

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

**REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTE DE TINTURARIA
EM LEITO POROSO**

Autora: Cristiane Melo

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Meuris Gurgel Carlos da Silva

Co-Orientadora: Dr^a. Rônia Marques Oisiovici

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para
a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

CAMPINAS - SÃO PAULO
MARÇO – 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

M491r	Melo, Cristiane Remoção de cor de efluente de tinturaria em leito poroso / Cristiane Melo.--Campinas, SP: [s.n.], 2007. Orientador: Meuris Gurgel Carlos da Silva, Rônia Marques Oisiovici Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. 1. Adsorção. 2. Corantes. 3. Argila. 4. Carvão. 5. Zeólitos. I. Silva, Meuris Gurgel Carlos da. II. Oisiovici, Rônia Marques. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.
-------	--

Título em Inglês: Color removal from textile wastewater in porous bed.

Palavras-chave em Inglês: Adsorption, Dye, Bentonite clay, Activated carbon, Zeolite clinoptilolite.

Área de concentração: Engenharia de Processos

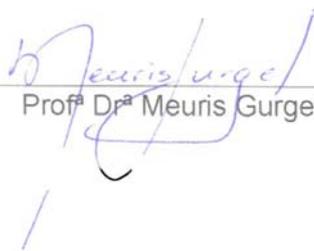
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Edson Antônio da Silva e Marcelino Luiz Gimenes.

Data da defesa: 12/03/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida por Cristiane Melo e aprovada em 12 de março de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profº Drº Meuris Gurgel Carlos da Silva

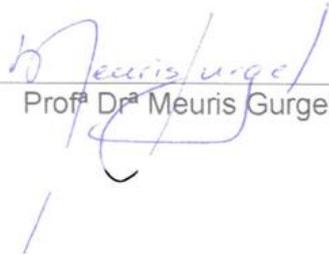


Profº Dr. Edson Antonio da Silva



Profº Dr. Marcelino Luiz Gimenes

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida em 12/03/2007 e aprovada pela Comissão Julgadora.



Prof. Dr. Meuris Gurgel Carlos da Silva

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Guido e Vera, por todo o amor, incentivo e apoio em todos os sentidos durante toda a minha vida.

Às minhas lindas irmãs, Fabiane e Susane, sempre preocupadas e dispostas a ajudar.

Finalmente ao Fernando, meu noivo, por estar ao meu lado em todos os momentos, com sua imensa paciência e suprimindo com muito amor toda a saudade que senti.

Amo muito todos vocês!

AGRADECIMENTOS

Meu Deus, obrigado pela vida maravilhosa que me destes, pela família e amigos adoráveis que me cercam, pelo trabalho que me faz aprender e crescer a cada dia e por sentir tua presença tanto nos momentos de desânimo quanto nos de imensa alegria, sempre me guiando, protegendo e estando ao meu lado.

Minha família amada, agradeço muito pelo apoio, preocupação e força dedicada para que este sonho se realizasse. À Susi, pela ajuda com as minhas figuras que achei lindas.

Fer, em especial para ti, que sempre foi meu porto seguro, me dando carinhos e conselhos e por ter feito da tua família a minha também.

Meus sogros, Vanderlei e Ângela, obrigado por tudo e principalmente por me “adotarem” como filha durante esse tempo.

Meuris, obrigado pela orientação e por ter acreditado em mim, pela paciência e ensinamentos, essenciais para ter chegado até aqui. Rônia, pelo auxílio no início do desenvolvimento do projeto.

Celso, agradeço por todas as horas de companheirismo no LCPP e por sempre estar disposto a ajudar, bem como os funcionários do DTF e FEQ, Rose, Rogério, Lu, Levi e Alexandre. Prof. Lisboa, pela amizade e acolhida.

Amigos do laboratório (LEA, LPS, LPTF) e agregados, que “viveram” comigo durante este tempo e muito acrescentaram na minha vida pessoal e profissional, principalmente Mônica, Jai, Carlo, Fer, Bia, Gilson, Lili, Mirla, Manoel, Ambrósio. Nessa dissertação tem um pouquinho da sabedoria de cada um de vocês... obrigado por tudo. Jai e Carlo, pelas muitas horas de discussão, fundamentais para que o trabalho seguisse adiante.

Ale e Lo, Jean e República Gold Members, demais amigos feitos em Campinas, obrigada por toda a amizade e por tornarem a minha vida bem mais colorida e sorridente. Saibam que sentirei muitas saudades.

À Capes pela bolsa de mestrado, FAEPEX e FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

A indústria têxtil possui um dos processos de maior geração de efluentes líquidos, contribuindo quantitativa e qualitativamente com a carga poluidora descartada em corpos hídricos. Em particular, seus efluentes coloridos geram grandes danos ambientais, impedindo a luz solar de chegar até o ecossistema aquático, prejudicando o desenvolvimento da biota e a qualidade da água para consumo. Dentre os tratamentos existentes para a eliminação de cor de efluentes, a aplicação da adsorção em materiais residuais de outros processos e de baixo custo tem se mostrado uma opção eficiente e viável. Neste trabalho foi estudada a remoção de cor de um efluente sintético, constituído pelo corante Solophenyl azul marinho BLE 250%, utilizando a técnica de adsorção em argila calcinada proveniente de Pernambuco. Inicialmente foram realizados ensaios preliminares em banho finito para verificar a melhor temperatura de calcinação da argila em relação à remoção de cor e para determinar os parâmetros cinéticos e de equilíbrio. Após, foram realizados ensaios em coluna, empregando argila calcinada a 300°C e as cinéticas de remoção de cor foram avaliadas por meio de um planejamento fatorial 2^3 com ponto central. Os fatores estudados foram: concentração inicial de corante, diâmetro médio de partícula e vazão volumétrica, tendo como resposta a quantidade removida Q_t (mg corante/g argila). A melhor condição de remoção foi obtida para o nível superior de concentração e níveis inferiores de diâmetro e vazão, correspondendo a um maior tempo de contato entre solução e adsorvente, atingindo o valor de 6,28 mg/g. Ensaios empregando carvão ativado e zeólita clinoptilolita nas melhores condições obtidas no planejamento com argila foram feitos com a finalidade de comparar as cinéticas de remoção dos três adsorventes. Estes adsorventes foram menos adequados que a argila para a remoção do corante estudado. Os resultados obtidos mostraram que a melhor eficiência do processo de adsorção nas condições investigadas ocorreu quando aplicada a argila bentonita calcinada a 300°C, que apresentou capacidade de remoção satisfatória, além de ter vantagens no seu custo por se constituir em resíduo gerado em grande abundância na mineração da gipsita. palavras-chave: adsorção, corante, argila, carvão ativado, zeólita clinoptilolita.

ABSTRACT

Textile industry processes have one of the greatest wastewater productions, increasing quantitatively and qualitatively polluting load discharge in surface water. Colored water result of their process generate great environment damages once they not only reduce the water quality but also block sun light from penetrating in the aquatic ecosystem harming biota development. Within existing treatments for wastewater color elimination, adsorption with low cost residual materials is an efficient and feasible option. Color removal from synthetic wastewater composed by Solophenyl Navy BLE 250% direct dye was studied using adsorption in calcined bentonite clay from Pernambuco. Preliminary tests were carried out in finite bath seeking best clay calcination temperature as well as to evaluate kinetic and equilibrium parameters. Then, tests in a porous bed were carried out using the clay that had greater affinity with the pigment which was the calcined at 300°C. Color removal kinetics was evaluated using a factorial design 2³ with central points. The studied factors were initial concentration, average grain size and uptake flow rate. The response variable evaluated was uptake capacity Q_t (mg dye/g clay). Best removal was obtained with higher concentration, lower diameter and lower flow rate, which correspond to greater contact time between solution and the adsorbent reaching 6,28 mg dye/g clay uptake. Tests using activated carbon and clinoptilolite zeolite in the best conditions reached with the factorial plan with bentonite were done to compare removal kinetic of the three adsorbents. These adsorbents were less efficient than bentonite for the removal of the studied dye. Therefore, the results proved efficiency on bentonite's clay adsorption process and the bentonite calcined at 300°C was pointed out as a potential adsorbent for dye removal with cost advantages due to its mineral waste characteristic in gypsum extraction.

Key-words: adsorption, dye, bentonite clay, activated carbon, zeolite clinoptilolite.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	xi
LISTA DE FIGURAS.....	xiv
LISTA DE TABELAS.....	xvi
NOMENCLATURA.....	xviii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos	4
1.1.1 Objetivos específicos	4
1.2 Apresentação do trabalho	5
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	6
2.1 Processo da indústria têxtil.....	6
2.2 Corantes.....	8
2.2.1 Classes de corantes.....	9
2.3 Descrição e tratamento do efluente têxtil	11
2.4 Processo de adsorção e suas aplicações	13
2.4.1 Isotermas de adsorção.....	15
2.4.2 Adsorção em leito poroso	17
2.4.3 Adsorventes	21
2.4.4 Adsorvato – corante	27
3 MATERIAL E MÉTODOS	29
3.1 Material e equipamentos	29
3.1.1 Material	29
3.1.2 Equipamentos	29
3.2 Preparação e caracterização dos adsorventes	30

3.2.1	Argila.....	30
3.2.2	Carvão ativado.....	32
3.2.3	Zeólita clinoptilolita.....	32
3.3	Preparação da solução de corante.....	32
3.3.1	Teste de precipitação do corante.....	33
3.4	Desenvolvimento experimental.....	34
3.4.1	Ensaio em banho finito.....	34
3.4.2	Ensaio em coluna de leito poroso.....	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1	Caracterização dos materiais adsorventes.....	42
4.1.1	Morfologia.....	42
4.1.2	Área superficial.....	43
4.1.3	Massa específica.....	45
4.1.4	Porosidade e estrutura dos poros.....	46
4.1.5	Composição química.....	47
4.1.6	Dados adicionais de caracterização.....	50
4.2	Análise da solução de corante.....	51
4.2.1	Teste de precipitação.....	51
4.3	Ensaio preliminares de adsorção – banho finito.....	51
4.3.1	Cinética de adsorção.....	52
4.3.2	Isotermas de adsorção.....	55
4.4	Ensaio em coluna de leito poroso.....	57
4.4.1	Argila.....	57
4.4.2	Carvão ativado e Zeólita clinoptilolita.....	64
4.4.3	Ensaio com baixa concentração.....	66

4.5	Destinação dos resíduos gerados no processo.....	68
4.5.1	Resíduos líquidos	68
4.5.2	Resíduos sólidos.....	68
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	69
5.1	Conclusões.....	69
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
	APÊNDICE A.....	79
	APÊNDICE B.....	80
	ANEXO A.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Fluxograma do processo da indústria têxtil de algodão (EPA, 1997)....	6
Figura 2.2: Isotermas de Adsorção (McCABE et al., 1985).....	15
Figura 2.3: Saturação da coluna em função do tempo (citado por BARROS et al., 2001).....	18
Figura 2.4: Esquema da curva de ruptura (adaptado de HOMEM, 2001).	19
Figura 2.5: Estrutura da Argila Bentonita (BILGIC, 2005).	23
Figura 2.6: Estrutura da metalftalocianina (ZSIGMOND et al.,2000).....	27
Figura 3.1: Esquema da coluna de leito poroso.	38
Figura 4.1: Morfologia dos adsorventes (a) argila “ <i>in natura</i> ”(700x), (b) argila calcinada a 300°C(500x), (c)argila calcinada a 500°C(1000x), (d) argila calcinada a 300°C após a adsorção de corante(500x), (e) carvão ativado(200x), (f) carvão ativado após a adsorção de corante(200x), (g) zeólita clinoptilolita(1000x), (h) zeólita clinoptilolita após a adsorção de corante(500x).	43
Figura 4.2: Isotermas de fisissorção de N ₂ , (a) argila bentonita “ <i>in natura</i> ”, (b) argila calcinada a 300°C, (c) argila calcinada a 500°C, (d) zeólita clinoptilolita, (e) carvão ativado.	45
Figura 4.3: Difratoograma da argila bentonita natural e calcinada a 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C (SILVA, M.L.P., 2005).....	49
Figura 4.4: Precipitação do corante azul marinho em função do pH.	51
Figura 4.5: Cinética de adsorção para remoção de cor em banho finito. (a) argila calcinada a 300°C, (b) argila calcinada a 500°C.	53
Figura 4.6: Diagrama de Pareto para os ensaios em banho finito com a argila calcinada a 300°C.	54
Figura 4.7: Isotermas de adsorção: (a) Freundlich para argila calcinada a 300°C;(b) Freundlich para argila calcinada a 500°C.	56

Figura 4.8: Curvas de ruptura para a adsorção de corante em argila calcinada a 300°C em coluna de leito poroso.	58
Figura 4.9: Diagrama de Pareto para remoção de cor em coluna com argila calcinada a 300°C.	60
Figura 4.10: Valores preditos pelo modelo <i>versus</i> valores observados.	62
Figura 4.11: Curvas de ruptura dos ensaio 1, 3 e 12. $C_o=250$ mg/L e $d_p=0,65$ mm.	63
Figura 4.12: Curvas de ruptura para o carvão ativado e para a zeólita clinoptilolita.	65
Figura 4.13: Formação de bolha na coluna preenchida com carvão ativado.	66
Figura 4.14: Curvas de ruptura para os ensaios 1, 2 e 17.	67
Figura A.1: Curva de calibração.	79
Figura B.1: Esquema da coluna conectada ao manômetro diferencial de mercúrio.	81
Figura B.2: Variação da pressão na coluna de argila bentonita calcinada.	81
Figura A.A: Tipos de isoterma de adsorção (LOWELL & SHIELDS, 1991).	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1:Características dos efluentes do processo têxtil (SOARES, 1998).	8
Tabela 3.1: Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^2 aplicado em banho finito.	35
Tabela 3.2: Fatores e níveis do planejamento fatorial em leito poroso de argila...	39
Tabela 4.1: Área superficial das amostras pelo método BET (m^2/g).	44
Tabela 4.2: Massas específicas das amostras por picnometria de gás hélio.	46
Tabela 4.3: Porosidade das amostras.....	46
Tabela 4.4: Composição química da argila calcinada a $300^\circ C$	47
Tabela 4.5: Composição química do carvão ativado.....	48
Tabela 4.6: Composição química da zeólita clinoptilolita.	48
Tabela 4.7: Principais óxidos formadores da zeólita (%mássico).....	49
Tabela 4.8: Características adicionais do carvão ativado (BRASCARBO AGROINDUSTRIAL Ltda., 2006)	50
Tabela 4.9: Propriedades físicas da zeólita clinoptilolita (ZEO-TECH ENVIRO CORP., 2003).....	51
Tabela 4.10: Percentual de remoção do corante em argila calcinada em banho finito.....	52
Tabela 4.11: Tabela ANOVA (Análise da Variância) referente aos dados obtidos em banho finito.....	55
Tabela 4.12: Quantidade de corante removida pelas argilas calcinadas em banho finito.....	56
Tabela 4.13: Parâmetros obtidos pela regressão não-linear: Freundlich	57
Tabela 4.14: Quantidade removida e percentual de remoção para cada ensaio com argila calcinada a $300^\circ C$ em coluna.	59

Tabela 4.15: Tabela ANOVA (Análise da Variância) referente aos ensaios em coluna.....	61
Tabela 4.16: Capacidade de remoção e percentual de remoção para o ensaio 12.	64
Tabela 4.17: Condições operacionais dos ensaios 13,14,15 e 16.	64
Tabela 4.18: Capacidade de remoção e percentual de remoção dos ensaios 13,14,15 e 16.	65
Tabela 4.19: Resultados do teste de tratamento físico-químico.....	66
Tabela 4.20: Capacidade de remoção e percentual de remoção do ensaio 17. ...	67
Tabela A.1: Concentrações e absorbância utilizadas na construção da curva de calibração.....	79
Tabela B.1: Dados obtidos em coluna para verificação da variação de pressão. .	80

NOMENCLATURA

- b – constante de Langmuir ou de afinidade da adsorção (mg/L);
- C – concentração de soluto na saída da coluna (mg/L);
- C_e – concentração da solução no equilíbrio (mg/L);
- C_f – concentração final do teste físico-químico (mg/L);
- C_n – concentração nominal da solução de alimentação (mg/L);
- C_o – concentração inicial da solução de alimentação (mg/L);
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente;
- \overline{d}_p - diâmetro médio de partícula;
- d_{inf} – diâmetro da malha da peneira na qual o material ficou retido (mm);
- d_{sup} – diâmetro da malha da peneira pelo qual o material passou (mm);
- GL – graus de liberdade;
- H_t – altura total do leito (cm);
- K_d – constante de Freundlich relacionada à capacidade do adsorvente;
- m – massa de adsorvente (seco) (g);
- MQ – média quadrática;
- MQ_{ep} – média quadrática do erro puro;
- MQ_{faj} – média quadrática da falta de ajuste;
- MQ_R – média quadrática da regressão;
- MQ_r – média quadrática dos resíduos;
- n – constante de Freundlich relacionada à intensidade de adsorção;
- Q – quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg/g);
- Q_{disp} – quantidade disponível de corante num determinado tempo (mg/g);

Q_m – capacidade máxima de remoção ou de adsorção (mg/g);

Q_t – capacidade de remoção de corante em coluna (mg/g);

Q_u – capacidade útil de adsorção em coluna (mg/g);

R^2 – coeficiente de determinação;

SQ – soma quadrática;

t – tempo do ensaio (min);

$t_{5\%}$ - tempo do ponto de ruptura (min);

t_t – tempo equivalente a capacidade total de remoção (min);

t_u – tempo equivalente a capacidade útil de remoção (min);

V – vazão volumétrica da solução de alimentação (mL/min);

V_s – volume de solução utilizada em banho finito (L);

ZTM – zona de transferência de massa (cm);

% de remoção – percentual de remoção de cor do ensaio em coluna;

%Rem – percentual de remoção de cor em banho finito.

Gregas

ΔH – variação de altura mediante leitura do manômetro em “U” (cm);

ΔP – variação de pressão na coluna (KPa);

ρ_{ap} - massa específica aparente;

ρ_{real} - massa específica obtida por picnometria de gás hélio.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o meio ambiente tem incentivado a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias cada vez mais avançadas no que se refere ao controle e prevenção da poluição. Diversos tipos de empresas, tais como: refinarias de petróleo, indústrias químicas, papelarias e têxteis contribuem para o processo de poluição devido ao grande volume e à diversidade de composição dos efluentes gerados, que muitas vezes são lançados no ambiente sem o tratamento adequado (MORAES, 1999).

De acordo com VANDEVIVERE et al. (1998), o aumento da conscientização ambiental da população e normas mais rígidas aplicadas pelos órgãos ambientais de praticamente todos os países, tem levado as indústrias a adequarem seus efluentes aos padrões de emissão exigidos para descarte. Para tanto, o estudo de novas alternativas, tais como: minimização do volume gerado, diminuição da toxicidade, reutilização, tratamento e remediação de efluentes industriais, buscam controlar o desperdício de água e a emissão de poluentes no ambiente.

Segundo MORAES (1999), o setor têxtil é conhecido por apresentar potencial poluente elevado, abrangendo cinco campos distintos: efluentes líquidos, emissões particuladas e gasosas, resíduos sólidos, odores e ruídos. O grande consumo de água durante as etapas do processo de fabricação dos tecidos gera água residuária com efeito poluidor bastante significativo devido às elevadas vazões e toxicidade, além do volume e composição variáveis (VANDEVIVERE et al., 1998). Quando este efluente é descartado pode causar impacto no corpo receptor oriundo de sua carga poluente, além de contaminações (KUNZ, 1999).

O Brasil destaca-se como país produtor de artigos têxteis e de vestuário, sendo considerado em 2000 o sétimo país em produção de tecidos. Em 2005 e em 2006, a indústria têxtil e de vestuário brasileira obteve um faturamento de 32,9 bilhões de dólares (ABIT, 2007) e de acordo com o CIN (2007) o setor têxtil

brasileiro somou 1,6 milhões de empregados em 2006. No sudeste do Brasil encontra-se o maior pólo têxtil do país, sendo conhecido principalmente o município de Americana, situado na região de Campinas no estado de São Paulo e que compreende todos os segmentos da cadeia produtiva: fiação, retorção, tinturaria, estamparia, engomagem, malharia e confecção. Outras regiões do país também se destacam neste setor, sobretudo os estados de Santa Catarina e Pernambuco, sendo que neste último existem cerca de 83 indústrias instaladas, principalmente tinturarias de jeans situadas na região de Toritama (SILVA, G.L., 2005). Somente no estado de São Paulo no ano de 2004 existiam mais de 15.000 estabelecimentos têxteis e de confecções e em 2005 o faturamento do setor foi US\$ 8 bilhões (SINDITÊXTIL, 2007).

Os efluentes têxteis possuem valores elevados para níveis de coloração, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos suspensos (SS) e baixas concentrações de oxigênio dissolvido (OD). Parâmetros como DQO, DBO e SS conseguem se adequar mais facilmente aos padrões exigidos na legislação apenas utilizando métodos biológicos e/ou físico-químicos convencionais. Contudo tem se buscado novas alternativas para a remoção de cor dos efluentes, uma vez que os tratamentos convencionais não se mostram eficientes (AL-DEGS et al., 2000). A coloração do efluente deve-se essencialmente à utilização de corantes, oriundos de etapas como o tingimento e a lavagem dos fios. A disponibilidade de corantes no mercado é significativa, possuindo características específicas e definidas, sendo aplicado segundo o tipo de fibra a ser colorida. A utilização destes compostos é muito variada, uma vez que as tonalidades e tipos de tecidos variam de acordo com a moda das diferentes estações do ano, agravando o problema de remoção dos mesmos do efluente, uma vez que cada corante possui um tipo de estrutura química e concentrações distintas. Muitos desses corantes também são recalcitrantes, isto é, permanecem no ambiente de forma inalterada compondo assim a maior dificuldade no tratamento dos efluentes têxteis (KUNZ, 1999).

A legislação nacional define um índice de coloração apenas para os corpos de água, que são classificados conforme a Resolução nº357 do CONAMA,

de 17/03/2005 complementar a Resolução CONAMA nº20/86 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2006). De acordo com o tipo de água (doce, salgada ou salobra) e seu enquadramento, a cor verdadeira do corpo hídrico pode atingir um valor máximo de 75 mg Pt-Co/L. No caso de efluentes, para o lançamento dos mesmos nos corpos de água, estes devem estar dentro dos padrões e exigências dispostos na citada resolução, portanto não é permitido alterar a coloração do corpo receptor, mudar suas características ou seu enquadramento.

Os métodos mais usados para remoção de corante de efluentes têxteis englobam três categorias: métodos químicos, físicos e biológicos. Os dois primeiros são os principais e mais utilizados, porém alguns processos adotados por empresas para remoção de corante são eficientes do ponto de vista técnico, entretanto, algumas vezes economicamente inviável para a realidade do setor têxtil no Brasil. A maior preocupação advém de pequenas empresas de tingimento que não tratam seus efluentes devido ao custo elevado, e acabam por despejá-los diretamente no corpo d'água.

