

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO NaCl E SURFACTANTE
PROFIBER NA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G PELAS
ESCAMAS DE PEIXE**

CAMILA VARGAS NEVES

FEVEREIRO - 2016

TOLEDO – PR

CAMILA VARGAS NEVES

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO NaCl E SURFACTANTE
PROFIBER NA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G PELAS
ESCAMAS DE PEIXE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste, em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba

FEVEREIRO - 2016

TOLEDO – PR

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.

Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

N518a Neves, Camila Vargas
Avaliação da influência do eletrólito NaCl e surfactante Profiber
na adsorção do corante reativo azul 5G pelas escama de peixe /
Camila Vargas Neves. -- Toledo, PR : [s. n.], 2016.
xxi, 105 f. : il., (algumas color.), tabs., figs.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade
Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de
Engenharias e Ciências Exatas.

1. Engenharia química – Dissertação 2. Adsorção de corantes 3.
Adsorvente alternativo – Escama de peixe 4. Adsorção de corantes
têxteis 5. Eletrólitos 6. Modelagem matemática I. Borba, Carlos
Eduardo, orient. II. T

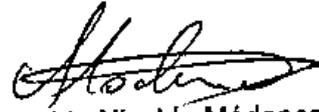
CDD 20. ed. 660.2972

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Camila Vargas
Neves a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 26
de fevereiro de 2016

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba
Orientador


Dr. Aparecido Nivaldo Módenes
Membro


Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele
Membro

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus pelo dom da vida, por sempre guiar minhas escolhas e me proporcionar sabedoria, saúde e determinação para enfrentar os desafios impostos pela vida.

À toda minha família que sempre me apoiou nesta caminhada, principalmente à minha mãe Ivone, meu pai Jurandir, minha irmã Karyne, que são a razão da minha vida.

Ao meu noivo Romeu, que é essencial para mim, pelo amor, carinho, incentivo, apoio, companheirismo, amizade e compreensão em todos os momentos.

Ao professor Dr. Carlos Eduardo Borba, pela orientação e grande exemplo de profissional a ser seguido, pela sua dedicação, paciência, incentivo e ensinamentos conduzidos durante este período, que foram primordiais para o desenvolvimento deste trabalho e para minha formação.

Aos professores Dr. Aparecido Nivaldo Módenes e Dr. Fabiano Bisinella Scheufele pelas contribuições dadas a este trabalho no exame de qualificação e na reta final da pesquisa.

À Ana Paula Nardino pela colaboração na parte experimental da pesquisa e pela amizade conquistada ao longo deste período.

Aos meus amigos conquistados no mestrado e colegas de pesquisa que estiveram ao meu lado em toda a caminhada.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Profissional e Ensino Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

A todos que contribuíram de alguma forma, direta ou indiretamente, para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
2.1 Objetivo Geral	2
2.2 Objetivos Específicos.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1 Fundamentação teórica.....	3
3.1.1 Indústria têxtil	3
3.1.2 Efluente têxtil	5
3.1.2.1 Corantes.....	5
3.1.2.2 Agentes auxiliares	7
3.1.2.3 Características do efluente têxtil	8
3.1.3 Adsorção no processo de tratamento de efluentes têxteis	9
3.1.4 Adsorção	10
3.1.5 Adsorventes	11
3.1.6 Sistemas de adsorção	12
3.1.6.1 Sistema fechado e batelada – tanque agitado.....	13
3.1.6.2 Sistema contínuo – leito fixo.....	13
3.1.7 Cinética de adsorção.....	15
3.1.7.1 Modelagem matemática da cinética de adsorção para sistemas fechado e batelada.....	16
3.1.7.2 Modelos fenomenológicos	18
3.1.7.2.1 Transferência de massa no filme líquido externo (difusão externa)	19
3.1.7.2.2 Adsorção-dessorção de Langmuir (adsorção na superfície)	19
3.1.7.2.3 Difusão na partícula.....	20
3.1.7.3 Modelos empíricos.....	23
3.1.7.3.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	23
3.1.7.3.2 Modelo de pseudo-segunda ordem.....	23
3.1.7.3.3 Modelo de elovich.....	24
3.1.8 Equilíbrio de adsorção	24
3.1.8.1 Condição de equilíbrio.....	24
3.1.8.2 Definição de constante de equilíbrio.....	26
3.1.8.3 Modelos de isotermas de adsorção	29
3.2 Revisão da literatura.....	30

3.2.1	Aplicação no processo de adsorção	30
3.2.2	Tratamentos aplicados a efluentes têxteis.....	32
3.2.3	Adsorventes utilizados na remoção de corantes	33
3.2.4	Efeito de agentes auxiliares na adsorção de corantes	33
3.2.5	Modelagem matemática do processo de adsorção de corantes	34
3.2.5.1	Modelagem matemática da cinética de adsorção	34
3.2.5.2	Modelagem matemática do equilíbrio de adsorção	35
3.3	Considerações finais sobre a revisão bibliográfica.....	36
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	38
4.1	Preparo de soluções e procedimento analítico.....	38
4.2	Preparo do adsorvente	38
4.3	Fisissorção de N ₂	39
4.4	Avaliação do estado de agregação das moléculas de corante RB5G.	39
4.5	Experimentos de adsorção em sistema fechado e batelada.....	39
4.6	Modelagem matemática.....	42
4.6.1	Equilíbrio de adsorção	42
4.6.2	Cinética de adsorção.....	42
4.6.3	Procedimento para estimativa dos parâmetros	43
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1	Procedimento analítico.....	45
5.2	Fisissorção de N ₂	46
5.3	Estado de agregação das moléculas de corante RB5G	48
5.4	Efeito do pH.....	51
5.5	Cinética de adsorção	53
5.5.1	Efeito da velocidade de agitação na cinética de adsorção.....	53
5.5.2	Efeito do eletrólito (NaCl) e surfactante (Profiber) na cinética de adsorção	56
5.5.3	Análise dos mecanismos de transferência de massa	58
5.6	Modelagem matemática.....	64
5.6.1	Equilíbrio de adsorção: efeito do eletrólito (NaCl) e do surfactante (Profiber).....	64
5.6.2	Cinética de adsorção: efeito do eletrólito (NaCl) e do surfactante (Profiber).....	69
6.	CONCLUSÕES.....	79
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

APÊNDICES	102
A. Espectro de absorção molecular do corante RB5G.....	103
B. Curva de calibração do corante RB5G	104
C. Estudo da influência de eletrólitos e surfactantes na determinação da concentração do corante RB5G em espectrômetro Uv-vis	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Modelos de isotermas de adsorção.....	30
Tabela 4.1 - Condições operacionais utilizadas nos experimentos de adsorção.	41
Tabela 5.1 - Valores de absorvância e concentração de corante RB5G com adição do eletrólito NaCl e do surfactante Profiber.....	46
Tabela 5.2 - Propriedades texturais das escamas de peixe de tilápia.....	47
Tabela 5.3 - Coeficiente angular da reta formada pelos dados da cinética de adsorção em um intervalo de tempo de $t = 20$ minutos nas velocidades de agitação de 450, 700, 1000 e 1400 rpm.	55
Tabela 5.4 - Coeficiente angular das retas ajustadas nas rotações de 450, 700, 1000 e 1400 rpm para o sistema (i).....	61
Tabela 5.5 - Coeficiente angular das retas ajustadas nas concentrações de 25, 50, 100, 150 e 200 mg L ⁻¹ para o sistema (i).....	62
Tabela 5.6 - Valores dos parâmetros da isoterma de Langmuir e número de agregação.	65
Tabela 5.7 - Dados da análise TXRF ao início e final da adsorção na fase líquida para os sistemas (i):RB5G-Adsorvente, (ii) RB5G-NaCl-Adsorvente, (iii) RB5G-Surfactante-Adsorvente. $C_{[NaCl]} = 0,5$ g L $C_{[Surfactante]} = 1$ g L ⁻¹	68
Tabela 5.8 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção na superfície e difusão externa para diferentes rotações.....	69
Tabela 5.9 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção na superfície e resistência ao filme líquido nas concentrações de 25, 100, 150 mg L ⁻¹	72
Tabela 5.10 - Constantes cinéticas de adsorção e coeficientes de determinação utilizados na predição dos sistema (ii) e (iii).	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Fluxograma geral da indústria têxtil. Adaptada de Carvalho, (1991). .	4
Figura 3.2 - Esquema representativo da camada difusa e dupla camada.....	7
Figura 3.3 - Representação da adsorção em monocamada e multicamada.	11
Figura 3.4 - Representação dos poros presentes em um adsorvente. Fonte: Adaptada de Weber & Smith (1986).....	11
Figura 3.5 - Tanque agitado - batelada. Fonte: McCabe <i>et al.</i> , (2001).....	13
Figura 3.6 - Adsorção em coluna de leito fixo. Fonte: FEUP (2013)	14
Figura 3.7 - Etapas da transferência de massa no interior da partícula. (1) difusão externa; (2) adsorção na superfície; (3) difusão interna.	16
Figura 3.8 - Estrutura de uma partícula de adsorvente didisperso (macroporos e microporos). Fonte: Borba (2009).	20
Figura 3.9 - Tipos de isotermas de adsorção. Fonte: McCabe <i>et al.</i> (2001).....	29
Figura 5.1 - Isotermas de fisissorção de N ₂ das escamas de peixe de <i>tilápia</i>	47
Figura 5.2 - Distribuição do tamanho dos poros da escama de peixe.....	48
Figura 5.3 - Condutividade da solução em função da concentração de corante RB5G. (a) Solução de corante RB5G (b) Solução de corante RB5G-NaCl (c) Solução de corante RB5G-Surfactante. pH = 2, T = 25°C.	50
Figura 5.4 - (a) Quantidade adsorvida de corante azul reativo 5G função do pH inicial. (b) Relação do pH final com o pH inicial no sistema de adsorção. ■ Sistema 1, □ Sistema 2, ▤ Sistema 3, ▥ Sistema 4.	52
Figura 5.5 - (a) Cinética de adsorção do corante RB5G com diferentes níveis de agitação. (b) Cinética de adsorção do corante RB5G com diferentes níveis de agitação até o tempo de 20 minutos. ■ 450 rpm, ○ 700 rpm, ● 1000 rpm, □ 1400 rpm. C ₀ = 100 mg L ⁻¹ , pH = 2. T = 25°C.....	54
Figura 5.6 - Cinética de adsorção dos sistemas em diferentes concentrações. (a) 25 mg L ⁻¹ (b) 100 mg L ⁻¹ e (c) 150 mg L ⁻¹ . ● RB5G-Adsorvente, ○ RB5G-NaCl-Adsorvente, Δ RB5G-Surfactante-Adsorvente. Velocidade de agitação = 1000 rpm, pH = 2, T=25°C.	57
Figura 5.7 - Estrutura molecular do corante reativo azul 5G. Fonte: Martins <i>et al.</i> , 2013.	59
Figura 5.8 - q em função de t ^{0,5} para o sistema (i) nas velocidades de agitação de (a) 450 rpm, (b) 700 rpm, (c) 1000 rpm, (d) 1400 rpm. C ₀ =100 mg L ⁻¹ , pH = 2, T=25°C.	60
Figura 5.9 - q em função de t ^{0,5} em diferentes concentrações. Sistema (i): (a) 25 mg L ⁻¹ , (b) 100 mg L ⁻¹ , (c) 150 mg L ⁻¹ . Sistema (ii): (d) 25 mg L ⁻¹ , (e) 100 mg L ⁻¹ , (f) 150 mg L ⁻¹ e Sistema (iii): (g) 25 mg L ⁻¹ , (h) 100 mg L ⁻¹ , (i) 150 mg L ⁻¹ . Velocidade de agitação = 1000 rpm pH = 2, T=25°C.....	63
Figura 5.10 - Isoterma de adsorção do corante RB5G pela escama de peixe para: (a) sistema (i), (b) sistema (ii) e (c) sistema (iii). pH = 2 e T = 25°C.....	65
Figura 5.11 - Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção do corante RB5G. — Adsorção na superfície ---- Difusão externa. (a) 450 (b) 700, (c) 1000, (d) 1400 rpm. C ₀ =100 mg L ⁻¹ . T=25°C.....	70
Figura 5.12 - Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção do sistema (i). Adsorção na superfície ---- Difusão externa. (a) 25, (b) 100, (c) 150 mg L ⁻¹ . Velocidade de agitação = 1000 rpm, pH = 2, T=25°C.	72

Figura 5.13 - Condutividade elétrica e constante cinética de adsorção (k_{ads}) em função da concentração de corante RB5G.	73
Figura 5.14 - Simulação dos dados de cinética de adsorção do sistema (i) do modelo de adsorção na superfície. $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, Velocidade de agitação = 1000 rpm, pH = 2, T=25°C.	74
Figura 5.15 - ----- Simulação dados cinéticos Simulação dados cinéticos e equilíbrio. Modelo de adsorção na superfície para o sistema (ii): (a) 25 mg L^{-1} , (b) 100 mg L^{-1} , (c) 150 mg L^{-1} e sistema (iii): (d) 25 mg L^{-1} , (e) 100 mg L^{-1} , (f) 150 mg L^{-1}	76
Figura A.1 - Espectro de absorção do corante reativo azul 5G nas concentrações de 60 e 100 mg L^{-1}	103
Figura B.1 - Curva de calibração do corante reativo azul 5G para concentrações até 100 mg L^{-1}	104
Figura C.1 - Estudo da influência de eletrólitos e surfactantes na determinação da concentração do corante RB5G em espectrômetro Uv-vis.	105

NEVES, CAMILA VARGAS. **Avaliação da influência do eletrólito NaCl e surfactante Profiber na adsorção do corante reativo azul 5G pelas escamas de peixe.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, PR, 2016.

RESUMO

As indústrias têxteis geram grandes quantidades de águas residuais, as quais se caracterizam pela elevada coloração e presença de eletrólitos (NaCl, Na₂CO₃, NaOH), surfactantes, amaciantes, entre outros. Desta forma, estes efluentes precisam ser tratados antes de serem descartadas em corpos receptores. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo estudar a influência de agentes auxiliares, como eletrólitos (NaCl) e surfactantes (Profiber), na adsorção do corante reativo azul 5G (RB5G) pela escama de peixe do gênero tilápia (*Oreochromis niloticus*). Para a caracterização do adsorvente foi realizado o método de fisissorção de N₂. O efeito do pH inicial (2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 9,5) foi avaliado para os seguintes sistemas: (i) RB5G-Adsorvente, (ii) RB5G-NaCl-Adsorvente, (iii) RB5G-Surfactante-Adsorvente e (iv) RB5G-NaCl-Surfactante-Adsorvente. Os experimentos de adsorção foram realizados em sistema fechado e batelada e com controle de temperatura (25°C). Nos experimentos de cinética de adsorção foram avaliados os efeitos da velocidade de agitação (450, 700, 1000 e 1400 rpm) e da concentração inicial de RB5G (25, 100, 150) e os testes de equilíbrio foram realizados com base nos testes cinéticos. Para modelagem matemática dos dados cinéticos foram utilizados os modelos de difusão externa e adsorção na superfície e os dados de equilíbrio foram modelados pela isoterma de Langmuir. A caracterização da escama de peixe mostrou que o adsorvente é um material não poroso e com baixa área superficial. A maior capacidade de adsorção foi alcançada em pH 2. O tempo de equilíbrio obtido para processo de adsorção foi de 72 horas e a maior capacidade de adsorção foi alcançada na velocidade de agitação de 1000 rpm. O estudo cinético indicou que a adsorção do corante RB5G pela escama de peixe é extremamente favorável. O modelo cinético de adsorção na superfície foi o que melhor representou os dados experimentais. A presença do eletrólito (NaCl) e do surfactante (Profiber) favoreceram o equilíbrio de adsorção em 10 e 7%, respectivamente. A capacidade máxima de adsorção da escama de peixe foi de 272 e 299 e 291 mg g⁻¹ para os sistemas (i), (ii) e (iii), respectivamente. Além disso,

com o modelo cinético obtido neste trabalho foi possível prever o comportamento da cinética dos sistemas (ii) e (iii). Este trabalho mostrou o potencial da escama de peixe na remoção de corante com elevada capacidade de adsorção. A presença dos agentes auxiliares, tais como eletrólito o (NaCl) e o surfactante (Profiber) influenciou de forma favorável o processo de adsorção do corante RB5G pela escama de peixe.

Palavras-chave: adsorção, eletrólitos, escama de peixe, corantes, modelagem matemática, modelos preditivos.

NEVES, CAMILA VARGAS. **Influence of electrolyte (NaCl) and surfactant (Profiber) in adsorption of reactive blue 5G dye by fish scales.** Dissertation in Chemical Engineering. West Parana State University. Toledo, PR, 2016.

ABSTRACT

The textile industry are responsible to generate a large volume of wastewater that are characterized by high coloration, electrolytes (NaCl, Na₂CO₃, NaOH), surfactants, softeners, etc. Thus, these wastewaters require previous treatment to its disposal in the receiving bodies of water. The aim of this work was to evaluate the influence of electrolyte (NaCl) and surfactant (Profiber) in adsorption of reactive blue 5G dye by fish scale (*Oreochromis niloticus*). The adsorbent was characterized by N₂ physisorption. The initial pH (2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 9,45) were evaluated for the systems: (i) RB5G-Adsorbent, (ii) RB5G-NaCl-Adsorbent, (iii) RB5G-Surfactant-Adsorbent e (iv) RB5G-NaCl-Surfactant-Adsorbent. The adsorption experiments were performed in closed and batch system (25°C). The effects of stirring speed (450, 700, 1000, 1400 rpm) and initial concentration (25, 50, 100, 150, 200 mg L⁻¹) were evaluated in adsorption kinetics. The equilibrium data was determined based on kinetics tests. The kinetics data were modeled by external diffusion and adsorption in the adsorbent sites. The equilibrium data were modeling by Langmuir isotherm. The adsorbent characterization indicated that fish scale is a non-porous material. The best adsorption capacity occurred in pH 2. The equilibrium was obtained in 72 hours. The effect best adsorption capacity occurred in 1000 rpm. The kinetics studies indicated that RB5G dye adsorption using fish scale was highly favorable. The kinetic data were best represented by adsorption in the adsorbent sites model. The electrolyte (NaCl) and surfactant (Profiber) the equilibrium adsorption in 10 and 7%, respectively. The maximum adsorption capacity were 272, 299 and 291 mg g⁻¹ for the systems (i), (ii) and (iii), respectively. This work indicated that fish scale is a great adsorbent with high adsorption capacity. The presence of the electrolyte (NaCl) and surfactant (Profiber) influenced favorably the adsorption of the dye RB5G by fish scales.

keywords: adsorption, eletrolyte, fish scale, dye, mathematical modeling.

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural que vem sendo deteriorado continuamente devido ao crescimento da população, desenvolvimento de atividades industriais e agrícolas, bem como o seu consumo desenfreado, levando à sua escassez.

As indústrias são responsáveis pela geração de uma grande quantidade de resíduos e, sendo grandes consumidoras de água, produzem uma quantidade significativa de resíduos líquidos que, geralmente, são despejados em corpos hídricos sem tratamento adequado. Devido à crescente conscientização ambiental da sociedade atual e regulamentações mais rigorosas, muitas empresas estão investindo não somente em tratamentos de efluentes para remoção dos contaminantes, mas também em processos que levam ao reuso, reciclagem e recuperação destes despejos líquidos.

Os corantes estão presentes em diversos ramos industriais, incluindo processos de curtimento de couro, indústrias alimentícias e principalmente na produção de têxteis. Estas moléculas de corantes, além de possuírem baixa biodegradabilidade são tóxicas ao homem e ao meio ambiente. Desta forma, precisam ser eliminadas das águas residuais antes de serem despejadas em corpos aquáticos.

O efluente têxtil se caracteriza pela presença de elevadas concentrações de corantes, devido ao baixo teor de fixação fibra-corante na etapa de tingimento do processamento têxtil. Também há a presença de agentes auxiliares, tais como, amaciantes, dispersantes e principalmente, os eletrólitos e surfactantes, que aumentam a complexidade destes efluentes.

A adsorção é um método ainda pouco utilizado na indústria para o tratamento de efluentes têxteis. Esta técnica se destaca pelo seu baixo custo em relação aos métodos convencionais e pode ser associada a adsorventes alternativos provenientes de resíduos industriais, como por exemplo, a escama de peixe que é um subproduto do beneficiamento do peixe disposto em grande quantidade e com pouca aplicabilidade.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar o efeito de agentes auxiliares no processo de adsorção do corante reativo azul 5G (RB5G) utilizando como adsorvente a escama de tilápia (*Oreochromis niloticus*).

2.2 Objetivos Específicos

- Determinação da área superficial, diâmetro e distribuição de poros do adsorvente pela técnica de fisissorção de nitrogênio;
- Avaliação do efeito do pH inicial da solução na adsorção do corante RB5G pela escama de peixe;
- Avaliação do efeito da velocidade de agitação
- Obtenção da cinética de adsorção do corante RB5G pela escama de peixe em diferentes concentrações iniciais de corante, bem como na presença de eletrólito (NaCl) e surfactante (Profiber);
- Obtenção do equilíbrio de adsorção com e sem a presença do eletrólito (NaCl) e surfactante (Profiber);
- Modelagem matemática da cinética e do equilíbrio de adsorção para todos os sistemas estudados;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fundamentação teórica

3.1.1 Indústria têxtil

A indústria têxtil teve destaque mundial durante o período em que ocorreu a Revolução Industrial. No Brasil, o setor têxtil começou a se desenvolver de forma significativa a partir do início do século XX e teve destaque na década de 1940, quando alcançou o segundo lugar na produção têxtil mundial, exportando mundialmente devido a Segunda Guerra Mundial (KON & COAN, 2005).

Desde então, as indústrias têxteis vêm se desenvolvendo e agregando grande importância a economia brasileira. Segundo a ABIT – Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecção (2013) os estados que mais investem no setor têxtil e vestuário são Santa Catarina e São Paulo, considerados os maiores polos têxteis em volume de produção do Brasil.

Atualmente, são produzidas mais de 700 mil toneladas decorantes sintéticos, com aproximadamente 10.000 tipos diferentes de corantes (MAHMOODI *et al.*, 2011), dos quais cerca de 2.000 estão disponíveis para a indústria têxtil. No ano de 2005, a indústria têxtil brasileira consumiu em média 20 t/ano de corantes e na última década acredita-se que esse consumo tenha aumentado ainda mais (DALLAGO *et al.*, 2005). Deste total consumido, a porcentagem de corante perdida em águas residuais pode chegar até 50% devido aos baixos níveis de fixação fibra-corante na etapa de tingimento (MOHAN *et al.*, 2007).

As indústrias têxteis utilizam fibras naturais e/ou sintéticas para produzir tecidos com base em diferentes matérias-primas e obter uma grande variedade de produtos. De acordo com Carvalho (1991) existem diferentes sistemas de produção têxtil que variam conforme o tipo de produto final que se deseja fabricar. Há diversas maneiras de classificá-los, porém o método clássico leva em conta as plantas de fabricação de acordo com a fibra que está sendo processada: algodão, lã ou sintéticos (EPA, 1978). Apesar dessa diversificação, é possível descrever o processo têxtil em cinco etapas distintas, conforme ilustrado na Figura 3.1.

O beneficiamento é a etapa em que ocorre a preparação das fibras para o processo de fiação. A fiação consiste em diversas etapas que transformam as fibras em fios, dando consistência e resistência a ruptura. Nestas duas primeiras etapas são gerados somente resíduos sólidos, tais como, fiapos de tecidos, resíduos de fibras, fios. Na tecelagem e malharia os fios se transformam em tecido e a resistência a ruptura é dada através de um banho de goma. Os resíduos gerados nestas etapas são sólidos e líquidos por conta da lavagem dos tanques de goma. A etapa de acabamento gera a maior parte dos efluentes líquidos, em que ocorre o tingimento, estampagem do tecido para posterior amaciamento e brilho. No acabamento são empregados tratamentos químicos e físicos que modificam as propriedades das fibras e conferem as características do tecido. Desta forma, requer uma significativa carga de produtos químicos. A última etapa é a confecção, que transforma o tecido em roupa, seus resíduos são totalmente sólidos incluindo fiapos, fios, retalhos de tecidos, entre outros.

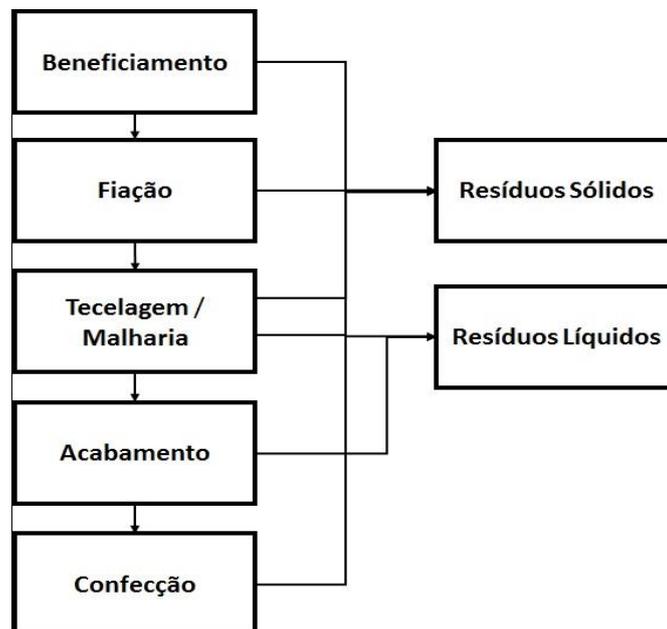


Figura 3.1 - Fluxograma geral da indústria têxtil. Adaptada de Carvalho, (1991).

