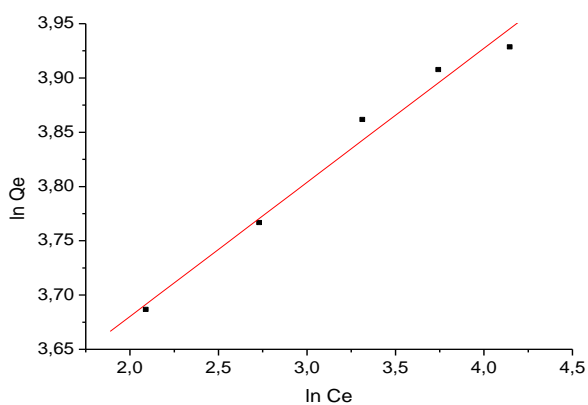


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 3,57007 | 0,05118 |
| B | 0,08963 | 0,01551 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|--------|
| 0,95791 | 0,02809 | 5 | 0,0103 |

(i)

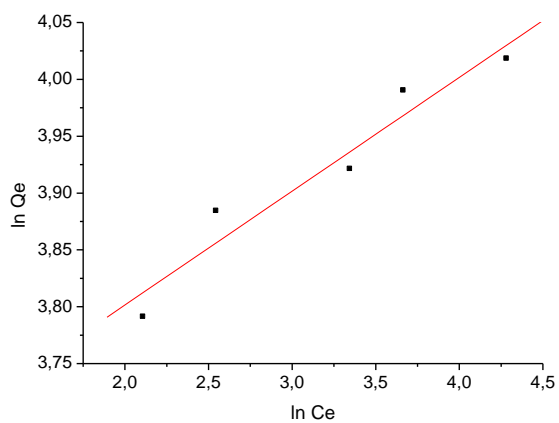


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 3,43333 | 0,03335 |
| B | 0,1235 | 0,01013 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,99005 | 0,01652 | 5 | 0,00119 |

(ii)



$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 3,60147 | 0,04978 |
| B | 0,10006 | 0,01515 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,96728 | 0,02638 | 5 | 0,00707 |

(iii)

Figura 4.34 - Isotermas de Freundlich para o corante Azul Marinho CLR, em pH = 4 (i), pH = 7 (ii) e pH = 11 (iii), utilizando carvão ativado como adsorvente.

Anexo II – Isotermas de Langmuir e Freundlich para Diferentes Valores de Temperatura

Vermelho Trifix

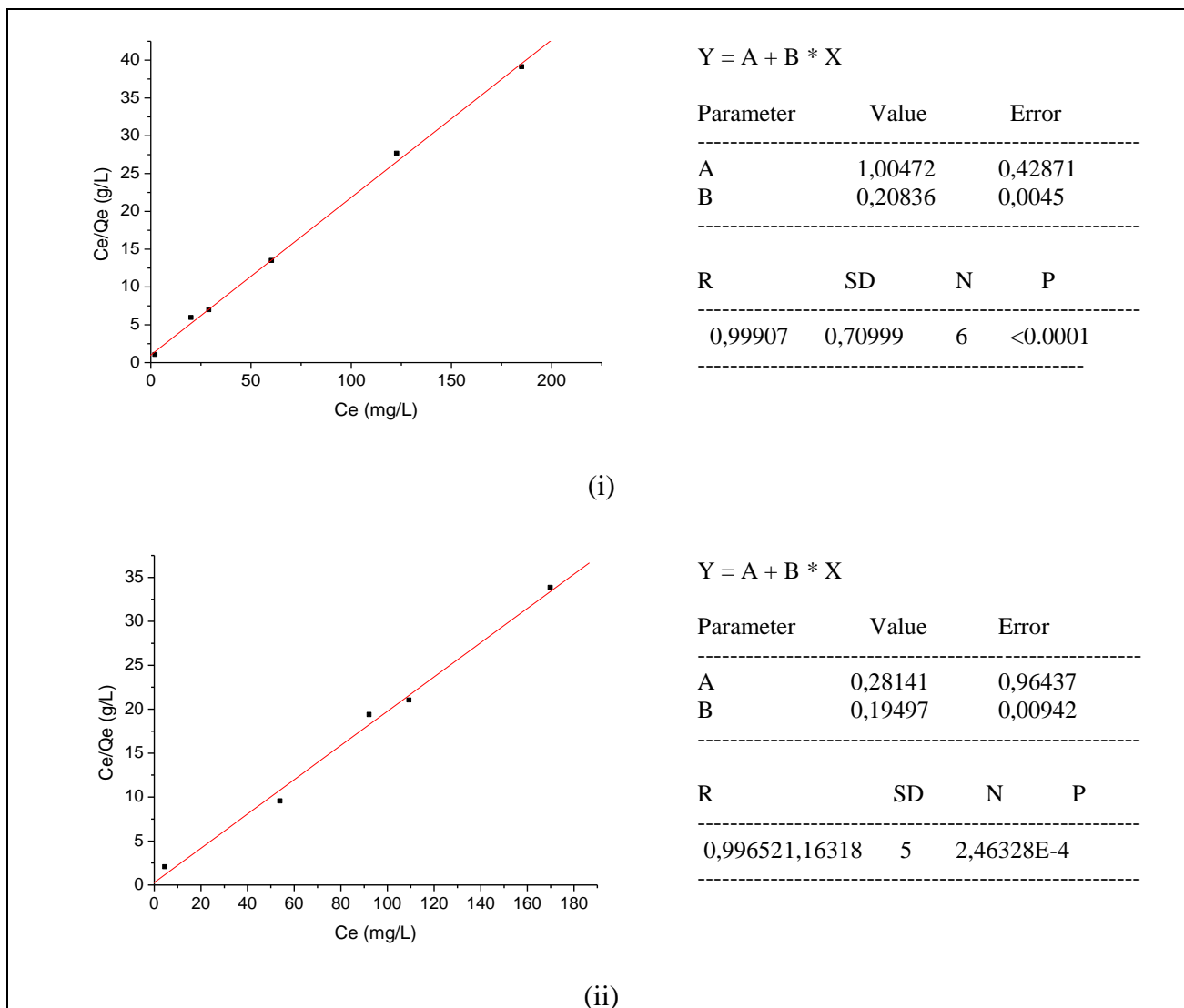
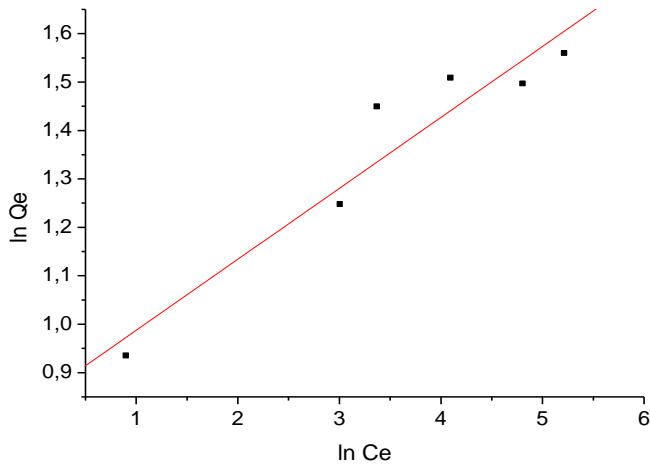