Em face deste panorama, a adsorção pode se constituir em um processo alternativo extremamente importante, especialmente pela possibilidade do uso de adsorventes de baixo custo, tais como: argila, casca de arroz e laranja, espiga de milho, cavacos de madeira, entre outros. Esses “novos” adsorventes destacam-se pela capacidade satisfatória de remoção e disponibilidade (ROBINSON et al., 2001), e em alguns casos estes se constituem resíduos de outros processos. Além da remoção de corante dos efluentes, o adsorvente poderá contribuir também para o abatimento da carga poluidora e toxicidade decorrente de outros constituintes, como os metais pesados.

O adsorvente mais conhecido e aplicado nos processos de adsorção é o carvão ativado (AL-DEGS et al., 2000), muitas vezes servindo de comparação para novos adsorventes. A capacidade de adsorção de determinados solutos varia com o tipo de matéria-prima utilizada na queima e a forma de ativação ao qual o carvão foi submetido. As zeólitas também são amplamente usadas como adsorventes devido a sua capacidade de troca iônica e possibilidade de atuar como peneira molecular. A aplicação de argilas como adsorventes, por sua vez,

ganha cada vez mais espaço nas pesquisas acadêmicas por se apresentar como um material de baixo custo, abundante no país e com boa capacidade de remoção de metais (SILVA, M.L.P, 2005), de óleos (ALMEIDA NETO et al., 2006) e de corantes (PERGHER et al., 2004; BILGIC, 2005; SILVA,G.L.,2005).

Os processos de adsorção são normalmente desenvolvidos em sistemas de batelada com agitação ou continuamente em leito poroso, devido à facilidade de implantação e controle. Podem ser utilizados como tratamento terciário, no polimento do efluente apenas para a retirada de coloração final, ou como tratamento primário de efluentes para pequenas empresas com pouco recurso financeiro mas que necessitam reduzir a coloração dos seus efluentes, como é o foco deste trabalho.

1.1 Objetivos

Dentro do contexto apresentado, este trabalho tem como objetivo global:

- Avaliar o processo de remoção de cor de um efluente sintético de tinturaria por adsorção em argila bentonita nacional, em um sistema de leito poroso;
- Comparar a eficiência de remoção de três adsorventes em coluna: argila bentonita calcinada, carvão ativado comercial e zeólita clinoptilolita.

1.1.1 Objetivos específicos

- Verificar a capacidade de adsorção do corante direto Azul Marinho Solophenyl BLE 250%, usado em tingimento de jeans, pela argila bentonita;
- Avaliar os efeitos da concentração inicial do corante, do diâmetro de partícula e da vazão volumétrica na cinética de remoção de cor pela argila calcinada em coluna, utilizando um planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais;
- Comparar a cinética e a capacidade de adsorção dos três adsorventes estudados: argila calcinada, carvão ativado e zeólita clinoptilolita;
- Avaliar a adsorção como tratamento primário para pequenas tinturarias

e utilizar a argila para testes de adsorção como um tratamento terciário.

1.2 Apresentação do trabalho

O trabalho foi organizado nos seguintes capítulos:

Capítulo 1: introdução ao tema estudado e objetivos do trabalho.

Capítulo 2: revisão da literatura sobre os assuntos pertinentes à pesquisa: processo da indústria têxtil e seus efluentes, corantes, processo de adsorção e adsorventes utilizados.

Capítulo 3: descrição dos materiais e métodos aplicados durante a realização da pesquisa e definição dos ensaios experimentais a serem realizados.

Capítulo 4: resultados obtidos nos ensaios experimentais, interpretação e avaliação estatística dos dados.

Capítulo 5: conclusões observadas e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Processo da indústria têxtil

A indústria têxtil é responsável pelo recebimento e preparação das fibras, transformação destas em fios, linhas e telas e conversão dos fios em tecidos ou produtos têxteis. O processo de transformação da fibra de algodão até o tecido acabado é composto de várias etapas inter-relacionadas como apresentadas na Figura 2.1. Na produção de fibras o processo divide-se em três grandes fases: formação do fio, formação dos tecidos e processamento úmido, que são detalhadas destacando os estágios críticos de utilização e descarte de água (EPA, 1997).

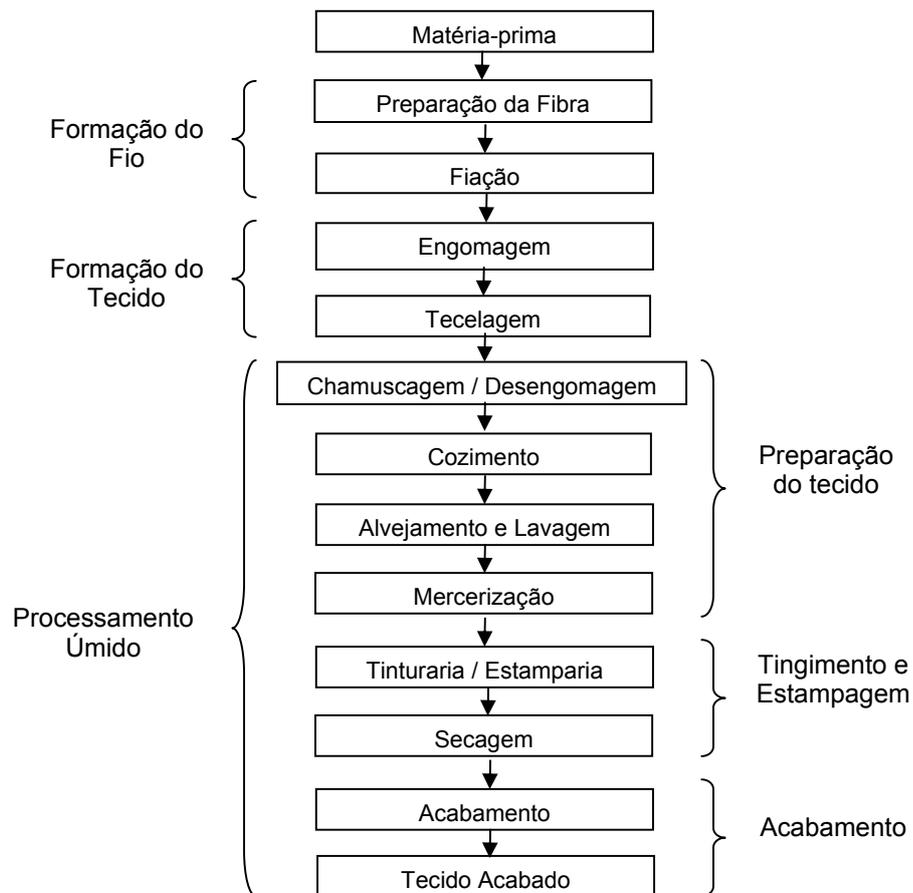


Figura 2.1: Fluxograma do processo da indústria têxtil de algodão (EPA, 1997).

a) Formação do fio

Na etapa de formação do fio, fibras naturais previamente preparadas, fibras sintéticas e fibras artificiais são convertidas em fios por operações que as agrupam e alternam, fazendo com que estas se mantenham unidas. As etapas que envolvem a formação do fio podem diferir dependendo do seu tipo e do equipamento de fiação utilizado.

b) Formação do tecido

A formação do tecido pode ser feita pelo processo de tecelagem ou de malharia. A tecelagem ou entrelaçamento de fios é o processo mais aplicado para criar os tecidos, enquanto a técnica de malharia vem sendo cada vez mais utilizada, devido a sua elevada versatilidade e adaptação tanto para fibras sintéticas como naturais.

c) Processamento úmido

Esta fase da produção de tecidos é composta por uma série de estágios que utilizam soluções aquosas com a finalidade de melhorar a aparência, durabilidade e a utilidade de tecidos que ainda não foram tingidos nem acabados. Os tecidos são submetidos à banhos químicos, e posteriormente são necessárias as etapas de lavagem, enxágüe e tinturaria adicional, gerando muita água residuária a ser tratada antes do lançamento. As fibras naturais requerem mais etapas de processamento que as fibras sintéticas e artificiais, e, costumeiramente, fios de algodão são tingidos antes da formação do tecido.

O processamento úmido subdivide-se em outras três etapas: preparação do tecido, tingimento e estamparia e acabamento. Na preparação do tecido, conforme ilustrado na Figura 2.1, são realizados diversos banhos e enxágües que visam remover impurezas naturais ou químicas que poderiam influenciar nos tratamentos subseqüentes. Durante o tingimento e estamparia os tecidos ganham cor ou padrões através da aplicação de corantes e pigmentos, respectivamente, conferindo maior valor agregado ao produto. Na parte final do processo é realizado o acabamento do tecido, que envolve tratamentos químicos e mecânicos para melhorar a aparência, textura e desempenho do mesmo.

Em todas essas etapas de processo são geradas águas residuárias, porém é durante o tingimento e as lavagens que ocorrem as maiores gerações em volume de efluentes, sendo responsáveis pelo maior impacto ambiental, devido à presença de coloração e produtos químicos. Conforme SOARES (1998), na Tabela 2.1, estão apresentadas as principais etapas do processo têxtil e a variação de algumas de suas características, destacando o tingimento e estamparia.

Tabela 2.1: Características dos efluentes do processo têxtil (SOARES, 1998).

Etapas	Composição	DBO (mg/L)	pH	Volume de água (L/kg de tecido processado)
Engomagem	Amidos naturais, PVA e carboximetil- celulose (CMC)	620 a 2500	7 a 9	0,5 a 7,8
Desengomagem	Glicose da hidrólise do amido, PVA solúvel e CMC solúvel	200 a 5200	6 a 8	2,5 a 20,8
Cozimento	Ceras, pectinas, álcoois, gomas, óleos e graxas, detergente e soda cáustica	100 a 900	10 a 13	2,5 a 42,6
Mercerização	Soda cáustica	50 a 800	5,5 a 14	16,7 a 309,0
Alvejamento	Agentes oxidantes, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio	100 a 1700	8,5 a 12	2,5 a 124,5
Tingimento e Estamparia	Corantes e auxiliares de tingimento	60 a 600	6 a 12	41,8 a 250,6
Acabamento	Amidos, resinas, surfactantes	20 a 500	6 a 8	12,5

2.2 Corantes

Conforme ZOLLINGER (1991), os corantes fazem parte de um grupo de materiais chamados colorantes, que por sua vez são caracterizados por sua habilidade em absorver luz visível (400 a 700nm). Os corantes diferem dos pigmentos por serem completamente ou parcialmente solúveis quando aplicados em solução aquosa em vários substratos.

Os corantes são principalmente utilizados para tingimento em materiais têxteis, devido a sua afinidade com a fibra, sendo também os responsáveis pelo principal problema de tratamento das águas residuárias das indústrias têxteis, isto

é, a cor do efluente (ZOLLINGER, 1991). A remoção da coloração do efluente torna-se justamente mais difícil devido a sua característica de ser solúvel em água (MORAES, 1999). Muitas vezes concentrações de corante abaixo de 1 ppm provocam coloração, o que pode bloquear a passagem de luz através da água, reduzindo a diversidade aquática e prejudicando seu desenvolvimento (AL-DEGS et al., 2000) além de piorar a qualidade de água para consumo. Conforme a CETESB (2005), os corantes que contém enxofre, cobre e cromo devem ser evitados quando possível devido a toxicidade aos organismos aquáticos e corantes contendo metais pesados em sua estrutura molecular também devem ser substituídos ou terem sua aplicação limitada.

Segundo VANDEVIVERE et al. (1998), a molécula do corante possui uma estrutura principal chamada de grupo cromóforo que é responsável pela absorção da radiação visível e exposição da cor. O grupo cromóforo mais utilizado é o da família dos “azo” corantes (representado por uma ligação dupla entre dois nitrogênios), que corresponde a aproximadamente 60 a 70% de todos os corantes têxteis produzidos. No Manual de técnicas de prevenção para a indústria têxtil divulgado por CETESB (2005) adverte que alguns corantes azóicos podem produzir aminas aromáticas quando clivadas, gerando como subproduto substâncias capazes de causar câncer no organismo humano.

A outra parte da molécula do corante é constituída pelo grupo auxocromo, responsável pela fixação do corante à fibra têxtil e intensificação da sua cor (SALES et al., 2003). Os grupos auxocromos mais comuns são: etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo (KIMURA et al., 1999).

2.2.1 Classes de corantes

Os corantes podem ser classificados de várias maneiras, tais como: pela estrutura química de seu grupo cromóforo, pela forma de fixação e afinidade a fibra têxtil, entre outros. Uma classificação mais geral é a encontrada no Colour Index-3^a Ed., 1971, que divide os corantes em: ácido, mordente, básico, disperso, natural, para alimentos, para couro, direto, ao enxofre, à tina, reativo e “ingrain”. As principais classes de corantes usados para tingimento têxtil são:

- **Corantes reativos:** a maior parte desta classe possui o grupo “azo” em sua estrutura. Estes compostos são aniônicos e muito solúveis em água, possuindo baixa degradabilidade e sendo capazes de realizar uma ou mais ligações covalentes com os grupos hidroxila das fibras celulósicas quando em meio alcalino. Esta é considerada a maior classe de corantes possuindo vários grupos reativos, entre eles a vinilsulfona e diclorotriazinil. Os corantes reativos são aplicados principalmente em fibras naturais e sua fixação varia entre 60 e 90%.
- **Corantes diretos:** solúveis em água e aniônicos, esta classe de corante é aplicada em fibra de algodão e sua união ocorre por interações de van der Waals. A afinidade do corante pela fibra é aumentada pelo uso de eletrólitos (cloreto ou sulfato de sódio) e o banho deve estar em sua temperatura de ebulição e com pH levemente alcalino. Estima-se que deve ficar retido no banho de 5 a 30% de corante.
- **Corantes ácidos:** portadores de um a três grupos sulfônicos, são solúveis em água e aniônicos. Podem possuir íons metálicos em sua estrutura, são muito estáveis, não se degradando durante o processo de tingimento. Sua fixação é da ordem de 80 a 93%, sendo utilizados para tingir as fibras de lã e o nylon.
- **Corantes dispersos:** insolúveis em água, estes corantes são aplicados em fibras hidrofóbicas como o acetato de celulose, o nylon e quase todas as fibras sintéticas através de uma fina suspensão aquosa. Seu grau de fixação varia entre 80 a 92%.
- **Corantes ao enxofre:** derivados do enxofre, passam a ter afinidade com fibras celulósicas após uma reação de redução para se tornarem solúveis. Conferem cores como o preto, o verde oliva e o azul marinho, com baixo grau de fixação, cerca de 60 a 70%.
- **Corantes básicos:** solúveis em água e catiônicos, interagem principalmente com as fibras sintéticas, por interações eletrostáticas, com alta taxa de fixação, entre 97 a 98%. Possuem grupos amino em sua

estrutura química e podem apresentar toxicidade.

- Corantes à tina (vat dyes) – esta é a classe mais antiga conhecida. Divide-se em indigóides e antraquinônicos, possuindo em sua estrutura um grupo cetônico e somente sendo solúveis em água quando em solução alcalina. Esta classe é aplicada a fibras de algodão e outras fibras celulósicas com grau de fixação de 80 a 95%.
- Corantes mordentes – podem ser considerados uma subclasse dos corantes ácidos. Esta classe caracteriza-se por ligar-se a fibra juntamente com uma substância mordente (complexos de alumínio, cromo, estanho ou ferro) formando uma ligação forte e que segura o corante junto às fibras com o qual se combina.
- Corantes naturais – são obtidos a partir de materiais vegetais ou animais, podendo ser reclassificados como mordentes, à tina, diretos ou ácidos.

2.3 Descrição e tratamento do efluente têxtil

A maior parcela do efluente gerado na indústria têxtil provém das fases de lavagem e tingimento, com contribuição menor das outras etapas. Devido a grande variedade de fibras, corantes, produtos auxiliares e de acabamento, tipos de equipamentos e processamento, os efluentes possuem grande complexidade química e diversidade. Entre os produtos que conferem elevada carga poluente aos efluentes, destacam-se: amido, proteínas, substâncias gordurosas, surfactantes, produtos auxiliares no tingimento e os corantes. Além destes produtos, a temperatura elevada e pH dos banhos também conferem alto potencial poluidor aos efluentes da indústria têxtil (SILVA, G.L., 2005).

A legislação vigente no país estabeleceu recentemente padrões para lançamento de efluentes na Resolução CONAMA nº357/05 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2006) complementar a Resolução CONAMA nº20/86, que classifica os corpos hídricos do território nacional em águas doces, salobras e salinas. Conforme estas resoluções, o efluente descartado não pode alterar a classificação do corpo receptor, e de acordo com a classificação e o nível que este

se encontra, a coloração no efluente deve ser desde virtualmente ausente até o máximo de 75 mg Pt-Co/L. A Portaria nº518 de 25/03/2004 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006) estabelece um valor de cor aparente para a potabilidade da água de 15 mg Pt-Co/L. Torna-se assim necessário a submissão do efluente colorido a tratamentos para que sejam atendidos os padrões estabelecidos na legislação.

De acordo com ROBINSON et al. (2001), a água residuária proveniente de indústrias têxteis não é adequadamente tratada em uma estação de tratamento de efluentes convencional, principalmente no que se relaciona a sua coloração pois o corante proveniente do tingimento não é degradado durante o curto tempo em que o efluente colorido permanece no tratamento primário e secundário. Assim faz-se necessário a aplicação de técnicas mais efetivas para a remoção destes corantes, uma vez que podem ser prejudiciais à saúde humana e à biota aquática.

Muitos estudos sobre tratamentos, que incluem desde a combinação de vários métodos conhecidos, como o desenvolvimento de novas tecnologias, têm obtido resultados positivos na questão de remoção de corante do efluente têxtil, tanto como tratamento primário como terciário. Os tratamentos em geral utilizam métodos químicos, biológicos e físicos e a combinação desses três. Dentre os métodos químicos estão os processos oxidativos, que podem utilizar reagente de Fenton ($\text{Fe(II)-H}_2\text{O}_2$), ozônio, hipoclorito de sódio (NaOCl) e processos fotoquímicos. Métodos biológicos utilizam-se de microrganismos, através de processos aeróbios e anaeróbios. Dos métodos físicos destacam-se processos de coagulação/floculação, filtração por membrana, troca iônica, além da remoção por adsorção a partir de materiais como: espiga de milho, casca de arroz, madeira, argila e diversos tipos de carvão ativado. Atualmente a adsorção em carvão ativado e em outros materiais vem se apresentando como uma alternativa de grande potencial e viabilidade técnica e econômica (FERREIRA, 2001; ROBINSON et al., 2001), sendo um dos métodos mais utilizados para a remoção de corantes. A adsorção oferece grande potencial principalmente para empresas que realizam apenas o tingimento dos fios e tecidos, as quais não possuem condições financeiras para a implantação de tratamentos de efluentes mais complexos e na qual a remoção da coloração deve ser realizada

preferencialmente com um único tratamento primário e utilizando uma técnica de baixo custo.

Diversos pesquisadores tem investigado o uso de novos métodos para remoção de corantes, tais como MARQUES (2003), que utilizando o corante direto Guarany Azul Marinho 16, obteve mais de 83% de eficiência na remoção, a partir de uma concentração de corante de 606 mg/l, em processo de biodegradação em Reator de Leito Fluidizado Híbrido, usando como suporte carvão ativo granulado. SALES et al. (2003), aplicaram o processo de fotodegradação com eletrodo de dióxido de titânio (TiO_2) para remover o corante disperso Azul Resolin de solução aquosa, obtendo descoloração da ordem de 93% e de 73% de redução de matéria orgânica.

A adsorção em materiais de baixo custo ou resíduos de outros processos por sua vez, torna-se uma opção com grande potencial para a remoção de coloração.

2.4 Processo de adsorção e suas aplicações

Embora observado há quase dois séculos, o fenômeno da adsorção aplicado a processos industriais pode ser considerado bastante recente. Este desenvolvimento ocorreu com base na utilização de leitos fixo e fluidizado, promovendo o contato de um sólido adsorvente com uma alimentação de gás ou líquido. Desta forma acontece a transferência seletiva de componentes da fase fluida para a superfície do sólido (adsorvente), ocorrendo apenas um fenômeno físico de separação, isto é, uma transferência de massa. Quando ocorre o contato entre as duas fases, o soluto (adsorvato) desloca-se por difusão do seio da fase fluida até a interface líquido-sólido devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Após atingir à superfície, o soluto difunde-se através dos microporos do adsorvente e finalmente é adsorvido pelos sítios ativos. A capacidade de remoção do soluto está relacionada com a área superficial disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorvato (McCABE et al., 1985).

A adsorção pode ocorrer por meio de dois mecanismos distintos: quimissorção e fisissorção. A quimissorção ou adsorção química é caracterizada pela transferência de elétrons entre a fase sólida e o soluto a ser adsorvido (adsorvato). Assim, ocorre a formação de uma ligação química, que é responsável por uma distribuição do adsorvato em forma de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente. A quimissorção é um processo irreversível, uma vez que altera a natureza do adsorvato. Na adsorção física ou fisissorção, ocorre um fenômeno reversível de deposição de mais de uma camada sobre a superfície do adsorvente, devido a forças intermoleculares entre as espécies, como forças de van der Waals ou forças de valência secundária. Sendo assim, a fisissorção facilita a recuperação de componentes adsorvidos (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é um dos processos físicos mais efetivos para a remoção de corantes de efluentes têxteis, não ocorrendo formação de intermediários e sendo dependente apenas de fatores físico-químicos, como as propriedades físicas, no caso área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/corante, pH, temperatura e tempo de contato. Entre os diversos adsorventes conhecidos, o carvão ativado é o mais comum, porém sua capacidade de remoção de cor depende da classe de corante utilizada (FERREIRA, 2001).

Uma variedade de estudos disponíveis na literatura apresenta a adsorção de corantes com os mais diversos materiais. AL-DEGS et al. (2000) utilizaram carvão ativado granular para remover corantes reativos, DANTAS (2005) obteve 60% de remoção de compostos aromáticos em carvão CARBOTRAT Premium® e PERIN et al. (2006) removeram um corante reativo com carvão ativado de casca de coco. BOUCHER et al. (1997) pesquisaram a eficiência de doze tipos de adsorventes na remoção de coloração e DQO de efluentes. EL-GEUNDI (1991) analisou a adsorção de corantes básicos e ácidos em espiga de milho e NAMASIVAYAM et al. (1996) utilizaram casca de laranja. YOSHIDA et al. (1991) recuperaram corantes ácidos e diretos de soluções aquosas diluídas por adsorção em fibra de quitosana e KIMURA et al. (1999) adsorveram corantes reativos em microesferas de quitosana. DALLAGO & SMANIOTTO (2005) removeram corantes

reativos de soluções aquosas por adsorção em serragem de couro natural e wet blue. ÖZCAN & ÖZCAN (2004) estudaram a adsorção de corantes ácidos em argila bentonita ativada por ácido sulfúrico, BILGIC (2005) utilizou argilas bentonita e sepiolita, para remoção de corante básico. No Brasil, PERGHER et al. (2004) utilizaram argila montmorillonita para a remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas, e SILVA, G.L. (2005) removeu um corante direto com argila esmectita em coluna de leito poroso, os resultados obtidos por estes pesquisadores mostraram que a argila nacional tem um grande potencial de aplicação na remoção de corantes, em função de sua eficiência e seu baixo custo.