Assim, a etapa do acabamento merece destaque pois é responsável pelo consumo de elevados volumes de água e produtos químicos. O acabamento envolve os processos de desengomagem, alvejamento, mercerização, tingimento,

amaciamento e estampagem e é denominado processo úmido, em função da quantidade de efluentes líquidos gerados (SCHUBERT, 2000). Os reagentes químicos utilizados são bem diferentes quanto à composição química, variam de compostos inorgânicos, polímeros e até produtos biológicos (AOUNI *et al.*, 2012).

Neste contexto, a indústria têxtil se destaca no cenário ambiental devido ao seu elevado potencial poluidor e o desenvolvimento de alternativas para o tratamento de suas águas residuais se torna essencial.

3.1.2 Efluente têxtil

O processamento têxtil é responsável por grande quantidade de resíduos dispostos no meio ambiente. Estes resíduos são altamente poluidores e contém elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente (LIU *et al.*, 2014).

As composições do efluente têxtil se diferem devido a variedade de receitas, técnicas, máquinas, matérias-primas e tecidos (CORREIA *et al.*, 2008). A extrema diversidade de matérias-primas e sistemas de produção utilizados pela indústria têxtil dificulta a avaliação das características de efluentes e, posteriormente, a definição de tecnologias de controle de poluição (AOUNI *et al.*, 2012).

De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente pela Resolução nº 357/2005, que dispõe sobre os padrões de lançamentos de efluentes em corpos aquáticos, os corantes presentes nos efluentes devem ser *virtualmente ausentes** e a concentração dos demais componentes do efluente devem respeitar os limites estabelecidos para o lançamento nos corpos aquáticos.

3.1.2.1 Corantes

Os corantes são moléculas orgânicas altamente estruturadas e de difícil degradação biológica (LIN & LIU, 1994) e podem se ligar a superfícies ou tecidos para conferir cor. Nas moléculas de corante existem dois componentes importantes: o grupo cromóforo é responsável pela produção da cor e o grupo auxocromo que

* Termo utilizado pela Resolução CONAMA N°357, de 17 de março de 2005.

aumenta a afinidade do corante com as fibras (GUPTA & SUHAS, 2009), além de tornar a molécula solúvel em água.

Segundo Demirbas (2009) há diversos tipos de corantes utilizados na indústria têxtil, que podem ser corantes básicos, ácidos, diretos, azo, corantes de mordente, corantes de tina, corantes dispersos e corantes de enxofre. Dentre os tipos de corantes citados anteriormente, os corantes da classe azo são os principais corantes utilizados atualmente e representam cerca de 70% do total de corantes produzidos (FORGACS *et al.*, 2004; AHMAD & HAMEED, 2010).

O corante reativo azul 5G (RB5G) é amplamente utilizado no setor têxtil na etapa do tingimento do jeans devido a sua alta fixação fibra-corante e estabilidade química. Pertence ao grupo químico 'azo', ou seja, possuem dois nitrogênios ligados entre si com ligações duplas ligados à dois radicais, além disso, apresentam dois grupos reativos: vinilsulfona e monoclorotriazina (KOPRIVANAC *et al.*, 2005; MARTINS *et al.*, 2013).

Como os corantes são moléculas orgânicas de cadeia elevada, quando se encontram em altas concentrações podem se juntar para formar agregados como dímeros, trímeros e até mesmo micelas (COATES, 1969; WALKER & WEATHERLEY, 2001). O processo de formação dos agregados pode ocorrer num intervalo pequeno de concentrações e uma forma de avaliar esta mudança no estado de agregação das moléculas é por meio da condutividade (MANIASSO, 2001).

Além disso, dependendo das características do meio aquoso em que se encontram (ácido ou básico) as moléculas de corante podem adquirir carga elétrica superficial. Assim, pode ocorrer o fenômeno de formação da camada difusa que são forças de repulsão entre duas moléculas carregadas superficialmente com a mesma carga. A princípio, os íons positivos são atraídos pela molécula negativa, formando uma camada compacta ao redor da superfície da molécula por meio de forças de Van der Waals. Os demais íons positivos presentes no meio aquoso são repelidos pela dupla camada e com isso de forma a camada difusa (LEME, 1990). A Figura 3.2 apresenta um esquema representativo sobre a formação da camada difusa.

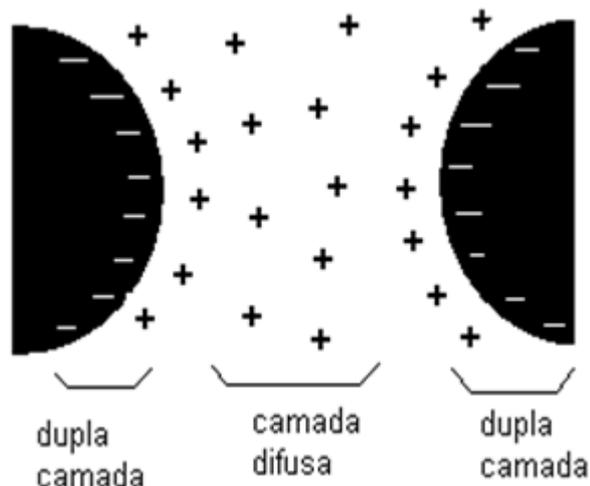


Figura 3.2 - Esquema representativo da camada difusa e dupla camada.

3.1.2.2 Agentes auxiliares

Os agentes auxiliares são utilizados na indústria têxtil para melhorar o acabamento do produto final no processo do tingimento. Algumas propriedades atribuídas a ele são: peso, toque, recuperação da ruga, vinco permanente, impermeabilidade, fungicida, antitraça, antiestática, antiencolhimento (PERUZZO, 2003). Estes produtos químicos podem ser ácidos, bases, sais, oxidantes, redutores, solventes orgânicos e produtos orgânicos diversos (CORREIA *et al.*, 2008).

Os eletrólitos tem a função retardante, ou seja, reduzem a taxa na qual o corante se adsorve na fibra e evita o excesso de coloração do tecido. Os surfactantes são amaciantes e dispersantes de corantes, reduzem a tensão superficial do líquido e melhoram a interação fibra-corante (PERES & ABRAHÃO, 1998; PERUZZO, 2003).

Segundo Correia *et al.* (2008) o alto grau de fixação fibra-corante depende de diversos fatores, tais como, tempo de contato, temperatura, pH e concentração de agentes auxiliares químicos. Entre os agentes auxiliares, os eletrólitos e surfactantes são os mais utilizados, pois ajudam a fixar a cor do corante na fibra do tecido e reduzem a tensão superficial dos líquidos, respectivamente (BELTRAME, 2000). Os eletrólitos mais utilizados são o cloreto de sódio e o sulfato de sódio (PERUZZO, 2003).

O estudo dos efeitos de agentes auxiliares no processo de adsorção é de suma importância pois permite avaliar a eficiência do tratamento de um efluente mais próximo do real, visto que a medida que produtos químicos são inseridos no processo o efluente se torna mais complexo e de difícil manuseio.

3.1.2.3 Características do efluente têxtil

Como a indústria têxtil está em constante atualização para aprimorar a qualidade do produto final, os processos se adaptam à medida que surgem novas técnicas e reagentes. Portanto, cada indústria possui etapas características e dão origem a diferentes despejos (INETI, 2002).

De forma geral, o efluente têxtil é uma mistura de corantes, compostos orgânicos, metais pesados, alto teor de sólidos totais dissolvidos, surfactantes, sais, compostos clorados, moderadas taxas de demanda química de oxigênio e demanda biológica de oxigênio (SALLEH *et al.*, 2011).

A cor acentuada é a característica mais notória do efluente têxtil. A presença de corantes em corpos aquáticos, mesmo em pequenas concentrações, provoca a alteração da cor da água, dificulta a transmissão de luz solar e a realização da fotossíntese pelas plantas aquáticas, o que leva ao desequilíbrio de todo o ecossistema (SHEN *et al.*, 2009). Além disso, os corantes podem conferir toxicidade para os organismos aquáticos, pode ser mutagênico, carcinogênico e causar sérios danos aos seres humanos, tais como disfunção dos rins, do sistema reprodutivo, fígado, sistema nervoso central (SALLEH *et al.*, 2011).

Como dito anteriormente, a maioria das operações envolvidas na etapa de acabamento requer uma elevada carga de produtos químicos, conhecidos como agentes auxiliares, os quais compõem parte do efluente têxtil (CARREIRA, 2006).

Os metais pesados presentes no efluente têxtil podem ser provenientes da própria molécula do corante ou de outros materiais utilizados no processo de tingimento (BELTRAME, 2000). Em casos em que são utilizados corantes e sais contendo metais, o teor de metal presente no efluente final pode ser considerado alto (CORREIA *et al.*, 2008), desta forma, a remoção de metais também deve ser considerada.

Portanto, antes de definir uma tecnologia apropriada para o tratamento de efluentes têxteis, é necessário identificar os tipos de resíduos presentes para tomar medidas que atendam a legislação vigente.

3.1.3 Adsorção no processo de tratamento de efluentes têxteis

Existem diversas técnicas que podem ser aplicadas ao tratamento de efluentes têxteis. Portanto, para obter um bom desempenho é necessário escolher o método de tratamento que melhor se adapta as características do efluente a ser tratado.

Dentre todos os métodos físico-químicos para remoção de corantes em efluentes, a adsorção é uma das técnicas mais promissoras e efetivas na remoção de corantes não biodegradáveis (YAGUB *et al.*, 2014). Esta técnica tem uma ampla aplicabilidade no controle de poluição pois é capaz de remover diferentes tipos de poluentes orgânicos e inorgânicos de uma fase fluida. Por isso, a adsorção é reconhecida como um processo bastante versátil e atualmente está sendo amplamente utilizada na remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso (RAFATULLAH *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2014).

Na literatura, a remoção de corantes pelo processo de adsorção vem sendo bastante explorada nos últimos anos (CRINI, 2006; GUPTA & SUHAS, 2009; SALLEH, *et al.*, 2011; ANASTOPOULOS & KYZAS, 2014). No entanto, pode-se perceber que o estudo da remoção de corantes em efluentes simulados e reais ainda é pouco explorado.

Desta forma, a adsorção vem ganhando interesse dos pesquisadores por ser uma técnica simples e de fácil aplicação, bem como pela sua alta eficiência e baixo custo em relação as técnicas de tratamento convencionais, quando utilizados adsorventes alternativos (QADEER, 2007). Além disso, esta técnica produz um efluente final com baixo teor de poluentes e sem a formação de substâncias nocivas.

3.1.4 Adsorção

O processo de adsorção é baseado na seletividade de componentes presentes em uma dada mistura por meio de partículas sólidas porosas (adsorventes). Neste processo um ou mais componentes (adsorvatos) de uma fase fluida são adsorvidos na superfície de um sólido denominado adsorvente. Este fenômeno de transferência de massa ocorre devido à diferença de potencial químico do componente na solução e na superfície do adsorvente. A capacidade de remoção do adsorvente está relacionada com a sua área superficial, bem como com o tamanho da molécula do adsorvato (McCABE *et al.*, 2001). Este processo pode ocorrer de duas maneiras: adsorção física e adsorção química.

De acordo com Coulson & Richardson (1982) a adsorção física ocorre por meio de interações físicas entre o soluto e a superfície do sólido adsorvente, em especial forças de Van der Waals, sem a ocorrência de reações químicas na interface sólido-líquido. É um processo rápido e reversível decorrente da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas (FOUST *et al.*, 1982). Outro fato característico deste tipo de adsorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (GOMIDE, 1980).

A adsorção química consiste em interações moleculares entre adsorvato-adsorvente, em que as forças de interações são mais intensas, quando comparadas às forças observadas na adsorção física. A quimissorção se dá em uma única camada de interação com o adsorvente, mas após a formação desta, pode haver a formação de outras camadas, que interagem entre si por forças de interações fracas (COULSON & RICHARDSON, 1982). Em muitos casos a adsorção química é irreversível e é difícil separar o adsorvato do adsorvente (FOUST *et al.*, 1982). A Figura 3.3 ilustra a adsorção em monocamada e multicamadas.

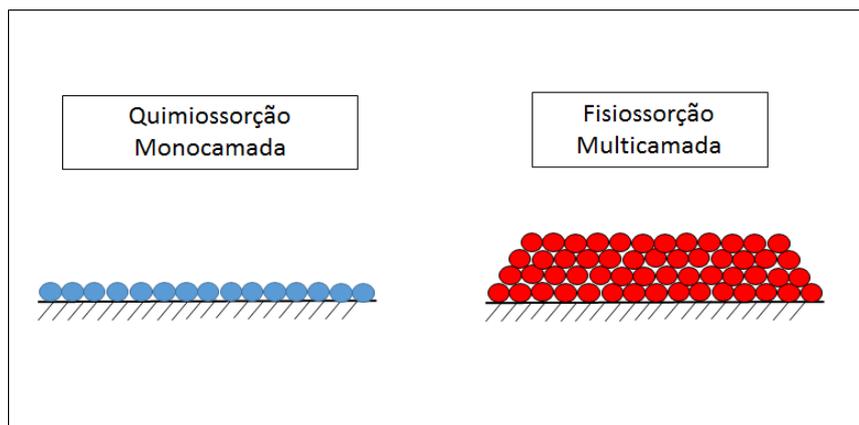


Figura 3.3 - Representação da adsorção em monocamada e multicamada.

3.1.5 Adsorventes

De acordo com Ruthven (1984), os adsorventes são partículas sólidas porosas que tem a capacidade de reter o soluto sobre a sua superfície. Portanto, um bom adsorvente, na maiorias das vezes, deve possuir uma estrutura porosa com área superficial elevada, a qual pode lhe conferir uma alta capacidade de adsorção. Além disto, o processo de adsorção deve apresentar uma cinética favorável, ou seja, ocorrer de forma rápida (GUPTA & SUHAS, 2009). A Figura 3.4 ilustra a estrutura de um adsorvente poroso.



Figura 3.4 - Representação dos poros presentes em um adsorvente. Fonte: Adaptada de Weber & Smith (1986).

Informações sobre a capacidade de adsorção de um adsorvente, bem como, da afinidade adsorvato-adsorvente podem ser obtidas a partir de dados de isoterma

de adsorção, enquanto a favorabilidade do processo de adsorção pode ser avaliada a partir de dados cinéticos. Outra informação importante sobre o sistema adsorvato-adsorvente é a regenerabilidade do adsorvente (KARCHER *et al.*, 2002) que permite a sua reutilização em um mesmo sistema e aumenta sua vida útil, além de diminuir o custo do processo.

Há diversos tipos de adsorventes que podem ser utilizados para remoção de corantes. O carvão ativado é bastante utilizado devido a sua elevada área superficial e volume de poros, além de apresentar boa resistência mecânica e química (RUTHVEN, 1984). Porém, a dificuldade de regeneração e seu alto custo incentivam a busca por adsorventes alternativos (ROBINSON *et al.*, 2001). Podem ser derivados do próprio carvão mineral, biomassa e resíduos industriais (GUPTA & SUHAS, 2009). Existem também os adsorventes naturais, que possuem altas capacidades de adsorção, como as argilas e zeólitas (RAFATULLAH *et al.*, 2010).

Ainda segundo Rafatullah *et al.* (2010) as biomassas (vivas ou mortas) como algas, fungos, possuem um elevado potencial adsorvente, além da disponibilidade em grandes quantidades a baixo custo. Da mesma forma ocorre com os resíduos agrícolas e industriais, que além da abundância na natureza, requerem o mínimo de processamento e isso reduz seu custo de produção, tais como frutas, cascas, sementes, entre outros (SALLEH *et al.*, 2011; GUPTA & SUHAS, 2009).

3.1.6 Sistemas de adsorção

Os sistemas de adsorção são amplamente utilizados para tratamento de águas residuais, muitas destas aplicações estão na remoção de corantes e também na remoção de metais pesados (WAN NGAH *et al.*, 2011). O alto custo para remover traços destas impurezas por métodos tradicionais (precipitação, coagulação) torna inviável a sua aplicação em larga escala (CRINI & BADOT, 2008), por isso o processo de adsorção se torna uma alternativa.

O processo de adsorção pode ser operado em sistema fechado e batelada, utilizando tanques com sistema de agitação, ou em sistema contínuo, utilizando colunas de leito fixo ou fluidizado.

3.1.6.1 Sistema fechado e batelada – tanque agitado

O sistema batelada é bastante utilizado em escala laboratorial, em que se trabalha com pequeno volume de efluente para determinar as melhores condições de operação de um processo de adsorção, como por exemplo o pH inicial da solução, temperatura, velocidade de agitação e granulometria do adsorvente. Os estudos da cinética e do equilíbrio de adsorção também podem ser realizados em sistema fechado e batelada.

Geralmente, os experimentos em batelada antecedem o estudo para realização de um sistema contínuo, pois fornecem, juntamente com a modelagem matemática do processo, informações a respeito da cinética de transferência de massa e das condições de equilíbrio. No entanto, este tipo de sistema também pode ser utilizado a nível industrial dependendo das características do sistema adsorvato-adsorvente. A Figura 3.5 ilustra um sistema batelada do tipo tanque agitado.

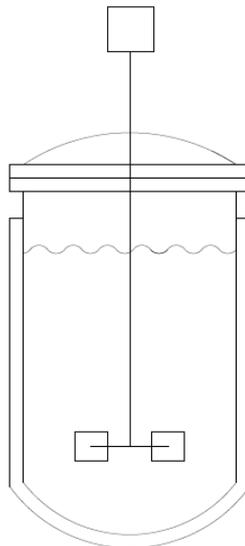


Figura 3.5 - Tanque agitado - batelada. Fonte: McCabe *et al.*, (2001).

3.1.6.2 Sistema contínuo – leito fixo

Os sistemas de tratamentos de efluentes envolvendo leito fixo são amplamente utilizados em escala industrial por permitir a operação em modo contínuo e o tratamento de volumes elevados de efluentes elevadas. Neste

sistema, o adsorvente é empacotado na coluna de leito fixo para posterior passagem das águas residuais, assim, conforme percorrem o leito, os contaminantes ficam retidos na superfície do adsorvente (GEANKOPLIS, 2003), caso haja afinidade entre o adsorvato e o adsorvente.

O escoamento, normalmente, é operado em fluxo ascendente para evitar formação de caminhos preferenciais (MELO, 2007) e também para que não haja compactação do leito que ocorre, principalmente, quando se utiliza materiais adsorventes com baixa resistência mecânica. Neste tipo de sistema, o tempo de contato do fluido com o adsorvente é um fator determinante para a eficiência do tratamento, portanto, a vazão volumétrica é um dos principais parâmetros no projeto (MCKAY & BINO, 1990). A Figura 3.6 apresenta o perfil de saturação (curva de ruptura) de uma coluna de leito fixo.

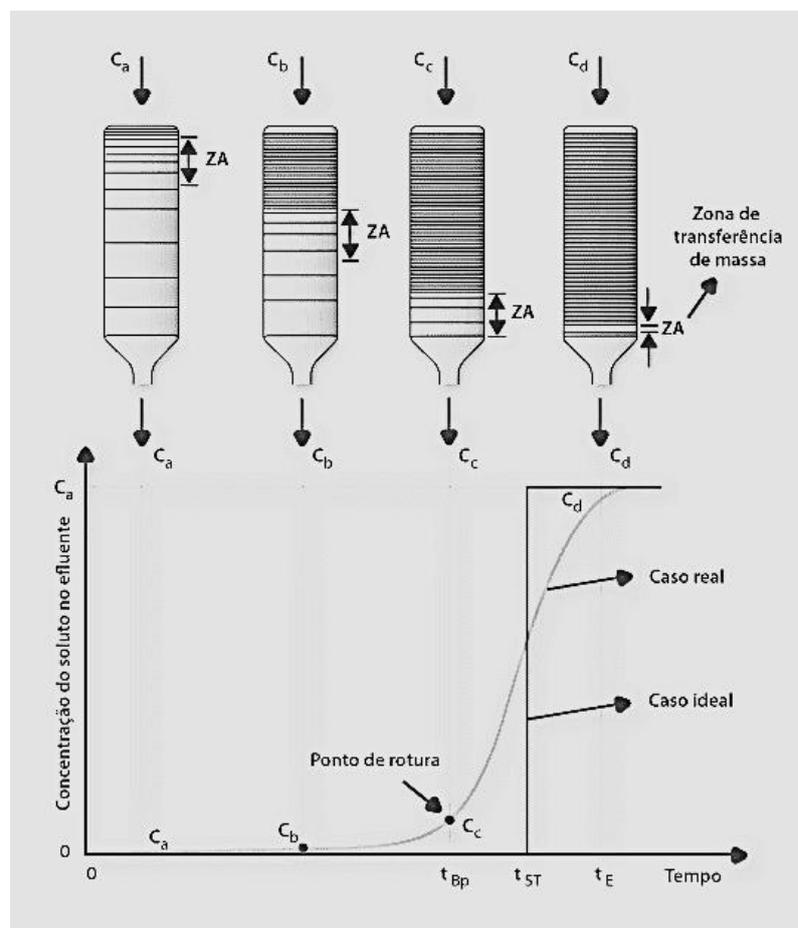


Figura 3.6 - Adsorção em coluna de leito fixo. Fonte: FEUP (2013)

Para a obtenção do perfil de saturação são realizadas medidas de concentração na saída da coluna em tempos predeterminados. Este processo depende da resistência a transferência de massa e da condição de equilíbrio. A concentração de soluto na saída do leito deve ser menor ou igual ao limite exigido pela legislação vigente.

A medida que a solução percorre o leito previamente empacotado, o adsorvato fica retido nos poros do adsorvente e então, é formada a zona de transferência de massa que corresponde ao fração não utilizada do leito. O ponto de ruptura se dá no momento em que a zona de transferência de massa se aproxima da saída da coluna. Posteriormente a concentração de saída começa aumentar até atingir o ponto de saturação. Neste momento todo o adsorvente presente na coluna está saturado e a concentração na saída do leito é igual a concentração inicial (GEANKOPLIS, 2003).

3.1.7 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorvato são adsorvidas, bem como permite a determinação do tempo de equilíbrio para determinadas condições operacionais. A cinética de adsorção é influenciada pelas características do adsorvente (estrutura de poros, área superficial), do adsorvato (tamanho e estrutura da molécula, solubilidade), pelas interações entre adsorvato-adsorvente e também pelas condições operacionais do sistema, tais como pH, temperatura, concentração inicial, tamanho da partícula, entre outros (HO, 2004; SUN & XINGJING, 1997).

Para descrever a cinética de adsorção podem ser utilizados modelos matemáticos, os quais podem ser empíricos ou fenomenológicos. Os modelos matemáticos fenomenológicos são elaborados a partir de balanços de massa na fase líquida e na fase sólida, os quais consideram os mecanismos de transferência de massa do processo (CHAHBANI & TONDEUR, 2000). Enquanto os modelos empíricos consideram apenas o balanço de massa na fase sólida.

Os mecanismos de transferência de massa presentes no processo de adsorção, considerando sólidos porosos, são os seguintes: 1) Transferência de massa do adsorvato do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente (difusão

externa); 2) Adsorção, propriamente dita, nos sítios do adsorvente; 3) Difusão do adsorvato nos poros do adsorvente (difusão interna) (FOGLER, 2002), conforme ilustra a Figura 3.7. As etapas (2) e (3) podem acontecer em série ou em paralelo, ou seja, tanto de forma sequencial quanto simultaneamente.

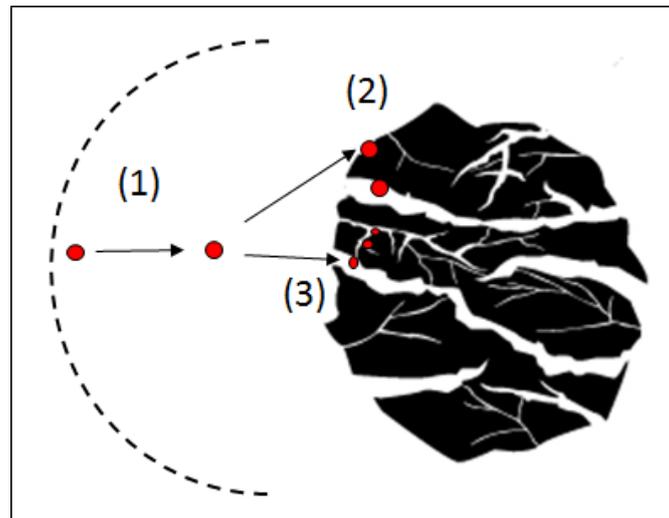


Figura 3.7 - Etapas da transferência de massa no interior da partícula. (1) difusão externa; (2) adsorção na superfície; (3) difusão interna.

3.1.7.1 Modelagem matemática da cinética de adsorção para sistemas fechado e batelada

O desenvolvimento de modelos matemáticos e a simulação computacional do processo de adsorção apresentam-se como uma importante ferramenta, pois permite o desenvolvimento de uma tecnologia da escala laboratorial para industrial. Os modelos matemáticos e as técnicas computacionais, quando adequados, auxiliam na identificação dos mecanismos envolvidos no processo, na análise e interpretação de dados experimentais de um sistema multivariável, na predição de respostas a mudanças de condições de operação e na otimização dos processos (VOLESKY, 2001).