Figura 4.35 - Isotermas de Langmuir para o corante Vermelho Trifix, nas temperaturas de 25°C (i) e 30°C (ii), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente.

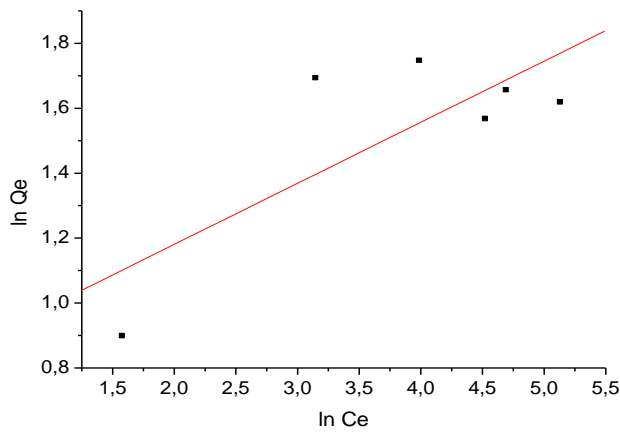


(i)

$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 0,84118 | 0,0872 |
| B | 0,14647 | 0,02269 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,95519 | 0,07859 | 6 | 0,00297 |



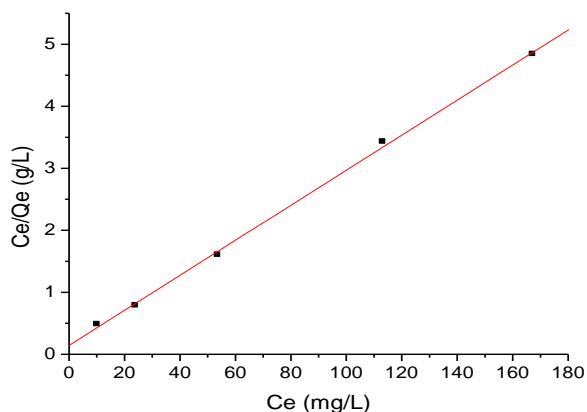
(ii)

$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 0,80437 | 0,30704 |
| B | 0,18815 | 0,07624 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,77689 | 0,22195 | 6 | 0,06911 |

Figura 4.36 - Isotermas de Freundlich para o corante Vermelho Trifix, nas temperaturas de 25°C (i) e 30 °C (ii), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente.