2.4.1 Isotermas de adsorção

Na concepção do projeto de colunas utilizadas para o processo de adsorção ou na seleção do melhor sólido adsorvente a ser empregado é necessário ter conhecimento sobre os dados de equilíbrio, obtidos através das isotermas de adsorção.

Segundo McCABE et al. (1985), a isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e sua concentração nas partículas de adsorvente, em uma determinada temperatura. A quantidade de adsorvato presente no sólido é expressa por massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente original.

As isotermas de adsorção são classificadas em cinco formas típicas de curvas, que caracterizam um processo específico de adsorção, sendo elas apresentadas na Figura 2.2.

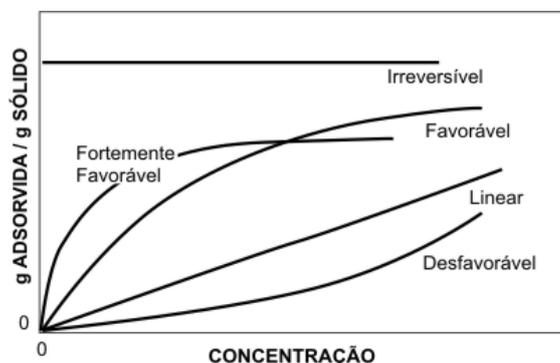


Figura 2.2: Isotermas de Adsorção (McCABE et al., 1985).

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. As isotermas côncavas são chamadas favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido. As isotermas convexas são chamadas desfavoráveis ou não favoráveis, devido a sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações e devido a isso, desenvolvimento de longas zonas de transferência de massa no leito. Isotermas desfavoráveis são raras, mas muito importantes para entender o processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável (McCABE et al., 1985).

As isotermas podem ser representadas através de modelos teóricos, empíricos ou por combinação destes, que por equações relacionam a massa adsorvida com a concentração do adsorvato restante na fase fluida. Os modelos mais utilizados e que foram utilizados neste trabalho são os de Langmuir e Freundlich.

2.4.1.1 Isoterma de Langmuir

Este modelo é o mais simples e usado na maioria dos processos, sendo um modelo teórico que considera que a adsorção ocorre em monocamada. Normalmente ocorre quando a natureza de interação do adsorvato com a fase sólida é química, uma vez que devido a sua base teórica simples, não se ajusta a maioria dos processos de adsorção física (McCABE et al., 1985).

Para a utilização do modelo de Langmuir é necessário considerar condições como: superfície homogênea composta por um número definido de sítios de adsorção que adsorvem apenas uma determinada espécie de adsorvato; espécies adsorvidas interagindo somente com um sítio ativo, isto é, somente permitindo a formação de monocamada; a energia de adsorção é idêntica em todos os sítios ativos, independente da presença de espécies adsorvidas; solução diluída e processo reversível.

A expressão matemática que representa a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 2.1.

$$Q = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2.1)$$

Sendo: C_e , a concentração de adsorvato presente na fase líquida no equilíbrio (mg/L); Q , a quantidade adsorvida em equilíbrio com C_e (mg/g); Q_m , a capacidade máxima de remoção ou quantidade máxima adsorvida por unidade de massa (mg/g) e b , a constante de Langmuir ou de afinidade da adsorção (mg/L).

2.4.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich representado pela Equação empírica 2.2, foi desenvolvido para atender os casos em que a distribuição energética dos sítios ativos fosse fortemente heterogênea.

$$Q = K_d \cdot C_e^n \quad (2.2)$$

Onde: K_d é a constante relacionada à capacidade do adsorvente e n é a constante relacionada à intensidade de adsorção.

A Equação 2.2 não tem significado físico, mas é útil para caracterizar sistemas onde a faixa de concentração é pequena ou para soluções diluídas, porém não consegue prever a saturação do adsorvente.

2.4.2 Adsorção em leito poroso

A utilização da adsorção em colunas de leito fixo ou fluidizado é utilizada em muitos processos de separação e purificação em fluxo contínuo (GEANKOPLIS, 1993). A operação em sistemas de leito fixo é econômica e fácil de ser projetada, devendo ser considerado que a concentração varia com o tempo e a posição no leito (McCABE et al., 1985). Uma das suas vantagens é a sua eficiência no mecanismo de transferência de massa, sendo sua desvantagem o impedimento de aplicação de soluções contendo material particulado ou alta concentração de sólidos em suspensão devido a colmatação (obstrução do meio poroso) e formação de canais preferenciais no leito. O escoamento ascendente do fluido de alimentação é geralmente utilizado para minimizar estes efeitos de caminhos preferenciais que poderiam surgir devido à aceleração causada pela força da gravidade sobre o fluido. O fluxo descendente é usado quando o

adsorvente é muito frágil ou quando pode provocar a fluidização das partículas e o atrito destas com a parede da coluna.

O projeto de sistemas de adsorção que operam em leito fixo ou em leito fluidizado requer informações da zona de transferência de massa (ZTM), cujo estudo é realizado por meio de curvas de ruptura experimentais que são obtidas através da concentração de saída em função do tempo.

O comportamento da curva de ruptura pode ser detalhado conforme a Figura 2.3, que mostra uma coluna em quatro estágios de tempo e abaixo sua respectiva curva de ruptura, para um sistema de fluxo ascendente de alimentação.

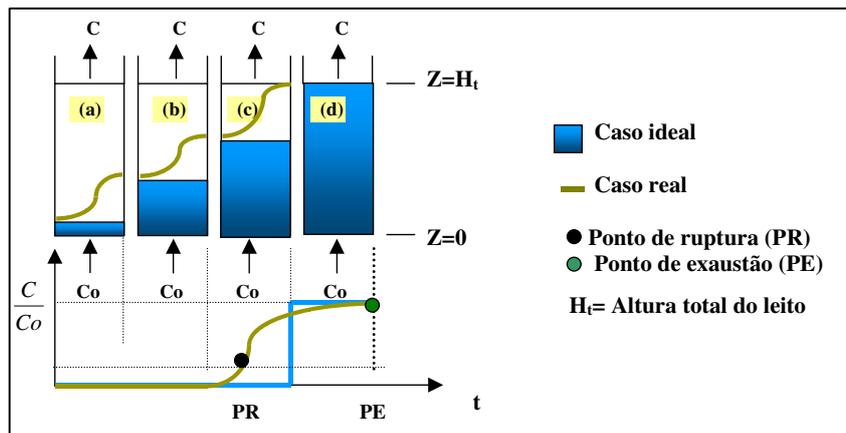


Figura 2.3: Saturação da coluna em função do tempo (citado por BARROS et al., 2001).

Na Figura 2.3 é apresentado o comportamento da ZTM considerando o caso ideal e o real. No caso ideal analisado, a ZTM é nula, na parte inferior da coluna o adsorvente encontra-se saturado, isto é, nesta região não ocorre mais o processo de adsorção. No caso real, existe uma região no interior da coluna em que ocorre uma variação significativa da concentração de soluto, definida como zona de transferência de massa (ZTM), na qual o soluto está sendo transferido para o adsorvato, isto é, onde ocorre a adsorção. Sendo assim, na Figura 2.3a todo o soluto que entra na coluna é adsorvido rapidamente. O início da ZTM pode ser chamado de frente de adsorção e com o decorrer do processo toda esta região vai deslocando-se para partes superiores do leito e diminuindo seu tamanho (Figura 2.3b). Enquanto a frente de adsorção não atingir o topo da coluna, o fluido

obtido na saída da mesma tem concentração do soluto aproximadamente igual a zero, indicando que todo o adsorvato ficou retido no leito. Uma vez que a frente de adsorção tenha alcançado o topo do leito (Figura 2.3c), será detectado pela primeira vez a presença de soluto no fluido de saída e quando a concentração de saída (C) atingir 5% da concentração inicial alimentada (C₀), considera-se este ponto como sendo o ponto de ruptura. Em seguida a concentração passa a crescer acentuadamente até C/C₀ atingir 0,5 (50%). Após um período de tempo, a adsorção de soluto pelo sólido praticamente não ocorre devido a todos os sítios ativos disponíveis para a adsorção estarem preenchidos, fazendo com que o fluido de saída e a alimentação do sistema tenham concentrações praticamente iguais (C/C₀=1), indicando a saturação ou ponto de exaustão do leito (Figura 2.3d).

A representação esquemática da curva de ruptura (Figura 2.4) mostra as regiões utilizadas para os cálculos das capacidades total e útil de adsorção.

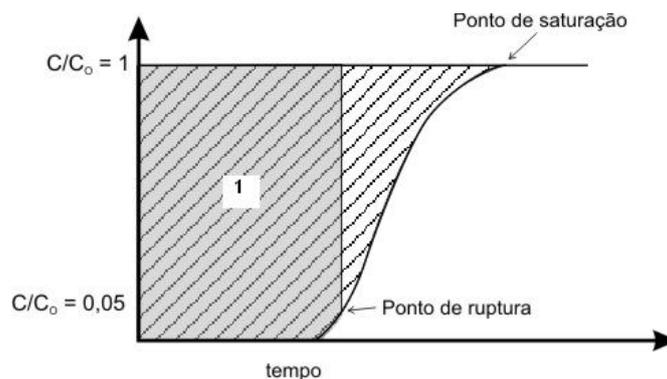


Figura 2.4: Esquema da curva de ruptura (adaptado de HOMEM, 2001).

A capacidade útil de adsorção (Q_u) é obtida a partir de um balanço de massa na coluna, utilizando as curvas de ruptura até o tempo na qual a razão C/C₀=0,05 representa a quantidade adsorvida no leito até o ponto de ruptura, sendo proporcional a área acima da curva até esse ponto (região 1 da Figura 2.4) A equação 2.3 permite a obtenção de Q_u.

$$Q_u = \frac{C_o \cdot V}{1000 \cdot m} \int_0^{t_{5\%}} 1 - \frac{C}{C_o} dt \quad (2.3)$$

Da mesma forma, a capacidade total de remoção (Q_t) pode ser obtida através das curvas de ruptura até o ponto de saturação da coluna, considerando

para o cálculo a área total acima da curva (região hachurada da Figura 2.4), que é proporcional a quantidade total de adsorvato retido por unidade de massa de adsorvente. A capacidade total de remoção (Q_t) pode ser obtida pela equação 2.4.

$$Q_t = \frac{C_o \cdot V}{1000 \cdot m} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (2.4)$$

onde, C_o é a concentração da solução de alimentação (mg/L), V é a vazão volumétrica da solução de alimentação (mL/min), m é a massa de adsorvente (seco) (g), C é a concentração de soluto na saída da coluna (mg/L), $t_{5\%}$ é o tempo no ponto de ruptura (min) e t é o tempo do ensaio (min).

O formato “S” da curva de ruptura (Figura 2.4) está relacionada aos efeitos da transferência de massa, ou seja, quanto mais aberto e longo esse formato, maior a resistência à transferência de massa. Esta resistência pode ser quantificada pelo valor de ZTM, podendo ser determinada através do cálculo dos tempos equivalentes a capacidade útil da coluna (t_u) e a capacidade total até a saturação da coluna (t_t), obtidos por um balanço de massa na coluna e calculados pelas equações 2.5 e 2.6, respectivamente. O valor de ZTM é então obtido pela equação 2.7.

$$t_u = \int_0^{t_{5\%}} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (2.5)$$

$$t_t = \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (2.6)$$

$$ZTM = \left(1 - \frac{t_u}{t_t}\right) \cdot H_t \quad (2.7)$$

sendo: H_t a altura total do leito.

A ZTM sofre influência da temperatura, da concentração inicial, da vazão volumétrica e das taxas de transferência de massa intra e interpartícula (McCABE et al., 1985). Assim, um aumento da vazão resulta em uma diminuição do tempo de residência, isto é, o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente,

caracterizando uma baixa utilização da capacidade do leito. Microscopicamente, o aumento da vazão pode diminuir a resistência à difusão no filme externo sem alterar a difusão do soluto no interior da partícula (VEIT, 2006).

Com a obtenção da curva experimental até a saturação da coluna (Figura 2.4) é possível determinar a capacidade de adsorção, e de posse dos dados de capacidade de remoção (Q_t) em função da concentração de equilíbrio (C_e) é possível obter os dados experimentais para construir a isoterma de adsorção do processo.

2.4.3 Adsorventes

Os adsorventes são em sua maioria materiais bastante porosos, sendo que a adsorção ocorre nas paredes dos poros ou em locais específicos dentro das partículas, chamados de sítios de adsorção. Devido a grande quantidade de poros, a área superficial interna destes materiais supera em muitas vezes sua área superficial externa. Muitos tipos de sólidos são utilizados para adsorção tanto de fase líquida quanto vapor, porém, adsorventes com poros grandes são preferidos para o uso com líquidos (McCABE et al., 1985). Dentre os adsorventes mais promissores utilizados em processos de recuperação ou minimização de constituintes que podem gerar danos ambientais, destacam-se as argilas, zeólitas e carvão ativado, que são os materiais objeto deste trabalho.

2.4.3.1 Argila

A argila é um material natural terroso, de granulação fina e que, quando umedecido, pode adquirir plasticidade. Sua origem decorre do processo de litificação, formador das rochas sedimentares, ou pela desagregação de rochas que comumente contém feldspato, por ataque químico (ácido carbônico) ou físico (erosão), produzindo partículas muito pequenas. Seus constituintes principais são os argilominerais, que consistem em silicatos hidratados com estrutura em camadas (PERGHER et al., 2004). Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita e esmectita ou montmorillonita, diferenciando-se entre si pelo tipo de estrutura e pelas substituições de metais que podem ocorrer (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA, 2005). Estes argilominerais podem ser encontrados

sozinhos ou como mistura na composição da argila, que ainda apresenta algumas impurezas como a calcita, dolomita e o quartzo.

As argilas são utilizadas nos mais diferentes campos, como na agricultura, nas indústrias cerâmicas e de construção civil e como adsorventes para remoção de metais pesados e tratamento de águas residuárias. A capacidade destes minerais de fixar poluentes como metais pesados e compostos orgânicos é devida a sua estrutura lamelar, grande área superficial e sua alta capacidade de troca catiônica (BILGIC, 2005). Muitas vezes é necessário reforçar a resistência mecânica das argilas, para que as mesmas possam se adequar aos processos, utilizando para tanto a ativação com ácidos inorgânicos ou a calcinação. Quando a calcinação for aplicada, é necessário evitar temperaturas muito altas, uma vez que as mesmas podem provocar sinterização no material, isto é, rearranjo dos elementos da argila, podendo acarretar em diminuição de área superficial entre outras mudanças estruturais. Segundo BARAÚNA (1991), em seu estudo com argila bentonita de Pernambuco, a calcinação não deve exceder a temperatura de 500°C, pois as argilas perdem a hidroxila da sua estrutura, alterando a sua capacidade de troca.

Algumas designações como “bentonita”, foram atribuídas às argilas encontradas em locais específicos. O termo bentonita foi aplicado pela primeira vez em 1898, em uma argila encontrada em Fort Benton, Wyoming, EUA, e suas principais características são a capacidade de aumentar várias vezes o seu volume quando umedecida com água e ter como argilomineral constituinte a montmorillonita sódica. A bentonita encontrada na região do Mississipi (EUA), também é uma verdadeira bentonita, porém, o cálcio é o seu cátion predominante. Assim, pode-se considerar bentonitas as argilas que tenham a montmorillonita $[0,33M^+(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2]$ onde M^+ é o cátion presente em maior quantidade, como argilomineral predominante (SANTOS, 1975).

Assim sendo, a bentonita é um aluminossilicato hidratado do tipo 2:1, cuja estrutura é apresentada na Figura 2.5, possuindo uma camada octaédrica de alumina entre duas camadas tetraédricas de sílica, as quais, por substituição isomórfica necessitam de cátions (Na^+ , Li^+ , Mg^{+2} ou Ca^{+2}) para compensar as

cargas negativas nas suas extremidades. Estes cátions são trocáveis com outros presentes em solução aquosa (BILGIC, 2005).

Bentonitas que possuem Ca^{+2} e Mg^{+2} como principais cátions trocáveis não possuem a capacidade de expandir e ter o seu volume aumentado em presença de umidade, pois adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares. Ao contrário destas, as bentonitas que possuem os cátions Na^+ e Li^+ , quando em meio aquoso são capazes de adquirir várias camadas de moléculas de água e evidenciar tixotropia.

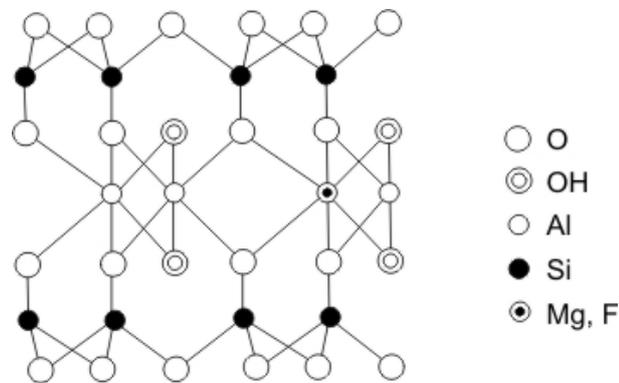


Figura 2.5: Estrutura da Argila Bentonita (BILGIC, 2005).

De acordo com o SUMÁRIO MINERAL (2005), no Brasil, as reservas de bentonita em 2004 totalizaram, 47 milhões de toneladas, incluindo reservas medidas e indicadas. Deste valor, 74% referem-se às reservas medidas, estando distribuídas no estado do Paraná, município de Quatro Barras (47,7%); no estado de São Paulo, nos municípios de Taubaté e Tremembé (26,6%); no estado da Paraíba, nos municípios de Boa Vista e Campina Grande (25,3%); e no estado do Rio de Janeiro, no município de Silva Jardim (0,4%).

O consumo aparente de bentonita bruta também registrou crescimento de 14% (289 mil toneladas em 2003 para 330 mil toneladas em 2004), devido ao aumento de consumo pelas indústrias petrolíferas, que absorveu 68% das vendas e de cosméticos, com 10,9%, seguido pelas indústrias de pisos e revestimentos cerâmicos e filtros.

A argila bentonita é utilizada para diversos fins em território nacional, destacando-se como agente tixotrópico nas perfurações dos poços de petróleo, aglomerante para pelletização de minério de ferro, elemento filtrante e clarificante de vinhos e sucos, impermeabilizante de solos em barragens, aterros sanitários, agente aglomerante de rações, entre outros.

Como material adsorvente de corantes, a argila bentonita foi estudada por vários pesquisadores, destacando ÖZCAN & ÖZCAN (2004), que removeu os corantes Vermelho ácido 57 e Azul ácido 294 em uma argila bentonita ativada por ácido sulfúrico, BILGIC (2005) que utilizou argila bentonita para a remoção do corante azul de metileno, e SILVA, G.L. (2005) removeu o corante Solophenyl Azul Marinho BLE 250% com argila bentonita nacional em coluna de leito poroso.

2.4.3.2 Carvão Ativado

Os materiais carbonosos podem ter sua estrutura modificada e originar produtos importantes industrialmente, como é o caso do carvão ativado, que teve a sua produção impulsionada pela necessidade de uso de máscaras contra gás venenoso durante a II Guerra Mundial e cujo custo depende das características do material (BEZZON, 1998).

O carvão ativado possui grande volume e distribuição de tamanho de poros, além da alta área superficial interna, características obtidas através do processo de ativação. Como matéria-prima pode-se utilizar, entre outros materiais, a madeira, casca de diversos tipos de cocos, carvão mineral, turfa, coques de petróleo que são submetidos a duas formas de ativação: ação química ou física (térmica). A ativação tem como objetivo aumentar o tamanho e número de poros através do processo de carbonização, que consiste na retirada de átomos de carbono interno. Na ativação química o agente ativante é uma solução concentrada de ácido como o fosfórico e o sulfúrico ou de cloreto de zinco, cloreto de cálcio e cloreto de magnésio. A ativação física promove o tratamento do material carbonoso com gases oxidantes, como o oxigênio, dióxido de carbono e vapor de água, sob condição de temperatura elevada. As propriedades finais do carvão ativado são determinadas pelo tipo de matéria-prima utilizada e processo de ativação submetido (BEZZON, 1998).

A superfície do carvão ativado é normalmente apolar, conferindo afinidade a contaminantes orgânicos, pesticidas e metais como o Cd e o Pb (CHÁVEZ, 2002), além de apresentarem uma tendência hidrofóbica (MÉNDEZ, 2002). O carvão ativado é muito estável química e termicamente, além de apresentar alta capacidade de adsorção e alto grau de reatividade da superfície. As propriedades químicas (caráter ácido-base) e diversidade dos grupos de superfície influenciam muito o equilíbrio da adsorção em sistemas líquidos (ATTIA et al., 2006), isto é, na capacidade de remoção e no mecanismo de remoção dos adsorvatos (KAVITHA, 2006) e fazem com que o carvão ativado seja muito mais versátil que outros adsorventes (MÉNDEZ, 2002).

O carvão ativado pode se apresentar de duas maneiras: em pó (15 a 25 μm) ou granulado (0,3 a 3 mm) (BEZZON, 1998). Os carvões em pó são utilizados em processos por batelada, sendo eficientes, porém gerando grandes perdas de carvão na forma de lodo. Os carvões granulados são aplicados em sistemas de adsorção em leito fixo devido a sua facilidade de operação e manutenção da quantidade mássica, possibilitando a regeneração do carvão (MÉNDEZ, 2002).

De acordo com AL-DEGS et al. (2000), carvões ativados são amplamente utilizados em adsorção de compostos orgânicos, purificação de água e ar e sistemas de recuperação de solventes. Também empregados na remoção de metais pesados e substâncias geradoras de sabor e odor (CHÁVEZ, 2002), além de remoção de corantes de soluções aquosas (DANTAS, 2005; PERIN et al., 2006; ATTIA et al., 2006). O carvão ativado ainda é muito utilizado como adsorvente em indústrias alimentícias, farmacêuticas, químicas e na medicina.

2.4.3.3 Zeólita

Estruturalmente as zeólitas são aluminossilicatos cristalinos e hidratados constituídos por tetraedros do tipo TO_4 , onde T na maioria dos materiais representa os elementos Si e Al, e no qual um átomo de oxigênio é compartilhado com o tetraedro adjacente, formando enormes redes constituídas por blocos idênticos. As zeólitas apresentam em sua morfologia canais internos ou poros, cujo tamanho da abertura varia entre 4 a 12 Å (DAVIS, 1991).

Algumas propriedades das zeólitas são: grande capacidade de troca iônica, grande fração de vazios internamente, estabilidade da estrutura quando desidratada, seletividade quando atuando como peneira molecular, entre outras, que fazem com que elas sejam amplamente utilizadas como adsorventes e catalisadores.

As zeólitas podem ter origem sintética ou mineral, sendo que mais de cento e trinta tipos já foram sintetizados em laboratório, enquanto que na natureza encontra-se cerca de quarenta (GUISNET & RIBEIRO, 2004). Dos quarenta tipos de zeólitas naturais conhecidas, somente sete destas, clinoptilolita, mordenita, ferrierita, chabazita, erionita, filipsita e analcima, ocorrem em quantidades suficientes para serem consideradas como fonte mineral viável (ZAMZOW et al., 1990). A produção de zeólitas sintéticas possibilita o ajuste exato de suas propriedades como dimensões dos cristais, composição, polaridade, entre outros (GUISNET & RIBEIRO, 2004).