A construção de um modelo matemático que represente a adsorção em sistemas do tipo fechado e batelada requer um balanço de massa no sistema, equações que representem adequadamente dos dados de equilíbrio e equações que representem os efeitos de transferência de massa que ocorrem no processo.

A Equação 3.1 representa um balanço de massa do soluto na fase líquida em um sistema do tipo fechado e batelada:

$$E^L - S^L \pm G^L/C^L = Ac^L \quad (3.1)$$

E^L é a entrada de soluto, S^L é a saída de soluto, G^L é a taxa de geração, C^L é o consumo e Ac^L é a taxa de acúmulo. Os termos E^L e G^L/C^L são considerados nulos. Assim, simplificando e reescrevendo a Equação 3.1 na forma diferencial, tem-se:

$$-S^L = Ac^L \quad \frac{VdC}{dt} = \frac{-mdq}{dt} \quad (3.2)$$

V é o volume de solução (L), C é a concentração de soluto na fase líquida (mg L^{-1}) e t é o tempo (min).

Considerando o balanço de massa do soluto na fase sólida, tem-se a Equação 3.3:

$$E^S - S^S \pm G^S/C^S = Ac^S \quad (3.3)$$

E^S é a entrada de soluto, S^S é a saída de soluto, G^S é a taxa de geração, C^S é o consumo e Ac^S é a taxa de acúmulo, na fase sólida. Os termos S^S e G^S/C^S são considerados nulos. Assim, simplificando e reescrevendo a Equação 3.3, tem-se:

$$E^S = Ac^S \quad (3.4)$$

Levando em conta que a quantidade de soluto que sai da fase líquida (S^L) é igual à quantidade de soluto que entra na fase sólida (E^S), pode-se obter a Equação 3.5:

$$E^S = \frac{mdq}{dt} \quad (3.5)$$

Em que as condições iniciais são:

$$q(0) = q_0 \quad (3.6)$$

$$C(0) = C_0 \quad (3.7)$$

Desta forma, para descrever os diferentes modelos fenomenológicos de cinética de adsorção é preciso considerar as diferentes etapas limitantes de transferência de massa, que correspondem a entrada de soluto na fase sólida (E^S).

As equações da taxa cinética são funções matemáticas que descrevem a taxa de variação da concentração em relação ao tempo de uma dada espécie na fase sólida. Fisicamente, estas equações representam a etapa controladora do processo de transferência de massa.

3.1.7.2 Modelos fenomenológicos

Os modelos ditos fenomenológicos buscam descrever os principais fenômenos envolvidos no processo e para isto, usam os princípios básicos de conservação de massa, energia e quantidade de movimento. Por considerarem etapas elementares da transferência de massa, os parâmetros obtidos em modelos como estes possuem significado físico. Desta maneira, estes modelos são mais completos e podem representar o sistema de forma mais realista e até mesmo, ser preditivo (COUTINHO *et al.*, 2005).

Neste trabalho, os modelos fenomenológicos utilizados para descrever a cinética de adsorção levam em conta os balanços de massa na fase líquida e na fase sólida.

3.1.7.2.1 Transferência de massa no filme líquido externo (difusão externa)

A transferência de massa através do filme externo é tratada como um processo de difusão unidimensional através de uma camada plana. Considerando a transferência de massa no filme líquido externo como a etapa limitante, a equação cinética que leva em conta a resistência ao filme líquido é representada pela Equação 3.8.

$$\frac{dq}{dt} = \frac{K_F}{\rho_s} (C - C^*) \quad (3.8)$$

q é a concentração do corante no adsorvente (mg g^{-1}), C é a concentração de corante no seio da fase líquida (mg L^{-1}), C^* é a concentração de corante na interface solução-fase sólida no equilíbrio (mg L^{-1}), K_F é o coeficiente de difusão externa (min^{-1}) e ρ_s é a densidade do adsorvente (g L^{-1}).

Neste caso, temos a concentração de equilíbrio na fase líquida (C^*) calculada pela relação de equilíbrio representada pela Equação 3.9.

$$q = \frac{q_{\max} b C^*}{1 + b C^*} \quad (3.9)$$

3.1.7.2.2 Adsorção-dessorção de Langmuir (adsorção na superfície)

O modelo cinético apresentado pela Equação 3.10 é o de adsorção-dessorção de Langmuir, o qual descreve a etapa de adsorção da superfície do adsorvente como etapa limitante de transferência de massa.

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads} C (q_{\max} - q) - k_{des} q \quad (3.10)$$

k_{ads} é a constante cinética de adsorção ($L\ mg^{-1}\ min^{-1}$), k_{des} (min^{-1}) é a constante cinética de dessorção.

No equilíbrio ($dq/dt=0$), a Equação 3.10 se transforma na isoterma de Langmuir, sendo que o parâmetro b é a razão entre a constante cinética de adsorção e constante cinética de dessorção. Assim, a Equação 3.10 pode ser escrita como:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads} C(q_{max} - q) - \frac{k_{ads}}{b} q \quad (3.11)$$

3.1.7.2.3 Difusão na partícula

A transferência de massa dentro das partículas da fase sólida pode ser considerada como difusão nos poros ou difusão em um sólido homogêneo (JENA *et al.*, 2004). A partícula de um adsorvente pode ter uma estrutura de poros bidispersos (macroporos e microporos) como mostrado na Figura 3.8.

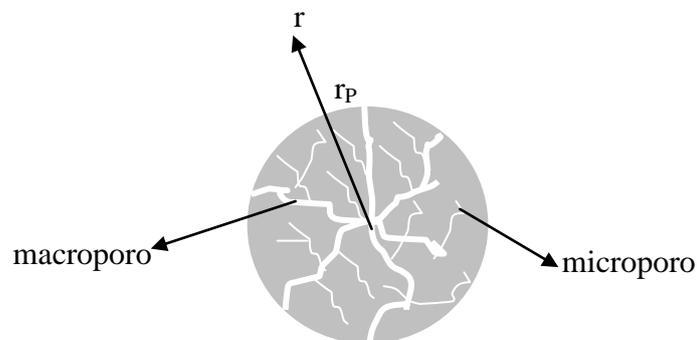


Figura 3.8 - Estrutura de uma partícula de adsorvente didisperso (macroporos e microporos). Fonte: Borba (2009).

De acordo com esta característica do adsorvente pode-se dizer que existem duas resistências difusionais: resistência à transferência de massa nos macroporos e nos microporos do adsorvente. Assim, a taxa de adsorção pode ser controlada pela difusão nos microporos ou pela difusão nos macroporos ou ainda pela combinação de ambos.

As equações que representam a taxa de transferência de massa nos macroporos e nos microporos são obtidas por meio de um balanço de massa.

Nos macroporos, tem-se (Ruthven, 1984):

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{Pj}}{\partial t} + \rho_s (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_j}{\partial t} = \varepsilon_p D_{MAPj} \left(\frac{\partial^2 C_{Pj}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{Pj}}{\partial r} \right) \quad (3.12)$$

ε_p é a porosidade do adsorvente.

Nos microporos, a difusão é descrita pela segunda lei de Fick (Ruthven, 1984):

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = D_{MIPj} \left(\frac{\partial^2 q_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial q_j}{\partial r} \right) \quad (3.13)$$

C_{Pj} é a concentração da espécie j nos macroporos da partícula, q_j é a concentração da espécie j na partícula, D_{MAPj} é a difusividade efetiva nos macroporos e D_{MIPj} é a difusividade efetiva nos microporos ($m^2 s^{-1}$).

Para descrever a difusão intrapartícula de uma forma simples é preciso considerar a partícula como um sólido homogêneo em que uma dada espécie j difunde de acordo com a segunda lei de Fick (AZEVEDO & RODRIGUES, 1999).

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = D_{efj} \left(\frac{\partial^2 q_j}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_j}{\partial r} \right) \quad (3.14)$$

D_{efj} é o coeficiente de difusão efetivo ($m^2 s^{-1}$).

A utilização da Equação 3.14 na representação da difusão intrapartícula em um sólido que possui tanto macro quanto microporos sugere que o parâmetro (D_{efj}) englobe a difusividade nos macro (D_{MAPj}) e microporos (D_{MIPj}).

A solução destas equações em geral é complexa. Para fazer o modelo mais tratável matematicamente, é realizada uma aproximação da segunda lei de Fick por uma expressão cinética mais simples, a qual foi proposta primeiramente por Glueckauf e Coates (1947) e denominado de modelo de força motriz linear. Este modelo é representado pela Equação 3.15.

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = -k_{S_j} a (q_j - q_j^*) \quad (3.15)$$

k_{S_j} é o coeficiente de transferência de massa para força motriz linear e a (min^{-1}) é a área superficial de transferência de massa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

Segundo proposto por Glueckauf e Coates (1947) o coeficiente de transferência de massa intrapartícula é correlacionado com a difusividade efetiva pela Equação 3.16.

$$k_{S_j} a = 15 \frac{D_{ef_j}}{r_p^2} \quad (3.16)$$

r_p é o raio da partícula (m).

A Equação 3.17 é uma simplificação da Equação 3.15 proposta por Cruz *et al.* (2006) e foi utilizada para descrever a taxa de transferência de massa nos poros do adsorvente. Este modelo considera a difusão interna como a etapa limitante da transferência de massa.

$$\frac{dq}{dt} = K_s (q_{eq} - q) \quad (3.17)$$

Em que K_s é o coeficiente de transferência de massa no adsorvente (min^{-1}).

A concentração de equilíbrio no adsorvente (q_{eq}) pode ser calculada a partir da isoterma de Langmuir, como função da concentração na fase líquida (C). Desta forma, a Equação 3.17 é escrita como:

$$\frac{dq}{dt} = K_s \left(\frac{q_{\max} bC}{bC + 1} - q \right) \quad (3.18)$$

3.1.7.3 Modelos empíricos

Os modelos empíricos geralmente são obtidos a partir de simples correlações matemáticas dos dados experimentais (SINGH & KULSHRESTHA, 1987) e os seus parâmetros, normalmente, não possuem significado físico. Estes dados são correlacionados, na maioria das vezes, pelo emprego de técnicas de regressão, associando parâmetros de desempenho do processo com as variáveis operacionais. Este tipo de modelo é restrito e não pode ser extrapolado para condições sob as quais as variações dos parâmetros não foram estudadas (COUTINHO *et al.*, 2005).

3.1.7.3.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção é o modelo pseudo-primeira ordem descrito por Lagergren (1898). É baseada na capacidade de adsorção do sólido e é representada pela Equação 3.19.

$$\frac{dq}{dt} = K_s (q_{eq} - q) \quad (3.19)$$

Sendo K_s a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_{eq} representam a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio.

3.1.7.3.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Equação 3.2 (HO & MCKAY, 1998; HO, 2006):

$$\frac{dq}{dt} = K_S (q_{eq} - q)^2 \quad (3.20)$$

K_S é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_{eq} é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}).

3.1.7.3.3 Modelo de elovich

Modelo de Elovich representa o processo cinético de quimiossorção, geralmente representa sistemas em que a superfície do adsorvente é heterogênea. Segundo Low (1960) a forma matemática que representa este modelo é dada pela Equação (3.21).

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta q) \quad (3.21)$$

α é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) e β é a relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação (g mg^{-1}).

3.1.8 Equilíbrio de adsorção

3.1.8.1 Condição de equilíbrio

Para um sistema homogêneo, a energia livre de Gibbs em uma fase α é determinada pelo número de mols de cada espécie presente na fase α , pela temperatura e pressão. Desta forma, pode-se escrever a relação funcional:

$$G^\alpha = G^\alpha(T^\alpha, P^\alpha, n_1^\alpha, n_2^\alpha, \dots, n_n^\alpha) \quad (3.22)$$

Em que G^α é a energia livre de Gibbs na fase α , T^α é a temperatura na fase α , P^α é a pressão na fase α , n_j^α é o número de mols de uma espécie j na fase α .

Diferenciando a Equação 3.22, tem-se:

$$dG^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T^\alpha}\right)_{P^\alpha, n^\alpha} dT^\alpha + \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial P^\alpha}\right)_{T^\alpha, n^\alpha} dP^\alpha + \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_j^\alpha}\right)_{P^\alpha, T^\alpha} dn^\alpha \quad (3.23)$$

Em que:

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T^\alpha}\right)_{P^\alpha, n^\alpha} = -S^\alpha \quad (3.24)$$

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial P^\alpha}\right)_{T^\alpha, n^\alpha} = V^\alpha \quad (3.25)$$

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_j^\alpha}\right)_{P^\alpha, T^\alpha} = \mu^\alpha \quad (3.26)$$

Substituindo as Equações 3.24, 3.25 e 3.26 em 3.23, temos:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha + V^\alpha dP^\alpha + \mu^\alpha dn^\alpha \quad (3.27)$$

No equilíbrio, a energia livre de Gibbs é mínima. A temperatura e pressão constantes, obtém-se a Equação 3.28, conhecida como relação de Gibbs-Duhem.

$$\sum_{j=1}^n \mu_j^\alpha dn_j^\alpha = 0 \quad (3.28)$$

A Equação 3.28 pode ser aplicada para duas fases (α e β), conforme mostrado Equação 3.29.

$$\sum_{j=1}^n \mu_j^\alpha dn_j^\alpha + \sum_{j=1}^n \mu_j^\beta dn_j^\beta = 0 \quad (3.29)$$

3.1.8.2 Definição de constante de equilíbrio

O mecanismo de adsorção pode ser representado pela Equação 3.30, em que A e S representam o adsorvente e solução, respectivamente. Este mecanismo foi proposto por Langmuir (1918).



Em que k_1 é a constante cinética de adsorção e k_2 a constante cinética de dessorção.

Aplicando a condição de equilíbrio, dada pela Equação 3.28, tem-se:

$$\mu^A dn^A + \mu^S dn^S + \mu^{AS} dn^{AS} = 0 \quad (3.31)$$

Em que A representa a fase líquida, S representa a fase sólida (sítios vazios do adsorvente) e AS os sítios adsorvidos do adsorvente.

Considerando a variação do número de moléculas no adsorvente é o oposto da variação de sítios vazios e a variação de mols da solução é proporcional a variação de sítios vazios:

$$dn^{AS} = -dn^S \quad dn^A = dn^S \quad (3.32)$$

Substituindo as Equações 3.32 na Equação 3.31, tem-se:

$$\mu^A dn^S - \mu^{AS} dn^S + \mu^S dn^S = 0 \quad (3.33)$$

Simplificando a Equação 3.33, temos:

$$\mu^A - \mu^{AS} + \mu^S = 0 \quad (3.34)$$

O potencial químico é definido em termos de atividade (a) da espécie em cada fase, de acordo com as seguintes Equações:

$$\mu^A = \mu^{A,ref} + RT \ln a^A \quad (3.35)$$

$$\mu^{AS} = \mu^{AS,ref} + RT \ln a^{AS} \quad (3.36)$$

$$\mu^S = \mu^{S,ref} + RT \ln a^S \quad (3.37)$$

Em que R é a constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), $\mu^{S,ref}$, $\mu^{A,ref}$, $\mu^{AS,ref}$ são os potenciais químicos de referência.

Substituindo as Equações 3.35, 3.36 e 3.37 na Equação 3.34, obtém-se uma constante \tilde{K} que engloba os coeficientes de atividade.

$$\tilde{K} = \frac{a^A}{a^{AS} a^S} \quad (3.38)$$

Desta forma, \tilde{K} pode ser definida como:

$$\tilde{K} = \exp\left(\frac{\mu^{S,ref} + \mu^{A,ref} + \mu^{AS,ref}}{RT}\right) \quad (3.39)$$

\tilde{K} é a constante de equilíbrio para o mecanismo de adsorção representado pela Equação 3.39. Desta forma, pode-se afirmar que a constante de equilíbrio depende da temperatura e dos potenciais químicos de referência.

Reescrevendo a constante de equilíbrio (Equação 3.38) em termos de coeficiente de atividade, tem-se:

$$\tilde{K} = \frac{\gamma^A \cdot q}{\gamma^{AS} q \gamma^S C} \quad (3.40)$$

Considerando sistema ideal, $\gamma=1$. A concentração de sítios vazios pode ser representada por $(q_{\max}-q)$.

$$\tilde{K} = \frac{q}{(q_{\max} - q) C} \quad (3.41)$$

Em que q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), q é a concentração na fase sólida (mg g^{-1}) e C é a concentração na fase líquida (mg L^{-1}).

Com o desenvolvimento do equacionamento baseado no mecanismo de adsorção (Equação 3.30) a constante de equilíbrio é representada pela Equação 3.41. Rearranjando-a e substituindo q , C , \tilde{K} por q_{eq} , C_{eq} e b , respectivamente, foi possível chegar na equação que representa a isoterma de adsorção de Langmuir.

$$q_{\text{eq}} = \frac{q_{\max} b C_{\text{eq}}}{1 + b C_{\text{eq}}} \quad (3.42)$$

Em que: q_{eq} = quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); q_{\max} = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); b = constante de equilíbrio de adsorção (L mg^{-1}); C_{eq} = concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}).

Segundo Langmuir (1918), sua aplicação é feita considerando que não há interação entre as espécies adsorventes e os adsorvatos são adsorvidos quimicamente em um número fixo e definido de sítios. Além disto, não considera interação entre as espécies adsorvidas.

3.1.8.3 Modelos de isothermas de adsorção

Equilíbrios de adsorção fornecem informações importantes sobre a distribuição da concentração de uma espécie entre as fases fluida e sólida a temperatura constante. Os dados de equilíbrio são usualmente descritos por modelos de isoterma de adsorção, as quais possuem parâmetros que podem estar associados às propriedades da superfície do adsorvente e a afinidade da espécie com o adsorvente (HO *et al.*, 2002).

Na Figura 3.9, são apresentados os tipos de isothermas de adsorção. As isothermas favoráveis apresentam uma curva com concavidade voltada para baixo, o que indica alta capacidade de adsorção mesmo em baixas concentrações na fase fluida. A isoterma linear indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração da espécie na fase fluida, não sendo possível, neste caso, a identificação da capacidade máxima de adsorção. Isothermas desfavoráveis apresentam uma curva com a concavidade voltada para cima, o que indica que é necessário altas concentrações de soluto para adsorver baixas quantidades de adsorvato no sólido. Finalmente, isothermas irreversíveis demonstram uma capacidade de adsorção constante independente da concentração do soluto na solução (McCABE *et al.*, 2001).

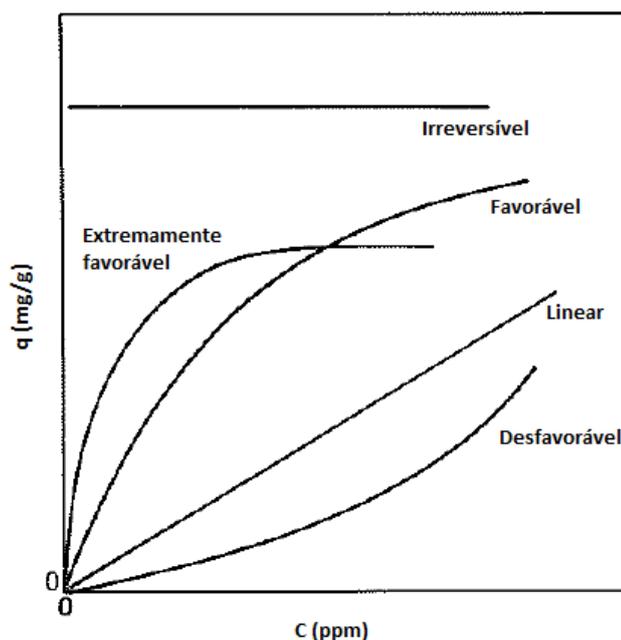


Figura 3.9 - Tipos de isothermas de adsorção. Fonte: McCabe *et al.* (2001).

Dentre as isotermas favoráveis existentes na literatura, o modelo de isoterma de Langmuir é o mais conhecido e utilizado para representar dados de equilíbrio de adsorção. Existem outros modelos de isoterma de adsorção bastante utilizados, tais como Freundlich e BET. Outros modelos são modificações da isoterma de Langmuir, como o Radke-Prausnitz, Toth, Temkin, cujas equações estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Modelos de isotermas de adsorção.

Modelo	Equação	Parâmetros Ajustáveis	Referência
Freundlich	$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n}$	K_F, n	Freundlich (1907)
Radke-Prausnitz	$q_{eq} = \frac{q_{max} K C_{eq}}{(1 + K C_{eq})^n}$	q_{max}, K, n	Radke & Prausnitz (1972)
Toth	$q_{eq} = \frac{q_{max} K C_{eq}}{(1/K + C_{eq}^n)^{1/n}}$	q_{max}, K, n	Toth (1971)
Temkin	$q_{eq} = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_{eq})$	K_T, b	Temkin (1940)
BET	$q_{eq} = \frac{q_{max} B C}{(C_s - C)[1 + (B - 1)(C/C_s)]}$	q_{max}, B, C_s	Brunauer <i>et al.</i> (1938)

3.2 Revisão da literatura

3.2.1 Aplicação no processo de adsorção

A adsorção se desenvolveu de acordo com as necessidades industriais e teve sua origem no século XVIII, quando Scheele (1773) e Fontana (1777) realizaram experimentos de adsorção de gases em carvão e argila e obtiveram as primeiras observações quantitativas. A aplicação moderna da adsorção está relacionada com as observações de Lowitz (1786), que removeu impurezas orgânicas de soluções de ácido tartárico utilizando carvão. Saussure (1814)

observou que os gases são adsorvidos por substâncias porosas e que este processo é favorecido com o aumento da temperatura, descobrindo então, o caráter endotérmico da adsorção (DABROWSKI, 2001).

A seletividade do processo de adsorção foi descoberta por Tswett (1903), que separou a clorofila e outros pigmentos vegetais por meio de sílica. A separação ocorreu devido à diferença de afinidade de adsorção da sílica em relação aos pigmentos. Esta descoberta foi não só o início de uma nova técnica analítica, mas também a origem de um novo campo da ciência (DABROWSKI, 2001).

A partir disso, esta técnica de separação é cada vez mais utilizada industrialmente e aprimorada para remoção de componentes indesejáveis de soluções líquidas ou de gases por meio de um adsorvente.

A adsorção tem diversas aplicações, como por exemplo, em águas residuais na remoção de metais pesados, como o selênio (KONGSRI, 2013), chumbo (LARGITTE & LAMINIE, 2015), cromo e cádmio (GHORBEL-ABID & TRABELSI-AYADI, 2015), na adsorção de fármacos (JIANG *et al.*, 2015), na remoção de compostos tóxicos como a nicotina (PI *et al.*, 2015). No tratamento de gases para remoção de dióxido de carbono CO₂ (SHAFEEYAN *et al.*, 2015), na adsorção de gases emitidos no processo de aquecimento do carvão (DUDZINSKA & CYGANKIEWICZ, 2015). Em processos de purificação há aplicação na área alimentícia, como a adsorção de compostos do aroma do café solúvel (benzaldeído e ácido acético) (ZUIM *et al.*, 2011), na recuperação de butanol em sistemas de fermentação (CAO *et al.*, 2015), na purificação de biogás (SIGOT *et al.*, 2014), hidrogênio (XIAO *et al.*, 2015) e também de óleos essenciais (RIBAS *et al.*, 2014), entre outras aplicações.

Na remoção de corantes a adsorção vem sendo bastante explorada tanto em sistemas do tipo batelada (LOW *et al.*, 1996; ROBINSON *et al.*, 2002; CHIOU *et al.* 2004; BHATNAGAR & JAIN, 2005; FIORENTIN *et al.*, 2010; MÓDENES *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2014, RIBEIRO *et al.*, 2015), quanto em sistemas de leito fixo (ROBINSON *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2005; PADMESH *et al.*, 2006; AKSU *et al.*, 2007; MARIN *et al.*, 2014).

De forma geral, os sistemas de adsorção em sistema fechado e batelada são utilizados para obter dados de equilíbrio e da cinética de adsorção. Os sistemas

envolvendo leito fixo são estudados visando aplicação industrial e complementam os estudos realizados em batelada. Por meio de dados laboratoriais de vazão volumétrica e altura do leito, são determinados o tempo de ruptura, entre outros parâmetros necessários para ampliação do processo em escala industrial e assim, permitir a operação em fluxo contínuo por meio de ciclos de regeneração.

3.2.2 Tratamentos aplicados a efluentes têxteis

Como citado anteriormente, os efluentes têxteis são caracterizados por conter altas concentrações de corantes, presença de agentes auxiliares e elevado teor de sólidos totais. Dentre os métodos convencionais aplicados na remoção de corantes em águas residuais pode-se citar coagulação e eletrofloculação. Estes métodos produzem uma grande quantidade de lodos que geram problemas na sua disposição final (CRINI, 2006; AOUNI *et al.*, 2012).

Outras tecnologias tais como, separação por membranas: nanofiltração e ultrafiltração (AUONI *et al.*, 2012), eletrocoagulação (KABDASLI *et al.*, 2009) também são utilizadas. No entanto, os processos de separação por membranas e eletrocoagulação são considerados caros em relação a adsorção. Na aplicação de processos oxidativos avançados ocorre a formação de subprodutos tóxicos (CRINI, 2006). Os tratamentos aeróbios e anaeróbios estão sendo desenvolvidos e aplicados mundialmente na remoção de corantes de águas residuais, porém possuem uma eficiência limitada e muitas vezes os corantes não são eliminados totalmente (GUPTA *et al.*, 2013; SULAK *et al.*, 2007).