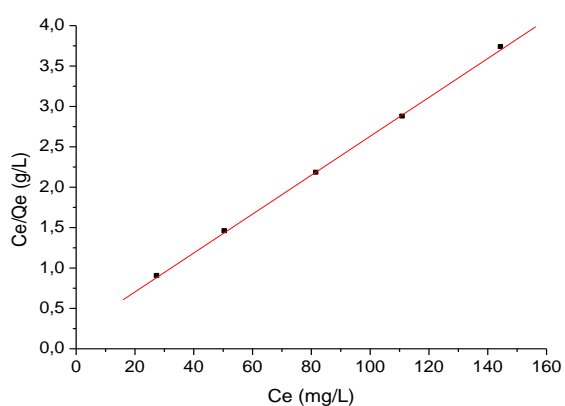


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|------------|
| A | 0,14382 | 0,05183 |
| B | 0,02825 | 5,50127E-4 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,99943 | 0,07221 | 5 | <0.0001 |

(i)

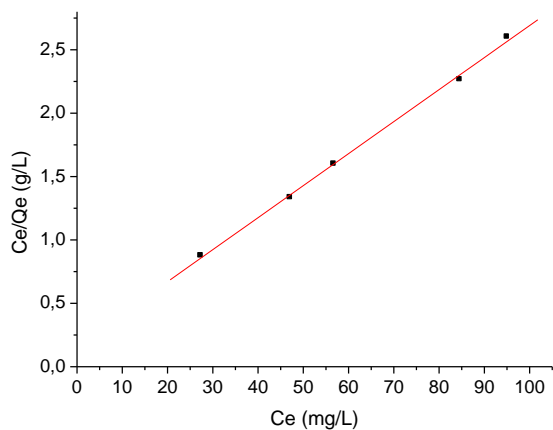


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|------------|
| A | 0,22195 | 0,02532 |
| B | 0,02408 | 2,72135E-4 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,99981 | 0,02538 | 5 | <0.0001 |

(ii)



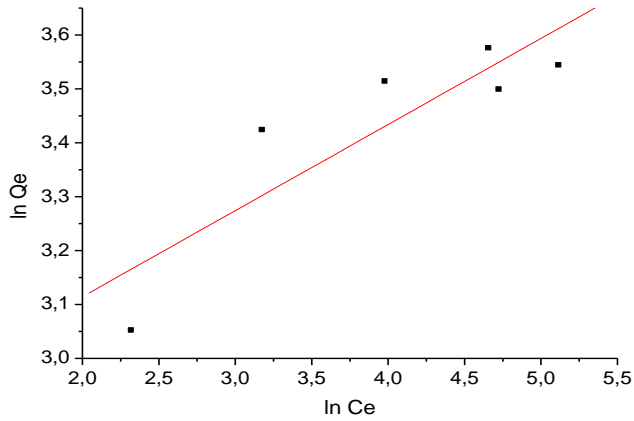
$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|------------|
| A | 0,16541 | 0,04059 |
| B | 0,02526 | 6,06819E-4 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,99914 | 0,03351 | 5 | <0.0001 |

(iii)

Figura 4.37 - Isotermas de Langmuir para o corante Vermelho Trifix, nas temperaturas de 25°C (i), 30°C (ii) e 35°C (iii), utilizando carvão ativado como adsorvente.

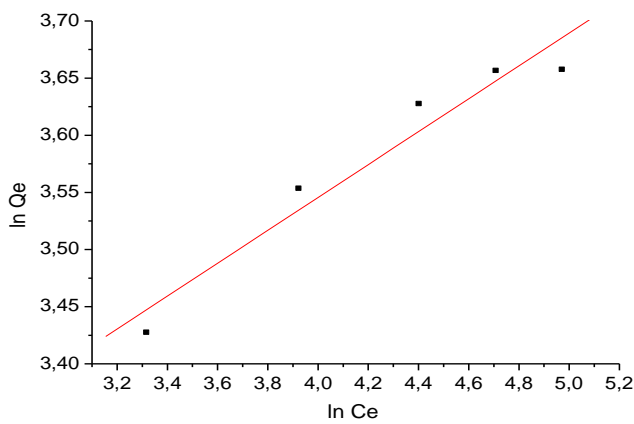


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 2,79479 | 0,17906 |
| B | 0,15978 | 0,0435 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,87827 | 0,10391 | 6 | 0,02133 |

(i)

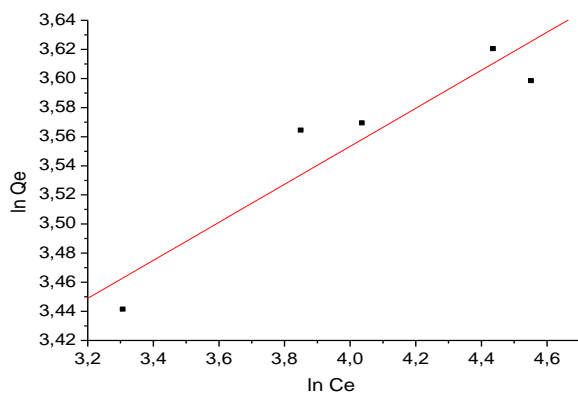


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 2,97013 | 0,08851 |
| B | 0,14386 | 0,02055 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,97074 | 0,02702 | 5 | 0,00598 |