As zeólitas em geral caracterizam-se por possuírem em seus canais uma grande quantidade de cátions trocáveis e inofensivos, facilitando muito a adsorção/troca iônica com pequenos adsorvatos como os metais pesados. A mudança na concentração de cátions acompanhada pela mudança da razão Si/Al afeta a interação específica dos cátions nos processos de adsorção, catálise e troca iônica. O efeito da estrutura do cristal (tamanho e tipo das cavidades) e a posição resultante do cátion também influenciam estes processos (RIBEIRO et al., 1984).

De acordo com SHU et al. (1997), estudos de adsorção de moléculas orgânicas em solução aquosa em zeólitas são relativamente raros. As características dos poros das zeólitas permitem a sorção de moléculas orgânicas de um dado tamanho e forma. Moléculas orgânicas com tamanhos maiores que as aberturas dos poros da zeólita podem ser adsorvidas somente na superfície e assim, adsorvidas com uma capacidade muito menor. A natureza hidrofílica das zeólitas é oriunda da presença de grupos polares como os cátions e grupos hidroxila nos espaços vazios intracristalinos. Zeólitas como a silicalita que possuem alta razão Si/Al e poucos cátions presentes em sua estrutura,

apresentam característica hidrofóbica e organofílica. Alguns estudos de adsorção em fase líquida em zeólita silicalita incluem adsorção de álcoois, fenóis, cresóis e hidrocarbonetos líquidos.

SHU et al. (1997) concluíram que quanto maior a razão Si/Al, maior a hidrofobicidade e maior a capacidade de adsorção frente à moléculas orgânicas. A capacidade de adsorção de moléculas orgânicas em solução aquosa não depende somente da estrutura química e física (tamanho e forma dos canais), mas também da competição entre o adsorvato orgânico e a água pelos sítios ativos das zeólitas. Trabalhos sobre a remoção de corantes com zeólitas não foram encontrados pelos instrumentos de procura de referências bibliográficas utilizados durante a realização desta pesquisa.

2.4.4 Adsorvato – corante

O corante utilizado neste trabalho foi o azul marinho Solophenyl Navy BLE 250% fornecido pela empresa Ciba Especialidades Químicas Ltda., classificado como um corante direto. Apresenta estrutura química similar a metalftalocianina, mostrada na Figura 2.6, que por sua vez possui diâmetro molecular entre 1,32 e 1,73 ηm , dependendo do metal substituinte e tipo de medida realizada (ZSIGMOND et al., 2000; FENDRICH et al., 2006).

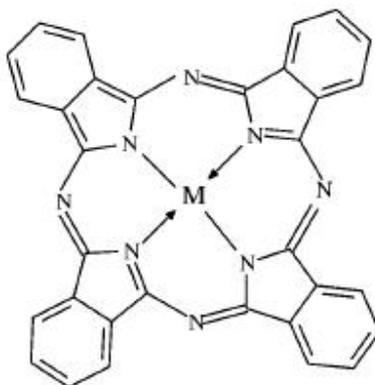


Figura 2.6: Estrutura da metalftalocianina (ZSIGMOND et al.,2000).

Este tipo de corante é utilizado para tingimento de fibras celulósicas, principalmente o algodão. Aqui no Brasil o corante Solophenyl Azul Marinho é amplamente utilizado para tingimento do jeans, e aplicado em praticamente todas

as pequenas lavanderias industriais da área têxtil situada no município de Toritama – PE. No pólo têxtil de Americana – SP este corante também é utilizado por diversas empresas em combinação com outros corantes de diferentes colorações para tingimento de tecidos de algodão.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e equipamentos utilizados, a caracterização e preparação dos adsorventes e da solução de corante, os procedimentos experimentais envolvendo os ensaios em banho finito e em coluna, e a metodologia aplicada em cada etapa.

3.1 Material e equipamentos

3.1.1 Material

- Argila bentonita “*in natura*” coletada na mineração de gipsita localizada na região do Araripe – PE;
- Carvão ativado comercial HydroActiv HC-900, fornecido pela empresa Brascarbo Agroindustrial Ltda.;
- Zeólita clinoptilolita, fornecida pela empresa Zeo-Tech Enviro Corp.;
- Corante azul marinho (Solophenyl Navy BLE 250%);
- Cloreto de sódio (NaCl) comercial;

3.1.2 Equipamentos

- Analisador de área superficial – BET;
- Porosímetro de mercúrio;
- Picnômetro a gás hélio;
- Balança analítica;
- pHmetro;

- Espectrofotômetro de UV-Vis – HP 8453;
- Banho termostático com agitação;
- Centrífuga;
- Sistema experimental de coluna;
- Bombas Masterflex e mangueiras de silicone e tygon;

3.2 Preparação e caracterização dos adsorventes

Nesta etapa serão apresentados os procedimentos de preparação e caracterização dos três adsorventes utilizados no trabalho: argila bentonita, carvão ativado comercial e zeólita clinoptilolita.

3.2.1 Argila

A argila bentonita nacional proveniente de Pernambuco, estudada em trabalhos anteriores do Laboratório de Engenharia Ambiental - LEA/DTF/UNICAMP, apresentou estabilidade aceitável nos testes em solução aquosa e sendo de fácil disponibilidade, foi escolhida para o desenvolvimento deste trabalho. Esta argila é um resíduo do processo de extração da gipsita e após ser coletada diretamente da mina, foi moída e submetida à classificação por peneiras.

Para o desenvolvimento dos ensaios preliminares em banho finito foi selecionada a fração granulométrica com diâmetro médio da partícula (\overline{d}_p) de 0,128 mm. O diâmetro médio das partículas foi obtido através da média aritmética da abertura da malha das peneiras entre as quais o material ficou retido, sendo calculada pela equação 3.1:

$$\overline{d}_p = \frac{d_{\text{sup}} + d_{\text{inf}}}{2} [\text{mm}] \quad (3.1)$$

Onde d_{sup} é o diâmetro da malha da peneira superior pelo qual o material passou e d_{inf} é o diâmetro da malha da peneira na qual o material ficou retido.

Para os ensaios em coluna foram escolhidos três tamanhos de partículas com diâmetros médios de 0,65 mm, 1,1 mm e 1,55 mm, baseando-se na velocidade terminal da partícula para que não ocorresse a fluidização do leito.

Em trabalhos já realizados por SANTOS (2005) e SILVA, M.L.P. (2005) com a mesma argila, foi verificada a necessidade de submeter o material a tratamento térmico visando uma maior estabilidade estrutural, tendo sido observado que os melhores resultados ocorreram para os materiais calcinados na faixa de 300°C a 500°C, observando também a restrição encontrada por BARAÚNA (1991), para impedir que ocorra perda de hidroxilas da estrutura e prejudicar a capacidade de troca da argila. As temperaturas de calcinação deste trabalho foram escolhidas com base nos resultados de SILVA, G.L. (2005). A argila foi calcinada em mufla por 24 horas, visando aumentar sua resistência mecânica e eliminar alguma impureza que pudesse prejudicar o processo.

Com a finalidade de comparar a estrutura física e química e as características físicas da argila “*in natura*” e calcinada foram realizadas as seguintes análises:

- morfologia, obtida através de imagens em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) marca LEO 440i;
- área superficial, utilizando fisissorção de nitrogênio (método BET), que permite avaliar a área superficial em função da quantidade de nitrogênio adsorvido pelo material. As análises foram realizadas no equipamento BET Gemini III 2375 da Micromeritics;
- massa específica, determinada por picnometria a gás de hélio, no equipamento Accupyc 1330 Micromeritics;
- porosidade dos materiais, realizada através de porosimetria de mercúrio, no Porosímetro modelo 9400 Micromeritics;
- composição química, obtida por EDX (espectrometria de raios-X por energia dispersiva) acoplado ao MEV e pela técnica de difração de raios-X, que permite o estudo do sólido em nível atômico.

3.2.2 Carvão ativado

O carvão ativado comercial HidroActiv HC-900 é um carvão vegetal originário da casca do coco, fornecido pela empresa Brascarbo Agroindustrial Ltda., situada no município de Guarapuava – PR. Alguns dados de caracterização do material foram disponibilizados pela empresa fornecedora e outros, como área superficial, massa específica, porosidade, morfologia e composição química, foram obtidos nos mesmos equipamentos utilizados para a caracterização da argila.

Devido a faixa granulométrica fornecida pelo fabricante (10 e 24 mesh) foi necessário proceder peneiramento e moagem do adsorvente para obtenção da faixa de diâmetro escolhida para os ensaios experimentais ($\overline{d_p} = 0,65$ mm).

3.2.3 Zeólita clinoptilolita

A zeólita clinoptilolita estudada foi fornecida pela empresa Zeo-Tech Enviro Corp., situada em Vancouver – Canadá. Fazendo parte da classe da Heulandita, sua fórmula química é $(K,Ca,Na)_2O - Al_2O_3 - 10SiO_2 \cdot 6H_2O$. Algumas características físicas desta zeólita, como a capacidade média de troca catiônica, foram cedidas pelo fornecedor. Como as zeólitas extraídas de um mesmo local costumam ter sua composição bem homogênea, quantidades dos principais compostos químicos formadores da zeólita clinoptilolita utilizada neste trabalho também são conhecidas. Outras análises de caracterização deste material, tais como: área superficial, massa específica, porosidade, morfologia e composição química por EDX também foram realizadas nos equipamentos utilizados para a caracterização da argila.

O material adsorvente foi disponibilizado na faixa granulométrica de 8 a 40 mesh, sendo realizado o seu peneiramento para obtenção da faixa de diâmetro escolhida para os procedimentos experimentais ($\overline{d_p} = 0,65$ mm).

3.3 Preparação da solução de corante

O efluente foi preparado sinteticamente, baseando-se nas características e na composição do banho residual após o tingimento efetuado por uma

lavanderia industrial típica da área têxtil situada no município de Toritama – PE e que utiliza como componentes principais o corante e o cloreto de sódio, responsável pela fixação da cor no tecido. Este efluente foi escolhido devido aos dados disponíveis no trabalho desenvolvido por SILVA, G.L. (2005).

A solução de corante, com a devida concentração inicial para cada um dos ensaios, foi preparada de acordo com as proporções de reagentes (corante e cloreto de sódio) estabelecidas pelo planejamento experimental que são apresentados nas seções 3.4.1 e 3.4.2. Após a pesagem das massas de corante azul marinho (Solophenyl BLE 250%) e cloreto de sódio em balança analítica, as mesmas foram transferidas para um béquer, sendo adicionada água destilada e promovida a agitação desta solução até a diluição total do material sólido. Em seguida, esta solução foi colocada em um balão volumétrico de 1000 mL, aferida e homogeneizada. Da solução preparada foi retirada amostra para análise de pH e absorvância. A absorvância de cada solução inicial foi lida em um espectrofotômetro de UV-vis, equipamento que, através da passagem de um feixe de luz de um determinado comprimento de onda por uma solução, é capaz de identificar o quanto de luz é absorvida pela amostra fornecendo essa informação em absorvância. A concentração da solução era determinada em uma curva de calibração, previamente obtida no equipamento para o comprimento de onda de 594 nm, que corresponde ao valor do comprimento de onda de maior absorção de luz pelo corante em estudo, relacionando a absorvância e a concentração das soluções. Esse procedimento encontra-se detalhado no Apêndice A. Os valores de concentração foram expressos em mg de corante/L de solução.

3.3.1 Teste de precipitação do corante

O teste de precipitação do corante foi realizado com a finalidade de determinar a melhor faixa de pH da solução para utilização no processo de adsorção, uma vez que a precipitação do corante poderia afetar os resultados de remoção de cor. O ensaio de precipitação do corante consistiu em colocar 100 mL de uma solução de concentração 250 mg/L em erlenmeyers, variando o pH desta de 2 a 13, utilizando para tanto NaOH 0,1M e HNO₃ 5%, seguindo o mesmo procedimento realizado por KLEINÜBING (2006). Após 24h de repouso em

temperatura ambiente foram retiradas amostras, centrifugadas e diluídas na proporção 1:25 mL e finalmente analisadas em espectrofotômetro de UV-vis.

3.4 Desenvolvimento experimental

O desenvolvimento experimental foi realizado em duas etapas. Na primeira fase foram efetuados testes em banho finito para avaliação da capacidade de remoção de corante do efluente, através do processo de adsorção. Foi utilizada argila bentonita calcinada nas temperaturas de 300°C e 500°C e efluente com concentração do ponto central do planejamento igual a do banho após o tingimento dos tecidos. A etapa de estudo usando banho finito teve como objetivo principal levantar os parâmetros básicos mais adequados ao processo, aliado à determinação da habilidade de adsorção pelas argilas calcinadas, para auxiliar à próxima fase do trabalho que foi realizada em coluna de leito poroso.

Os ensaios em coluna foram realizados inicialmente com argila seguindo um planejamento experimental, sendo determinadas as condições de processo que apresentaram maior eficiência e o potencial de uso da argila como adsorvente para esse processo. Posteriormente foram realizados ensaios com outros dois adsorventes, no caso, carvão ativado e zeólita clinoptilolita para fins de comparação da eficiência de cada adsorvente.

Foi realizado ainda um ensaio, em condições estabelecidas pela análise dos ensaios anteriores, a fim de verificar a utilização da adsorção como tratamento terciário.

3.4.1 Ensaios em banho finito

O procedimento experimental do banho finito com agitação e controle de temperatura constituiu-se do levantamento da cinética de adsorção de corante em argila calcinada e construção da isoterma de adsorção.

3.4.1.1 Cinética de adsorção:

A cinética do processo foi obtida de acordo com o planejamento experimental fatorial 2^2 com três repetições no ponto central, totalizando sete ensaios, com a finalidade de obter um modelo estatístico satisfatório com medidas

de erro puro, como mostra a Tabela 3.1. Foi analisada a influência dos fatores massa de corante e de cloreto de sódio (NaCl) no percentual de remoção de corante por cada tipo de argila calcinada. Estes materiais compõem o banho de tingimento industrial, tendo o NaCl a função de auxiliar na fixação da cor. O percentual de remoção de cor (%Rem) foi calculado pela equação 3.2.

$$\%Rem = \left(\frac{C_o - C}{C_o} \right) \cdot 100 \quad (3.2)$$

Tabela 3.1: Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^2 aplicado em banho finito.

Fatores	Níveis		
	-1	Central	+1
Corante (g)	0,25	0,75	1,25
Cloreto de sódio (g)	3,75	11,25	18,75
Ensaio	Níveis		
1	-1		-1
2	-1		+1
3	+1		-1
4	+1		+1
5		0	
6		0	
7		0	

Os ensaios foram realizados com argila calcinada nas temperaturas de 300°C e 500°C, mantendo-se um erlenmeyer de 250 mL com uma mistura 1g de argila calcinada por 100mL de solução de corante, sob agitação de 200 rpm e a temperatura constante de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. As soluções de corante foram preparadas de acordo com as quantidades estipuladas no planejamento da Tabela 3.1, para cada ensaio. Foram coletadas alíquotas de 3 mL de solução em intervalos de tempo até 4 horas de contato adsorvato/adsorvente, para a obtenção da curva que representa a cinética do processo e para garantir que o equilíbrio do sistema fosse atingido. Vale salientar que foram utilizados três erlenmeyers para garantir que o volume coletado de amostra não ultrapassasse 6% do volume total de solução, mantendo assim a concentração estabelecida. As amostras coletadas foram centrifugadas durante 1 min com a finalidade de separar os possíveis sólidos presentes na alíquota retirada. Em seguida foi coletado 1mL do sobrenadante, o

qual foi diluído na proporção 1:25 e analisado quanto a sua absorvância em espectrofotômetro de UV-vis ($\lambda=594\text{nm}$).

De posse destes dados foi realizada uma avaliação estatística utilizando o programa computacional STATISTICA 5.0®, o qual permitiu analisar o comportamento dos resultados frente a variação dos fatores em estudo, sendo possível determinar qual ou quais fatores mais influenciam no processo através do Diagrama de Pareto, além de se considerar a análise da variância dos resultados através da Tabela ANOVA.

3.4.1.2 Isotermas de adsorção:

A construção das isotermas foi realizada na condição de maior remoção de acordo com o planejamento para ambas as temperaturas de calcinação de argila. As isotermas foram obtidas em sistema de banho finito, variando-se a concentração das soluções em aproximadamente 5; 7,5; 10; 20; 30; 50; 60% da concentração inicial do banho de tingimento na lavanderia industrial e seu valor proporcional de cloreto de sódio utilizado. Em um erlenmeyer de 250 mL foi colocada uma proporção de 100 mL de cada uma destas soluções para cada 1g de argila e submetida a agitação de 200 rpm em um banho termostático com temperatura de $25^{\circ}\text{C}\pm 2$ por 24h. Depois de transcorrido este tempo, foi retirada uma amostra para a leitura da absorvância e verificação da concentração de equilíbrio das mesmas. Esta amostra foi centrifugada e diluída na proporção 1:25 em balões volumétricos. A partir da determinação da concentração de equilíbrio do corante na fase fluida foi calculada a quantidade de corante removida (Q) por unidade de massa de adsorvente (mg/g) pela equação 3.3. Os dados de equilíbrio obtidos foram representados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

$$Q = \frac{V_s \cdot (C_o - C_e)}{m} \quad (3.3)$$

em que: V_s é o volume de solução utilizada no ensaio (L), C_o é a concentração inicial do corante na solução (mg/L), C_e é a concentração do corante na solução no equilíbrio (mg/L) e m é a massa de adsorvente seco utilizada no ensaio (g).

Os resíduos líquidos produzidos tanto nos testes de cinética quanto de isotermas foram filtrados em papel filtro qualitativo para remoção do material sólido presente. A solução residual foi armazenada para tratamento visando a eliminação total da coloração presente através de tratamentos físico-químicos, visto ser de volume relativamente pequeno.

3.4.2 Ensaios em coluna de leito poroso

Os ensaios em coluna foram realizados em três etapas. Primeiro foi realizado um planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais para a verificação da cinética de adsorção do corante em argila calcinada a 300°C , e ainda foi efetuado teste com argila em uma vazão de solução bem inferior às anteriormente utilizadas, visando aumentar o tempo de residência da solução, isto é, avaliar um maior tempo de contato efluente/argila. Numa segunda etapa foram realizados ensaios com carvão ativado e finalmente com zeólita. Ainda foi verificado o potencial de uso da adsorção como tratamento terciário, através de ensaio com uma solução de corante com concentração bem reduzida em relação as do planejamento.

O sistema experimental utilizado é mostrado na Figura 3.1. A coluna foi construída em acrílico, possuindo 1,4 cm de diâmetro interno e 13,3 cm de altura útil. O topo e a base da coluna são flangeados, possuindo placa distribuidora que garante um fluxo uniforme da solução pelo leito e tela para suporte de material na base, e uma tela para contenção de material sólido elutriado na parte superior. Um manômetro diferencial de mercúrio foi conectado na base e no topo da coluna para medir o diferencial de pressão do leito durante a realização dos testes preliminares de fluidodinâmica do leito. Estes testes visaram determinar a faixa de vazão na qual o leito encontra-se na região regida pela Lei de Darcy, isto é, quando a variação da pressão aumenta linearmente com o aumento da vazão. Assim, foi verificado que até 8 mL/min correspondeu à região Darcyana e conseqüentemente de menor consumo de energia pela bomba. Os dados de fluidodinâmica obtidos encontram-se no Apêndice B.

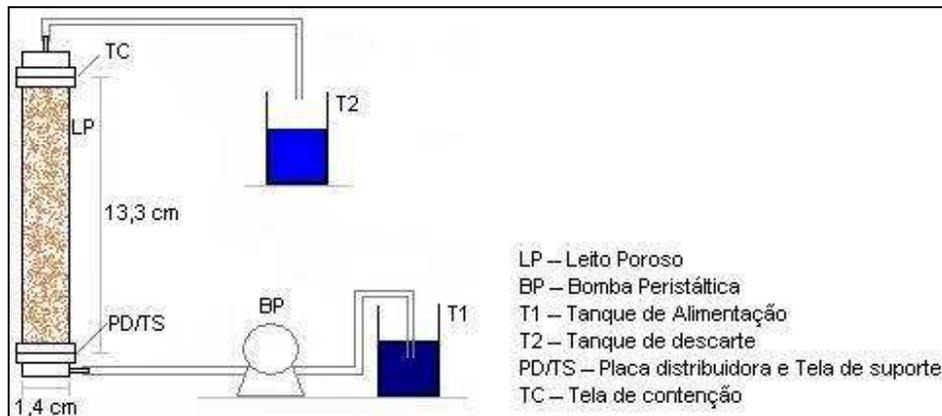


Figura 3.1: Esquema da coluna de leito poroso.

3.4.2.1 Argila

Os ensaios experimentais foram desenvolvidos a partir do planejamento experimental 2^3 com triplicata no ponto central, conforme Tabela 3.2, visando avaliar a influência da vazão volumétrica, concentração inicial de corante e do diâmetro médio de partícula na capacidade de remoção de corante (Q_t) pela argila bentonita (equação 2.4).

As soluções foram preparadas de acordo com os valores estabelecidos na Tabela 3.2, mantendo-se a proporção de cloreto de sódio utilizada no banho de tingimento da lavanderia industrial e o pH original da solução (8 a 10), definido pelo ensaio 3.3.1. A preparação da coluna consistiu em adicionar 19,5 g de argila calcinada a 300°C , compactando o material até atingir uma altura suficiente para preencher o leito porém deixando espaço suficiente na parte superior da coluna, devido à possibilidade de uma pequena expansão da argila.

A solução de corante foi alimentada na coluna pela bomba peristáltica Masterflex L/S em fluxo ascendente. O início do experimento foi considerado no instante de saída da primeira gota de solução da mangueira conectada no topo da coluna. Aproximadamente 5 mL do efluente da coluna foi coletado em tempos pré-determinados, centrifugado por 1 min e diluído na proporção 1:25 em balão volumétrico. Com estas soluções foi procedido a leitura da absorbância e encontrada a concentração de cada amostra em mg/L para cada ponto. De posse destes dados foi possível construir a curva de ruptura (razão entre a concentração de saída normalizada pela concentração de alimentação versus tempo) para cada

ensaio, e assim encontrar o valor da quantidade removida (Q_t) e do percentual de remoção (% de remoção) para cada condição. O percentual de remoção é calculado pela razão entre a quantidade removida (Q_t) e a quantidade disponível de corante num determinado tempo (Q_{disp}) dada pela equação 3.4.

$$Q_{disp} = \frac{C_o \cdot V \cdot t}{1000 \cdot m} \quad (3.4)$$

onde, C_o é a concentração de alimentação da solução (mg/L), V é a vazão volumétrica (mL/min), t é o tempo do ensaio (min) e m é a massa de adsorvente seco (g).

Tabela 3.2: Fatores e níveis do planejamento fatorial em leito poroso de argila.