A fim de atender a requisitos legais, alguns autores estudaram a combinação de métodos de tratamento para a remoção completa e eficiente do corante, como por exemplo, a combinação dos tratamentos eletroquímico e coagulação química (LIN & PENG, 1994) e também combinação de tratamento eletroquímico, coagulação e troca iônica (LIN & CHEN, 1997).

É importante ressaltar que cada método de tratamento tem as suas próprias vantagens e desvantagens. Desta forma, a técnica de tratamento escolhida deve ser capaz de reduzir a concentração do poluente a níveis aceitáveis pela legislação brasileira – CONAMA 357.

3.2.3 Adsorventes utilizados na remoção de corantes

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados na remoção de corantes e apesar de estar disponível comercialmente, geralmente são derivados de materiais naturais como biomassa, lignina ou carvão mineral (RAFATULLAH *et al.*, 2010). Os carvões ativados comerciais geralmente possuem uma capacidade de adsorção elevada devido a sua alta porosidade e área superficial, porém seu alto custo e difícil regeneração restringem seu uso (KANNAN & SUNDARAM, 2001; GUPTA *et al.*, 2013).

Outros tipos de adsorvente que podem ser utilizados na remoção de corantes são resíduos agrícolas e industriais. São encontrados em grande disponibilidade, tem baixo custo e podem ser utilizados sem um processamento térmico prévio (RAFATULLAH *et al.*, 2010). Estudos de revisão na literatura exploraram o uso de adsorventes alternativos de baixo custo provenientes de subprodutos agrícolas e industriais (CRINI, 2006; GUPTA & SUHAS, 2009; RAFATULLAH *et al.*, 2010; ANASPOSTOULOS & KYZAS, 2014).

Como exemplo destes resíduos tem-se, lascas de madeira (NIGAM *et al.*, 2000), biomassa de carvão ativado (GULNAZ *et al.*, 2004; SCHEUFELE *et al.*, 2016), bagaço de cana-de-açúcar (KARNITZ *et al.*, 2007), bagaço de laranja (FIORENTIN *et al.*, 2010), casca de amendoim (TANYILDIZI, 2011), escama de peixe (RIBEIRO *et al.*, 2015), dentre outros.

Nesse sentido, a escama de peixe se torna um adsorvente alternativo e de baixo custo, por ser um subproduto do beneficiamento de peixe disposto em grandes quantidades e com pouco reaproveitamento. Estudos recentes indicam o grande potencial de adsorção da escama de peixe para o corante reativo azul 5G, conforme apresentado por Ribeiro *et al.* (2015) alcançando uma capacidade máxima de adsorção de 230 mg g⁻¹.

3.2.4 Efeito de agentes auxiliares na adsorção de corantes

Alguns autores relatam a influência de eletrólitos e surfactantes no processo de adsorção de corantes. Dependendo do tipo do adsorvente, adsorvato e tipo de agentes auxiliares (sais e surfactantes) utilizados, a capacidade de adsorção pode aumentar ou diminuir.

Peruzzo (2003) estudaram a influência do sal (Na_2SO_4) na adsorção do corante verde de malaquita com carvão ativado e relatou um aumento na capacidade máxima de adsorção do adsorvente. IP *et al.* (2009) avaliaram o efeito do sal na adsorção do corante preto reativo em diferentes tipos de adsorventes. Li *et al.* (2010) estudaram o efeito do sal (NaCl) e surfactante na remoção de corantes aniônicos e catiônicos. Foi constatada uma diminuição na eficiência da adsorção na presença do surfactante, no entanto na presença de NaCl a eficiência do processo de adsorção aumentou para todos os corantes estudados. Zilly *et al.* (2011) mostraram que a adição de NaCl prejudica a adsorção e Na_2SO_4 favorece o processo de remoção do corante azul brilhante de remazol R (RBBR) pela enzima lacase. Gómez *et al.* (2014) estudaram o efeito da adição de NaCl na adsorção de azul de metileno utilizando sílica e o processo foi favorecido nas condições estudadas.

Existe a necessidade de aprofundar estudos relacionados na área pois ainda há poucos trabalhos na literatura que estudam a influência de eletrólitos e surfactantes na adsorção de corantes e esta influência varia muito com o sistema estudado.

3.2.5 Modelagem matemática do processo de adsorção de corantes

3.2.5.1 Modelagem matemática da cinética de adsorção

Para a descrição dos dados experimentais da cinética de adsorção, a maioria dos autores tem utilizado modelos empíricos, como por exemplo, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de Elovich (LEE *et al.*, 1999; HO, 2004; ASKU, 2005; BHATNAGAR & JAIN, 2005; ANIRUDHAN & RAMACHANDRAM, 2007; ALKAN *et al.*, 2008; FIORENTIN *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2010; MARTINS *et al.*, 2013; MÓDENES *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2014, MÓDENES *et al.*, 2015). Estes modelos empíricos consideram somente a concentração do adsorvato na fase sólida e não levam em conta o balanço de massa na fase líquida.

Poucos autores utilizam modelos cinéticos baseados nos mecanismos de transferência de massa. SHAFEEYHAN *et al.* (2014) apresentou uma revisão

destes modelos cinéticos existentes. Borba *et al.* (2011a) e Marin *et al.* (2014) modelaram os dados cinéticos utilizando os modelos de resistência ao filme externo, adsorção na superfície e difusão no adsorvente.

Os modelos empíricos são bastante utilizados na literatura, porém suas aplicações são limitadas, pois estes modelos levam em conta somente o balanço de massa na fase sólida. Desta forma, o modelo utilizado em determinadas condições operacionais não pode ser aplicado para prever processos que consideram outras variáveis. Assim, os modelos cinéticos baseados nos mecanismos de transferência de massa podem descrever de forma mais satisfatória os dados experimentais, pois consideram o balanço de massa na fase líquida e fase sólida simultaneamente.

3.2.5.2 Modelagem matemática do equilíbrio de adsorção

Existem diversos modelos matemáticos para representar os dados de equilíbrio de adsorção. O modelo de isoterma de Langmuir é o mais conhecido e utilizado no estudo do equilíbrio de adsorção (LOW *et al.*, 1996; ROBINSON *et al.*, 2002; BHATNAGAR & JAIN, 2005; PADMESH *et al.*, 2006; AL-DEGS *et al.*, 2008; FIORENTIN *et al.*, 2010; MÓDENES *et al.*, 2013; NOROOZI & SORIAL, 2013; LIU *et al.*, 2014; MARIN *et al.*, 2014; MARTINS *et al.*, 2013, MÓDENES *et al.*, 2015; RIBEIRO *et al.*, 2015).

A isoterma de Langmuir representa bem modelos de equilíbrio de adsorção de corantes que consideram a adsorção em monocamadas (MÓDENES *et al.*, 2013; MÓDENES *et al.*, 2015). Apesar disso, Ribeiro *et al.*, (2015) utilizou esta isoterma para descrever um sistema que considerou adsorção em multicamadas e muitos autores tem utilizado este modelo para descrever equilíbrios de troca iônica (LAN *et al.*, 2001; GODE & PEHLIVAN, 2003; BORBA *et al.*, 2011b; OSTROSKI *et al.*, 2014). Usualmente, a troca iônica é representada por isotermas de adsorção ou lei da ação das massas. O uso de isotermas de adsorção se deu por uma simplificação matemática do modelo em que a difusão das espécies liberadas é considerada negligenciável e não afetam a remoção de íons que estão presentes em solução (BORBA *et al.*, 2011; OSTROSKI *et al.*, 2014).

Como citado acima, o modelo de isoterma de Langmuir é bastante utilizado na literatura e descreve bem dados de equilíbrio que envolvem adsorção química e em monocamada, pois é um modelo matemático baseado no mecanismo de adsorção. Além disso, pode ser utilizado para representar outros tipos de sistemas de como adsorção em multicamadas e sistemas de troca iônica.

3.3 Considerações finais sobre a revisão bibliográfica

A crescente preocupação e conscientização da população atual com a preservação do meio ambiente traz consigo a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento e reuso de águas residuais, bem como o reaproveitamento de resíduos gerados pelas atividades agrícolas e industriais.

As indústrias têxteis são responsáveis por gerar grandes volumes de resíduos líquidos com elevadas cargas de corantes e produtos químicos, como os eletrólitos e surfactantes. O corante RB5G é um dos mais utilizados atualmente no processo de tingimento do jeans e a técnica de adsorção se destaca na remoção de corantes devido ao seu baixo custo e facilidade de aplicação. Por meio deste método, é possível fazer uso de adsorventes alternativos e de baixo custo como a escama de peixe, obtendo-se resultados satisfatórios. Este adsorvente é um subproduto abundante do beneficiamento do peixe com baixa aplicação e se torna uma alternativa viável na remoção de corantes de águas residuais.

No entanto, na literatura ainda existem poucos trabalhos que levam em consideração o efeito de agentes auxiliares (eletrólitos e surfactantes) no processo de adsorção de corantes, bem como a utilização da escama de peixe *Oreochromis niloticus* como adsorvente. Desta forma, nenhum trabalho foi encontrado em relação a avaliação da influência de eletrólitos e surfactantes utilizando a escama de peixe como adsorvente. E finalmente, levando em conta a modelagem matemática do processo de adsorção, também não foram encontrados trabalhos que utilizam modelos que possam prever este processo quando se avalia diferentes condições operacionais e até mesmo diferentes sistemas.

Desta forma, este trabalho vem para agregar na literatura, no estudo dos efeitos de agentes auxiliares no processo de adsorção utilizando um adsorvente ainda pouco estudado (escama de peixe) e também na modelagem matemática, se

propondo a utilizar modelos que possam prever o comportamento de um mesmo processo que considera diferentes condições operacionais e diferentes sistemas de adsorção.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparo de soluções e procedimento analítico

Uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} foi preparada a partir da diluição do corante RB5G em água destilada. Todas as soluções utilizadas nos experimentos de adsorção foram diluídas em água destilada a partir da solução estoque.

Para a quantificação da concentração de corante RB5G foi utilizado o espectrômetro Uv-vis (UV 1800 Shimadzu). Logo, foi necessário determinar o comprimento de onda máximo da solução por meio de espectrofotometria de absorção molecular no equipamento na faixa de 300-800 nm utilizando uma solução do corante RB5G na concentração de 100 mg L^{-1} .

Além disso, a solução do corante RB5G foi diluída na faixa de 1-100 mg L^{-1} com o objetivo de obter uma curva de calibração. A curva de calibração foi utilizada para determinar as concentrações de corante em todas as soluções, a qual relaciona a absorbância do corante com a sua concentração correspondente.

As varreduras de soluções de corante RB5G com a adição de eletrólito (NaCl) e surfactante (Profiber) foram realizadas para verificar a interferência na determinação da concentração do corante RB5G pelo espectrômetro Uv-vis. Desta forma, foi preparada uma solução estoque de corante RB5G e água destilada com concentração conhecida. Foram retiradas alíquotas da solução estoque e estas alíquotas foram 'dopadas' nas concentrações de 0,25 e 10 g L^{-1} de NaCl e 1 e 18 g L^{-1} de surfactante.

A solução de efluente sintética foi preparada com reagentes (produtos químicos auxiliares) cedidos por uma indústria têxtil do Noroeste Paranaense, bem como uma receita padrão de tingimento utilizada na etapa de acabamento.

4.2 Preparo do adsorvente

O adsorvente utilizado para os experimentos de adsorção foi a escama de peixe inteira do gênero tilápia (*Oreochromis niloticus*), subproduto proveniente de um frigorífico de peixe.

Inicialmente, as escamas de peixe foram lavadas com água corrente para retirada de resíduos oriundos do processamento industrial e em seguida, com água destilada. Após a lavagem, as escamas foram secas em estufa a uma temperatura de 60°C e armazenadas em refrigerador (-18°C) até sua utilização nos experimentos.

4.3 Fisissorção de N₂

Para determinar a área superficial das escamas de peixe, foi utilizado o método de fisissorção de N₂. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido em ebulição (77 K). O equipamento *BET NOVA 1200e*, da marca *Quantachrome*, foi utilizado e configurado para um tempo de equilíbrio de 30 segundos.

Os modelos utilizados para o ajuste dos dados das isotermas foram: (i) BET (Brunauer-Emmet-Teller), (ii) Barret, Joynere, Halenda (BJH) e (iii) Dubinin-Radushkevich (DR) (BARRET *et al.*, 1951; DOLLIMORE & HEAL, 1970).

4.4 Avaliação do estado de agregação das moléculas de corante RB5G

O experimento para avaliar o estado de agregação das moléculas foi realizado para observar o comportamento do corante RB5G em pH 2. Para tanto, foram preparadas soluções do corante RB5G na faixa de concentrações de 20 a 350 mg L⁻¹ e a condutividade de cada uma delas foi medida separadamente por meio de um condutivímetro. Este procedimento é bastante utilizado para determinar a concentração micelar crítica de surfactantes conforme metodologia de Tiecco *et al.* (2014). Os experimentos foram realizados para os sistemas: (i) RB5G-Adsorvente, (ii) RB5G-NaCl-Adsorvente e (iii) RB5G-Surfactante-Adsorvente.

4.5 Experimentos de adsorção em sistema fechado e batelada

Os experimentos de adsorção foram realizados em sistema fechado e batelada de acordo com um procedimento padrão. Este procedimento consistiu em misturar um volume fixo de solução contendo uma quantidade conhecida de

adsorvente, sob condições controladas (agitação, temperatura, tempo de contato e pH inicial). Ao final de cada experimento, foram retiradas alíquotas da fase líquida e a concentração de corante RB5G foi determinada por espectrômetro Uv-vis (UV 1800 Shimadzu) no comprimento de onda de 620 nm.

Inicialmente foi avaliado o efeito do pH da solução (2-9,5) na capacidade de adsorção do adsorvente para os sistemas (i) RB5G-Adsorvente, (ii) RB5G-NaCl-Adsorvente, (iii) RB5G-Surfactante-Adsorvente e (iv) RB5G-NaCl-Surfactante-Adsorvente. Os valores máximo e mínimo de pH foram baseados no pH da fórmula de tingimento e na maior capacidade de adsorção reportada na literatura, respectivamente. As concentrações de surfactante (1 g L^{-1}) e NaCl ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) foram baseados em uma receita padrão de tingimento utilizada por uma indústria têxtil, a qual forneceu ambos os reagentes.

Posteriormente, os experimentos de cinética e o equilíbrio de adsorção foram realizados na melhor condição de pH ($\text{pH} = 2$) nos sistemas (i), (ii) e (iii). Os experimentos foram realizados em triplicata.

Nos experimentos de cinética de adsorção foi adicionada uma determinada massa de adsorvente seco nas soluções de corante em um reator de vidro com controle de temperatura e agitação mecânica. Os experimentos de cinética de adsorção foram realizados em diferentes níveis de agitação e concentração iniciais de corante RB5G.

O teste de equilíbrio foi realizado utilizando uma incubadora com agitação orbital e controle de temperatura (*shaker*). Em frascos erlenmeyers foram adicionados a solução de corante RB5G e adsorvente e, então, mantidos sob agitação constante e temperatura controlada até o tempo de equilíbrio. O tempo de equilíbrio utilizado foi o tempo encontrado nos testes cinéticos (72 horas).

Tabela 4.1 - Condições operacionais utilizadas nos experimentos de adsorção.

Condições operacionais	Efeito do pH				Cinética de adsorção			Equilíbrio de adsorção		
Sistema	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(i)	(ii)	(iii)	(i)	(ii)	(iii)
pH	2 – 9,5	2 – 9,5	2 – 9,5	2 – 9,5	2	2	2	2	2	2
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Tempo de contato (h)	72	72	72	72	0 – 72	0-72	0-72	72	72	72
Velocidade de agitação (rpm)	150	150	150	150	450-1400	1000	1000	150	150	150
Massa de adsorvente (mg)	50	50	50	50	250	250	250	10-70	10 – 70	10-70
Concentração inicial de corante (mg L⁻¹)	100	100	100	100	25 - 200	25 - 150	25-150	100 – 400	100 – 400	100-400
Concentração de NaCl (mg L⁻¹)	0	0,25	0	0,25	0	0,25	0	0	0,25	0
Concentração de Surfactante (mg L⁻¹)	0	0	0,5	0,5	0	0	0,5	0	0	0,5
Volume de solução de corante (mL)	75	75	75	75	1500	1500	1500	75	75	75

Na Tabela 4.1 são apresentadas as condições operacionais utilizadas nos experimentos de adsorção. A concentração de corante RB5G no adsorvente foi calculada pela Equação 4.1.

$$q(t) = \frac{(C_0 - C(t))V}{m_{ads}} \quad (4.1)$$

Em que q é a quantidade de corante adsorvida no adsorvente (mg g^{-1}), V é o volume de solução (L), m é a massa de adsorvente (g), C é a concentração final de corante RB5G na fase líquida (mg L^{-1}) e C_0 é a concentração inicial de corante RB5G na fase líquida (mg L^{-1}).

4.6 Modelagem matemática

A modelagem matemática foi realizada com o intuito de descrever os dados de equilíbrio e de cinética de adsorção por meio de modelos disponíveis na literatura.

4.6.1 Equilíbrio de adsorção

Para descrever o equilíbrio de adsorção foi utilizado o modelo de isoterma de Langmuir (Equação 3.42), o qual se baseia nas hipóteses de que a superfície do sólido possui um número definido de sítios para adsorção, cada sítio é capaz de adsorver uma única molécula, a adsorção ocorre em uma única camada e não existe interação entre as moléculas adsorvidas.

4.6.2 Cinética de adsorção

Para a modelagem matemática da cinética de adsorção, foram utilizados os modelos matemáticos que consideram como etapa limitante da transferência de massa a difusão externa e a adsorção da superfície, representadas pelas Equações 3.8 e 3.11. Ambos modelos consideram mistura perfeita na fase líquida. Como dito anteriormente, o balanço de massa na fase líquida é o mesmo independente do

modelo. O que diferencia estes modelos matemáticos é o balanço de massa na fase sólida.

4.6.3 Procedimento para estimativa dos parâmetros

Os parâmetros dos modelos matemáticos utilizados na descrição do equilíbrio e da cinética de adsorção foram obtidos a partir de um ajuste dos modelos à dados experimentais. Para estimar os parâmetros ajustáveis dos modelos matemáticos foi utilizado o método de otimização simplex desenvolvido por Nelder & Mead (1965).

Os parâmetros da isoterma de Langmuir foram estimados a partir do ajuste modelo de isoterma aos dados de equilíbrio. Os parâmetros do modelo (q_{max} e b) foram obtidos a partir da minimização da função objetivo representada pela Equação 4.2.

$$OF = \sum_{j=1}^N \left(\left(\frac{q_j^{\text{exp}} - q_j^{\text{mod}}}{q_{\text{exp}}^{\text{max}}} \right) \right)^2 \quad (4.2)$$

N é número de dados experimentais, q_j^{exp} (mg g^{-1}) e q_j^{mod} (mg g^{-1}) representam a concentração de corante no adsorvente no equilíbrio, obtidas experimentalmente e pela isoterma de Langmuir, respectivamente. $q_{\text{exp}}^{\text{max}}$ (mg g^{-1}) é concentração máxima de corante no adsorvente obtida experimentalmente.

Os parâmetros dos modelos cinéticos foram estimados a partir do ajuste modelos aos dados experimentais da cinética de adsorção. Os parâmetros dos modelos (K_F e k_{ads}) foram obtidos a partir da minimização da função objetivo representada pela Equação 4.3. O método de Rosenbrock foi utilizado para resolver as equações diferenciais dos modelos cinéticos propostos. Os programas foram desenvolvidos no *software* Maple®.

$$OF = \sum_{j=1}^N \left(\frac{C_j^{\text{exp}} - C_j^{\text{mod}}}{C_j^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (4.3)$$

N é o número de dados experimentais, C_j^{exp} é a concentração de corante na fase líquida obtida experimentalmente (mg L^{-1}) e C_j^{mod} é a concentração de corante na fase líquida calculada pelo modelo cinético (mg L^{-1}).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Procedimento analítico

O comprimento de onda no qual o corante RB5G absorveu o máximo de radiação em espectrômetro Uv-vis foi de 620 nm em pH 2. Nos trabalhos desenvolvidos por Fiorentin *et al.* (2010), Martins *et al.* (2013), Ribeiro *et al.* (2015) foram obtidos os valores de 610, 610 e 620 nm, respectivamente. No Apêndice A são apresentados os espectros de absorção molecular do corante RB5G nas concentrações de 60 e 100 mg L⁻¹ obtidas em comprimento de onda de 620 nm. A curva de calibração do corante RB5G obtida em comprimento de onda de 620 nm é apresentada no Apêndice B. A curva de calibração obedeceu a Lei de Lambert-Beer na faixa de 1 – 100 mg L⁻¹ e o coeficiente de determinação da curva foi de 0,9994.

A adição de NaCl (0,25 e 10 g L⁻¹) e surfactante (1 e 18 g L⁻¹) à solução de corante não alteraram o comprimento de onda de máxima absorbância quando comparado à solução contendo apenas corante. Além disto, foi avaliado a influência dos agentes auxiliares na determinação da concentração do corante RB5G em solução, bem como em um efluente sintético. Os espectros de absorção molecular destas soluções estão apresentados no Apêndice C e pode-se notar que o comprimento de onda sofreu pouco deslocamento mesmo para a solução de efluente sintético. O efluente sintético foi preparado com os reagentes de uma receita de tingimento.

Na Tabela 5.1 é apresentada a absorbância de cada experimento e a sua respectiva concentração de RB5G. É possível notar que a presença dos agentes auxiliares não alteraram de forma considerável a determinação da concentração do corante RB5G. Apesar de ser observada uma pequena variação nos espectros de absorção molecular, foi possível utilizar a mesma curva de calibração do corante RB5G para todos os experimentos de adsorção.

Tabela 5.1 - Valores de absorvância e concentração de corante RB5G com adição do eletrólito NaCl e do surfactante Profiber.

Solução	Concentração (ppm)	Desvio (%)
RB5G	62	-
RB5G + 1 g L ⁻¹ surfactante	61	1,61
RB5G + 18 g L ⁻¹ surfactante	59	4,84
RB5G + 0,25g L ⁻¹ de NaCl	61	1,61
RB5G + 10 g L ⁻¹ de NaCl	58	6,45

5.2 Fisissorção de N₂

Na Figura 5.1 é apresentada a isoterma de fisissorção de N₂ para as escamas de peixe de *tilápia*. De acordo com Sing *et al.* (1982) foi obtido uma isoterma “Tipo IV”, característica de materiais mesoporosos. Na Figura 5.1 são observados uma histerese e um ponto de inflexão (ponto B). O tipo de histerese apresentado indica a presença de poros (mesoporos) enquanto o ponto de inflexão indica que a adsorção em monocamada se completou e a partir deste ponto ocorre o início da adsorção em multicamada.

Na Tabela 5.2 são apresentados os valores da área superficial, volume e tamanho de poros, os quais foram obtidos a partir do ajuste dos modelos de BET, BJH e DR aos dados experimentais da isoterma de fisissorção de N₂.

O volume de poros encontrado para a escama de peixe é considerado baixo (0,003 cm³ g⁻¹). O tamanho dos poros presentes no adsorvente foi em torno de 20 Å e de acordo com a IUPAC (1976) este valor é característico de materiais mesoporosos. A área superficial média encontrada para a escama de peixe inteira foi de 3 m² g⁻¹. Para a escama de peixe triturada, Ribeiro *et al.* (2015) obtiveram valores próximos de volume e tamanho de poros e a área superficial encontrada por estes autores foi de 2,6 m² g⁻¹ calculada pelo método BJH.

Ao comparar a área superficial da escama peixe com outros tipos de adsorventes provenientes de subprodutos industriais utilizados na adsorção de corantes, foram encontradas valores semelhantes, tais como, bagaço de laranja com 3 m² g⁻¹ (FIORENTIN *et al.*, 2010), biomassa de arroz com 0,5 m² g⁻¹ (REHMAN

et al., 2012), bagaço de cana-de-açúcar com $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (SCHEUFELE *et al.*, 2016). Porém, quando comparados com o carvão ativado que possui cerca de $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (AL-DEGS *et al.*, 2008), a área superficial da escama de peixe é considerada baixa.