(ii)



$$Y = A + B * X$$

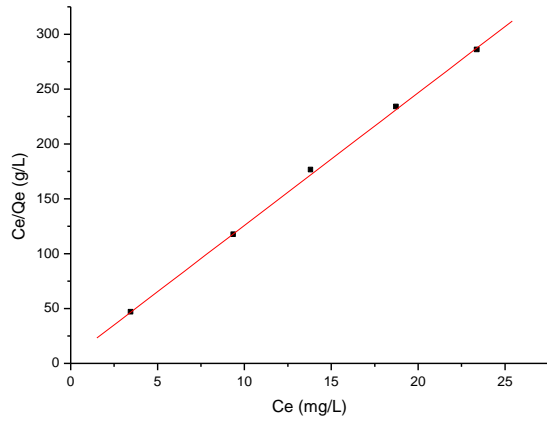
| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 3,03092 | 0,11435 |
| B | 0,13062 | 0,02815 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,93688 | 0,02804 | 5 | 0,01886 |

(iii)

Figura 4.38 - Isotermas de Freundlich para o corante Vermelho Trifix, nas temperaturas de 25°C (i), 30°C (ii) e 35°C (iii), utilizando carvão ativado como adsorvente.

Azul Marinho CLR

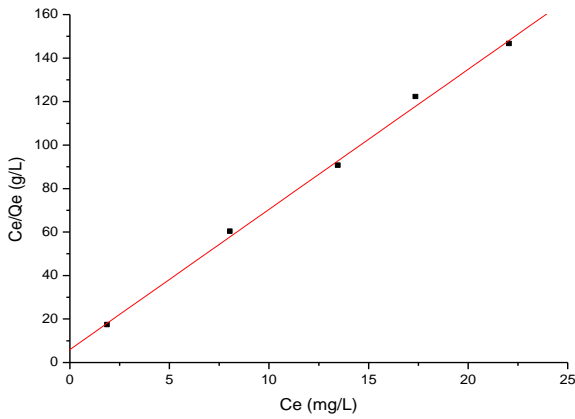


(i)

$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|----------|---------|
| A | 4,95276 | 2,86046 |
| B | 12,08421 | 0,18512 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,99965 | 2,88363 | 5 | <0.0001 |

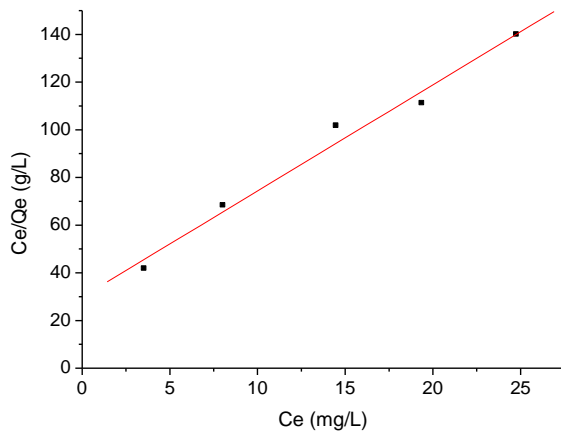


(ii)

$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 5,96814 | 2,9069 |
| B | 6,44411 | 0,20134 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,99854 | 3,17556 | 5 | <0.0001 |



(iii)

$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|----------|---------|
| A | 29,86444 | 5,43875 |
| B | 4,4498 | 0,34015 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|------------|
| 0,99135 | 5,79608 | 5 | 9,64743E-4 |

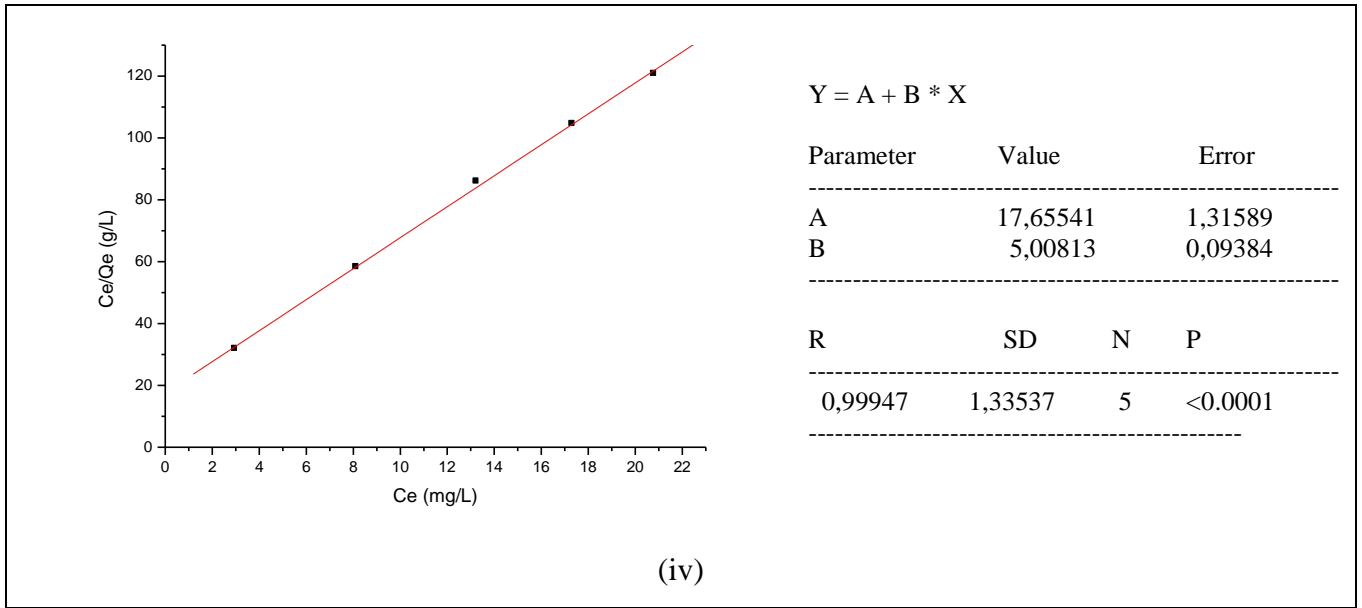
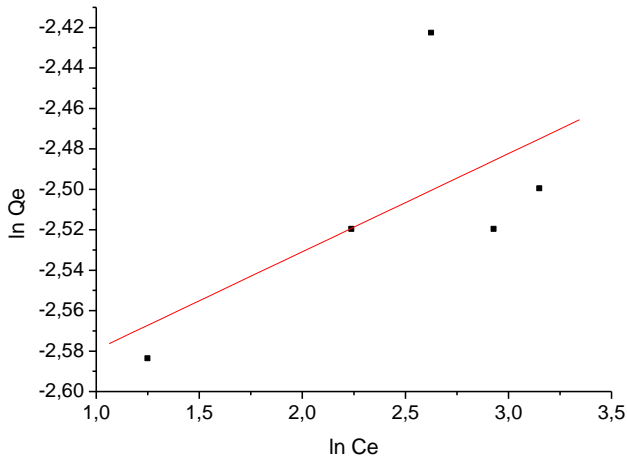