Fatores	Níveis		
	-1	Central	+1
Vazão volumétrica (mL/min)	0,8	1,6	2,4
Concentração inicial (mg/L)	250	500	750
Diâmetro (mm)	0,65	1,10	1,55
Ensaio	Níveis		
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
9		0	
10		0	
11		0	

A partir dos valores de quantidade removida (Q_t) para cada ensaio foi utilizado o programa computacional STATISTICA 5.0® para realizar uma avaliação estatística e auxiliar no tratamento dos dados, obtendo a influência de cada fator estudado na variável resposta, bem como a análise da variância dos resultados, possibilitando construir um modelo que permite prever resultados dentro dos limites das variáveis estudadas.

Após a análise destes primeiros resultados em coluna foi realizado um novo ensaio com argila calcinada a 300°C, visando aumentar o tempo de residência do fluido na coluna. Para tanto foi feito um teste com vazão inferior as anteriores utilizando para tanto uma bomba peristáltica Masterflex C/L que forneceu uma vazão volumétrica de 0,2 mL/min, com concentração inicial da solução de 250 mg/L e diâmetro médio de partícula de 0,65 mm. As duas últimas condições foram indicadas pela avaliação estatística como as que apresentaram o melhor percentual de remoção de corante e mantendo-se as demais idênticas às dos ensaios do planejamento. Com os dados obtidos foi construída a curva de ruptura e analisada a remoção em comparação com as outras vazões utilizadas nas mesmas condições experimentais.

3.4.2.2 Carvão e Zeólita

Os ensaios com carvão ativado HidroActiv HC-900 e zeólita clinoptilolita foram realizados na melhor condição de remoção do planejamento realizado com argila, observada pela análise das curvas de ruptura. As condições utilizadas foram: concentração inicial de 250 e 750 mg/L, vazão volumétrica de 0,8 mL/min e diâmetro médio de partícula 0,65 mm. Para os ensaios com carvão ativado e com zeólita clinoptilolita foram utilizados para o preenchimento da coluna 11,1g e 21g, respectivamente. Embora as massas dos adsorventes sejam distintas, isto não interfere nas respostas obtidas, uma vez que os resultados são fornecidos em massa de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g). As amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados, como nos ensaios realizados anteriormente, e construídas as curvas de ruptura ($C/C_0 \times t$). Estas curvas foram analisadas e foi calculada a capacidade de remoção (Q_t) para cada adsorvente, visando comparar estes resultados com os fornecidos nos ensaios com argila bentonita.

3.4.2.3 Ensaio com baixa concentração

Após a verificação dos resultados de remoção de corante em argila bentonita, carvão ativado e zeólita clinoptilolita em concentrações similares as de saída no banho de tingimento industrial, representando um tratamento primário, foi realizado um procedimento utilizando tratamento físico-químico para avaliar o comportamento do efluente de tinturaria. Neste processo foram utilizados os

seguintes reagentes: cal hidratada a 5%, policloreto de alumínio 40% e um polímero aniônico a 0,05%; aplicados sob o efluente colorido de concentrações 250, 750 e 2500 mg/L, mantido sob agitação, promovendo a floculação do material suspenso e deixando as soluções em repouso de 24h para decantação. Foram retiradas amostras para verificação da concentração final após o tratamento, coletando para tanto uma alíquota de 1 mL e diluindo para um balão volumétrico de 25 mL. A concentração de cada amostra foi obtida por espectrofotometria de Uv-vis como realizado nas análises dos ensaios anteriores.

Com base neste resultado e na legislação quanto ao despejo do efluente industrial e coloração de água potável, foi escolhida a concentração de 10 mg/L para a realização de um novo ensaio com argila em coluna, uma vez que este material se mostrou mais adequado para este processo. As condições do ensaio foram as mesmas utilizadas nos demais testes em coluna, sendo a vazão volumétrica de 0,8 mL/min, o diâmetro médio das partículas de 0,65 mm e a quantidade de massa de argila para o preenchimento da coluna de 19,5 g. O procedimento de coleta e análise da concentração final remanescente foi o mesmo aplicado anteriormente. Foram obtidos como resultados a curva de ruptura para este ensaio, que demonstra a cinética do processo, bem como calculada a capacidade de remoção (Q_t) e seu percentual de remoção.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentadas as análises dos dados de caracterização dos adsorventes, os resultados obtidos em cada um dos ensaios experimentais e a sua discussão.

4.1 Caracterização dos materiais adsorventes

Para a caracterização física e da composição química dos adsorventes argila bentonita, carvão ativado e zeólita clinoptilolita, estes materiais foram secos em estufa por 24 horas a 110°C, depois colocados em dessecador até atingir a temperatura ambiente e foram efetuadas as análises conforme os procedimentos descritos a seguir.

4.1.1 Morfologia

A morfologia dos três tipos de materiais adsorventes foi obtida através de imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). No caso da argila bentonita foram realizadas análises com as argilas calcinadas a 300°C e 500°C e com a argila “*in natura*”, para fins de comparação. Também foram feitas análises da morfologia da argila calcinada a 300°C, do carvão ativado e da zeólita clinoptilolita depois da adsorção de corante. As imagens obtidas da forma das superfícies dos materiais são apresentadas na Figura 4.1.

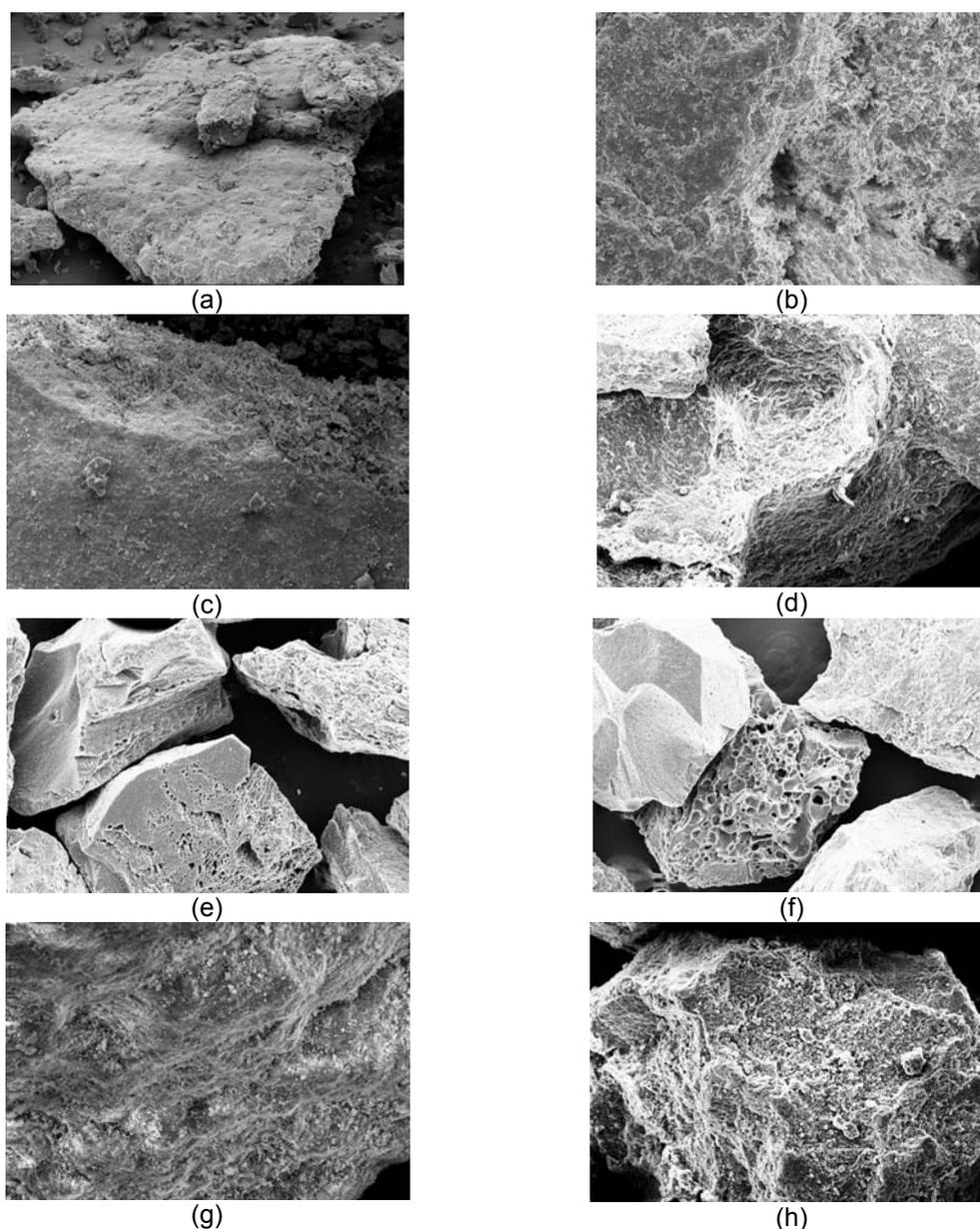


Figura 4.1: Morfologia dos adsorventes (a) argila “*in natura*”(700x), (b) argila calcinada a 300°C(500x), (c) argila calcinada a 500°C(1000x), (d) argila calcinada a 300°C após a adsorção de corante(500x), (e) carvão ativado(200x), (f) carvão ativado após a adsorção de corante(200x), (g) zeólita clinoptilolita(1000x), (h) zeólita clinoptilolita após a adsorção de corante(500x).

4.1.2 Área superficial

A área superficial dos adsorventes estudados foi obtida por fisissorção de nitrogênio (método BET). Os dados obtidos para cada um dos adsorventes são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Área superficial das amostras pelo método BET (m²/g).

Adsorvente	Área Superficial	Área Externa	Área Microporos
Argila “ <i>in natura</i> ”	38,8	36,03	2,77
Argila calc. 300°C	48,4	42,4	6,0
Argila calc. 500°C	34,1	29,5	4,6
Carvão ativado	685,7	335,6	350,1
Zeólita clinoptilolita	31,0	27,5	3,5

Os resultados apresentados na Tabela 4.1 das áreas superficiais das argilas calcinadas mostram que houve uma diminuição da área superficial com o aumento da temperatura de calcinação. Esta diminuição pode ter sido decorrente de mudanças na estrutura da argila calcinada a 500°C, podendo ainda ter ocorrido sinterização parcial. A estrutura de poros das argilas calcinadas e da zeólita consiste basicamente de macro e mesoporos, ou seja, área externa na proporção macro/microporos aproximada de 7:1 e 8:1, respectivamente, de acordo com os valores fornecidos pelo resultado do método BET. A área do carvão ativado é composta por microporos e área superficial externa na proporção aproximada de 1:1, também de acordo com os resultados do método BET.

As isotermas de fisissorção de nitrogênio para todos os materiais encontram-se na Figura 4.2. As isotermas obtidas para todos os tipos de argila e para a zeólita se enquadram mais adequadamente como do tipo II da classificação de BET (Anexo A), que caracteriza o material como sendo macroporoso ou sem porosidade. A isoterma de fisissorção de nitrogênio para o carvão ativado é classificada como sendo do tipo I na classificação de BET o que indica que o material é microporoso.

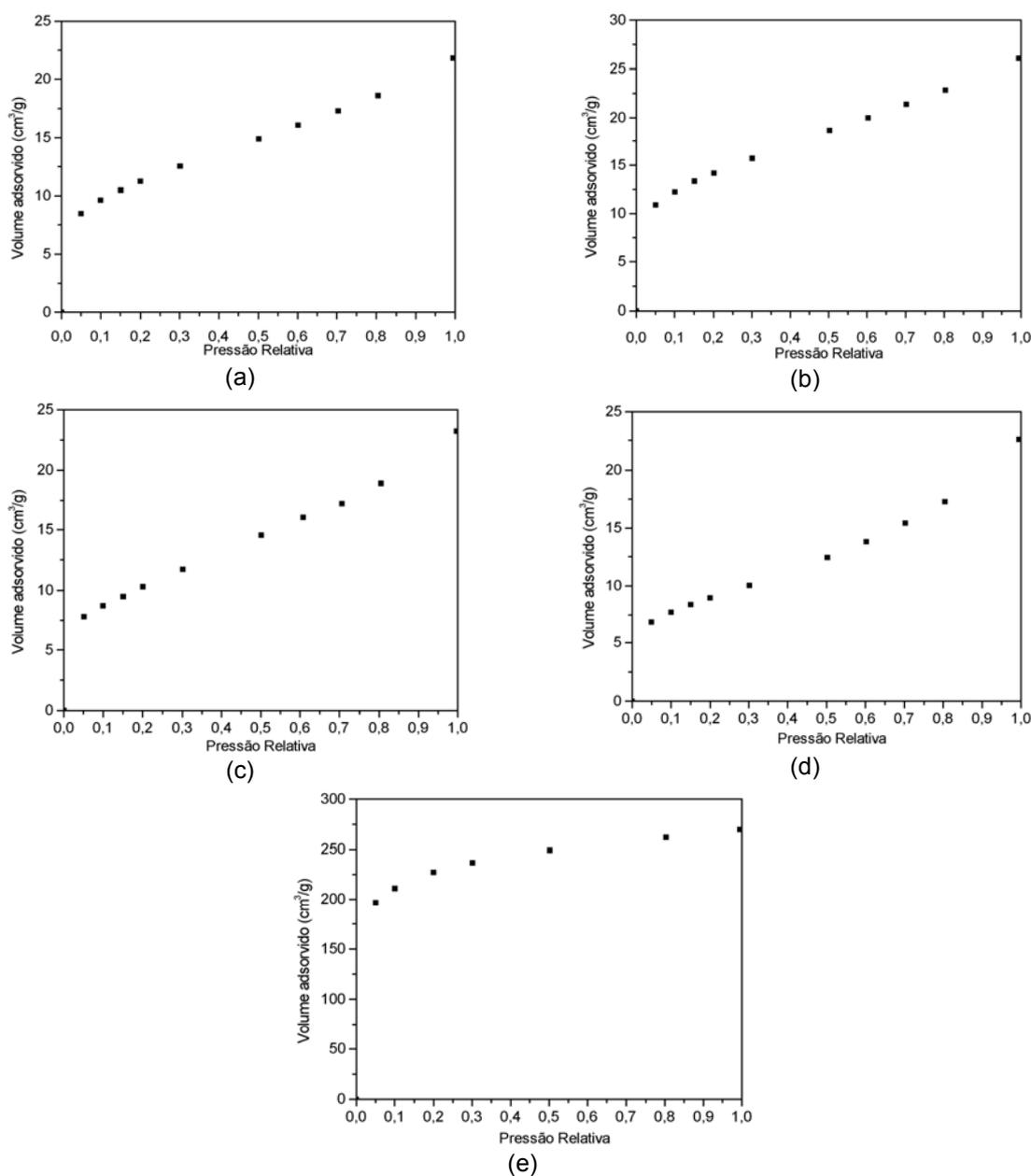


Figura 4.2: Isothermas de fisissorção de N₂, (a) argila bentonita “*in natura*”, (b) argila calcinada a 300°C, (c) argila calcinada a 500°C, (d) zeólita clinoptilolita, (e) carvão ativado.

4.1.3 Massa específica

A picnometria de gás hélio permite obter a massa específica de um material comparado a um padrão. Os resultados obtidos para os adsorventes estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Massas específicas das amostras por picnometria de gás hélio.

Adsorvente	Massa específica (g/cm ³)
Argila "in natura"	2,689
Argila calcinada 300°C	2,715
Argila calcinada 500°C	2,685
Carvão ativado	2,232
Zeólita clinoptilolita	2,343 / 2,0-2,2*

* - cedido pelo fornecedor da zeólita.

4.1.4 Porosidade e estrutura dos poros

A porosidade dos materiais foi analisada através de porosimetria de mercúrio (Porosímetro marca Micromeritics, modelo 9400). A Tabela 4.3 mostra os valores obtidos diretamente do equipamento e os que foram obtidos através do cálculo da porosidade pela equação 4.1, a qual utiliza a densidade bulk dada pelo porosímetro como sendo ρ_{ap} (massa específica aparente) e a massa específica obtida por picnometria de gás hélio como sendo ρ_{real} .

$$\text{Porosidade}(\%) = 1 - \left(\frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \right) \quad (4.1)$$

O cálculo da porosidade faz-se necessário devido ao valor fornecido diretamente pelo equipamento poder não representar uma estimativa confiável, uma vez que o mercúrio é uma molécula relativamente grande para penetrar em poros muito pequenos. Assim, pode-se encontrar um valor mais adequado para a porosidade do material pelo cálculo com a massa específica obtida no picnômetro, que fornece um valor mais exato para a massa específica real (ρ_{real}) do que o obtido no porosímetro.

Tabela 4.3: Porosidade das amostras.

Adsorvente	Porosidade (%)	Porosidade calculada (%)
Argila calcinada 300°C	27,21	39,32
Carvão ativado	20,52	55,56
Zeólita clinoptilolita	20,03	33,46

O valor de porosidade da argila calcinada a 500°C não foi apresentado pois a análise realizada considerou como porosidade da partícula os poros internos e os espaços entre as partículas, fornecendo assim um valor incorreto de

porosidade. A baixa porosidade fornecida pelo equipamento para o carvão ativado deve-se ao tamanho da molécula de mercúrio, que não era capaz de penetrar nos microporos do carvão, sendo esse problema resolvido com o cálculo da porosidade pela equação 4.1, como citado anteriormente.

4.1.5 Composição química

A composição química dos adsorventes antes e depois da adsorção de corante em coluna foi obtida por EDX (espectrometria de raios-X por energia dispersiva) acoplado ao MEV e são apresentados nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6, para a argila calcinada a 300°C, carvão ativado e zeólita clinoptilolita, respectivamente.

Tabela 4.4: Composição química da argila calcinada a 300°C.

Elemento	% Molecular (1)	% Molecular (2)
Oxigênio (O)	60,71	54,39
Magnésio (Mg)	1,92	1,47
Alumínio (Al)	9,62	8,06
Silício (Si)	21,45	20,08
Potássio (K)	2,16	2,23
Cálcio (Ca)	0,48	-
Ferro (Fe)	3,17	4,8
Titânio (Ti)	0,40	0,5
Manganês (Mn)	0,10	-
Sódio (Na)	-	3,92
Cloro (Cl)	-	4,55
Total	100,00	100,00

(1) – antes do processo.

(2) – após o processo.

Analisando a Tabela 4.4 é possível verificar a diminuição do percentual de alguns elementos como oxigênio, magnésio, alumínio e silício e aumento de outros como potássio e titânio depois da adsorção do corante, porém essas variações não podem ser consideradas muito significativas devido a maioria destes elementos fazerem parte da estrutura da argila. Ocorreu também o desaparecimento de outros elementos como o cálcio e o manganês, indicando que possivelmente ocorreu troca destes íons com outros da solução, uma vez que surgiram sódio e cloro na superfície do material, elementos estes que estão presentes no efluente sintético preparado para os ensaios. O aumento do

percentual do ferro pode ser devido a sua presença como contaminante do cloreto de sódio ou por ser um elemento presente na composição do corante utilizado.

Tabela 4.5: Composição química do carvão ativado.

Elemento	% Molecular (1)	% Molecular (2)
Carbono (C)	84,10	85,89
Oxigênio (O)	13,90	12,14
Alumínio (Al)	0,54	0,30
Silício (Si)	1,24	1,09
Potássio (K)	0,09	-
Enxofre (S)	0,13	0,09
Sódio (Na)	-	0,07
Cloro (Cl)	-	0,30
Ferro (Fe)	-	0,12
Total	100,00	100,00

(1) – antes do processo.

(2) – após o processo.

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados de composição química do carvão ativado antes e depois da adsorção do corante, verificando-se a perda de potássio enquanto o material adsorve pequenos percentuais de sódio, cloro e ferro. Como no caso da argila, esses elementos encontram-se presentes na solução de corante, o cloreto de sódio como agente fixador da cor e o ferro como contaminante do sal ou como elemento da composição do próprio corante.

Tabela 4.6: Composição química da zeólita clinoptilolita.

Elemento	% Molecular (1)	% Molecular (2)
Oxigênio (O)	59,62	59,96
Alumínio (Al)	5,73	5,25
Silício (Si)	29,55	29,60
Potássio (K)	2,61	1,93
Cálcio (Ca)	0,76	0,71
Ferro (Fe)	1,73	1,46
Titânio (Ti)	-	0,28
Sódio (Na)	-	0,83
Total	100,00	100,00

(1) – antes do processo.

(2) – após o processo.

A zeólita clinoptilolita possui como principais elementos de sua estrutura o oxigênio, o alumínio, o silício, o potássio, o sódio e o cálcio. Destes elementos, o sódio não foi detectado pelo equipamento antes da adsorção. Assim não é

possível concluir se o elemento que aparece na composição da zeólita após a adsorção do corante é estrutural ou oriundo do cloreto de sódio da solução. Os elementos como ferro e titânio fazem parte da composição da zeólita, apesar deste último não ter sido detectado na análise feita no material antes do processo de adsorção. Isto também é possível verificar na Tabela 4.7, que apresenta o percentual em massa aproximado dos principais óxidos que compõem a zeólita, disponibilizados pela empresa fornecedora do material.

Tabela 4.7: Principais óxidos formadores da zeólita (%mássico).

SiO ₂	66,4	CaO	1,0
Al ₂ O ₃	10,6	MgO	0,3
K ₂ O	2,9	TiO ₂	0,11
Fe ₂ O ₃	1,7	MnO	0,01
Na ₂ O	1,3	P ₂ O ₅	0,01

Foi realizado ainda por SILVA, M.L.P. (2005), um estudo detalhado do efeito da calcinação na composição química da argila utilizada neste trabalho sob diversas condições, no caso, argila “*in natura*” e calcinada nas temperaturas de 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C. Os resultados estão apresentados na forma de difratograma na Figura 4.3, sendo possível verificar que a argila bentonita apresenta os picos característicos da montmorillonita e do quartzo, e a mesma não tem sua estrutura destruída durante o processo de calcinação, ocorrendo apenas diminuição dos picos característicos.

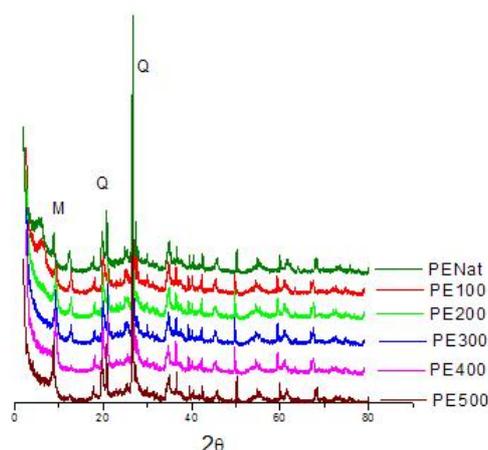


Figura 4.3: Difratograma da argila bentonita natural e calcinada a 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C (SILVA, M.L.P., 2005).