Tabela 5.2 - Propriedades texturais das escamas de peixe de tilápia

Método	Área ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Tamanho de poro (Å)
BET	2,6	---	---
BJH	2,0	0,003	20,6
DR	3,7	0,001	20,1

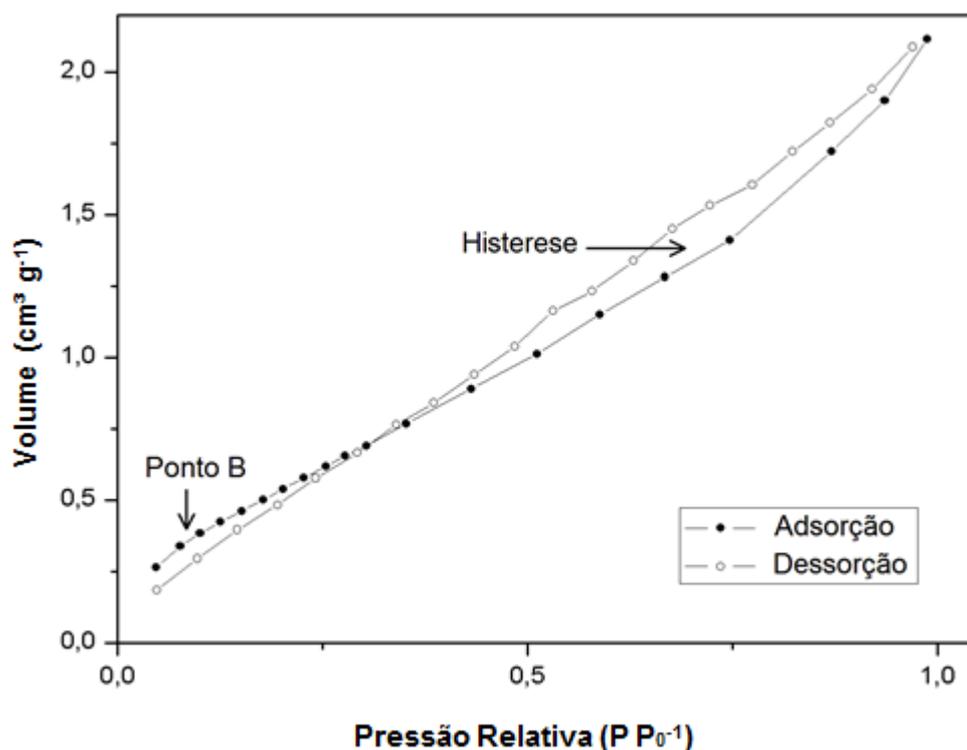


Figura 5.1 - Isotermas de fisissorção de N_2 das escamas de peixe de *tilápia*.

Na Figura 5.2 é apresentado um gráfico de distribuição do tamanho dos poros presentes no adsorvente. Esta figura mostra uma maior incidência de poros na faixa de 20 Å e está de acordo com a Tabela 5.2, característico de um material mesoporoso.

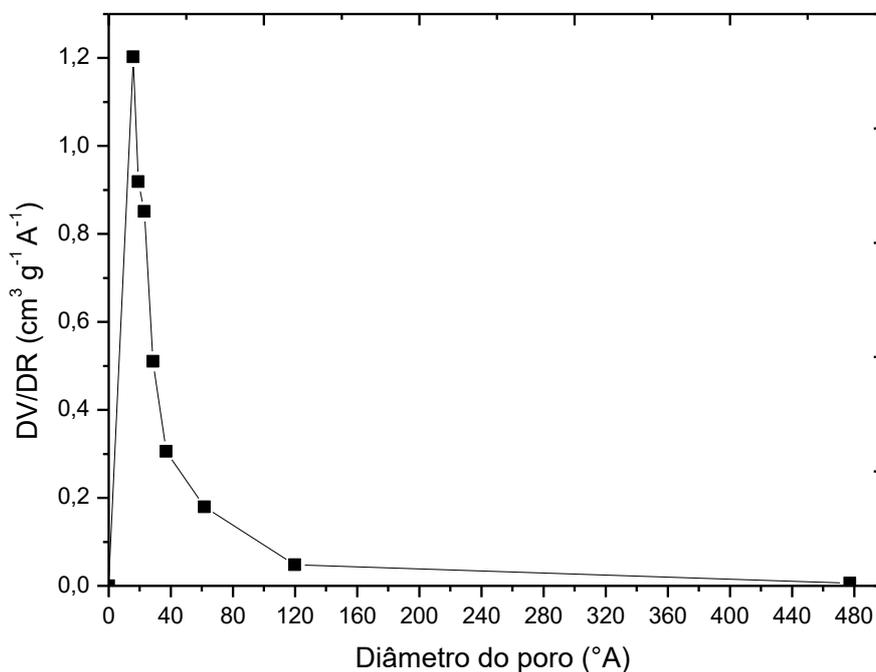


Figura 5.2 - Distribuição do tamanho dos poros da escama de peixe.

Apesar dos poros presentes no adsorvente serem característicos de um material mesoporoso, os resultados de fisissorção de N₂ indicam que a escama de peixe é um material não poroso, devido ao baixo volume de poros. Ribeiro *et al.*, (2015) comprovaram por meio de análises de microscopia eletrônica (MEV) que a escama de peixe é um adsorvente não poroso.

5.3 Estado de agregação das moléculas de corante RB5G

Moléculas orgânicas, tais como corantes, podem se agregar formando dímeros, trímeros e até mesmo micelas quando se encontram em altas concentrações (COATES, 1969; WALKER & WEATHERLEY, 2001). A condutividade é função do estado de agregação, a qual varia devido a mobilidade das moléculas com caráter iônico presentes em solução. As mudanças no estado de agregação das moléculas do corante RB5G foram determinadas com base na análise da condutividade de soluções de corante em diferentes concentrações.

Na Figura 5.3 são apresentados dados obtidos de condutividade em função da concentração de corante RB5G em solução e também na presença de eletrólitos. É possível constatar que a condutividade aumenta com a concentração em ambos os casos.

Em soluções menos concentradas, as moléculas orgânicas apresentam-se dispersas (monômeros) e conforme a concentração aumenta as moléculas se agregam e formam dímeros, trímeros e assim sucessivamente, até a saturação do meio. A partir deste momento, o aumento da concentração provoca agregação das moléculas, resultando em micelas, que segundo Rizatti & Zanette (2009) são agregados esféricos compostos de 50 ou mais monômeros. De acordo com Felipe (2004) em soluções diluídas as moléculas orgânicas tem interações eletrostáticas mais fortes do que quando se encontram agregadas, em que as propriedades físicas das moléculas mudam e as interações eletrostáticas são mais fracas.

Na Figura 5.3-(a) são observadas duas regiões lineares (I e II). A primeira região abrange as concentrações de corante RB5G em até 100 mg L^{-1} . A segunda região está na faixa de 100 e 250 mg L^{-1} . Estas regiões indicam diferentes estados de agregação conforme a mudança de inclinação das retas. No Apêndice A foi observado que o espectro de absorção molecular não foi alterado em concentrações de corante RB5G em até 100 mg L^{-1} . Este é outro indício de que o estado de agregação permaneceu o mesmo na primeira região. Scheufele *et al.* (2016) observaram um comportamento semelhante no estudo do estado de agregação para o corante RB5G.

Nas Figuras 5.3-(b) e 5.3-(c) pode-se observar um aumento na condutividade da solução de corante na presença do eletrólito e do surfactante. Também houve uma mudança no comportamento da condutividade em relação a concentração de corante RB5G, porém não foi possível observar regiões lineares definidas. Tal fato indica que, na presença do eletrólito e do surfactante, as interações entre as moléculas de corante RB5G em solução ocorrem de forma diferente em relação a uma solução somente de corante RB5G, ou seja, se agregam outra maneira.

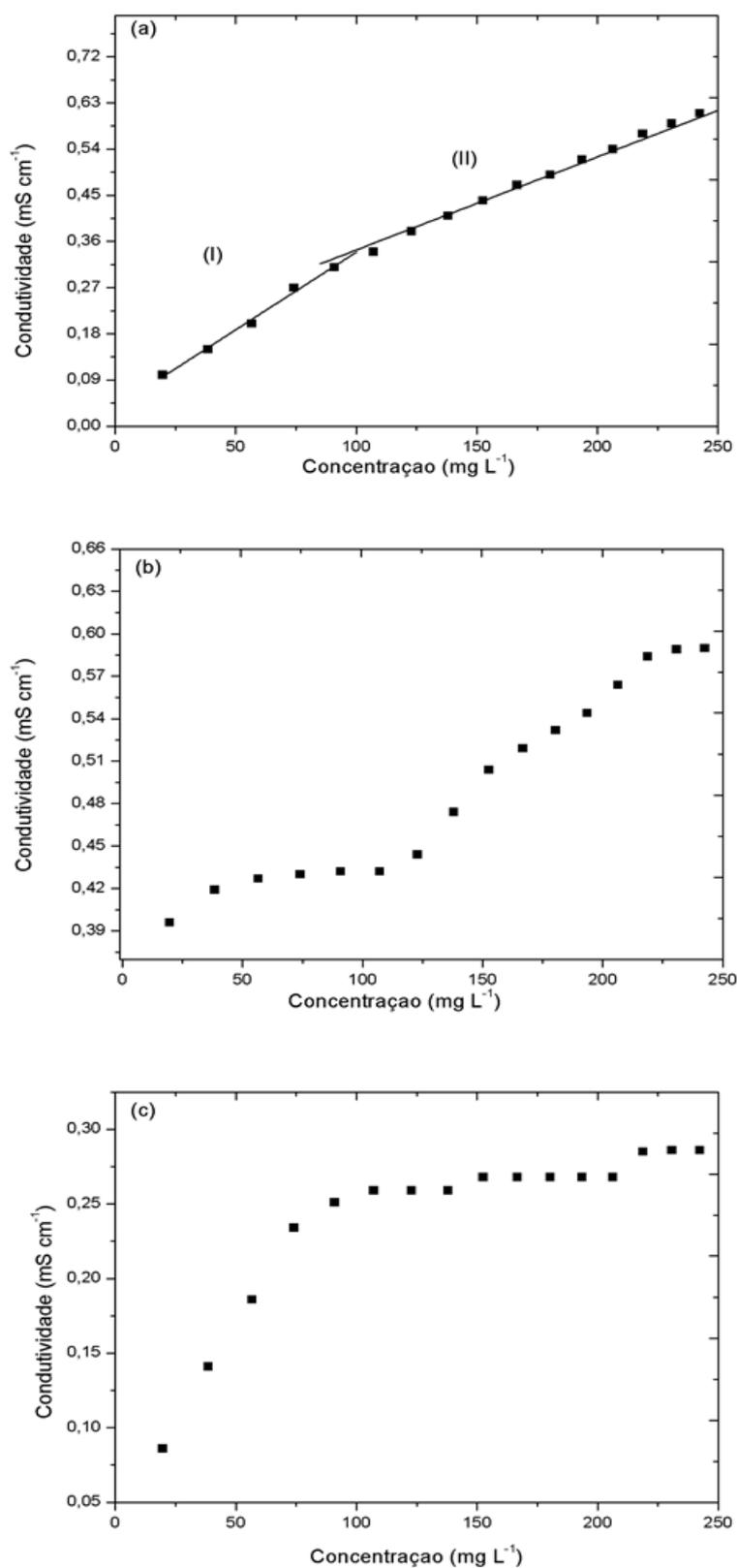


Figura 5.3 - Condutividade da solução em função da concentração de corante RB5G. (a) Solução de corante RB5G (b) Solução de corante RB5G-NaCl (c) Solução de corante RB5G-Surfactante. pH = 2, T = 25°C.

O estudo do estado de agregação mostrou que as moléculas de corante RB5G mudam as propriedades físicas conforme o aumento da concentração. Estas mudanças indicam que pode ocorrer a formação de agregados em solução, além disso os estudos mostraram que na presença do eletrólito e do surfactante as interações entre as moléculas de corante RB5G em solução ocorrem de outra maneira.

5.4 Efeito do pH

O efeito do pH inicial no processo de adsorção do corante RB5G pelas escamas de peixe foi avaliado para os diferentes sistemas: (i) RB5G-adsorvente, (ii) RB5G-NaCl-Adsorvente, (iii) RB5G-Surfactante-Adsorvente, (iv) RB5G-NaCl-Surfactante-Adsorvente. Na Figura 5.4 são apresentados, para cada sistema, a quantidade de corante adsorvida e o pH final em função do pH inicial.

A Figura 5.4-(a) indica que para todos os sistemas estudados, houve um decréscimo da capacidade de adsorção com o aumento do pH inicial e, a maior capacidade de adsorção foi observada em pH 2.

Isso se deve ao fato do corante RB5G pertencer a classe dos corantes aniônicos. Esta classe de corantes tem o equilíbrio de adsorção favorecido em meios ácidos, pois a molécula de corante possui agrupamentos aniônicos e, além disto, os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente podem sofrer uma espécie de protonação, favorecendo a adsorção pelo aumento das interações eletrostáticas entre corante e adsorvente (SALLEH *et al.*, 2011). Al-Degs *et al.* (2008) e Fiorentin *et al.* (2010) estudaram o processo de adsorção de corantes reativos utilizando carvão ativado e bagaço de laranja, respectivamente. Tais estudos apresentaram resultados semelhantes com maior remoção de corante em pH 2 para os corantes: Azul Reativo 2, Amarelo Reativo 2, Vermelho Reativo 4 e Azul Reativo 5G.

A adição de sais e surfactantes em solução podem aumentar as forças intermoleculares do corante, o que diminui o volume da molécula e a torna mais hidrofóbica. Além disso, pode comprimir a camada difusa, que é um fenômeno de forças de repulsão entre moléculas carregadas superficialmente com a mesma

carga dificultando a atração eletrostática. Esta compressão da camada difusa favorece o processo de adsorção (Li *et al.*, 2010). No pH 2 também foi verificado um aumento de remoção de corante RB5G quando adicionados NaCl e o surfactante Profiber em relação ao experimento sem a presença de agentes auxiliares. Porém, isto não ocorreu para os valores de pH 3 e 5.

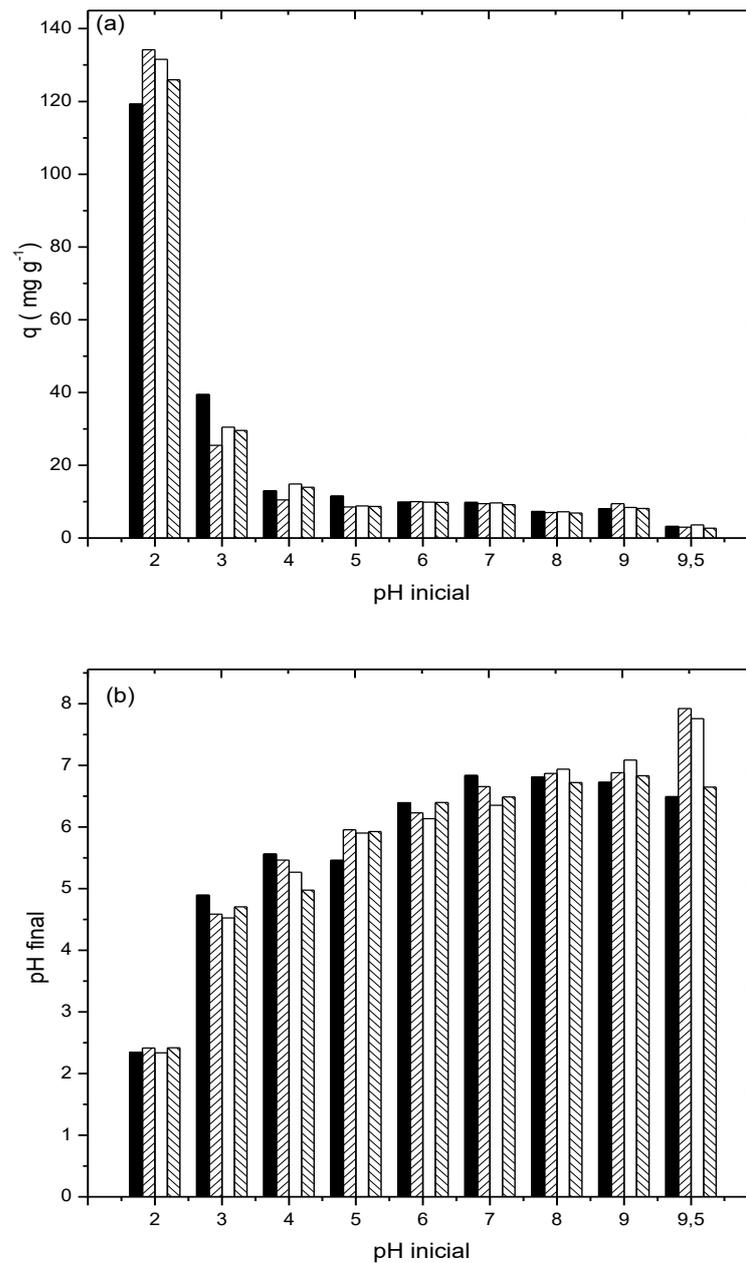


Figura 5.4 - (a) Quantidade adsorvida de corante azul reativo 5G função do pH inicial. (b) Relação do pH final com o pH inicial no sistema de adsorção. ■ Sistema (i), ▨ Sistema (ii), □ Sistema (iii), ▩ Sistema (iv).

Com base na Figura 5.4-(b), nota-se que a menor variação entre o pH inicial e pH final ocorreu em pH inicial igual a 2 ($\Delta\text{pH} = +0,4$). Nos demais experimentos, a variação de entre o pH inicial e pH final foi maior, prejudicando de forma acentuada o processo de adsorção. Como o adsorvente (escama de peixe) é básico, o pH do meio é deslocado nos demais pHs e prejudica a adsorção devido a diminuição de interações eletrostáticas entre a superfície carregada positivamente (H^+) e o corante aniônico.

Resumidamente, para todos os sistemas investigados, a maior capacidade de adsorção foi obtida em pH 2 e, além disto, os agentes auxiliares (NaCl e Profiber), não prejudicaram a remoção do corante RB5G e aumentaram a capacidade de adsorção do corante RB5G pela escama de peixe de tilápia em 12, 10 e 5% para os respectivos sistemas (ii), (iii) e (iv). Acredita-se que este aumento na capacidade de adsorção pode estar relacionado as mudanças nas interações intermoleculares do corante RB5G em solução na presença dos agentes auxiliares, como foi observado no estudo do estado de agregação.

5.5 Cinética de adsorção

5.5.1 Efeito da velocidade de agitação na cinética de adsorção

Foram realizados experimentos de adsorção, para o sistema (i) RB5G-Adsorvente, utilizando diferentes velocidades de agitação. Na Figura 5.5 são apresentados os dados experimentais da cinética de adsorção do corante RB5G em diferentes velocidades de agitação (450, 700, 1000 e 1400 rpm). Na Figura 5.5-(a) é possível notar que a adsorção do corante RB5G pela escama de peixe é um processo favorável pois, a inclinação inicial das curvas é bastante acentuada em todas as velocidades de agitação. O tempo de equilíbrio obtido foi de aproximadamente 4200 minutos (72 h), o qual foi superior ao tempo de equilíbrio (24 h) obtido por Ribeiro *et al.* (2015), que estudaram a adsorção do corante RB5G utilizando como adsorvente escamas de peixe trituradas. Esta diferença no tempo de equilíbrio pode ter ocorrido pelo fato da escama de peixe triturada lixiviar de forma mais acentuada que a escama de peixe inteira e conseqüentemente atingir o equilíbrio mais rapidamente. Embora tenha sido obtido um valor relativamente elevado para o tempo de equilíbrio, foi observado que, em todas as condições de

velocidade de agitação investigadas, em $t \approx 1500$ minutos a capacidade de adsorção foi elevada (230 mg g^{-1}) e uma taxa de remoção de corante RB5G de 50% foi alcançada.

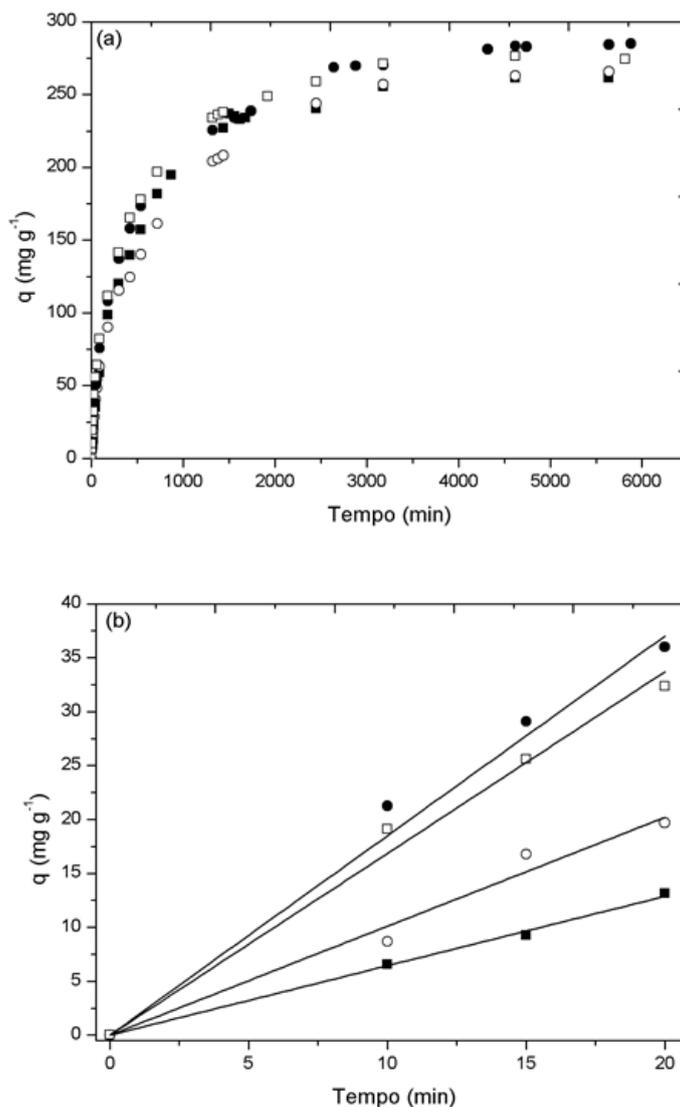


Figura 5.5 - (a) Cinética de adsorção do corante RB5G com diferentes níveis de agitação. (b) Cinética de adsorção do corante RB5G com diferentes níveis de agitação até o tempo de 20 minutos. ■ 450 rpm, ○ 700 rpm, ● 1000 rpm, □ 1400 rpm. $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$. $T = 25^\circ\text{C}$.

As escamas de peixe do gênero *tilápia* são compostas basicamente de uma fase orgânica (colágeno) e uma fase inorgânica (apatitas). A fase inorgânica pode

ser composta por hidroxiapatita, carbonatapatita e clorapatita (IKOMA *et al.*, 2003; RIBEIRO *et al.*, 2015). Estes compostos em meio aquoso ácido podem “interagir” com os íons H⁺ e desprenderem-se das escamas, ocorrendo assim o processo de lixiviação das mesmas. Ribeiro *et al.* (2015) verificaram a lixiviação de Ca e P durante o processo de adsorção do corante RB5G em pH igual a 2. Elementos como Ca, Na e K, em meio aquoso, estão na forma iônica (Ca²⁺, Na⁺, K⁺). Estes eletrólitos (cátions) liberados em solução podem comprimir a camada difusa formada entre as moléculas de corante, bem como aumentar as interações adsorvato-adsorvente e favorecer o processo de adsorção.

Na Figura 5.5-(b) são apresentados os dados experimentais da parte inicial das curvas cinéticas (t = 20 min). Considerando que a faixa de erro calculada para os dados cinéticos foi de 5% pode-se dizer que o aumento da velocidade de agitação favoreceu gradativamente o processo de adsorção, na faixa de 450 a 1000 rpm. No entanto, para a velocidade de agitação de 1400 rpm a velocidade da cinética de adsorção diminuiu quando comparada com a cinética obtida utilizando uma velocidade de agitação de 1000 rpm. Segundo McCabe *et al.* (2001) elevadas velocidades de agitação tendem a formar vórtices, os quais diminuem o fator de mistura do tanque agitado e, neste caso, desfavorecem a cinética de adsorção.

Tabela 5.3 - Coeficiente angular da reta formada pelos dados da cinética de adsorção em um intervalo de tempo de t = 20 minutos nas velocidades de agitação de 450, 700, 1000 e 1400 rpm.

Velocidade de agitação (rpm)	Coeficiente angular	R²
450	0,643	0,9989
700	1,009	0,9911
1000	1,850	0,9920
1400	1,685	0,9954

Na Tabela 5.3 são apresentados os coeficientes angulares das retas ajustadas aos dados obtidos em diferentes velocidades de agitação, as quais representaram bem os dados experimentais com valores de R² acima de 0,99. O coeficiente angular aumentou com a velocidade de agitação na faixa de 400 a 1000

rpm. Porém, na velocidade de agitação de 1400 rpm foi verificado um decréscimo deste parâmetro. Como a resistência do filme líquido externo é inversamente proporcional a velocidade de agitação da mistura, estes resultados mostraram que, nas condições investigadas, o efeito da resistência à transferência de massa (TM) no filme líquido externo foi menor para a velocidade de agitação de 1000 rpm. Na velocidade de agitação de 1400 rpm pode ter havido uma resistência externa à TM ainda menor, no entanto, o efeito dos problemas de mistura já citados podem ter se sobreposto. Assim, para os demais experimentos foi utilizada uma velocidade de agitação de 1000 rpm.

5.5.2 Efeito do eletrólito (NaCl) e surfactante (Profiber) na cinética de adsorção

Foram realizados experimentos de adsorção, para o sistema (i) RB5G-Adsorvente, (ii) RB5G-NaCl-Adsorvente e (iii) RB5G-Surfactante-Adsorvente utilizando diferentes concentrações iniciais de corante RB5G em solução. Na

Figura 5.6 são apresentados os dados experimentais da cinética de adsorção do corante RB5G nas concentrações iniciais de 25, 100, 150 mg L⁻¹.

Pode ser observado que a cinética de adsorção se torna mais favorável com o aumento da concentração inicial de corante RB5G, pois a força motriz que rege o fenômeno de transferência de massa é a diferença de potencial químico que está relacionado com o gradiente de concentração, ou seja, quanto maior a diferença de concentração de corante RB5G entre a fase líquida e fase sólida, maior a taxa de transferência de massa. Com isso, pode-se notar um aumento na inclinação inicial da curva nas Figuras 5.6-(a), (b) e (c), respectivamente. Chiou & Li (2002) estudaram o efeito da concentração inicial na cinética de adsorção do corante vermelho reativo 189 (RR 189) e mostraram que a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da concentração inicial de corante.