Figura 4.39 - Isothermas de Langmuir para o corante Azul Marinho CLR, nas temperaturas de 25°C (i), 30°C (ii), 35°C (iii) e 40 °C (iv), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente.

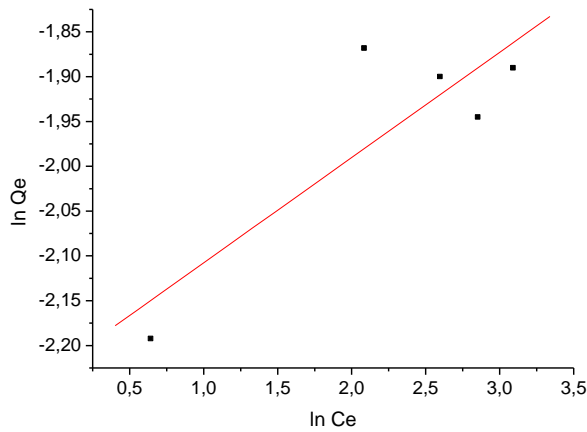


(i)

$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|----------|---------|
| A | -2,62788 | 0,08788 |
| B | 0,04852 | 0,03471 |

| R | SD | N | P |
|---------|--------|---|---------|
| 0,62804 | 0,0519 | 5 | 0,25658 |

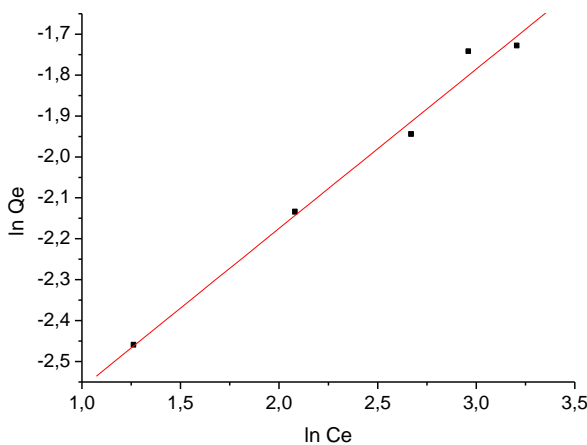


(ii)

$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|----------|---------|
| A | -2,22516 | 0,09771 |
| B | 0,11743 | 0,04037 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,85922 | 0,07871 | 5 | 0,06205 |



(iii)

$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | -2,9532 | 0,06578 |
| B | 0,38923 | 0,02592 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|------------|
| 0,99341 | 0,04037 | 5 | 6,41278E-4 |