Observando a Figura 4.3 nos primeiros 10° de inclinação para a argila “*in natura*”, é possível verificar a diminuição deste pico com o aumento da temperatura de calcinação da argila até o seu desaparecimento total. O pico da montmorillonita (aproximadamente 10°) aumenta com a temperatura de calcinação da argila, possivelmente devido à saída de água e aumento na proporção de montmorillonita no material. Na região entre 10° e 20° de inclinação outra diminuição de pico pode ser observada para as argilas calcinadas à 400 e 500°C, nas quais o pico praticamente desaparece em relação às outras argilas estudadas. Esses efeitos provavelmente foram conseqüência de uma reordenação da estrutura cristalina da argila, causada pela evaporação da água de ligação que foi liberada com a calcinação, até ser eliminada completamente na temperatura de 500°C. Estas moléculas de água presentes na argila são provavelmente as responsáveis pela instabilidade de sua estrutura, uma vez que com a calcinação a partir de 300°C o adsorvente passa a ter resistência mecânica suficiente para sua utilização em coluna.

4.1.6 Dados adicionais de caracterização

O carvão ativado da casca do coco HidroActiv HC-900 foi fornecido pela empresa Brascarbo Agroindustrial Ltda., a qual disponibilizou os dados de caracterização do material mostrados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Características adicionais do carvão ativado (BRASCARBO AGROINDUSTRIAL Ltda., 2006)

Análises	Resultados
Número de iodo (mg/g)	913
Umidade (%)	5,77
Cinzas (%)	10,34

Alguns dados adicionais sobre a zeólita clinoptilolita fornecida pela empresa Zeo-Tech Enviro Corp., situada em Vancouver – Canadá, também foram analisadas e listadas na Tabela 4.9. Conforme o fornecedor, 50 a 60% do material é formado por zeólita clinoptilolita e heulandita, com o restante sendo cinza vulcânica, encontrando-se traços de quartzo e feldspato. A zeólita clinoptilolita apresenta-se na cor branca/bege, sem odor, sendo estável e insolúvel em água.

Tabela 4.9: Propriedades físicas da zeólita clinoptilolita (ZEO-TECH ENVIRO CORP., 2003)

Ponto de fusão: 1800F	pH 9,3
Densidade Bulk: 0,99 kg/L	Absorção de água (25°C): 0,074 mLH ₂ O/g zeólita
Estabilidade térmica: 200°C	Capacidade média de troca catiônica: 1,03 meq/g

4.2 Análise da solução de corante

4.2.1 Teste de precipitação

Na Figura 4.4 estão apresentados os resultados dos testes de precipitação do corante, realizado conforme descrito no item 3.3.1.

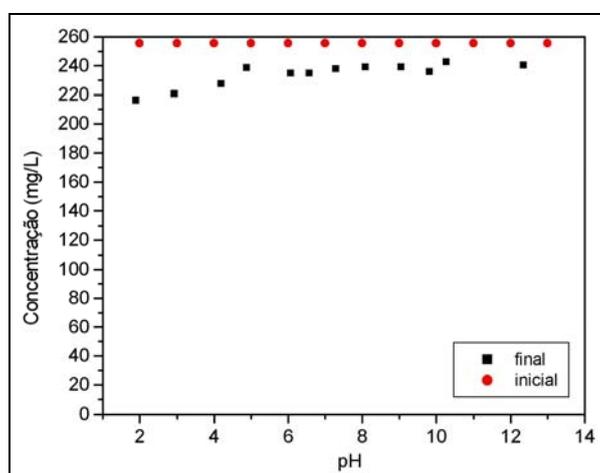


Figura 4.4: Precipitação do corante azul marinho em função do pH.

Foi verificado que em pH ácido as concentrações ao final de 24 horas apresentaram maiores variações, com isso, optou-se por trabalhar com o pH de preparação da solução, que é básico e varia de 8 a 10 dependendo da concentração preparada.

4.3 Ensaios preliminares de adsorção – banho finito

Os ensaios preliminares em banho finito foram realizados somente com a argila. A partir dos resultados obtidos e de informações de outros trabalhos, foram efetuados os ensaios em coluna, tanto para a argila calcinada como para os dois outros adsorventes, no caso, carvão ativado e zeólita, com o intuito comparativo.

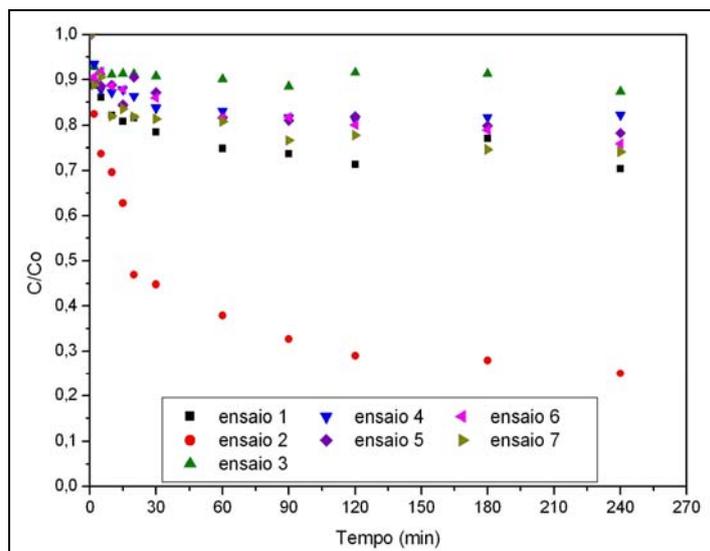
4.3.1 Cinética de adsorção

Os ensaios de remoção de cor pela argila bentonita calcinada em banho finito foram baseados no planejamento experimental do item 3.4.1.1. Os valores de percentual de remoção (%Rem) calculados pela equação 3.2 e apresentados na Tabela 4.10, foram obtidos para cada um dos ensaios e em cada uma das temperaturas de calcinação da argila (300°C e 500°C).

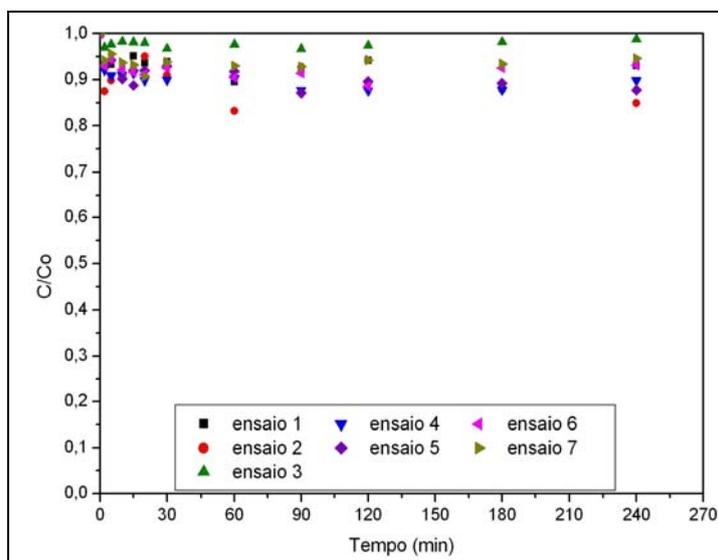
Tabela 4.10: Percentual de remoção do corante em argila calcinada em banho finito.

Ensaio	Fatores		300°C	500°C
	Corante (g)	NaCl (g)	%Rem	%Rem
1	0,25	3,75	33,06	28,79
2	0,25	18,75	71,39	41,32
3	1,25	3,75	12,22	1,57
4	1,25	18,75	23,23	7,95
5	0,75	11,25	27,91	4,19
6	0,75	11,25	26,54	7,95
7	0,75	11,25	28,20	10,02

Foram construídas as curvas cinéticas para cada uma das argilas, avaliando a concentração no ponto, normalizada pela concentração inicial (C_0), em função do tempo de retirada das amostras, até 240 minutos. Esta normalização foi realizada com a finalidade de facilitar a comparação entre as curvas dos ensaios realizados. As cinéticas de adsorção para as argilas calcinadas a 300°C e a 500°C são mostradas na Figura 4.5.



(a)



(b)

Figura 4.5: Cinética de adsorção para remoção de cor em banho finito. (a) argila calcinada a 300°C, (b) argila calcinada a 500°C.

Analisando a Tabela 4.10 e a Figura 4.5 para a argila calcinada a 300°C, verifica-se que o melhor percentual de remoção foi obtido nas condições do ensaio 2, isto é, menor massa de corante e maior massa de NaCl, obtendo um valor de 71,4% de remoção de corante em 24 horas. Esta maior eficiência de remoção decorrente da presença de maior massa de NaCl pode dever-se a ocorrência de troca iônica com os cátions presentes na argila. O menor percentual de remoção do corante foi obtido no ensaio 3, com o maior quantidade de corante e menor

quantidade de NaCl. Visto que o NaCl tem como função principal a fixação da cor no tecido, constata-se que os resultados estão de acordo com o esperado.

Para os ensaios de remoção realizados com a argila bentonita calcinada a 500°C, a melhor condição encontrada também foi para o ensaio 2, conforme a Tabela 4.10, porém o percentual removido foi bem inferior, neste e nos demais ensaios, quando comparado com a argila calcinada a 300°C. Este resultado está de acordo com os trabalhos de SILVA, G. L. (2005) e BARAÚNA (1991), e pode ser explicado pela possível sinterização parcial da argila ou perda de hidroxilas mesmo quando calcinada a temperatura de 500°C, dificultando a troca de íons.

4.3.1.1 Avaliação estatística

Com o auxílio do software STATISTICA 5.0®, foram obtidos os resultados dos efeitos principais da remoção de corante em argila bentonita calcinada a 300°C, em sistema de banho finito. A Figura 4.6 mostra o Diagrama de Pareto e apresenta os dois efeitos principais, massa de corante e massa de NaCl, como sendo estatisticamente significativos, nas condições empregadas neste trabalho.

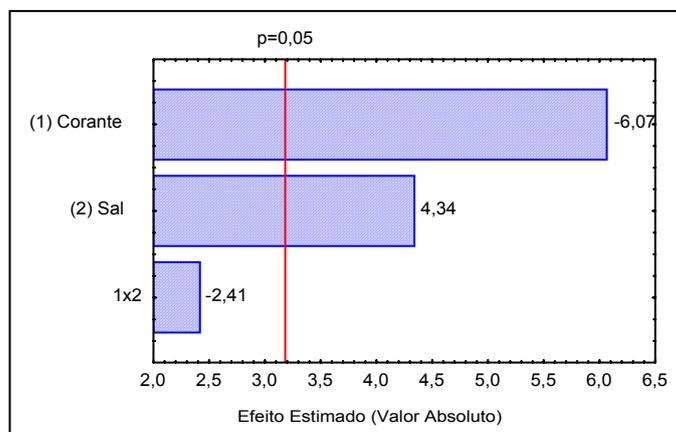


Figura 4.6: Diagrama de Pareto para os ensaios em banho finito com a argila calcinada a 300°C.

De acordo com a Figura 4.6, a massa de corante tem maior influência no processo que a massa do sal cloreto de sódio. O valor negativo que aparece no diagrama indica que quanto menor a quantidade de massa, ou seja, menor a concentração da solução, maior será a remoção. Por outro lado o processo é

favorecido quando a massa de cloreto de sódio (NaCl) é aumentada. Na Tabela 4.11 encontram-se dados para a análise da variância.

Tabela 4.11: Tabela ANOVA (Análise da Variância) referente aos dados obtidos em banho finito.

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)	F
Regressão	1809,092	3	603,031	6,331
Resíduos	285,771	3	95,257	
Total	2094,863	6		

$F_{95\%,3,3}$ tabelado = 9,28
 $R^2 = 0,7861$

O coeficiente de determinação (R^2) indica uma baixa confiabilidade do modelo, sendo este de apenas 78,61%. Quando analisamos a variância dos resultados pela Tabela 4.11, na qual o teste da distribuição F com 95% de confiança fornece um valor de F calculado inferior ao F tabelado, com 3 graus de liberdade para a regressão e 3 graus de liberdade para os resíduos ($F_{95\%,3,3} = 9,28$), observa-se novamente a pouca representatividade da regressão, não sendo possível considerar o modelo para simular bem os dados experimentais e predizer novos resultados.

Quando analisados os resultados obtidos nos ensaios de remoção de corante em argila bentonita calcinada a 500°C, nenhum dos fatores (massa de corante e massa de NaCl) e a interação entre eles foram considerados significativos pelo método de análise do software STATISTICA 5.0® e nas condições investigadas.

4.3.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção para a remoção de cor em argila foram obtidas em banho finito variando-se a concentração das soluções em aproximadamente 5; 7,5; 10; 20; 30; 50; 60% da concentração inicial do banho de tingimento na lavanderia industrial.

A Tabela 4.12 mostra as concentrações nominais das soluções utilizadas (C_n), as concentrações iniciais (C_o) e de equilíbrio (C_e), e a quantidade de corante

removida (Q) por unidade de massa de adsorvente (mg/g), calculada pela equação 3.3, para as argilas calcinadas a 300°C e a 500°C.

Tabela 4.12: Quantidade de corante removida pelas argilas calcinadas em banho finito.

		300°C		500°C	
C_n (mg/L)	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	Q (mg/g)	C_e (mg/L)	Q (mg/g)
125	114,22	16,33	9,79	66,52	4,77
187,5	181,14	-	-	134,74	4,64
250	235,21	88,14	14,71	191,34	4,39
500	480,11	283,83	19,63	418,58	6,15
750	699,42	477,34	22,21	636,23	6,32
1250	1180,13	906,04	27,41	1049,60	13,05
1500	1418,90	1094,50	32,44	1256,60	16,23

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram avaliados com a finalidade de verificar o ajuste aos dados experimentais. Para tanto foi empregado um método de estimação não-linear do programa computacional Origin 6.0 a partir das equações dos modelos. Para o modelo de Langmuir não se obteve ajuste aos dados de equilíbrio obtidos para a argila calcinada a 300°C e 500°C, não sendo possível definir a quantidade máxima de adsorção para estas argilas, dada pelo parâmetro (Q_m) deste modelo. Os dados de equilíbrio, no caso dos dois tipos de argila, ajustaram-se ao modelo de Freundlich, caracterizando sítio ativos com distribuição energética fortemente heterogênea. As isotermas obtidas encontram-se na Figura 4.7.

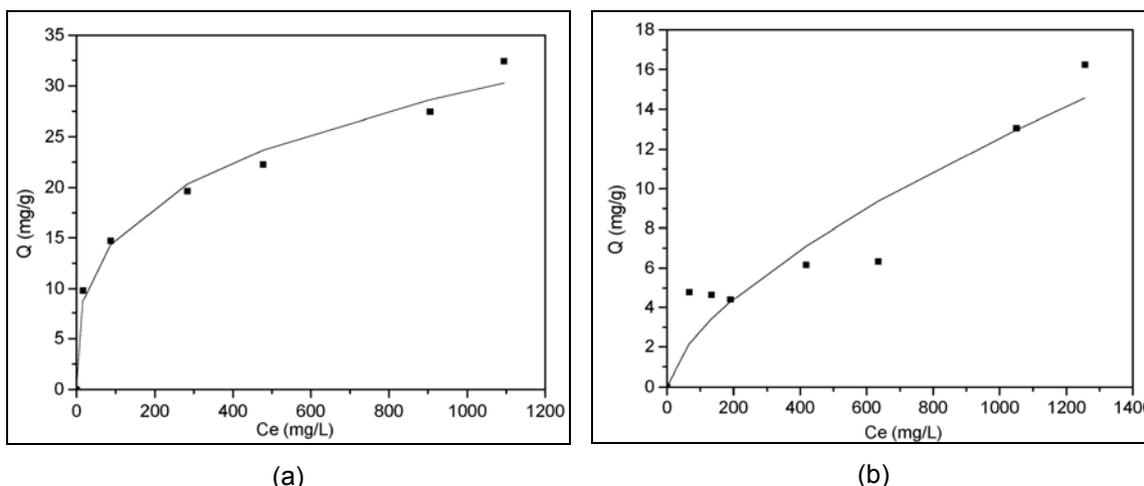


Figura 4.7: Isotermas de adsorção: (a) Freundlich para argila calcinada a 300°C; (b) Freundlich para argila calcinada a 500°C.

Na Figura 4.7 foi verificado que as isotermas para a argila calcinada são favoráveis ao processo de adsorção, sendo possível remover o corante mesmo quando este encontra-se em baixas concentrações. Os parâmetros de equilíbrio estimados pelo modelo de Freundlich para os dois tipos de argila calcinada são mostrados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Parâmetros obtidos pela regressão não-linear: Freundlich

Argila calcinada	Freundlich		
	K_d	n	R^2
300°C	3,811	0,296	0,986
500°C	0,139	0,652	0,887

O modelo de Freundlich representou mais adequadamente os dados de equilíbrio para a argila calcinada a 300°C. A constante relacionada à capacidade do adsorvente K_d indica a afinidade do adsorvente pelo soluto, podendo-se verificar uma afinidade maior do corante pela argila calcinada a 300°C do que pela argila calcinada a 500°C, o que também está de acordo com o trabalho de SILVA, G.L. (2005). A constante n está relacionada à intensidade de adsorção e para a argila calcinada a 500°C esta intensidade é menor que para a argila calcinada a 300°C, indicando que nesta a adsorção ocorre mais rapidamente.

Com base nestes resultados, definiu-se pela realização do estudo em coluna com argila calcinada a 300°C.

4.4 Ensaios em coluna de leito poroso

4.4.1 Argila

As soluções de alimentação da coluna tiveram o seu pH medido após a preparação das mesmas e seus valores situaram-se entre 8 e 10, sendo mais alcalino quanto maior a quantidade de corante utilizada. Após o processo de adsorção, o pH das soluções em todos os ensaios situou-se na faixa de 5,0 a 6,5. Esta acidificação pode ter ocorrido pela liberação de íons dos sítios ácidos da argila ou ainda devido ao reagente NaCl apresentar contaminantes (Fe^{+3} , NO_3^- e SO_4^{-2}) que tornam seu pH ácido, fazendo com que ao longo do processo de

adsorção estes íons permaneçam e o corante não adsorvido seja incapaz de neutralizar o efluente.

Os ensaios de cinética de remoção de cor pela argila bentonita calcinada a 300°C em coluna foram baseados no planejamento experimental do item 3.4.2.1. A cinética do processo de remoção em uma coluna de leito poroso é representada por curvas de ruptura, que são mostradas na Figura 4.8, avaliadas a partir da concentração em cada ponto, normalizada pela concentração inicial (C_0), em função do tempo de retirada das amostras. Cada ensaio cinético era interrompido quando a concentração da solução que deixava o leito tinha atingido pelo menos 80% da concentração inicial. A saturação total da coluna não foi atingida em nenhum dos ensaios devido ao tempo e a geração de grande volume de efluente residual no estudo.

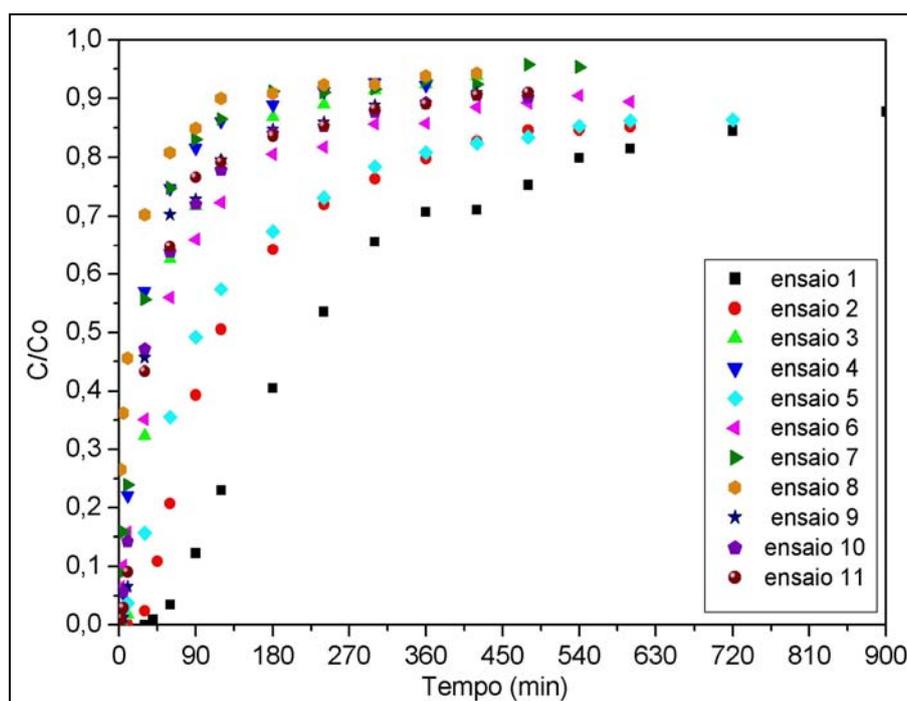


Figura 4.8: Curvas de ruptura para a adsorção de corante em argila calcinada a 300°C em coluna de leito poroso.

Através das curvas de ruptura e utilizando a equação 2.7 foi possível obter a quantidade de corante retida por unidade de massa de adsorvente (Q_t) e o percentual de remoção para cada ensaio, calculado através da razão da

quantidade de corante removida (Q_t) pela quantidade de corante disponível para adsorção por grama de adsorvente (Q_{disp}), e seus valores encontram-se na Tabela 4.14.

Os valores absolutos de percentual de remoção obtidos foram baixos, isso ocorreu devido a pequena dimensão do leito e, conseqüentemente, o tempo de residência do fluido na coluna ser relativamente baixo em decorrência desta dimensão e da limitação da vazão inferior da bomba.

Tabela 4.14: Quantidade removida e percentual de remoção para cada ensaio com argila calcinada a 300°C em coluna.

Ensaio	Fatores			Resposta	% de remoção
	d_p (mm)	V (mL/min)	C_o (mg/L)	Q_t (mg/g)	
1	0,65	0,8	250	3,46	36,75
2	0,65	0,8	750	6,28	34,43
3	0,65	2,4	250	2,87	21,83
4	0,65	2,4	750	6,00	18,28
5	1,55	0,8	250	2,22	28,38
6	1,55	0,8	750	4,01	21,92
7	1,55	2,4	250	2,32	13,77
8	1,55	2,4	750	4,91	12,98
9	1,1	1,6	500	4,06	20,58
10	1,1	1,6	500	4,20	21,14
11	1,1	1,6	500	4,11	20,05

A partir das curvas de ruptura apresentadas na Figura 4.8 e dos valores da Tabela 4.14, foi possível confirmar a aplicação da adsorção como método para a remoção de cor. O formato em “S” da curva de ruptura para o ensaio 1, indica a remoção mais adequada do soluto, porém, o seu formato alongado demonstra que ocorreu resistência à transferência de massa durante o processo. No ensaio 1 foi utilizado o menor diâmetro médio de partícula, a menor vazão de operação e a menor concentração inicial da solução, sendo neste ensaio observada a melhor condição quando analisado o percentual de remoção, encontrando-se um valor de 36,75%. Em relação à resposta analisada no planejamento experimental, no caso, capacidade de remoção, a melhor condição foi obtida para o ensaio 2, com uma quantidade de corante removida de 6,28 mg/g de adsorvente, mudando em relação ao ensaio 1 apenas a concentração da solução de alimentação. Isso ocorreu devido ao aumento de concentração, pois maior quantidade de corante

encontra-se disponível facilitando o processo de remoção do adsorvato da solução. Para os ensaios 1 e 2 o menor diâmetro de partícula caracterizou uma melhor remoção possivelmente devido a diminuição do tempo de difusão do soluto nos poros do adsorvente. Uma vez que partículas com menor tamanho apresentam poros com menor caminho a ser percorrido pelo soluto, a difusão ocorre mais facilmente e conseqüentemente a adsorção aumenta.