No equilíbrio as capacidades de adsorção são bem próximas, mesmo quando se opera em diferentes concentrações iniciais de RB5G. Isto indica que o processo é favorável, pois mesmo quando se trabalha com soluções em baixas concentrações em solução o adsorvente consegue remover quantidades elevadas de corante, evidenciando a elevada afinidade entre adsorvato-adsorvente.

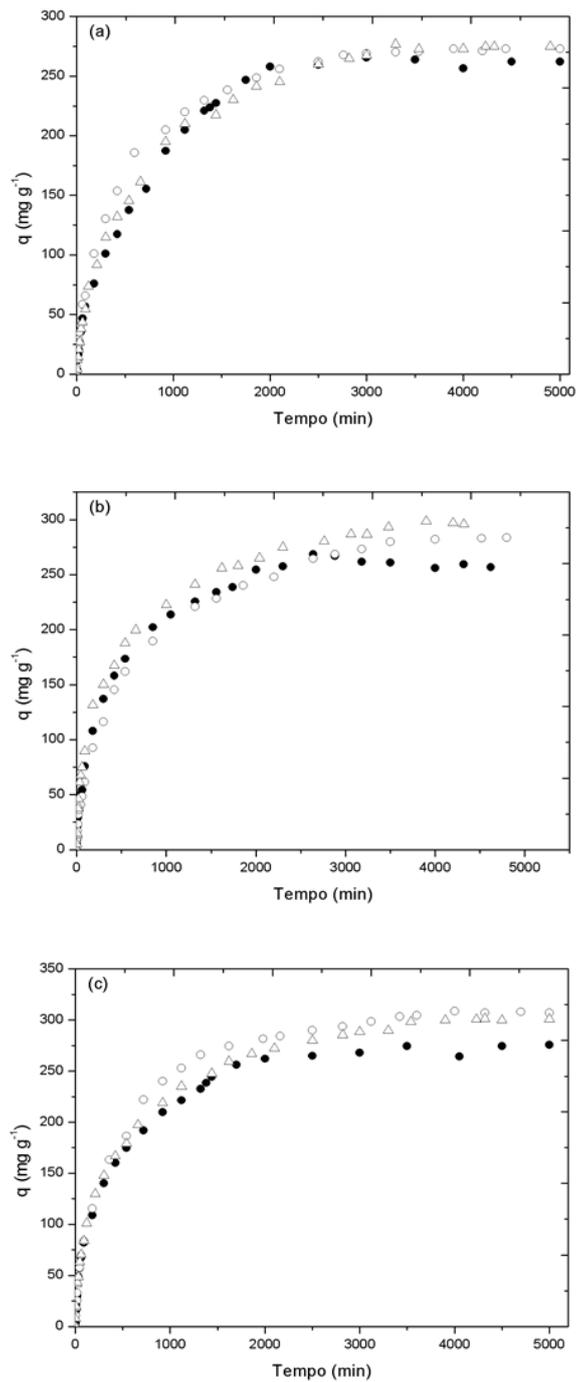


Figura 5.6 - Cinética de adsorção dos sistemas em diferentes concentrações. (a) 25 mg L^{-1} (b) 100 mg L^{-1} e (c) 150 mg L^{-1} . ● RB5G-Adsorbente, ○ RB5G-NaCl-Adsorbente, Δ RB5G-Surfactante-Adsorbente. Velocidade de agitação = 1000 rpm, pH = 2, T=25°C.

Para a mesma concentração inicial de corante RB5G, a presença do eletrólito e surfactante mantiveram o mesmo comportamento inicial, porém ao final da adsorção a capacidade de adsorção da escama de peixe na presença dos agentes auxiliares houve um aumento médio de 4, 13 e 10% para as concentrações de 25, 100 e 150 mg L⁻¹, respectivamente.

Esta variação na capacidade de adsorção pode ocorrer pois os eletrólitos e surfactantes presentes em solução aumentam as interações intermoleculares do corante RB5G e comprimem a camada difusa formada por forças de repulsão entre moléculas iguais e facilitam o processo de adsorção (ARAFAT *et al.*, 1999; PERUZZO, 2003; IP *et al.*, 2009; SALLEH *et al.*, 2011). Assim, podem ocorrer mudanças no estado de agregação da moléculas de corante RB5G devido as novas interações intermoleculares e conseqüentemente favorecer a adsorção das moléculas de corante RB5G na superfície do adsorvente.

Além disso, há o conhecimento de que moléculas orgânicas como os corantes, podem se agregar em solução aquosa, principalmente em níveis de concentração elevados. Desta forma, as altas concentrações de corantes encontradas no adsorvente, podem adsorver tanto na forma aglomerada quanto em uma única molécula na superfície disponível no adsorvente, sendo removidas da fase líquida com mais facilidade.

O estudo do efeito da concentração na cinética de adsorção mostra que o processo de adsorção do corante RB5G pela escama de peixe é extremamente favorável, pois o adsorvente atinge elevadas capacidades de adsorção mesmo quando se opera com baixas concentrações de adsorvato.

5.5.3 Análise dos mecanismos de transferência de massa

O mecanismo de adsorção é composto pelas etapas: i) difusão do soluto do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente (difusão no filme líquido estagnado); ii) adsorção do soluto na superfície do adsorvente; iii) difusão do soluto nos poros do adsorvente. O modelo de difusão intra-partícula proposto por Weber e Moris (1963) pode ser utilizado para determinar a etapa limitante no processo de transferência de massa.

Neste modelo, foram construídos gráficos de q em função de $t^{0,5}$ os quais tem sido utilizado por diversos autores (HAMEED *et al.*, 2007; ALKAN *et al.*, 2008; FIORENTIN *et al.*, 2010, YAGUB *et al.*, 2010; MÓDENES *et al.*, 2013, MÓDENES *et al.*, 2015) para descrever a constante da taxa de difusão intrapartícula. RIBEIRO *et al.* (2015) fizeram uma identificação qualitativa baseada nos números de regiões do gráfico com comportamento linear. A primeira região indica a etapa de difusão externa. Para sólidos porosos a segunda região indica a etapa de difusão interna e no caso de sólidos não-porosos esta etapa indica a adsorção na superfície no adsorvente. A terceira região corresponde ao equilíbrio de adsorção.

O software 3D render engine - MolView v2.3.3 permite simular e prever o arranjo molecular de diferentes compostos químicos. Assim, com o conhecimento da massa molecular do corante RB5G foi possível construir a estrutura da molécula, apresentada na Figura 5.7. O tamanho aproximado da molécula foi estimado pelo método de minimização de energia MMFF94 (HALGREN, 1996) e com base no seu arranjo tridimensional foram encontrados um comprimento longitudinal de 22,02 Å e diâmetro médio de 10,68 Å (RIBEIRO *et al.*, 2015; SCHEUFELE *et al.*, 2016).

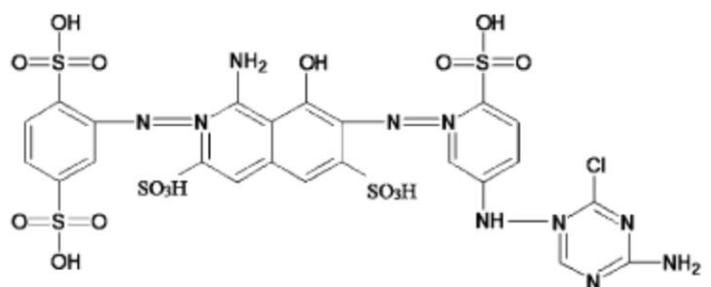


Figura 5.7 - Estrutura molecular do corante reativo azul 5G. Fonte: Martins *et al.*, 2013.

Na Figura 5.8 são apresentados gráficos de q em função de $t^{0,5}$ para o sistema (i) e é possível visualizar três etapas distintas para cada velocidade de agitação. Foi constatada uma elevada capacidade de adsorção da escama de peixe na primeira região entre 150 e 200 mg g⁻¹ em um período de tempo de $t^{0,5} = 30$ min^{0,5} em todas as rotações. De acordo com Ribeiro *et al.* (2015), esta região indica que ocorre um processo simultâneo de difusão externa e adsorção da superfície (monocamada e multicamadas) do corante RB5G, pois o adsorvente estudado

neste trabalho é considerado um adsorvente não poroso com área superficial de $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, além do tamanho da molécula de corante RB5G ser maior que os poros presentes no adsorvente. Assim, na segunda região (entre 200 e 250 mg g^{-1}) há a formação de multicamadas com uma taxa de adsorção mais baixa quando comparada com a primeira região. E na terceira região o equilíbrio dinâmico foi atingido, bem como a adsorção máxima com valores em torno de 270 mg g^{-1} .

A Tabela 5.4 apresenta os coeficientes angulares das retas ajustadas para as todas as rotações estudadas. É possível perceber que o coeficiente angular da primeira região (K_1) aumentou até a rotação de 1000 rpm e na rotação de 1400 rpm este valor diminuiu. Assim, foi possível minimizar o efeito da resistência ao filme líquido em uma rotação de 1000 rpm.

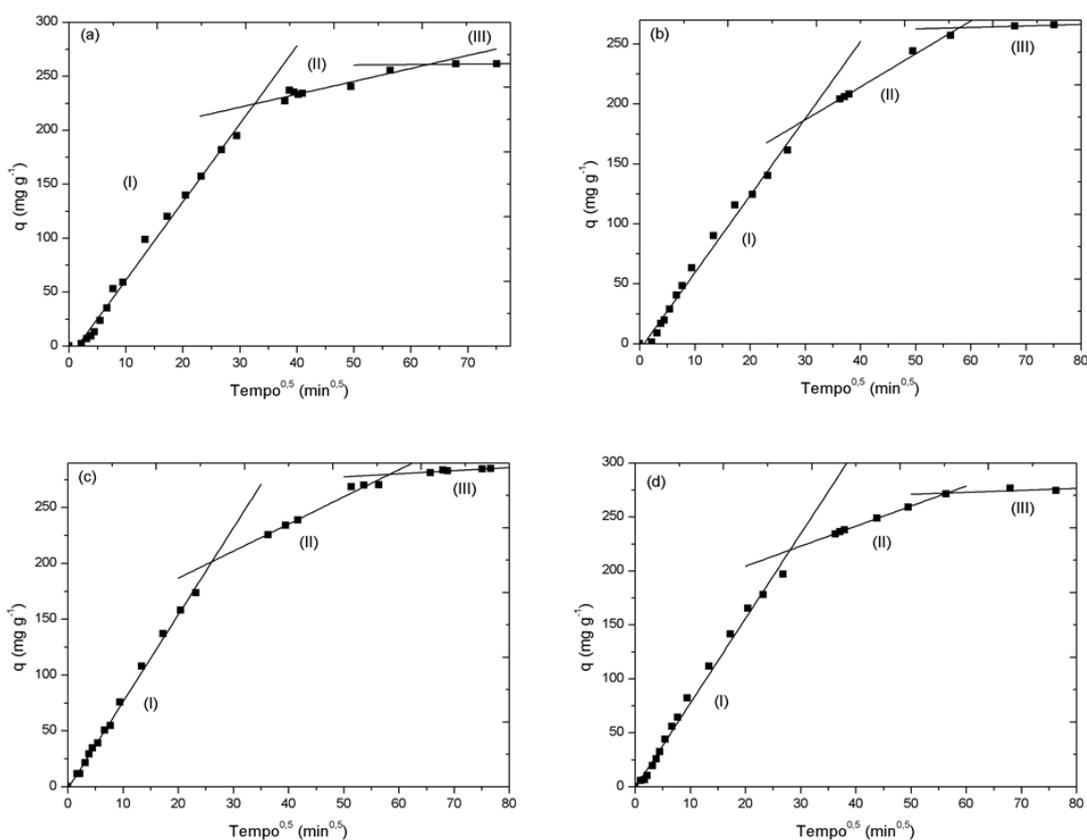


Figura 5.8 - q em função de $t^{0.5}$ para o sistema (i) nas velocidades de agitação de (a) 450 rpm, (b) 700 rpm, (c) 1000 rpm, (d) 1400 rpm. $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, $T=25^\circ\text{C}$.

Tabela 5.4 - Coeficiente angular das retas ajustadas nas rotações de 450, 700, 1000 e 1400 rpm para o sistema (i).

Velocidade de agitação (rpm)	K ₁ (min ^{0,5})	R ²	K ₂ (min ^{0,5})	R ²
450	6,289	0,9765	1,197	0,8229
700	6,427	0,9874	2,748	0,9897
1000	7,846	0,9965	2,429	0,9641
1400	7,793	0,9915	1,856	0,9984

Na Figura 5.9 são apresentados gráficos de q em função de $t^{0,5}$ nas diferentes concentrações de corante RB5G para os sistemas (i), (ii) e (iii) e na Tabela 5.5 são apresentados os respectivos coeficientes angulares. As Figuras 5.9-(a), 5.9-(b) e 5.9-(c) correspondem as concentrações iniciais de corante de 25, 100 e 150 mg L⁻¹ para o sistema (i). A Figura 5.9-(a) apresenta apenas duas regiões de adsorção que podem estar relacionados a diferentes mecanismos de transferência de massa. Nesta faixa de concentração, as moléculas de corante encontram-se mais dispersas na solução e são adsorvidas com mais facilidade, desta maneira não foi possível identificar a etapa que está relacionada a apenas adsorção em multicamadas. Nas Figuras 5.9-(b) e 5.9-(c), que diz respeito as concentrações de 100 e 150 mg L⁻¹, as três regiões de adsorção aparecem bem distintas. Conforme mostrado pela Figura 5.3-(a) nesta faixa de concentração do corante RB5G há uma mudança no estado de agregação das moléculas em solução. Assim, a primeira região de adsorção fica entre 150 e 200 mg g⁻¹, a segunda região está na faixa de 200 a 250 mg g⁻¹ e a terceira região é alcançado um valor aproximado de 270 mg g⁻¹. Além disso, os coeficientes angulares da primeira região do sistema (i) mostram uma mudança na inclinação das retas. Acredita-se que o aumento na concentração de corante RB5G faça com que a etapa na qual ocorre a adsorção em multicamadas (região II) se sobressaia em relação as outras.

As Figuras 5.9-(d), 5.9-(e) e 5.9-(f) correspondem as concentrações iniciais de corante de 25, 100 e 150 mg L⁻¹ para o sistema (ii). Na presença do eletrólito as três regiões de adsorção estão bem definidas para todas as concentrações investigadas e os coeficientes angulares das retas da primeira região aumentaram com o aumento da concentração de corante, indicando um favorecimento na capacidade de adsorção.

As Figuras 5.9-(g), 5.9-(h) e 5.9-(i) correspondem as concentrações iniciais de corante de 25, 100 e 150 mg L⁻¹ para o sistema (iii). Na presença do surfactante o comportamento das regiões de adsorção foi semelhante ao sistema (ii). A capacidade de adsorção da primeira região ficou em torno de 200 mg g⁻¹ nas concentrações de 25 e 100 mg L⁻¹ e na concentração de 150 mg L⁻¹ este valor foi para 250 mg g⁻¹, tanto para o sistema (ii) quanto para o sistema (iii).

Tabela 5.5 - Coeficiente angular das retas ajustadas nas concentrações de 25, 50, 100, 150 e 200 mg L⁻¹ para o sistema (i).

	Concentração (mg L⁻¹)	K₁ (min^{0,5})	R²	K₂ (min^{0,5})	R²
Sistema (i):	25	6,101	0,9987	-	-
RB5G- Adsorvente	100	7,793	0,9960	2,429	0,9642
	150	8,179	0,9909	4,556	0,9918
Sistema (ii):	25	7,726	0,9971	2,722	0,9702
RB5G-NaCl- Adsorvente	100	7,874	0,9940	2,656	0,9801
	150	8,428	0,9926	1,993	0,9945
Sistema (iii):	25	6,542	0,9968	2,825	0,9740
RB5G- Surfactante- Adsorvente	100	7,711	0,9808	2,751	0,9589
	150	7,760	0,9886	2,492	0,9542

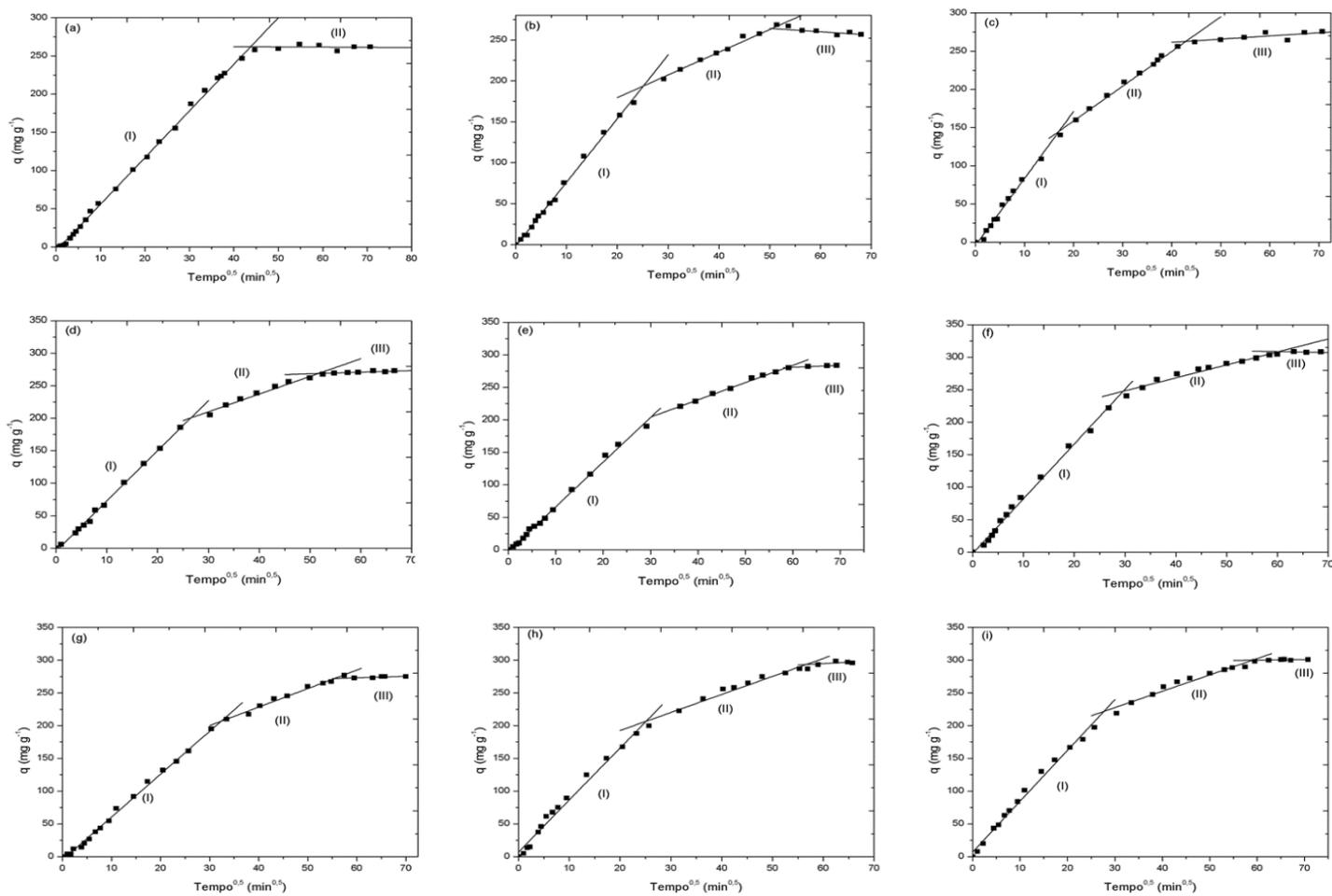


Figura 5.9 - q em função de $t^{0,5}$ em diferentes concentrações. Sistema (i): (a) 25 mg L^{-1} , (b) 100 mg L^{-1} , (c) 150 mg L^{-1} . Sistema (ii): (d) 25 mg L^{-1} , (e) 100 mg L^{-1} , (f) 150 mg L^{-1} e Sistema (iii): (g) 25 mg L^{-1} , (h) 100 mg L^{-1} , (i) 150 mg L^{-1} . Velocidade de agitação = 1000 rpm , $\text{pH} = 2$, $T=25^\circ\text{C}$.

Com base nos dados do estudo sobre o estado de agregação das moléculas do corante RB5G apresentados no item 5.3, é possível justificar as mudanças nas etapas de adsorção em diferentes concentrações apresentadas pela Figura 5.9. Ao comparar os sistemas (i), (ii) e (iii) na concentração de 25 mg L⁻¹, acredita-se que a presença dos agentes auxiliares facilite a agregação do corante RB5G, pois foram observadas as três regiões de adsorção bem distintas apenas nos sistemas (ii) e (iii), o que também indica que podem ocorrer diferentes interações intermoleculares na presença dos agentes auxiliares.

Assim, de acordo com os dados obtidos na caracterização da escama de peixe, no tamanho da molécula do corante RB5G e nos gráficos de q em função de $t^{0,5}$ para os três sistemas estudados, acredita-se que a etapa controladora da transferência de massa no processo de adsorção do corante RB5G pela escama de peixe seja a adsorção na superfície ou difusão externa, pois o tamanho da molécula é maior que o tamanho dos poros presentes no adsorvente.

5.6 Modelagem matemática

5.6.1 Equilíbrio de adsorção: efeito do eletrólito (NaCl) e do surfactante (Profiber)

Os dados experimentais de equilíbrio foram obtidos em sistema fechado e batelada para os sistemas: (i) RB5G-Adsorvente, (ii) RB5G-NaCl-Adsorvente e (iii) RB5G-Surfactante-Adsorvente.

Na Figura 5.10 são apresentados os dados experimentais e do modelo de isoterma de Langmuir para os três sistemas estudados. Baseado no coeficiente de determinação, apresentado na Tabela 5.6, a isoterma de Langmuir descreveu bem os dados experimentais. A isoterma de Langmuir é aplicável em sistemas que consideram a adsorção em monocamada, porém devido a baixa área superficial do adsorvente e sua alta capacidade de adsorção obtida neste trabalho ($q_{\text{máx}} > 270,00 \text{ mg g}^{-1}$), o estudo da análise dos mecanismos de transferência de massa indicou a formação de multicamadas no adsorvente. Então, acredita-se que assim como no trabalho de Ribeiro *et al.* (2015) a inflexão característica da curva de equilíbrio de adsorção em multicamada ocorra em diluição infinita, pois mesmo em baixas

concentrações de corante RB5G (6 mg L^{-1}) a quantidade adsorvida pela escama de peixe é elevada (237 mg g^{-1}).

Tabela 5.6 - Valores dos parâmetros da isoterma de Langmuir e número de agregação.

Isoterma de Langmuir			
Sistema	(i) RB5G- Adsorvente	(ii) RB5G- NaCl- Adsorvente	(iii) RB5G- Surfactante- Adsorvente
$q_{\max} (\text{mg g}^{-1})$	272,39	299,83	291,99
$b (\text{L mg}^{-1})$	2,61	0,44	1,02
R^2	0,9953	0,9990	0,9947
FO	0,0092	0,0019	0,0104
Número de agregação	157	174	169

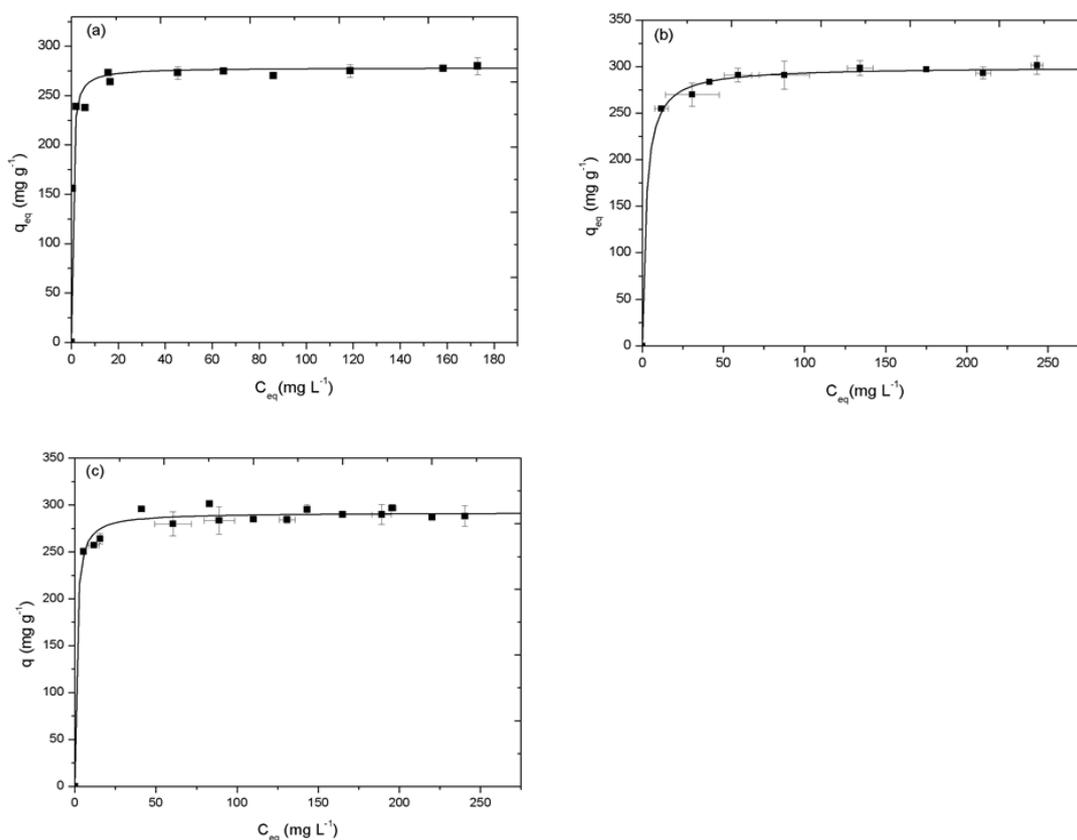


Figura 5.10 - Isotherma de adsorção do corante RB5G pela escama de peixe para: (a) sistema (i), (b) sistema (ii) e (c) sistema (iii). $\text{pH} = 2$ e $T = 25^\circ\text{C}$.