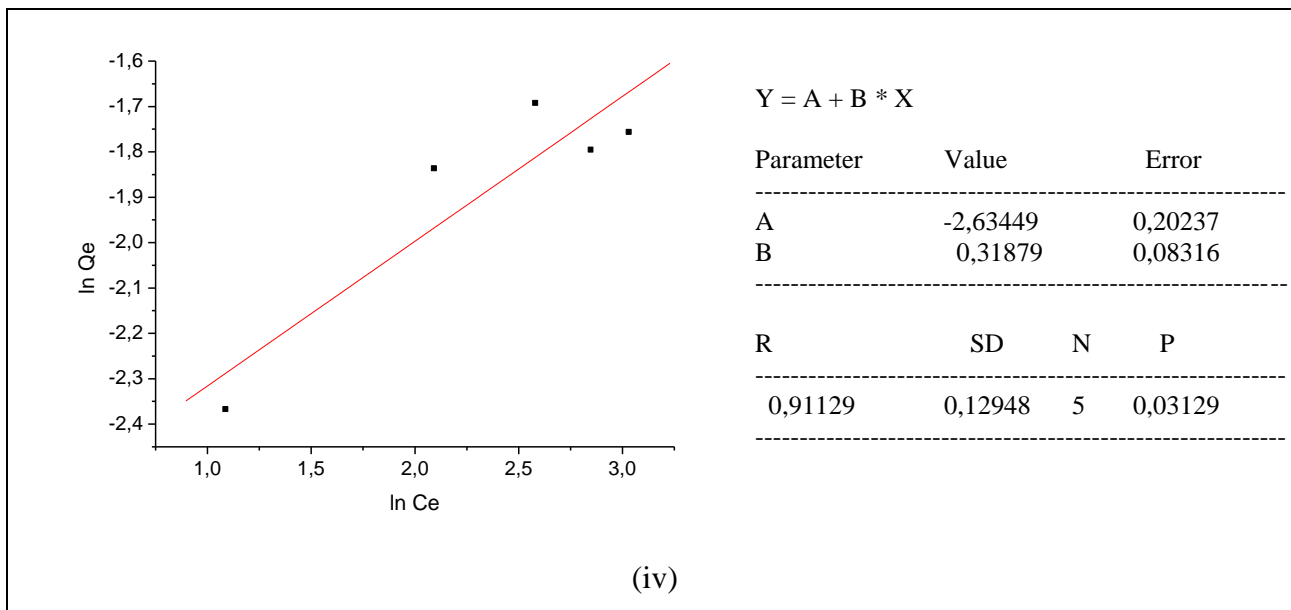
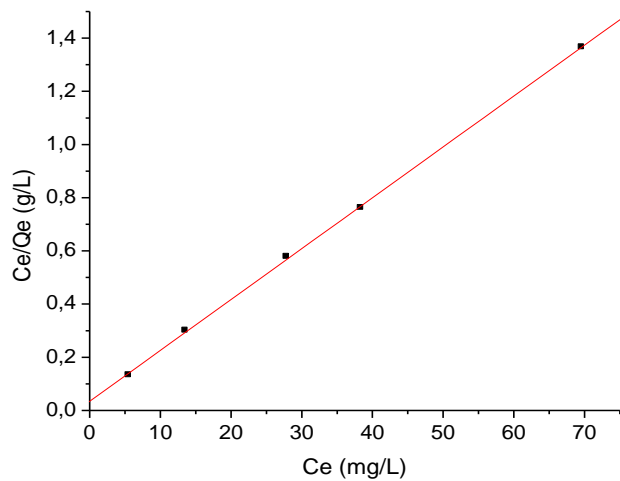


Figura 4.40 - Isotermas de Freundlich para o corante Azul Marinho CLR, nas temperaturas de 25°C (i), 30°C (ii), 35°C (iii) e 40 °C (iv), utilizando rejeito da fabricação de alumina como adsorvente.

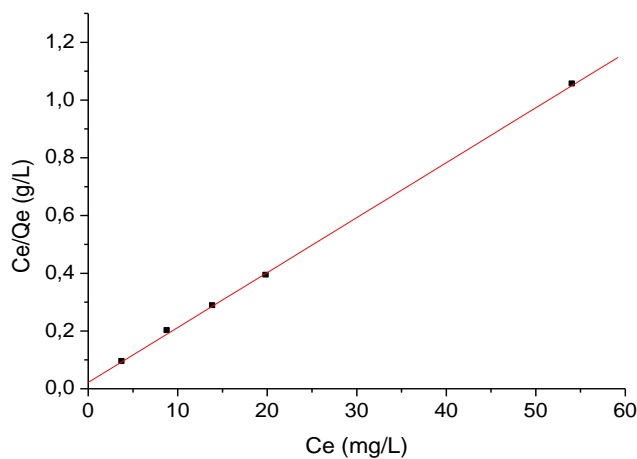


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|-----------|
| A | 0,03454 | 0,00686 |
| B | 0,01913 | 1,7934E-4 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,99987 | 0,00898 | 5 | <0.0001 |

(i)

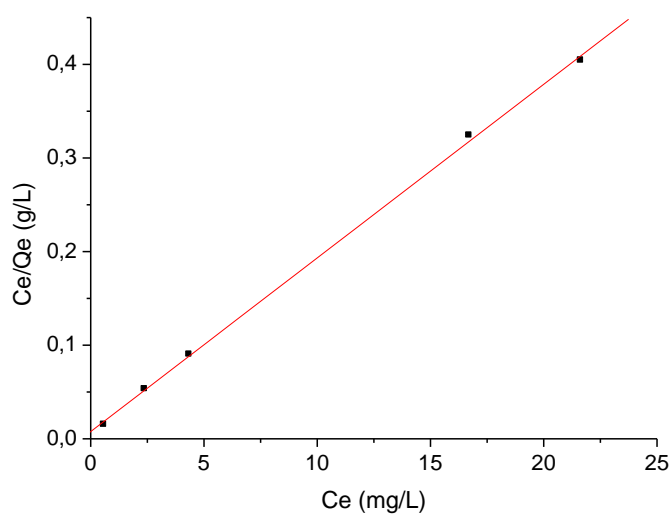


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|------------|
| A | 0,02191 | 0,00519 |
| B | 0,01903 | 1,92877E-4 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,99985 | 0,00769 | 5 | <0.0001 |