A influência da concentração de alimentação e do diâmetro de partículas também pode ser observada quando os dados são avaliados estatisticamente com o auxílio do programa computacional STATISTICA 5.0®.

4.4.1.1 Avaliação estatística

Os efeitos principais da remoção de corante em argila bentonita calcinada a 300°C em coluna de leito poroso são apresentados pelo diagrama de Pareto na Figura 4.9.

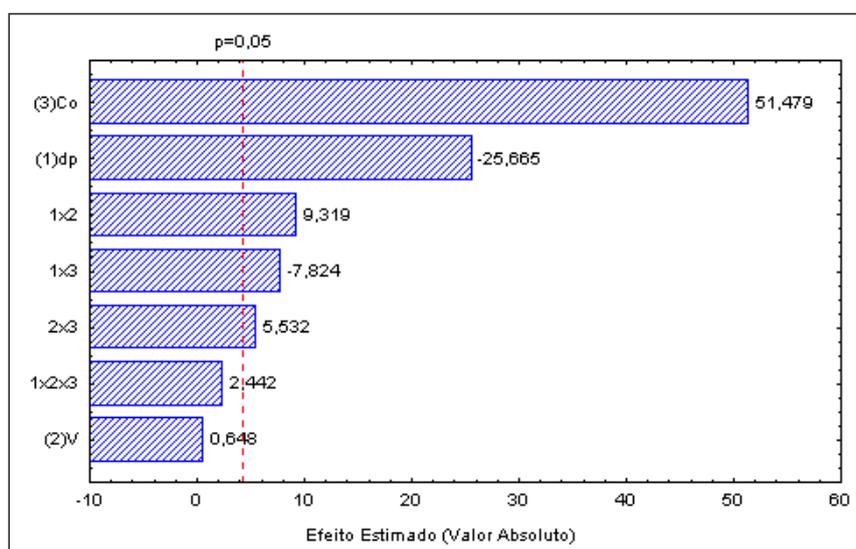


Figura 4.9: Diagrama de Pareto para remoção de cor em coluna com argila calcinada a 300°C.

A Figura 4.9 mostra o valor estimado para os efeitos, na qual as variáveis: concentração, diâmetro médio e as interações diâmetro/vazão, diâmetro/concentração e vazão/concentração são consideradas estatisticamente significativas para as condições avaliadas neste trabalho. A variável vazão e a

interação entre as três variáveis não foram consideradas significativas na avaliação estatística realizada para a resposta utilizada (Q_t). Este resultado podia ser previsto no caso da vazão, uma vez que a capacidade do adsorvente de remover o corante é uma característica do material, que independe da vazão utilizada. Os fatores que mais influenciam no processo de remoção de cor pela argila são a concentração e o diâmetro, sendo que o valor negativo apresentado no diagrama indica que quanto menor o diâmetro da partícula, maior será a quantidade removida (Q_t), favorecendo a adsorção. O mesmo ocorre quando a concentração inicial da solução é aumentada ou quando as interações entre as variáveis seguem as tendências indicadas pelo diagrama da Figura 4.9. A análise da variância dos resultados está apresentada na Tabela 4.15.

Tabela 4.15: Tabela ANOVA (Análise da Variância) referente aos ensaios em coluna.

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)	Teste F
Regressão	17,553	5	3,511	247,8
Resíduos	0,071	5	0,014	
Falta Ajuste	0,061	3	0,020	4,02
Erro Puro	0,010	2	0,005	
Total	17,624	10		
% de variação explicada: 99,60				
% máxima de variação explicável: 99,94				
$F_{95\%,5,5}$ tabelado = 5,05				
$F_{95\%,3,2}$ tabelado = 19,16				
$R^2 = 0,996$ ou 99,6%				

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4.15, é possível verificar que a regressão é significativa comparando os valores calculados e tabelados do teste de distribuição F. Sendo assim, se a razão da média quadrática da regressão (MQ_R) pela média quadrática dos resíduos (MQ_r) for maior que o valor de F tabelado para o mesmo intervalo de confiança e graus de liberdade ($F_{95\%,5,5}$) considera-se a regressão estatisticamente significativa. De acordo com os valores apresentados temos $MQ_R/MQ_r \gg F_{5,5}$, ou seja, como $247,8 \gg 5,05$, é possível confirmar a representatividade da regressão proposta pelo programa e um ajuste altamente significativo.

O ajuste do modelo estatístico gerado pelo programa às respostas observadas experimentalmente é analisado a partir do teste F da razão da média quadrática da falta de ajuste (MQ_{faj}) pela média quadrática do erro puro (MQ_{ep}) comparando-se com o valor do F tabelado nos mesmos graus de liberdade e intervalo de confiança ($F_{95\%,3,2}$). Valores altos de MQ_{faj}/MQ_{ep} indicam muita falta de ajuste do modelo. Verifica-se que $MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{3,2}$, ou seja $4,02 < 19,16$, mostrando que o modelo está ajustado aos dados obtidos. O coeficiente de determinação ($R^2=0,996$) também indica uma alta confiabilidade do modelo proposto pelo programa computacional para descrever os resultados deste tipo de processo, sendo possível, dentro da faixa estudada, simular adequadamente os dados experimentais além de prever novos resultados. O modelo codificado para os níveis $-1, 0$ e $+1$ das variáveis estudadas para a representação deste processo é apresentado na equação 4.2.

$$Q_t = 4,04 + (-0,644 * dp) + (1,29 * C_o) + (0,234 * dp * V) + (-0,196 * dp * C_o) + (0,139 * V * C_o) \quad (4.2)$$

Para a confirmação da validade do modelo foi construído um gráfico da resposta observada (Q_t) pelos valores de capacidade de adsorção preditos pelo modelo da equação 4.2, apresentado pela Figura 4.10. O valor do seu coeficiente de determinação $R^2=0,998$ e a distribuição dos dados em relação a diagonal confirmam novamente a validação do modelo para descrever o processo estudado.

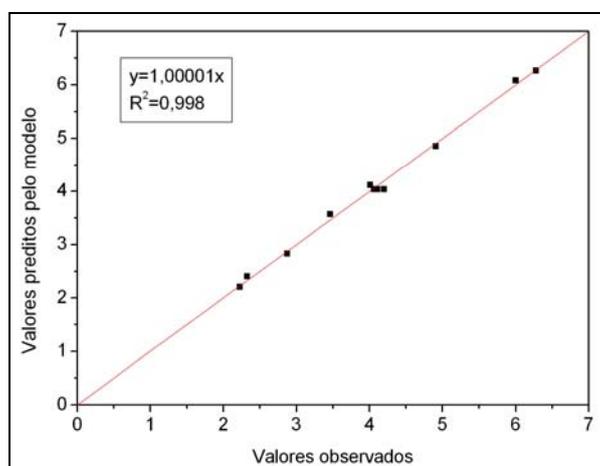


Figura 4.10: Valores preditos pelo modelo *versus* valores observados.

4.4.1.2 Avaliação da vazão inferior

Os resultados das curvas de ruptura da Figura 4.8 e as respostas dos ensaios na Tabela 4.14 mostraram que uma melhora no processo de remoção de cor em argila poderia ser obtido aumentando o tempo de residência da solução na coluna. Para tanto foi definida a utilização de uma vazão de 0,2 mL/min e a manutenção das demais condições idênticas às do ensaio do planejamento em que se obteve melhor percentual de remoção (ensaio 1), gerando o ensaio 12. As curvas de ruptura para os ensaios 1, 3 e 12 estão apresentadas na Figura 4.11, mostrando a variação significativa no comportamento do processo.

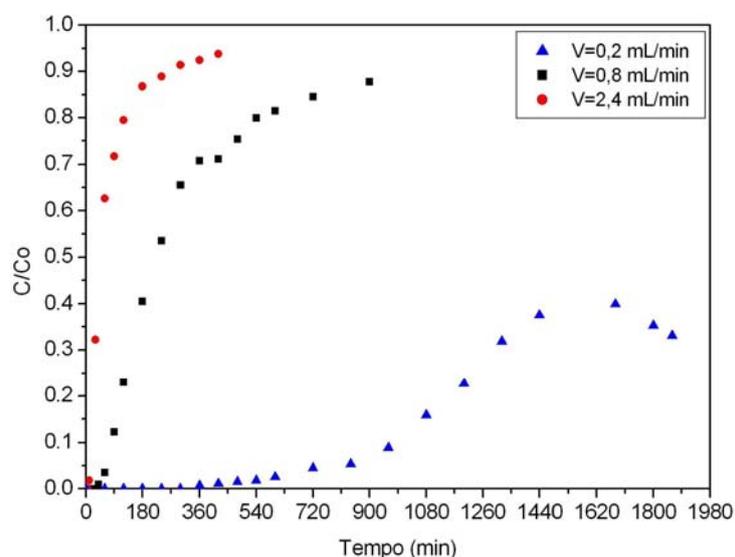


Figura 4.11: Curvas de ruptura dos ensaios 1, 3 e 12. $C_0=250$ mg/L e $d_p=0,65$ mm.

Pela curva de ruptura da Figura 4.11 para a vazão de 0,2 mL/min foi observado que ocorreu remoção de corante durante um período de tempo mais longo do que quando utilizadas as demais vazões. Ao final do tempo do experimento foi possível verificar uma queda na concentração da solução de saída da coluna, evidenciando que houve um aumento na adsorção no final do ensaio. Isso pode ter ocorrido devido à molhabilidade da coluna não ter sido completa, fazendo com que no decorrer do tempo a solução com corante tivesse acesso a partículas de argila não reagidas. Os valores de capacidade de remoção (Q_t) e o percentual de remoção para o ensaio 12 são mostrados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16: Capacidade de remoção e percentual de remoção para o ensaio 12.

Ensaio	V(mL/min)	Q _t (mg/g)	% de remoção
12	0,2	4,20	84,23

Comparando o resultado de Q_t da Tabela 4.16 para o ensaio 12 com o resultado de Q_t para o ensaio 1, encontrado na Tabela 4.14, foi verificado um aumento na quantidade de corante removida por grama de argila, que passou de 3,46 mg/g no ensaio 1 para 4,20 mg/g no ensaio 12.

A partir destes resultados então, foi confirmado o grande potencial de aplicação da argila bentonita calcinada a 300°C para a remoção do corante utilizado neste estudo, porém sendo necessário um maior tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, utilizando-se para tanto a aplicação de vazões baixas ou o aumento na dimensão da coluna.

4.4.2 Carvão ativado e Zeólita clinoptilolita

A proposta de utilização de dois outros adsorventes mais usuais, para a remoção de corante em coluna teve como objetivo comparar as cinéticas de adsorção em relação ao principal adsorvente do estudo, no caso, a argila bentonita proveniente de Pernambuco.

De acordo com a metodologia foram utilizadas nas análises as condições operacionais apresentadas na Tabela 4.17, que correspondem aos melhores resultados no planejamento experimental com a argila calcinada a 300°C.

Tabela 4.17: Condições operacionais dos ensaios 13,14,15 e 16.

Ensaio	Adsorvente	d _p (mm)	V (mL/min)	C _o (mg/L)	m (g)
13	Carvão ativado	0,65	0,8	250	11,1
14	Carvão ativado	0,65	0,8	750	11,1
15	Zeólita clinoptilolita	0,65	0,8	250	21,0
16	Zeólita clinoptilolita	0,65	0,8	750	21,0

As curvas de ruptura para os ensaios da tabela 4.17 encontram-se na Figura 4.12 e os valores de Q_t e o percentual de remoção obtido para cada ensaio estão mostrados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18: Capacidade de remoção e percentual de remoção dos ensaios 13,14,15 e 16.

Ensaio	Q_t (mg/g)	% de remoção
13	1,92	24,65
14	1,85	18,96
15	0,60	20,30
16	1,57	18,54

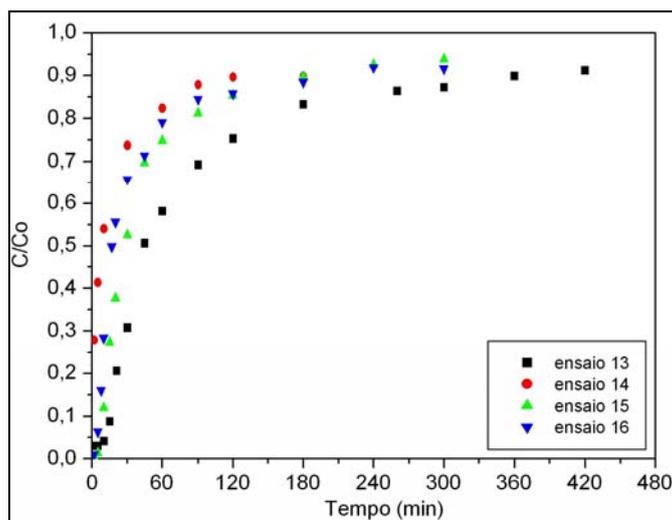


Figura 4.12: Curvas de ruptura para o carvão ativado e para a zeólita clinoptilolita.

Analisando as curvas de ruptura da Figura 4.12 e as quantidades removidas da Tabela 4.18 foi observado que estes dois materiais foram menos adequados para a remoção de cor deste efluente pois desde o início do processo os adsorventes apresentaram maior resistência à remoção de todo o corante presente na solução, além dos valores de Q_t serem baixos quando comparados aos valores de Q_t obtidos nas mesmas condições com argila calcinada, no caso os ensaios 1 e 2 da Tabela 4.14. No caso da zeólita, esta baixa eficiência do processo pode ser explicada devido ao tamanho da molécula do corante ser similar a metalftalocianina que possui de 13,2 e 17,3Å (ZSIGMOND et al., 2000; FENDRICH et al., 2006) e é maior que o tamanho da abertura dos poros da zeólita, que variam de 4 a 12Å (DAVIS, 1991), fazendo com que a adsorção ocorra apenas na superfície deste material. Da mesma forma, a característica microporosa do carvão ativado, dada pelas isothermas de fisissorção de nitrogênio, também pode ser a responsável pela pouca quantidade de corante removida da solução. Outros tipos de interações, como maior afinidade do adsorvente pela

água do que pelo corante ou a presença de grupos de superfície nos adsorventes podem também interferir ou afetar a eficiência da adsorção. Nos ensaios com carvão pode ter ocorrido baixo desempenho devido a problemas na fluidodinâmica do sistema, uma vez que ocorreu a formação de *slug* (grande bolha no interior do leito) fazendo com que a solução não contactasse todo o adsorvente presente na coluna pela formação de escoamento preferencial (Figura 4.13).

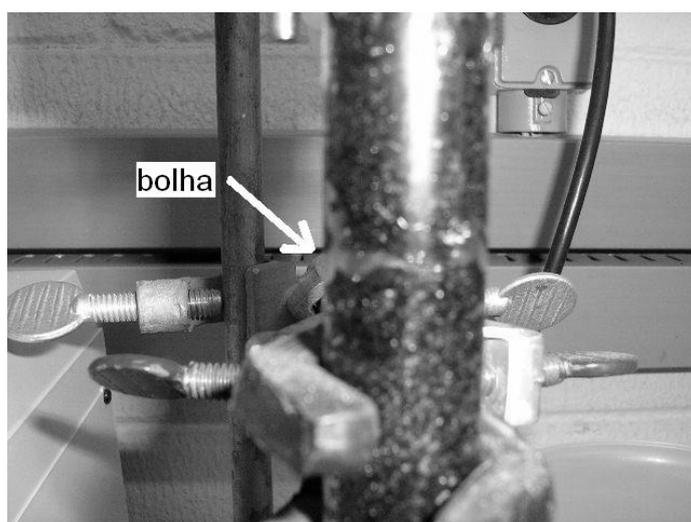


Figura 4.13: Formação de bolha na coluna preenchida com carvão ativado.

4.4.3 Ensaio com baixa concentração

Visando aplicar o processo de adsorção como tratamento terciário no tratamento de efluentes têxteis foi realizado um tratamento físico-químico como um teste para remoção do corante em um estágio primário. Os resultados deste teste podem ser verificados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19: Resultados do teste de tratamento físico-químico.

Análise	C_n (mg/L)	C_o (mg/L)	C_f (mg/L)
1	250	236,09	0,039
2	750	738,42	0,119
3	2500	2684,50	0,347

Observando a Tabela 4.19, foi verificado que o tratamento com a floculação e decantação do material suspenso da solução foi muito eficiente para a remoção de cor da solução, porém existe o inconveniente da geração de grande

quantidade de lodo colorido e perigoso que também necessita de tratamento antes de um destino final.

Através destes resultados e baseando-se na legislação vigente, foi definida a concentração de 10 mg/L para realização do ensaio em coluna utilizando o processo de adsorção em argila calcinada a 300°C. A curva de ruptura obtida para o ensaio 17, com vazão volumétrica de 0,8 mL/min e o diâmetro médio das partículas de 0,65 mm está apresentada na Figura 4.14. Visando facilitar a comparação com os outros ensaios com argila, também foram plotadas as curvas de ruptura para os ensaios 1 e 2, com concentração de 250 e 750 mg/L, respectivamente. A capacidade de remoção (Q_t) e o percentual de remoção obtido para o ensaio 17 encontram-se na Tabela 4.20.

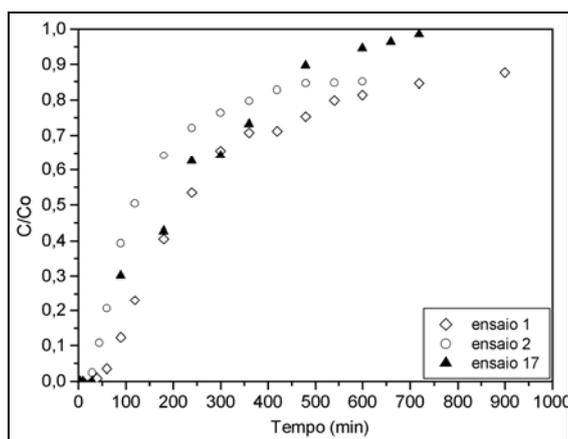


Figura 4.14: Curvas de ruptura para os ensaios 1, 2 e 17.

Tabela 4.20: Capacidade de remoção e percentual de remoção do ensaio 17.

Ensaio	Q_t (mg/g)	% de remoção
17	0,10	33,54

A quantidade de corante removida neste caso foi muito baixa em decorrência da quantidade disponível para adsorção, que também é baixa devido ao valor da concentração, mostrando mais uma vez a influência desta no valor de Q_t . Os percentuais de remoção destes três ensaios ficaram muito próximos, porém não é possível compará-los uma vez que as curvas de ruptura dos ensaios 1 e 2 não chegaram até a saturação do leito. As curvas de ruptura da Figura 4.14 mostram que houve remoção total do corante apenas nos minutos iniciais dos

ensaios. Foi possível observar ainda que ocorre remoção mesmo em concentrações baixas, que o ponto de ruptura do leito ($C/C_0=0,05$) ocorre em todos os casos antes dos 90 minutos iniciais do ensaio, e que o ponto de saturação da coluna no caso dos ensaios com maiores concentrações demora muitas horas para ser alcançado, indicando que em concentrações altas ocorre maior resistência a transferência de massa.

4.5 Destinação dos resíduos gerados no processo

4.5.1 Resíduos líquidos

Os efluentes líquidos gerados nos ensaios foram armazenados para posterior tratamento visando a eliminação total da coloração presente. Parte destes resíduos foi tratado no Laboratório de Química Biológica do Instituto de Química da UNICAMP através de dois métodos, fotodegradação com eletrodo de TiO_2 e ozonização. Esses dois métodos eliminam completamente a cor sem a geração de novos resíduos e o efluente descolorido pode ser descartado no esgoto sanitário, porém o custo de aplicação e utilização é elevado. O restante do efluente gerado foi tratado no próprio Laboratório de Engenharia Ambiental aplicando o tratamento físico-químico de floculação/decantação descrito no item 3.4.2.3. O lodo gerado por este tratamento foi separado da solução por decantação e filtração e seu descarte será efetuado com os demais materiais sólidos contaminados com corante utilizados durante a pesquisa.

4.5.2 Resíduos sólidos

Os resíduos sólidos gerados nos ensaios consistem basicamente dos adsorventes argila bentonita, carvão ativado e zeólita clinoptilolita contaminados com corante e dos papéis de filtro utilizados para a separação do material sólido da solução dos ensaios em banho finito e dos precipitados do tratamento do efluente líquido. Esses materiais possuem volume pequeno e foram acondicionados adequadamente e separadamente para posterior destino final ou tratamento. No caso da argila existe a possibilidade de aplicação da mesma na fabricação de materiais cerâmicos em olarias, visando obter produtos coloridos, porém este processo ainda encontra-se em estudo.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foram estudadas as cinéticas de remoção do corante Solophenyl Azul Marinho BLE 250% em sistemas de banho finito e em leito poroso, sendo avaliados três adsorventes: argila bentonita, carvão ativado e zeólita natural clinoptilolita, estes dois últimos para comparação da capacidade de adsorção de adsorventes mais usuais com a argila bentonita. Também foi avaliada a remoção do corante por adsorção em argila à baixas concentrações para possível aplicação do processo como tratamento terciário.

5.1 Conclusões

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que:

- Os resultados dos ensaios preliminares em banho finito mostraram que a melhor remoção foi de 71,4% para a argila calcinada a 300°C nas condições do ensaio 2 (Tabela 4.10), que utilizou a menor massa de corante e a maior massa de cloreto de sódio;
- A argila calcinada a 300°C possui maior afinidade pelo corante do que a argila calcinada a 500°C;
- Pela avaliação estatística dos ensaios em banho com argila calcinada a 300°C foi observado que ambas as variáveis estudadas influenciam no processo, sendo maior o percentual de remoção para menor massa de corante e maior quantidade de cloreto de sódio presente em solução.
- O modelo de regressão proposto pela análise estatística para o banho finito apresentou baixa confiabilidade, sendo o $R^2=0,7861$, não sendo possível considerar o modelo para simular os dados experimentais e prever novos resultados dentro da faixa estudada.