Os valores dos parâmetros ajustados da isoterma também estão dispostos na Tabela 5.6. A capacidade máxima de adsorção do corante RB5G pela escama de peixe foi de 272,39 mg g⁻¹ e o valor de b foi de 2,61 L mg⁻¹. Ribeiro *et al.* (2015) encontrou um valor de $q_{\max} = 230,00 \text{ mg g}^{-1}$, para o mesmo corante (RB5G) e como adsorvente, foi utilizado escama de peixe triturada. Estes, são valores considerados elevados quando comparados a outros adsorventes de origem natural utilizados na remoção do corante RB5G. Fiorentin *et al.* (2010) utilizaram o bagaço de laranja e a capacidade máxima obtida foi de 34,89 mg g⁻¹. A capacidade máxima de adsorção da macrófica *Salvinia* sp. foi em torno de 15 mg g⁻¹ estudada por Klein *et al.*, (2012). Scheufele *et al.* (2016) utilizaram o bagaço de cana-de-açúcar e obtiveram q_{\max} de 19,047 mg g⁻¹. Em adição, quando comparado a carvões ativados este valor também é elevado, um estudo realizado por Martins *et al.* (2013) obtiveram $q_{\max} = 149,13 \text{ mg g}^{-1}$.

Ao comparar as isotermas obtidas para diferentes sistemas estudados, todas tiveram o mesmo comportamento e houve um acréscimo da capacidade máxima de adsorção na presença do eletrólito e surfactante. Em geral, a adição de sais aumenta a capacidade de adsorção (MCKAY, 1982; PERUZZO, 2003; IP *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2010; AL-DEGS *et al.*, 2008). De acordo com Al-Degs *et al.* (2008) o aumento na remoção de corante após adição de NaCl pode ocorrer devido a um aumento na dimerização de corantes reativos em solução e também pode ocorrer a compressão da camada difusa (LI *et al.*, 2010). Este fenômeno pode ser observado nas Figuras 5.9-(a) e 5.9-(c) que evidenciaram que para a mesma concentração de corante RB5G (25 mg L⁻¹), a adsorção ocorre em diferentes etapas.

Além disso, com informações sobre o tamanho da molécula de corante RB5G, a capacidade máxima de adsorção e área superficial do adsorvente foi possível calcular o número de agregação do corante (Tabela 5.6), conforme descrito por Scheufele *et al.* (2016). Estes valores indicam o número de agregação da micela adsorvida sobre a superfície do adsorvente, que foram em torno de 157, 174 e 169 para os sistemas (i), (ii) e (iii), respectivamente. Para a adsorção do corante RB5G pelo bagaço de cana-de-açúcar Scheufele *et al.* (2016) encontrou um número de agregação de 1 na fase líquida. Os números de agregação encontrados para os três sistemas estudados neste trabalho foram elevados,

evidenciando que a adsorção ocorra em multicamadas. Apesar da isoterma de Langmuir ser fundamentada na hipótese de que a adsorção ocorra em monocamadas, neste trabalho ela foi utilizada para descrever um sistema em multicamadas.

Assim como no estudo do efeito do pH, a presença do eletrólito e surfactante na remoção do corante RB5G pela escama de peixe favoreceu o equilíbrio de adsorção, alcançando capacidade máxima de adsorção de 299,83 e 291,99 mgg^{-1} , respectivamente. Li *et al.* (2010) estudaram o efeito de eletrólito e surfactante na adsorção de corantes aniônicos e não-iônicos utilizando polímeros e um efeito semelhante foi encontrado para o eletrólito, porém a capacidade de adsorção diminuiu na presença do surfactante. Segundo os autores, este decréscimo na capacidade de adsorção ocorreu devido as forças das ligações do surfactante serem mais fortes que a do corante estudado e assim, competirem na adsorção. Peruzzo (2003) também estudou o efeito de agentes auxiliares na adsorção de corantes e obteve um aumento da capacidade máxima adsorvida na presença de eletrólito (Na_2SO_4). IP *et al.* (2009) estudaram o efeito de eletrólitos do corante preto reativo em diversos adsorventes e constataram que o aumento ou diminuição da capacidade de adsorção depende das características do adsorvente estudado.

Um estudo realizado por Ribeiro *et al.* (2015) mostrou que a escama de peixe sofre lixiviação em meios ácidos liberando alguns cátions como Ca^{+2} e P, entre outros compostos em meio aquoso. Análises de TXRF realizadas neste trabalho de acordo com metodologia de Espinoza-Quiñones *et al.* (2013), constataram a liberação de Ca^{+2} e P na fase líquida para os três sistemas estudados, conforme apresentado na Tabela 5.7. Sendo assim, acredita-se que esta variação de 10% e 7% no aumento da capacidade máxima de adsorção do adsorvente para os sistemas (ii) e (iii) não foi tão expressiva, pois o meio aquoso já possuía uma determinada concentração de eletrólitos oriundos da lixiviação do adsorvente.

Tabela 5.7 - Dados da análise TXRF ao início e final da adsorção na fase líquida para os sistemas (i):RB5G-Adsorvente, (ii) RB5G-NaCl-Adsorvente, (iii) RB5G-Surfactante-Adsorvente. $C_{[NaCl]} = 0,5 \text{ g L}$ $C_{[Surfactante]} = 1 \text{ g L}^{-1}$.

		Ca (mg L ⁻¹)	Desvio	P (mg L ⁻¹)	Desvio
Sistema (i)	Inicial	0,16	0,04	4,20	1,54
	Final	70,47	3,52	19,71	2,87
Sistema (ii)	Inicial	0,45	0,14	1,5	1,02
	Final	75,06	1,58	24,87	0,29
Sistema (iii)	Inicial	0,61	0,01	1,02	0,87
	Final	86,25	1,06	28,84	3,53

Em sistemas que contem moléculas agregadas a presença de eletrólitos aumenta a densidade de cargas na camada difusa e faz com que essa camada se comprima (DI BERNARDO, 2003). Logo, as forças de atração entre as moléculas passam a predominar e faz com que diminua as interações entre adsorvato-adsorvente. Por isso, o parâmetro b que está relacionado com a afinidade entre adsorvato-adsorvente diminuiu na presença do eletrólito e também do surfactante. Ainda assim, a afinidade do sistema é considerada alta e este sistema pode ser aplicado em escala industrial.

Como não se tem conhecimento sobre a composição química do surfactante estudado neste trabalho, não foi possível comparar o efeito da presença do surfactante com os poucos trabalhos encontrados na literatura.

Desta forma, pode-se notar que a escama de peixe tem um alto potencial de remoção do corante RB5G e a presença do eletrólito (NaCl) e do surfactante não inibiram a adsorção e assim, a capacidade máxima de adsorção da escama de peixe aumentou em 10 % e 7%, respectivamente. Acredita-se que a afinidade entre adsorvato-adsorvente diminuiu devido as novas interações intermoleculares presentes com a adição dos agentes auxiliares.

5.6.2 Cinética de adsorção: efeito do eletrólito (NaCl) e do surfactante (Profiber)

Baseado na análise dos mecanismos de transferência de massa e na caracterização morfológica do adsorvente, para a modelagem matemática da cinética de adsorção do corante RB5G pela escama de peixe, foram utilizados dois modelos: difusão externa e adsorção da superfície para os sistemas: (i) RB5G-Adsorvente, (ii) RB5G-NaCl-Adsorvente e (iii) RB5G-Surfactante-Adsorvente.

Na Figura 5.11 é apresentada a modelagem matemática da cinética de adsorção nas velocidades de agitação de 450, 700, 100 e 1400 rpm. Os parâmetros dos modelos (k_{ads} e K_F) estão apresentados na Tabela 5.8, bem como os respectivos coeficientes de determinação.

Tabela 5.8 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção na superfície e difusão externa para diferentes rotações.

Velocidade de agitação (rpm)	Modelo Cinético					
	Adsorção na superfície			Difusão externa		
	\bar{k}_{ads} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	FO	K _F (min ⁻¹)	R ²	FO
450	0,00002	0,9957	0,0173	0,4677	0,9873	0,1306
700		0,9948	0,0192	0,3159	0,9797	0,0914
1000		0,9960	0,0386	0,6335	0,9876	0,0841
1400		0,9934	0,0229	0,5616	0,9853	0,0948

O mecanismo de adsorção pode ser interpretado analogamente á uma reação conforme Equação 3.30. Deve-se ressaltar que, a constante de adsorção (k_{ads}) pode ser expressa como função da temperatura de acordo com a Equação de Arrhenius:

$$k_a = A_0 e^{-E_0/RT} \quad (5.1)$$

A_0 é constante da equação de Arrhenius, E_0 é a energia de ativação da reação (KJ mol^{-1}), R é a constante dos gases ideais ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K).

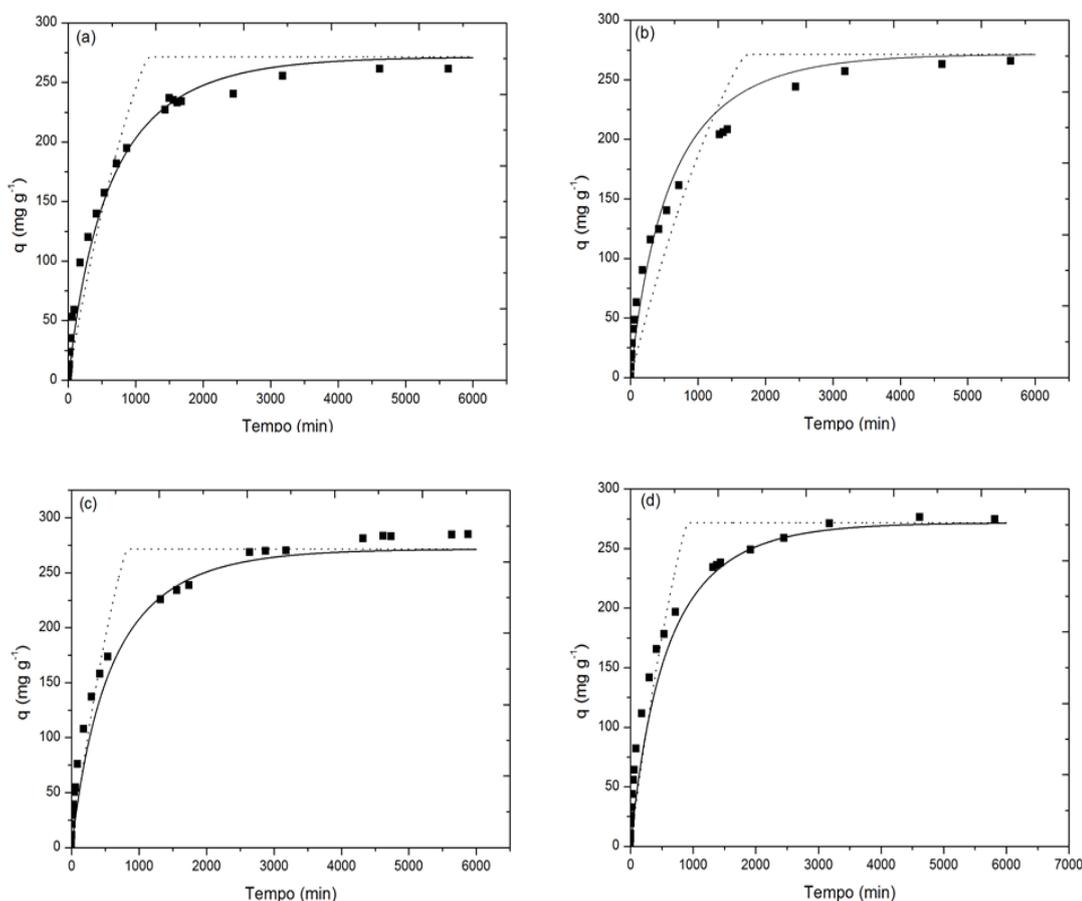


Figura 5.11 - Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção do corante RB5G. — Adsorção na superfície ---- Difusão externa. (a) 450 (b) 700, (c) 1000, (d) 1400 rpm. $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$. $T=25^\circ\text{C}$.

Os parâmetros obtidos pela modelagem matemática (Tabela 5.8) mostraram que os dois modelos descrevem bem os dados experimentais. Porém, ao analisar o modelo cinético de difusão externa é possível constatar que no tempo de 500 a 2000 minutos, houve uma discrepância entre os dados experimentais e o ajuste do modelo. Assim, pode-se concluir que o modelo de adsorção na superfície foi o que

melhor se ajustou os dados obtidos experimentalmente. Além disso, como a temperatura foi mantida constante a constante cinética de adsorção deve ser a mesma para todos os experimentos.

Outro fato que deve ser considerado é que conforme a agitação aumenta, a espessura da camada limite diminui. Desta forma, o coeficiente de difusão externa (K_F), deveria aumentar de acordo com o aumento da agitação dentro do reator, no entanto, isto não ocorreu.

Levando em conta o efeito da concentração, os dados experimentais de cinética de adsorção também foram modelados utilizando os modelos cinéticos de adsorção na superfície e difusão externa. A Figura 5.12 apresenta a modelagem matemática nas concentrações de (a) 25 mg L⁻¹, (b) 100 mg L⁻¹, (c) 150 mg L⁻¹, respectivamente.

Na Tabela 5.9 são apresentados os parâmetros dos modelos ajustados (k_{ads} e K_F), bem como os respectivos valores de coeficiente de determinação. Novamente, o modelo de adsorção na superfície foi o que melhor descreveu o comportamento dos dados obtidos experimentalmente. Pois no tempo de 500 a 2000 minutos também houve uma discrepância destes dados experimentais em relação aos dados obtidos pelo modelo de resistência ao filme líquido. Além disso, como a agitação (1000 rpm) se manteve constante ao longo de todos os experimentos na análise do efeito da concentração, os coeficientes de difusão externa (K_F) deveriam permanecer o mesmo. Porém, a medida que a concentração de corante aumentou os valores dos coeficientes de difusão externa diminuíram. Esta diminuição na constante de difusão externa pode estar relacionada aos diferentes estados de agregação em solução encontrados com o aumento da concentração de corante RB5G.

Tabela 5.9 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção na superfície e resistência ao filme líquido nas concentrações de 25, 100, 150 mg L⁻¹.

Modelo Cinético						
Concentração (mg L ⁻¹)	Adsorção na superfície			Difusão externa		
	k_{ads} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	FO	K_F (min ⁻¹)	R ²	FO
25	0,00007	0,9937	0,032	1,1993	0,9960	0,0120
100	0,00002	0,9854	0,1391	0,4539	0,9971	0,0304
150	0,00002	0,9808	0,0536	0,3092	0,9949	0,0131

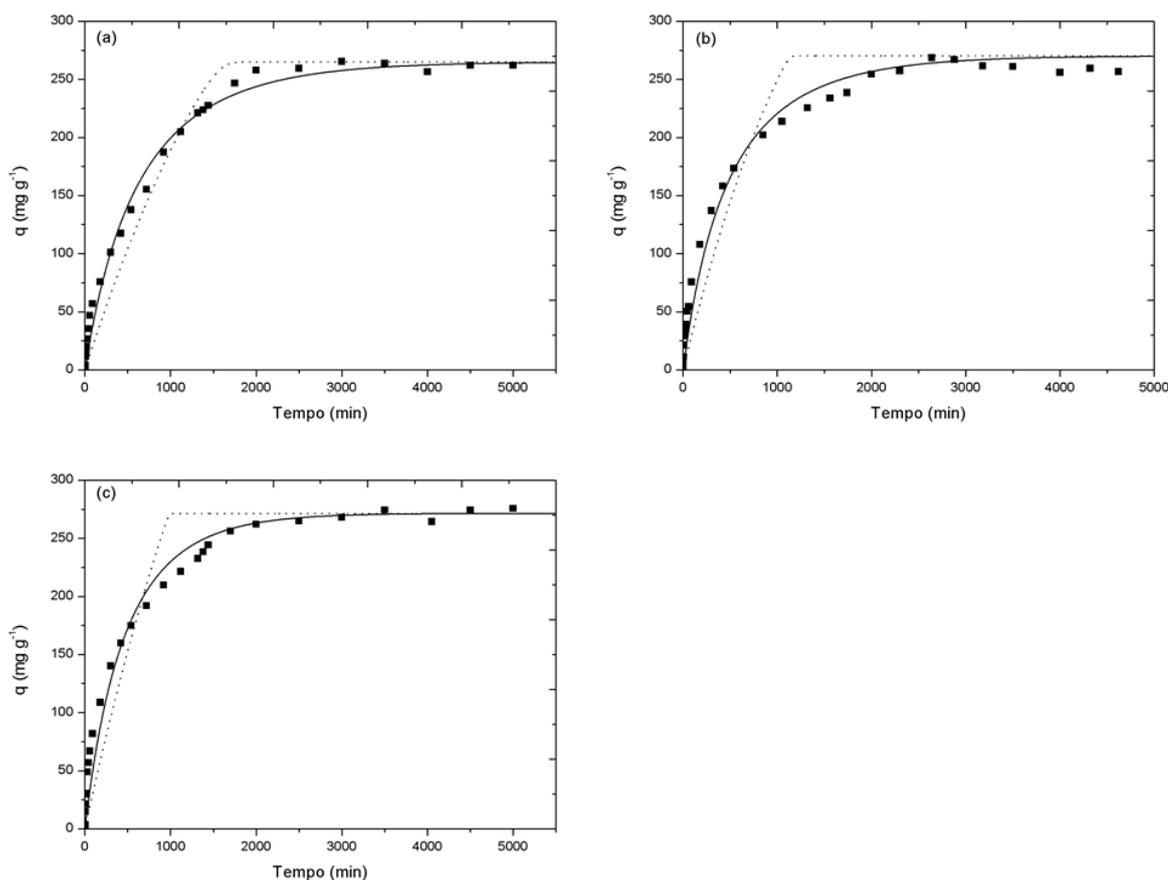


Figura 5.12 - Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção do sistema (i). — Adsorção na superfície ---- Difusão externa. (a) 25, (b) 100, (c) 150 mg L⁻¹. Velocidade de agitação = 1000 rpm, pH = 2, T=25°C.

Ao associar a Equação de Arrhenius com a constante de adsorção (k_{ads}), pode-se afirmar que este parâmetro é função da temperatura. Como os testes cinéticos foram realizados a temperatura constante (25°C), a constante de adsorção também deveria permanecer a mesma, porém os valores dos parâmetros da constante cinética de adsorção (k_{ads}) diminuíram com o aumento da concentração, possivelmente devido as mudanças na agregação das moléculas de corante. Conforme a concentração aumenta, estas moléculas se agregam de forma diferente e enfrentam uma maior resistência ao atravessar o filme líquido. A Figura 5.13 mostra que a constante cinética de adsorção diminui para cada estado de agregação encontrado. Scheufele *et al.* (2016) estudaram o estado de agregação do corante RB5G e relataram um comportamento semelhante em relação a constante cinética de adsorção (k_{ads}) que pode estar associada a maior resistência a transferência de massa em estados de agregação mais elevados, além de afetar as interações entre adsorvato-adsorvente. E assim, pode-se afirmar que o modelo que melhor representou os dados experimentais foi o de adsorção na superfície.

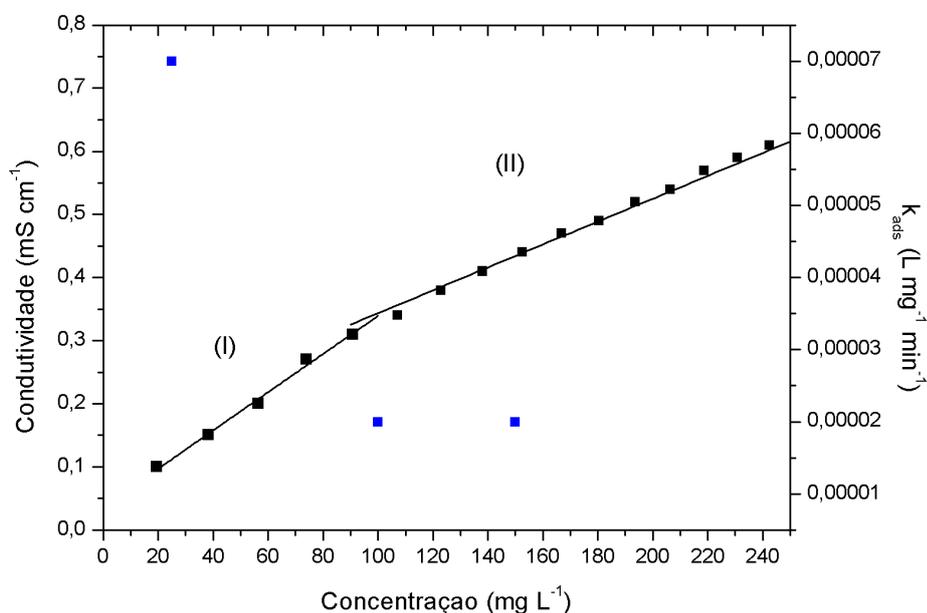


Figura 5.13 - Condutividade elétrica e constante cinética de adsorção (k_{ads}) em função da concentração de corante RB5G.

De acordo com as propriedades do adsorvente, estudo do estado de agregação das moléculas de corante e tamanho da molécula do corante RB5G pode-se concluir que o tamanho dos poros do adsorvente é menor que o tamanho das moléculas. Tal fato indica que, possivelmente, a adsorção ocorra de forma mais acentuada na superfície do adsorvente.

Para validação do modelo matemático, foi realizado um experimento com concentração inicial de corante RB5G de 200 mg L^{-1} . A constante cinética de adsorção foi definida com base nos experimentos anteriores para o sistema (i) ($k_{ads} = 0,00002 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) para a simulação do modelo cinético de adsorção na superfície. Na Figura 5.14 é apresentado o gráfico obtido na simulação dos dados obtidos experimentalmente. Pode-se observar que o mesmo modelo utilizado para o sistema (i) pode prever os dados experimentais em uma concentração inicial de corante RB5G de 200 mg L^{-1} e o coeficiente de determinação encontrado foi de 0,9611.

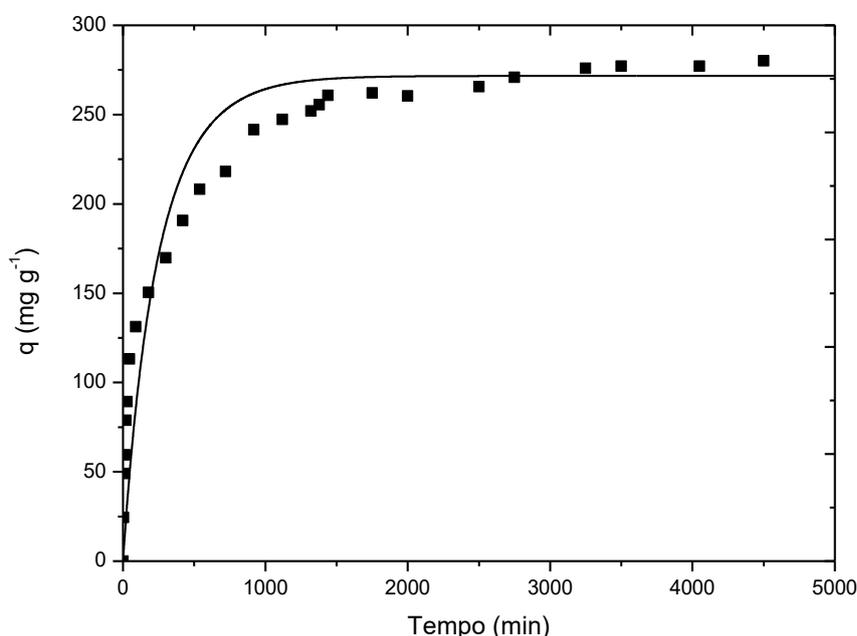


Figura 5.14 - Simulação dos dados de cinética de adsorção do sistema (i) do modelo de adsorção na superfície. $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, Velocidade de agitação = 1000 rpm, pH = 2, $T=25^\circ\text{C}$.

Na Figura 5.15 são apresentados os gráficos da modelagem matemática da cinética de adsorção para os sistemas (ii) e (iii) nas concentrações iniciais de corante RB5G de 25, 100 e 150 mg L⁻¹. Para descrever os dados experimentais foi utilizado o modelo cinético adsorção na superfície.

Como dito anteriormente, a constante cinética de adsorção na superfície (k_{ads}) depende somente da temperatura e como os experimentos foram realizados a temperatura constante, estes valores também deveriam ser iguais. No entanto, essa variação no valor de k_{ads} está, provavelmente, relacionado aos diferentes estados de agregação encontrado nas diferentes concentrações do corante RB5G para os sistemas (ii) e (iii).