(ii)



$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|------------|
| A | 0,00772 | 0,00345 |
| B | 0,01855 | 2,77354E-4 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,99966 | 0,00523 | 5 | <0.0001 |

(iii)

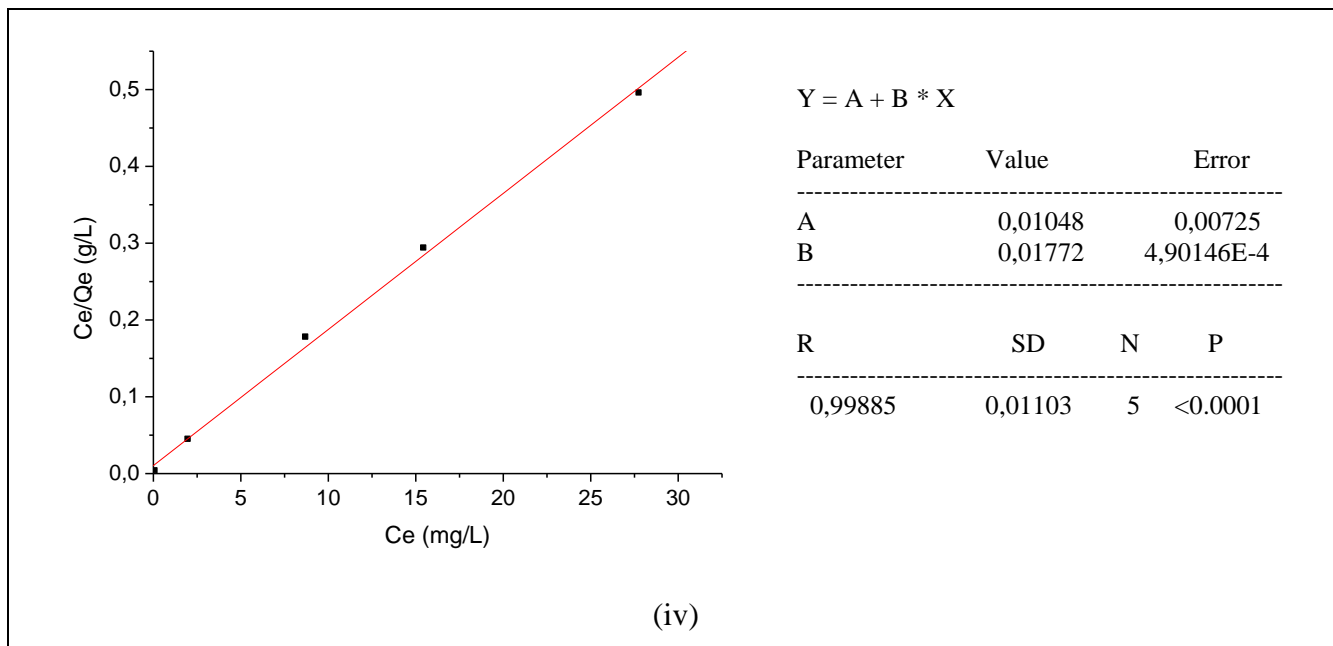
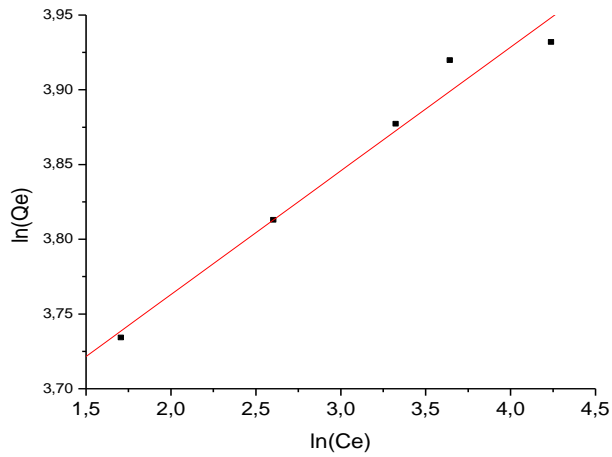


Figura 4.41 - Isotermas de Langmuir para o corante Azul Marinho CLR, nas temperaturas de 25°C (i), 30°C (ii), 35°C (iii) e 40 °C (iv), utilizando carvão ativado como adsorvente.