- Os dados experimentais das isotermas de adsorção para a argila calcinada a 300°C e 500°C em banho finito se ajustaram apenas ao modelo de Freundlich e sua constante K_d indicou maior afinidade do corante pela argila calcinada a 300°C, definindo-se assim por utilizá-la nos ensaios em coluna;
- Nos ensaios em leito com a argila calcinada a 300°C, a maior quantidade removida de corante Q_t (mg/g) foi obtida no ensaio 2 (Tabela 4.14), sendo de 6,28 mg de corante/g argila nas condições de menor diâmetro médio de partícula (0,65 mm), menor vazão de alimentação (0,8 mL/min) e maior concentração de alimentação (750 mg/L).
- O maior percentual de remoção de corante para os ensaios em coluna com argila calcinada a 300°C foi o do ensaio 1 (Tabela 4.14), com 36,75% para o tempo de ensaio de 900 min nas condições de menor nível de concentração inicial, diâmetro de partícula e vazão volumétrica, indicando maior remoção com o aumento do tempo de residência da coluna.
- Na avaliação estatística dos experimentos em coluna as variáveis que mais influenciaram na quantidade removida (Q_t) foram a concentração inicial e o diâmetro médio da partícula, sendo que o valor de Q_t aumenta com o aumento da concentração e com a diminuição do diâmetro;
- A vazão que foi a terceira variável estudada no planejamento, não foi estatisticamente significativa para a faixa de valores investigados.
- Pela análise da variância dos resultados em coluna foi possível verificar que a regressão proposta pela avaliação estatística é significativa, possuindo $R^2=0,996$, indicando boa confiabilidade no modelo sugerido, sendo possível simular dados de Q_t dentro da faixa estudada das variáveis.
- O ensaio realizado em coluna, com uma vazão inferior às aplicadas no planejamento, mostrou que ocorre melhoria no processo de remoção de cor quando o tempo de residência da solução na coluna é aumentado. A ruptura do leito para a vazão de 0,8 mL/min ocorre no tempo de aproximadamente 90 min, e para a vazão de 0,2 mL/min no tempo de aproximadamente 800

min.

- O carvão ativado da casca de coco e a zeólita natural clinoptilolita utilizados nos ensaios em coluna com a finalidade de comparar as suas cinéticas de adsorção com a da argila, mostraram ser menos adequados que a argila para a remoção do corante da solução. Esta baixa eficiência pode ser devido ao tipo e tamanho de poro dos adsorventes, a uma maior afinidade do adsorvente pela água que pelo corante, a presença de grupos de superfície que podem afetar o processo de adsorção, além instabilidade na fluidodinâmica do sistema pela ocorrência de *slug*(bolha) e formação de canais preferenciais de escoamento.
- As composições químicas da argila calcinada a 300°C, do carvão ativado e da zeólita clinoptilolita antes e após o processo de adsorção em coluna mostraram que mesmo com baixa remoção foi possível verificar a ocorrência de adsorção de elementos presentes na solução de alimentação, principalmente sódio, cloro e ferro.
- O ensaio com argila em baixas concentrações de corante mostrou que mesmo sob estas condições a argila é capaz de remover o corante da solução, comprovado pelo comportamento favorável da isoterma de adsorção.
- Finalmente, a argila calcinada apresenta condições adequadas para a sua utilização em processo de adsorção de corante, tendo uma vantagem econômica por se constituir em um resíduo da mineração de gipsita e ser gerado em abundância no país.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Baseado nos resultados obtidos nesta pesquisa é possível indicar as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Aplicação da remoção do corante Solophenyl Azul Marinho em argila em colunas com maiores dimensões;
- Análise da remoção de cloretos, DQO e metais (principalmente sódio e

ferro) em conjunto com o corante;

- Utilização de outros sistemas de contato, como o leito fluidizado;
- Estudo da remoção de misturas de corantes;
- Reaproveitamento do corante e dos adsorventes: estudos de dessorção do corante e utilização do material sólido em outros processos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil, disponível em: www.abit.org.br, acessado em janeiro de 2007.
- AL-DEGS, Y, KHRAISHEH, A. M., ALLEN, S. J., AHMAD, M.N., “Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent”, *Water Research*, vol. 34, No. 3, pp. 927-932, 2000.
- ALMEIDA NETO, A.F., SILVA, A.A., RODRIGUES, M.G.F., VELENZUELA-DIAZ, F.R., “Estudo de argilas organofílicas destinadas à adsorção de óleos”, 6º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Maringá PR, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA, www.abceram.org.br, acessado em setembro de 2005.
- ATTIA, A.A., RASHWAN, W.E., KHEDR, S.A., “Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment”, *Dyes and Pigments*, 69, pp.128-136, 2006.
- BARAÚNA, O.S., “Estudo das argilas que recobrem as camadas de gipsita da Bacia Sedimentar do Araripe”, UFPE, Recife, p.172, 1991 *apud* SILVA, G. L., “Redução de corante em efluente de processo de tingimento de lavanderias industriais por adsorção em argila”, Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, p120, 2005.
- BARROS, M.A.S.D, ARROYO, P.A., SOUSA-AGUIAR, E.F., et al., “Problemas Ambientales cõn Soluciones Catalíticas”, CYTED – Ciência y Tecnologia para el Desarrollo, 1º Edición, Madrid, España, p.185, 2001.
- BEZZON, G., “Avaliação de possíveis impactos energéticos e ambientais derivados da introdução de novas tecnologias para obtenção eficiente de carvão vegetal e carvão ativado”, Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, SP, p135, 1998.
- BILGIC, C., “Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals”, *Journal of Colloid and Interface Science*, No. 281, pp.33-38, 2005.
- BOUCHER, A., SHEN, X., EDYVEAN, R.G.J., “Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials”, *Water Research*, vol. 31, No. 8,

- pp.2084-2092, 1997.
- BRASCARBO AGROINDUSTRIAL LTDA., “Laudo de análise do carvão ativado HidroActiv HC-900 12x25”, 2006.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, disponível em: www.cetesb.sp.gov.br, acessado em agosto de 2005.
- CHÁVEZ P., A., “Tratamento de efluente têxtil e lodo gerado em um sistema de lodos ativados por batelada com adição de carvão ativado em pó”, Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Civil, Unicamp, SP, p161, 2002.
- CIN – Centro Internacional de Negócios, disponível em: <http://www.cinpr.org.br/>, acessado em janeiro de 2007.
- DALLAGO, R.M., SMANIOTTO, A., “Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso”, Química Nova, vol. 28, No.3, pp.433-437, 2005.
- DANTAS, T.L.P., “Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente fenton modificado”, Dissertação de Mestrado do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, UFSC, Florianópolis SC, p106, 2005.
- DAVIS, M.E., “Zeolites and Molecular Sieves: not just ordinary catalysts”, Industrial Engineering and Chemical Research, No.30, pp.1675-1683, 1991.
- EL-GEUNDI, M.S., “Color removal from textile effluents by adsorption techniques”, Water Research, vol.25, No. 3, pp.271-273, 1991.
- EPA – U.S. Environmental Protection Agency, “Profile of the Textile Industry”, EPA Office of Compliance Sector Notebook Project, EUA, p136, 1997.
- FENDRICH, M., WAGNER, T., STÖHR, M., MÖLLER, R., “Hindered rotation of a copper phthalocyanine molecule on C₆₀: experiments and molecular mechanics calculations”, Physical Review B, No.73, pp. 115433(1-7), 2006.
- FERREIRA, O. P., “Desenvolvimento de Materiais Porosos Bidimensionais, à Base de Al⁺³ e M⁺²(Zn, Mg), para Uso na Remediação de Efluentes de Indústrias Têxteis”, Dissertação de Mestrado do Instituto de Química, Unicamp, Campinas SP, p132, 2001.
- GEANKOPLIS, C.J., “Transport Process and Unit Operations”, 3 ed., Englewood

- Cliffs: Prentice Hall, USA, 1993.
- GUINET, M., RIBEIRO, F.R., “Zeólitos: Um nanomundo a serviço da catálise”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.
- HOMEM, E. M., “Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita utilizando Sistema de Leito Fluidizado”, Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia, Unicamp, Campinas SP, p112, 2001.
- KAVITHA, D., NAMASIVAYAM, C., “Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by corré pith carbon”, Bioresource Technology, 2006.
- 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”, Polímeros, vol.9, No. 3, São Carlos SP, 1999.
- KLEINÜBING, S.J., “Remoção de Cádmio, Chumbo e Cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo”, Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas SP, p.93, 2006.
- KUNZ, A.; “Remediação de Efluente Têxtil: Combinação entre Processo Químico (ozônio) e Biológico (p. chrysosporium)”, Tese de Doutorado do Instituto de Química, Unicamp, Campinas SP, p130, 1999.
- LOWELL, S., SHIELDS, J.E., “Powder Surface Area and Porosity”, 3^a edição, Chapman & Hall, 1991.
- MARQUES, J.J., “Desenvolvimento de um reator de leito fluidizado híbrido para o tratamento de efluentes industriais”, Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas SP, p203, 2003.
- McCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P., “Unit operations of chemical engineering”, 4^a edição, McGraw-Hill Book Company, 1985.
- MEDEIROS, S.H.W., “Estudo da cinética de adsorção de SO₂ em sistema de leito fluidizado”, Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas SP, p162, 2001.
- MÉNDEZ, M.O.A., “Reciclagem de efluente líquido de tinturaria”, Monografia da Faculdade de Engenharia e Ciências Químicas, UNIMEP, SP, p65, 2002.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE, disponível em: portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf, acessado em agosto de 2006.

- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessado em abril de 2006.
- MORAES, S. G., "Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis", Tese de Doutorado do Instituto de Química, Unicamp, Campinas SP, p141, 1999.
- NAMASIVAYAM, C., ARASI, D.J.S.E., "Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud", *Bioresourse Technology*, No. 57, pp.37-43, 1996.
- ÖZCAN, A.S., ÖZCAN, A., "Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite", *Journal of Colloid and Interface Science*, No. 276, pp.39-46, 2004.
- PERGHER, S.B.C., DALLAGO, R.M., SMANIOTTO, A., CAOVIOLA, M., "Estudo da remoção de corantes de soluções aquosas empregando argila montmorillonita", *Revista Perspectiva*, vol. 28, No. 103, Erechim, 2004.
- PERIN, P., PIVA, J.D., BORGES, E.R., BARROS, S.T.D., SANTOS, O.A.A., "Carvão ativado de casca de coco como adsorventes na remoção do corante reativo Azul 5G", 6º Encontro Brasileiro de Adsorção, Maringá PR, 2006.
- RIBEIRO, F.R., RODRIGUES, A.E., ROLLMANN, L.D., NACCACHE, C., "Zeolites: Science and Technology", 1984.
- ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P., "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresourse Technology*, No.77, pp. 247-255, 2001.
- RUTHVEN, D.M., "Principles of adsorption and adsorption process", John Wiley & Sons, New York, p.432, 1984.
- SALES, P.T.F., OLIVEIRA, M.B, KYIOMI, P., DUTRA, R.M.S., GOMES, W.V., BRITO, N.N., BARBOSA, A.C., SILVA, C.R.U., FIORENTINO, J.C., LOPES, T., PELEGRINI, R., "Tratamento de corante dispersivo por processo fotocatalítico com TiO₂", III Fórum de Estudos Contábeis, FIC, Rio Claro SP, 2003.
- SANTOS, P.S., "Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras", Edgard Blucher, vol.2, 1975.
- SANTOS, R.M., SILVA, M.G.C., "Remoção de Cádmi e Chumbo em Argila",

- Anais do VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Campinas SP, 2005.
- SHU, H., LI, D., SCALA, A.A., MA, Y.H., "Adsorption of small pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials", *Separation and Purification Technology*, No. 11, pp.27-36, 1997.
- SILVA, G. L., "Redução de corante em efluente de processo de tingimento de lavanderias industriais por adsorção em argila" Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, p120, 2005.
- SILVA, M.L.P., "Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonita", Dissertação de Mestrado do Centro de Ciências e Tecnologia, UFCG, PB, p87, 2005.
- SINDITÊXTIL – Sindicato das Indústrias Têxteis de São Paulo, disponível em: http://www.sinditextilsp.org.br/dados_faturamento.asp, acessado em janeiro de 2007.
- SOARES, J. L., "Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão ativado com alto teor de cinzas", Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Química, UFSC, p83, 1998.
- SUMÁRIO MINERAL 2004, disponível em: www.dnpm.gov.br/m_economia_sumario.htm, acessado em setembro de 2005.
- VANDEVIVERE, P.C., BIANCHI, R., VESTRAETE, W., "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies", *J. Chemical Technology and Biotechnology*, No.72, pp289-302, 1998.
- VEIT, M.T., "Estimação de parâmetros de transferência de massa para biossorção de cromo (III) e níquel (II) num sistema contínuo em coluna de leito fixo pela biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula*", Tese de Doutorado do Departamento de Engenharia Química, UEM, p174, 2006.
- YOSHIDA, H., FUKUDA, S. e KATAOKA, T. Recovery of direct dyes and acid dyes by adsorption on chitosan fiber: equilibria. *Water Science and Technology*., No.23, pp.1667, 1991.
- ZAMZOW, M. J.; EICHBAUM, B. R.; SANDGREN, K. R.; SHANKS, D. E., "Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites",

- Separations Science and Technology, vol.25, No.13-15, pp.1555-1569, 1990.
- ZEO-TECH ENVIRO CORP., "Material Safety Data Sheet", 2003
- ZOLLINGER, H., "Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments", 2a Ed., Editora VCH, p496, 1991.
- ZSIGMOND, A., NOTHEISZ, F., BÄCKVALL, J., "Rate enhancement of oxidation reactions by the encapsulation of metal phthalocyanine complexes", Catalysis Letters, No. 65, pp.135-139, 2000.

APÊNDICE A

CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva de calibração que relaciona a concentração da solução e sua absorbância foi construída diretamente no equipamento Espectrofotômetro de UV-vis HP 8453. As soluções de concentração conhecidas foram preparadas com a adição de corante e a quantidade de cloreto de sódio corresponde e analisadas quanto à sua absorbância. Os resultados destas análises são apresentados na Tabela A.1:

Tabela A.1: Concentrações e absorbância utilizadas na construção da curva de calibração.

Concentração (mg/L)	Absorbância
7,5	0,2739
15	0,4364
22,5	0,6372
30	0,7821
45	1,1259
60	1,4439

A curva de calibração obtida pelos dados da Tabela A.1 é apresentada na Figura A.1:

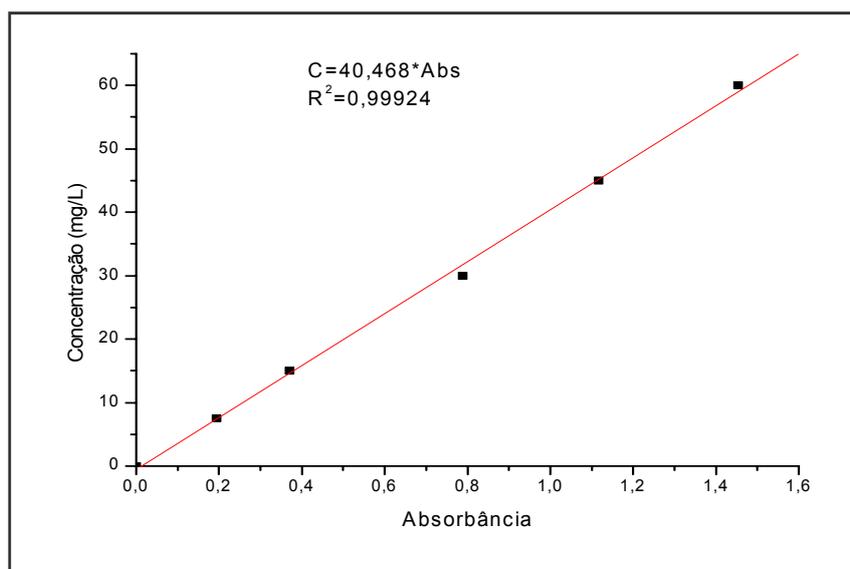


Figura A.1: Curva de calibração.

APÊNDICE B

TESTE FLUIDODINÂMICO

Para a realização do teste fluidodinâmico a coluna esta foi preenchida com 19,5g de argila bentonita calcinada a 300°C, de diâmetro médio de partícula de 1,1 mm, e para a verificação da variação de pressão na coluna foi utilizado um manômetro diferencial de mercúrio conectado na base e no topo da coluna, como mostra a Figura B.1. O leito de argila foi percolado com água destilada cuja vazão foi variada de 2 a 40 mL/min. A Tabela B.1 mostra os dados de variação de altura e pressão obtidos na coluna e a Figura B.2 mostra a variação da pressão na coluna em relação a vazão volumétrica nominal da bomba, destacando a faixa de estudo utilizada neste trabalho.

Tabela B.1: Dados obtidos em coluna para verificação da variação de pressão.

V (mL/min)	ΔH (cm)	ΔP (KPa)
2	1,6	1,97
3	2,2	2,71
4	3,2	3,94
5	3,6	4,44
6	4,0	4,93
8	4,8	5,91
10	5,2	6,41
12	5,4	6,65
15	6,0	7,39
18	6,2	7,64
20	6,6	8,13
25	7,0	8,62
30	7,4	9,12
35	7,7	9,46
40	8,6	10,59

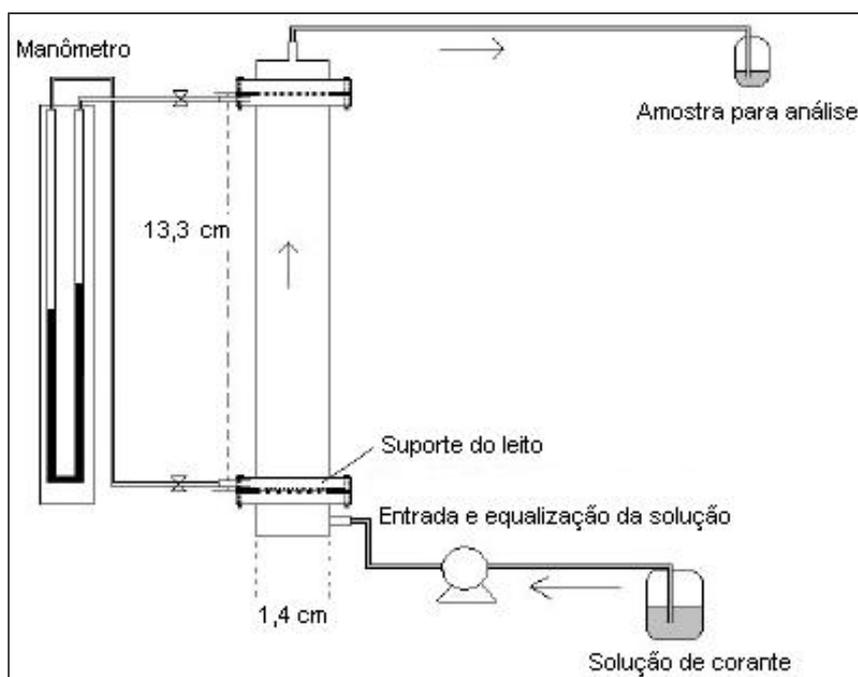


Figura B.1: Esquema da coluna conectada ao manômetro diferencial de mercúrio.

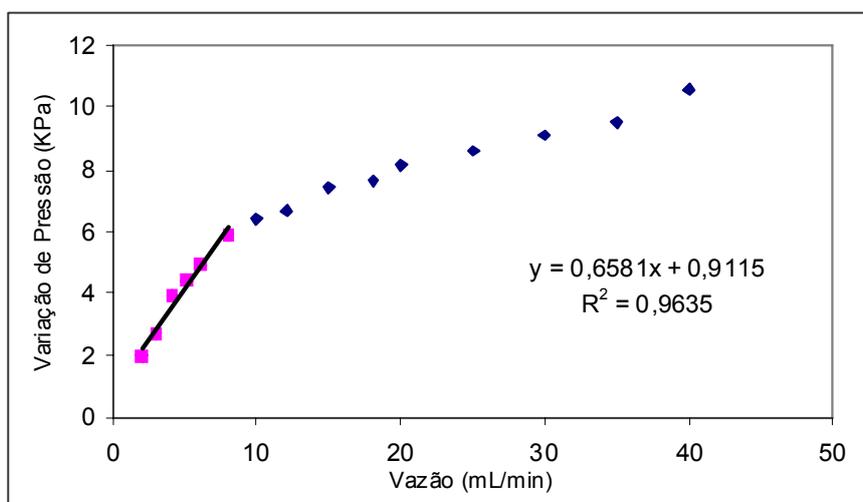


Figura B.2: Variação da pressão na coluna de argila bentonita calcinada.

ANEXO A

As isotermas de adsorção foram estudadas de forma qualitativa por Brunauer, Deming, Deming e Teller, obtendo uma classificação de acordo com o mecanismo de adsorção, chamada classificação de BET (Brunauer, Emmett e Teller), que é dependente da natureza do sólido e do fluido (LOWELL & SHIELDS, 1991), como apresentadas na Figura A.A.

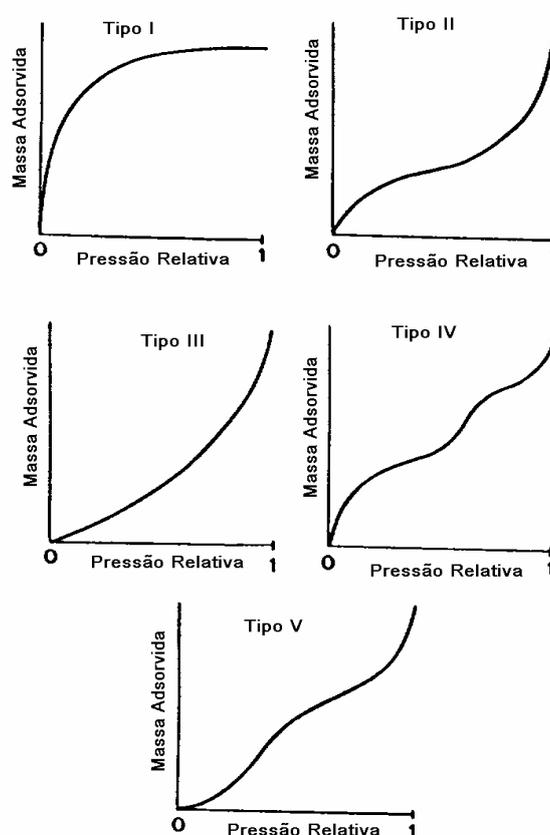


Figura A.A: Tipos de isoterma de adsorção (LOWELL & SHIELDS, 1991).

LOWELL & SHIELDS (1991) descrevem as isotermas do tipo I como sendo aquelas que representam a adsorção que é limitada somente a algumas camadas moleculares. Esta condição é encontrada na quimissorção onde a aproximação assintótica para uma quantidade limite indica que todos os locais de superfície estão ocupados. No caso da fisissorção, as isotermas do tipo I são encontradas em pós microporosos cujo tamanho dos poros não excede alguns

diâmetros moleculares do adsorvato. As Isotermas do tipo II ocorrem quando a adsorção é realizada em material não poroso ou com diâmetros maiores que microporos, isto é, meso ou macroporosos. O ponto de inflexão da isoterma geralmente ocorre perto da conclusão da primeira monocamada adsorvida e com o aumento da pressão relativa, a segunda e as camadas mais altas são completadas até que a saturação do número de camadas adsorvidas torne-se infinito. Isotermas do tipo III são caracterizadas pela facilidade de adsorção no decorrer do processo, devido à interação do adsorvato com a camada adsorvida ser maior que a interação com a superfície do adsorvente (LOWELL & SHIELDS, 1991) e por este possuir variação no tamanho dos poros (MEDEIROS, 2001). O quarto tipo de isotermas ocorre em adsorventes porosos, e a inflexão indica a proximidade da conclusão da primeira monocamada, indicando a presença de duas camadas adsorvidas. O tipo V de isotermas resulta de uma interação pequena entre adsorvato e adsorvente, similares ao tipo III, sendo que o adsorvente possui tamanho de poros entre 15 e 1000 Å (LOWELL & SHIELDS, 1991).