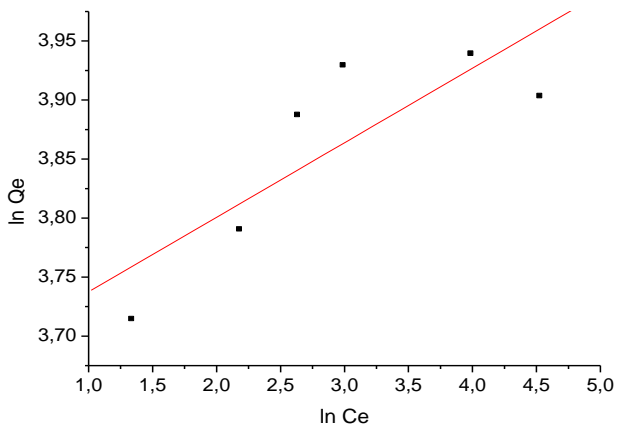


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 3,59743 | 0,02587 |
| B | 0,08279 | 0,00801 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|---------|
| 0,98624 | 0,01567 | 5 | 0,00193 |

(i)

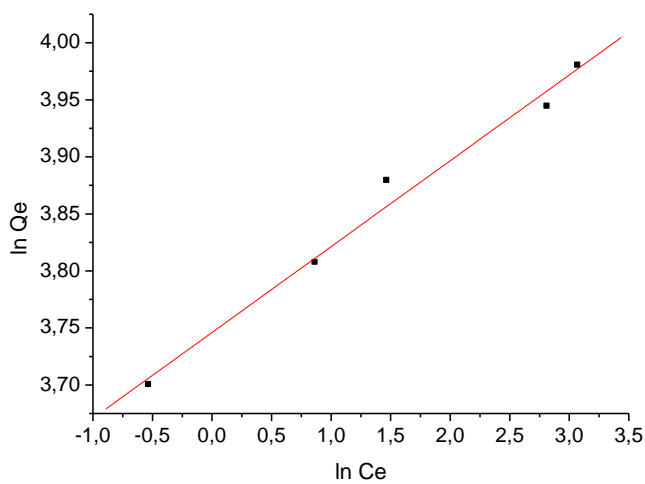


$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 3,67435 | 0,06662 |
| B | 0,06315 | 0,02126 |

| R | SD | N | P |
|--------|---------|---|---------|
| 0,8295 | 0,05571 | 6 | 0,04113 |

(ii)



$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error |
|-----------|---------|---------|
| A | 3,74604 | 0,01089 |
| B | 0,07529 | 0,00537 |

| R | SD | N | P |
|---------|---------|---|------------|
| 0,99246 | 0,01586 | 5 | 7,85254E-4 |

(iii)

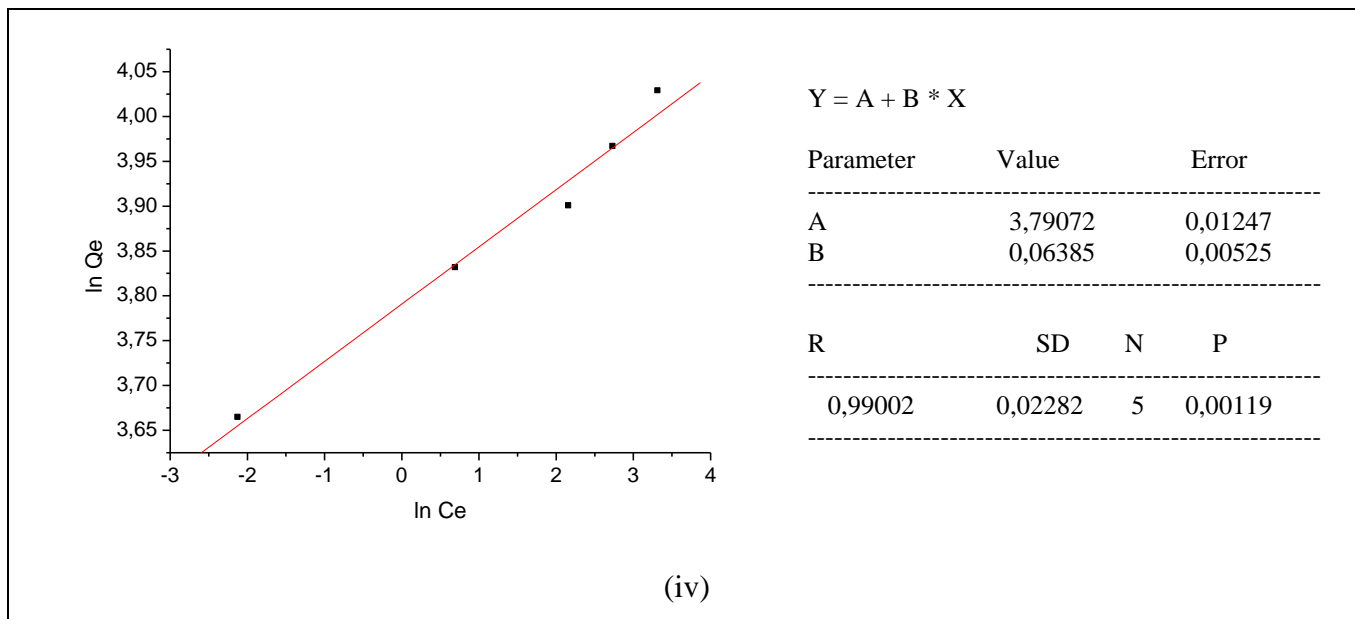


Figura 4.42 - Isotermas de Freundlich para o corante Azul Marinho CLR, nas temperaturas de 25°C (i), 30°C (ii), 35°C (iii) e 40 °C (iv), utilizando carvão ativado como adsorvente.

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](#)