A aplicação de modelos matemáticos na predição de diferentes sistemas é importante pois permite conhecer o comportamento destes e validar o modelo. As predições dos sistemas (ii) e (iii) foram realizadas de duas maneiras: com os valores de constante cinética de adsorção (k_{ads}) e parâmetros de Langmuir (q_{max} e b) obtidos na modelagem matemática do sistema (i), e também com os parâmetros de Langmuir obtidos com os dados de equilíbrio dos sistemas (ii) e (iii). A Tabela 5.10 apresenta os coeficientes de determinação e com base neste parâmetro pode-se dizer que os parâmetros obtidos na modelagem cinética do sistema (i) permitiu prever tanto o sistema (ii) quanto o sistema (iii) em todas as condições avaliadas.

Tabela 5.10 - Constantes cinéticas de adsorção e coeficientes de determinação utilizados na predição dos sistema (ii) e (iii).

Modelo Cinético: Adsorção na superfície								
Sistema (ii)					Sistema (iii)			
C₀ (mg L⁻¹)	q_{max} (mg g⁻¹)	b (L mg⁻¹)	k_{ads} (L mg⁻¹ min⁻¹)	R²	q_{max} (mg g⁻¹)	b (L mg⁻¹)	k_{ads} (L mg⁻¹ min⁻¹)	R²
25			0,00007	0,995			0,00007	0,997
100	272,39	2,61	0,00002	0,994	272,39	2,61	0,00002	0,993
150			0,00002	0,995			0,00002	0,991
25			0,00007	0,998			0,00007	0,997
100	299,83	0,44	0,00002	0,995	291,99	1,02	0,00002	0,994
150			0,00002	0,996			0,00002	0,995

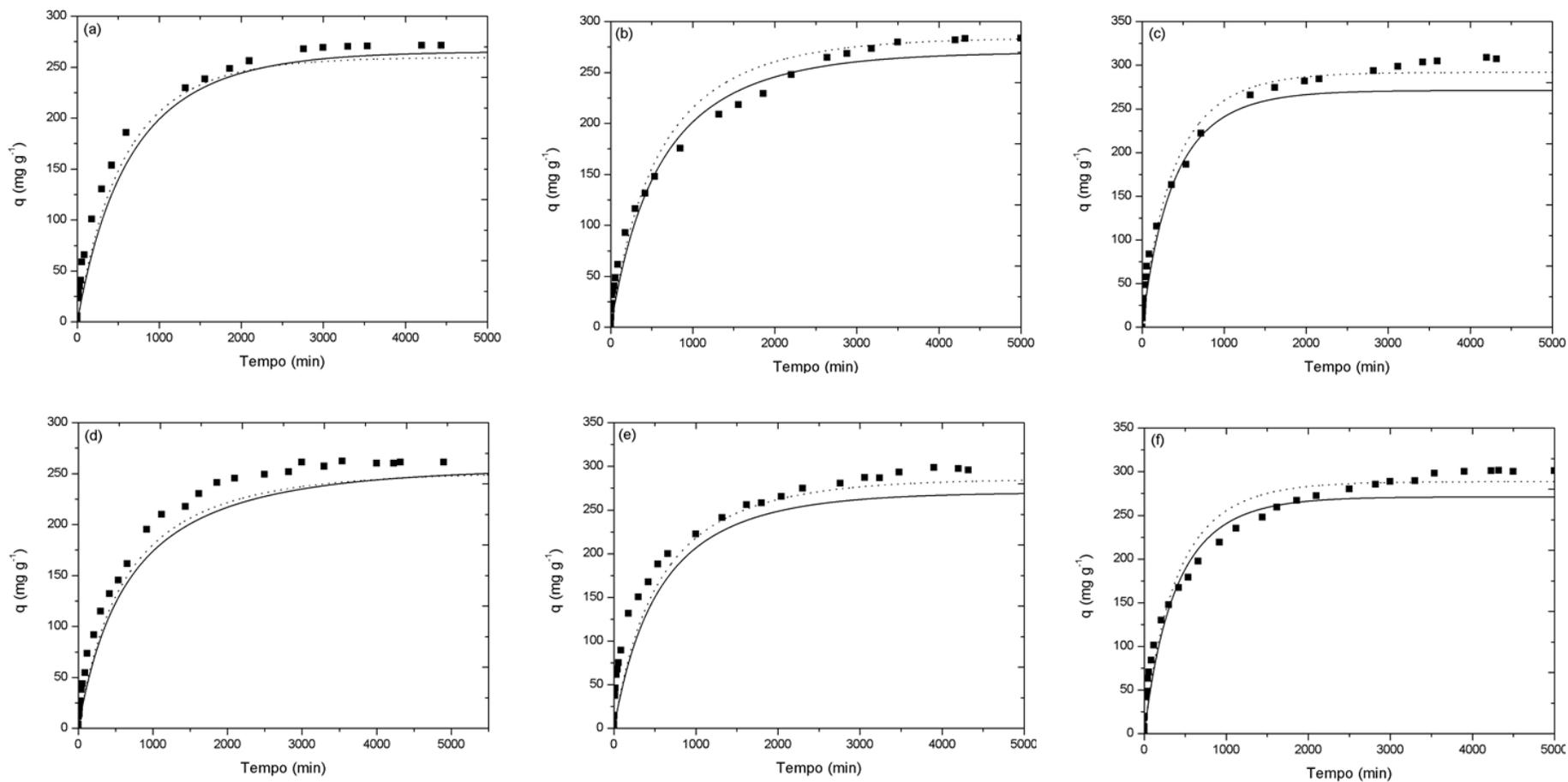


Figura 5.15 - ----- Simulação dados cinéticos ————— Simulação dados cinéticos e equilíbrio. Modelo de adsorção na superfície para o sistema (ii): (a) 25 mg L⁻¹, (b) 100 mg L⁻¹, (c) 150 mg L⁻¹ e sistema (iii): (d) 25 mg L⁻¹, (e) 100 mg L⁻¹, (f) 150 mg L⁻¹.

Na literatura existem diversos trabalhos que abordam a modelagem matemática de sistemas adsorptivos. Em particular, para adsorção de corantes tem sido utilizados modelos matemáticos empíricos tais como os modelos de pseudo-primeira ordem (HO, 2004; ASKU, 2005; BHATNAGAR & JAIN, 2005; ANIRUDHAN & RAMACHANDRAM, 2007; ALKAN *et al.*, 2008; ; FIORENTIN *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2010; MARTINS *et al.*, 2013 LIU *et al.*, 2014; ROBATI *et al.*, 2016), pseudo-segunda ordem (ASKU, 2005; BHATNAGAR & JAIN, 2005; ALKAN *et al.*, 2008; ; FIORENTIN *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2010; MARTINS *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2014; ROBATI *et al.*, 2016), Elovich (ALKAN *et al.*, 2008; MÓDENES *et al.*, 2013; MÓDENES *et al.*, 2015; ROBATI *et al.*, 2016) e modelos matemáticos fenomenológicos (BORBA *et al.*, 2011a; MARIN *et al.*, 2014; SHAFEEYHAN *et al.*, 2014; SCHEUFELE *et al.*, 2016), os quais são elaborados a partir de balanços de massa em ambas as fases e ainda, pouco explorados por pesquisadores da área.

Sabendo que, a modelagem e simulação computacional de processos é importante para o desenvolvimento da operação de um determinado processo em escala laboratorial para a industrial, se utiliza-la de maneira correta, podem contribuir na identificação dos mecanismos envolvidos no processo, na predição de sistemas com condições operacionais diferentes, bem como na otimização dos processos (VOLESKY, 2011). No entanto, os trabalhos citados anteriormente não utilizaram a modelagem matemática dos dados obtidos experimentalmente para prever outras condições operacionais.

Neste trabalho, foi possível utilizar a modelagem matemática para prever diferentes sistemas condições operacionais da cinética de adsorção com sucesso. Os coeficientes de determinação obtidos na predição dos sistemas contendo agentes auxiliares estão acima 0,99 em todos os casos avaliados. Ao observar a Figura 5.15, pode-se notar que, em alguns casos, quando se utiliza os parâmetros de Langmuir (q_{\max} e b) do sistema (i) para prever a cinética de adsorção ocorre uma leve discrepância entre os dados experimentais e o modelo matemático. Isto ocorre, pois a presença do eletrólito e surfactante alteram o equilíbrio de adsorção devido ao fenômeno de compressão da camada difusa.

A modelagem matemática desenvolvida neste trabalho foi baseada em modelos fenomenológicos que levaram em conta os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo e assim, permitiu a predição do modelo cinético

de adsorção na superfície na presença do eletrólito e do surfactante. O estudo da predição em sistemas de adsorção é importante, visto que é possível conhecer o comportamento de sistema que opere com um efluente mais próximo do real. Além disso, com os dados obtidos na caracterização do adsorvente, a modelagem matemática permitiu avaliar e concluir que a etapa limitante do processo que foi a adsorção na superfície.

Em paralelo, o estudo do estado de agregação mostrou que as variações nos parâmetros cinéticos pode estar relacionado com os diferentes estados de agregação encontrados em diferentes concentrações, bem como na presença de agentes auxiliares.

Assim, o estudo do efeito dos agentes auxiliares na adsorção do corante RB5G pela escama de peixe mostrou que este adsorvente possui uma elevada capacidade de adsorção mesmo na presença de eletrólitos e surfactantes, bem como alta afinidade com o corante RB5G e uma cinética de adsorção extremamente favorável, mostrando que este processo pode ser ampliado para escala industrial.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliado o efeito de agentes auxiliares no processo de adsorção do corante reativo azul 5G (RB5G) utilizando como adsorvente a escama de tilápia (*Oreochromis niloticus*).

- A caracterização do adsorvente mostrou que a escama de peixe é um material com baixo volume de poros e área superficial e portanto, classificado como adsorvente não poroso.
- O estudo do estado de agregação mostrou diferentes regiões de agregação do RB5G nos três sistemas estudados. Isso quer dizer o corante interage de maneira diferente para cada sistema, modificando suas interações intermoleculares.
- No pH 2 foi apresentada a maior capacidade de remoção do corante RB5G para todos os sistemas investigados e esta capacidade de adsorção diminuiu a medida que o pH aumentou.
- O estudo da velocidade de agitação mostrou que nas condições estudadas a maior taxa de adsorção foi obtida em uma velocidade de agitação de 1000 rpm.
- O estudo do efeito da concentração na cinética de adsorção indicou que a adsorção do corante RB5G pela escama de peixe é bastante favorável, pois mesmo em baixas concentrações a capacidade de adsorção foi elevada.
- A capacidade máxima de adsorção da escama de peixe obtida pelo modelo de Langmuir foi de 272,39, 299,83 e 291,99 mg g⁻¹ para os sistemas (i), (ii) e (iii), respectivamente. Estes valores evidenciaram o elevado potencial de remoção do adsorvente mesmo na presença dos agentes auxiliares.
- Por meio da modelagem matemática dos dados cinéticos foi possível concluir que a etapa limitante de transferência de massa foi a adsorção na superfície. A variação dos parâmetros do modelo (k_{ads}) indicaram uma mudança no estado de agregação das

moléculas de corante RB5G em solução.

- Também foi possível prever o modelo cinético de adsorção na superfície na presença do eletrólito e do surfactante e conhecer o comportamento de um sistema mais próximo do real.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. **Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, n. 2, p. 1538-1543, 2009.

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. **Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, n. 1, p. 298-303, 2010.

AKSU, Z.; ÇAĞATAY, Ş. Ş.; GÖNEN, F. **Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: determination of column capacity.** *Journal of hazardous materials*, v. 143, n. 1, p. 362-371, 2007.

AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHI, M. I.; EL-SHEIKH, A. H.; WALKER, G. M. **Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon.** *Dyes and Pigments*, v. 77, p. 16-23, 2008.

ALKAN, M.; DOĞAN, M.; TURHAN, Y.; DEMIRBAS, O.; TURAN, P. **Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions.** *Chemical Engineering Journal*, v. 139, n. 2, p. 213-223, 2008.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. **Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 200, p. 381-389, 2014.

ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M. **Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters.** *Applied Clay Science*, v. 35, p. 276–281, 2007.

AOUNI, A.; FERSE, C.; CUARTAS-URIBE, B.; BES-PÍA, A.; ALCAINA-MIRANDA, M.I.; DHAHBI, M. **Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes**, *Desalination*, v. 297, p. 87–96, 2012.

ARAFAT, H. A.; FRANZ, M.; PINTO, N. G.; **Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon**, *Langmuir*, v.15, p. 5997-6003, 1999.

Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecção – ABIT, **Indústria Têxtil e Confecção Brasileira**. Brasília, junho de 2013.

AKSU, Z. **Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review**. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 3, p. 997-1026, 2005.

AZEVEDO, D. C. S., RODRIGUES, A. E. **Bilinear driving force approximation in the modeling of a simulated moving bed using bidisperse adsorbents**, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.38, p. 3519-3529, 1999.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. **The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms**. *Journal of the American Chemical society*, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. **A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water**. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 281, p. 49-55, 2005.

BELTRAME, L. T. C.; **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal - RN, 2000.

BORBA, C. E.; **Estudo do processo de troca iônica do sistema multicomponente cobre-zinco-sódio utilizando a resina Amberlite IR 120.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP, 2009.

BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H., BASSI, A. F.; RIBEIRO, C. **Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa qg e amarelo reativo 3r em carvão ativado.** *Engvista*, v. 14, 2011a.

BORBA, C. E.; SILVA, E. A.; SPOHR, S.; SANTOS, G. H. F.; GUIRARDELLO, R.; **Application of the mass action law to describe ion exchange equilibrium in a fixed-bed column.** *Chemical Engineering Journal*, v. 172, n. 1, p. 312-320, 2011b.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 301-319, 1938.

CAO, Y.; WANG, K.; WANG, X.; GU, Z.; GIBBONS, W.; VU, H. **Butanol vapor adsorption behavior on active carbons and zeolite crystal.** *Applied Surface Science*, v. 349, p. 1-7, 2015.

CARREIRA, M. F. **Sistemas de tratamento de efluentes têxteis: Análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na Península Ibérica.** Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CARVALHO, M. M. **Um sistema de controle de qualidade para indústria têxtil**, Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção e Sistema, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 1991.

CHAHBANI, M. H.; TONDEUR, D. **Mass transfer kinetics in pressure swing adsorption**. *Separation and Purification Technology*, v. 20, p. 185–196, 2000.

CHEN, B. Y.; CHEN, S. Y.; CHANG, J. S. **Immobilized cell fixed-bed bioreactor for wastewater decolorization**. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 11, p. 3434-3440, 2005.

CHIOU, M.S.; HO, P.Y.; LI, H.Y. **Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads**. *Dyes Pigments*, v. 60, p. 69–84, 2004.

CHIOU, M. S.; LI, H. Y. **Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 93, n. 2, p. 233-248, 2002.

COATES, E. **Aggregation of Dyes in Aqueous Solution**. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, v. 157, p. 355–368, 1969.

CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. J. **Characterisation of textile wastewaters - a review** School of Water Sciences, Cranfield University, Bedford, MK43 0AL, 2008.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. **Tecnologia química**, 3ª Ed., v. 3, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1982, p. 573-601.

COUTINHO, M. R.; OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. D. M. **Modelagem e validação da hidratação de grãos de soja.** *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 25 n. 3, p. 603-610, 2005.

CRUZ P.; MAGALHÃES, F.D.; MENDES, A. **Generalized linear driving force approximation for adsorption of multicomponent mixtures.** *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 3519 – 3531, 2006.

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

CRINI, G.; BADOT, P. M. **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature.** *Polymer Science*, v. 33, p. 399-447, 2008.

DABROWSKI, A. **Adsorption - from theory to practice.** *Advances in Colloid and Interface Science*, v.93, p.135-224, 2001.

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

DEMIRBAS, A. **Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review,** *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p. 1–9, 2009.

DI BERNARDO, L. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta.** São Carlos, ABES-RJ, 2003, 498 p.

DOLLIMORE, D.; HEAL, G. R. **Pore-size distribution in typical adsorbent systems.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 33, n. 4, p. 508-519, 1970.

DUDZIŃSKA, A.; CYGANKIEWICZ, J. **Analysis of adsorption tests of gases emitted in the coal self-heating process.** *Fuel Processing Technology*, v. 137, p. 109-116, 2015.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, A. P.; TRIGUEROS, D. E. G.; **Influence of lead-doped hydroponic medium on the adsorption/bioaccumulation processes of lead and phosphorus in roots and leaves of the aquatic macrophyte *Eichhornia crassipes*.** *Journal of environmental management*, v. 130, p. 199-206, 2013.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Textile Processing Industry - 625/778-002.** Washington - USA: Office of enforcement and compliance assurance, 1978, p. 298.

FELIPPE, A. C. **Auto-associação do colato de sódio (NAC) em misturas com dodecilsulfato de sódio (SDS) e poli(oxietileno) (PEO).** Florianópolis: Universidade Estadual de Santa Catarina, 2004. Dissertação (Mestrado).

FEUP - Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, FEUP - Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química, Coimbra, 2013. Acesso: 27 de julho de 2015 em http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com_content&task=view.

FIORENTIN, L. D.; TRIGUEROS, D. E. G., MODENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PEREIRA, N. C.; BARROSA, S. T. D; SANTOSA, O. A. A. **Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch**

system: kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, v. 163, p. 68–77, 2010.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas.** 3 ed. Editora LTC- Livros Técnicos e Científicos, 2002. p. 539-565.

FONTANA, F. *Memorie Mat. Fis. Soc. Ital.*, 1777.

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

FOUST S.A; WENZEL A.; CLUMP W.C.; MAUS L.; ANDERSEM B.L. **Princípios das Operações Unitárias.** Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2ª Edição, 1982.

FREUNDLICH, H. M. F. **Üeber die adsorption in lösungen.** *Z. Phys. Chem.*, v. 57, p. 385-470, 1907.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport process and unit operations.** PTR Prentice Hall, 4rd ed, USA, 2003.

GHORBEL-ABID, I.; TRABELSI-AYADI, M. **Review: Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay.** *Arabian Journal of Chemistry*, v. 8, p. 25-31, 2015.

GLUECKAUF, E.; COATES, J. J. **Theory of Chromatography Part IV: The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation**, *Journal of American Chemical Society*, p. 1315-1321, 1947.

GODE, F.; PEHLIVAN, E.; **A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 100, n. 1, p. 231-243, 2003.

GÓMEZ, J. M.; GALÁN, J.; RODRÍGUEZ, A.; WALKER, G. M. **Dye adsorption onto mesoporous materials: pH influence, kinetics and equilibrium in buffered and saline media.** *Journal of environmental management*, v. 146, p. 355-361, 2014.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias: separações mecânicas**, São Paulo, 1980.

GULNAZ, O.; KAYA, A.; MATYAR, F.; ARIKAN, B. **Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge.** *Journal of Hazardous Materials*. v. 108, p. 183–188, 2004.

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

GUPTA, V. K.; KUMAR, R.; NAYAK, A.; SALEH, T. A.; BARAKAT, M. A. **Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbono nanotubes: A review.** *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 193-194, p. 24-34, 2013.

HALGREN, T. A. **Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94**, *Journal of Computational Chemistry*, v. 17, p. 490-519, 1996.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A.; AZIZ, N. **Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash.** *Chemical Engineering Journal*, v. 133, n. 1, p. 195-203, 2007.

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

HO, Y.S. **Review of second-order models for adsorption systems.** *Journal of hazardous materials*, v. B136, p. 681–689, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood.** *Trans IChemE*, v. 76B, p. 183-191, 1998.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. **Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems.** *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 141, p. 1–33, 2002.

IKOMA, T.; KOBAYASHI, H.; TANAKA, J.; WALSH, D.; MANN, S. **Microstructure, mechanical, and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major*.** *Journal of Structural Biology*, v. 142, n. 3, p. 327-333, 2003.

INETI - INSTITUTO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA INDUSTRIAL. **Guia Técnico do Sector Têxtil** Incidência Ambiental - Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais - PNAPRI. 2002.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G.; **Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area.** *Journal of colloid and interface science*, v. 337, n. 1, p. 32-38, 2009.

IUPAC, N.; SYMBOLS, U. **Their Usage in Spectrochemical Analysis.** *Pure Appl. Chem*, v.45, p. 105, 1976.

JENA, P. R., BASU, J. K., DE, S., **A generalized shrinking core model for multicomponent batch adsorption processes**, *Chemical Engineering Journal*, v. 102, p. 267–275, 2004.

JIANG, M.; YANG, W.; ZHANG, Z.; YANG, Z.; WANG, Y. **Adsorption of three pharmaceuticals on two magnetic ion-exchange resins**. *Journal of Environmental Sciences*, v.31, p. 226-234, 2015.

KABDASLI, I.; VARDAR, B.; ARSLAN-ALATON, I.; TUNAY, O. **Effect of dye auxiliaries on color and COD removal from simulated reactive dyebath effluent by electrocoagulation**. *Chemical Engineering Journal*, v. 148, p. 89-96, 2009.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. **Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study**, *Dyes Pigments*, v.51, p. 25–40, 2001.

KARCHER, S.; KORNMULLER, A.; JEKEL, M. **Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters**. *Water Research*, v. 36, p. 4717 -4724, 2002.

KARNITZ, O. JR.; GURGEL, L. V. A.; MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; MELO, T. M. S.; GIL, R. P. F.; GIL, L. F. **Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse**, *Bioresources Technology*, v. 98, p. 291–1297, 2007.

KLEIN, M. R. F.; CERVELIN, P. C.; VEIT, M. T.; GONÇALVES, G. C.; BERGAMASCO, R., SILVA, F. V.; **Adsorption Kinetics of Blue 5G Dye from Aqueous Solution on Dead Floating Aquatic Macrophyte: Effect of pH**,

Temperature, and Pretreatment, *Water Air Soil Pollution*, v. 223, p. 4369-4381, 2012.

KON, A.; COAN, D. C. Transformações da indústria têxtil brasileira: a transição para a modernização. *Revista de Economia Mackenzie*. Ano 3. v. 3. p.11-34. 2005.

KONGSRI, S.; JANPRADIT, K.; BUAPA, K.; TECHAWONGSTIEN, S.; CHANTHAI, S. Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: Preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 215-216, p. 522-532, 2013.

KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H.; VUJEVIC, D.; PETERNEL, I.; LOCKE, B. R. Influence of iron on degradation of organic dyes in corona. *Journal of Hazardous Materials*. v. 117, p. 113-119, 2005.

KYZAS, G. Z.; KOSTOGLU, M.; VASSILIOU, A. A.; LAZARIDIS, N. K. Treatment of real effluents from dyeing reactor: Experimental and modeling approach by adsorption onto chitosan. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, n. 2, p. 577-585, 2011.

LAN, Q.; BASSI, A. S.; ZHU, J. X. J.; MARGARITIS, A.; A modified Langmuir model for the prediction of the effects of ionic strength on the equilibrium characteristics of protein adsorption onto ion exchange/affinity adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, v. 81, n. 1, p. 179-186, 2001.

LARGITTE, L.; LAMINIE, J. Modelling the lead concentration decay in the adsorption of lead onto a granular activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, p. 474-481, 2015.

LAGERGREN, S. **Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe.** Bihang TillKungligaSvenskaVetenskaps-akademiens. Handlingar, Band, 24, v. II, n.4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** *Journal of the American Chemical Society*, v.40, p.1361–1403, 1918.

LEE, C.-H.; YANG, J.; AHN, H. **Effects of carbon-to-zeolite ratioon layered bed H2PSA for coke oven gas.** *AIChE Journal*. v. 45, p. 535–545, 1999.

LEME, F. P. **Teoria e técnicas de tratamento de água.** 2ª ed., Rio de Janeiro: ABES, p. 58-60, 1990.

LI, Q.; YUE, Q. Y.; SUN, H. J.; SU, Y.; GAO, B. Y. **A comparative study on the properties, mechanisms and process designs for the adsorption of non-ionic or anionic dyes onto cationic-polymer/bentonite.** *Journal of environmental management*, v. 91, n. 7, p. 1601-1611, 2010.

LIN, S. H.; LIU, W. Y. **Treatment of textile wastewater by ozonation in a packed-bed reactor.** *Environmental Technology*, v.15, i.4, p.299-311, 1994.

LIN, S. H.; PENG, C. F. **Treatment of textile wastewater by electrochemical method,** *Water Research*. v. 28, p. 277–282, 1994.

LIN, S. H.; CHEN, M. L. **Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse,** *Water Research*. v. 31, p. 868–876, 1997.

LIU, J.; LIU, G.; LIU, W. **Preparation of water-soluble cyclodextrin/poly(acrylic acid)/graphene oxide nanocomposites as new adsorbents to remove cationic**

dyes from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, v. 257, p. 299–308, 2014.

LOW, K. S.; LEE, C. K.; WONG, A. M. **Carbonized spent bleaching earth as a sorbent for some organic dyes**. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, v. 31, n. 3, p. 673-685, 1996.

LOW, M. J. D. **Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids**. *Chemical Reviews*, v. 60, p. 267-312, 1960.

LOWITZ, T. *Crell's Chem. Ann.* v. 1 , p. 211, 1786.

MAHMOODI N. M. B.; HAYATI, M.; ARAMI; C. LAN. **Adsorption of Textile Dyes on Pine Cone from Colored Wastewater: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies**, *Desalination*, v. 268, p. 117-125, 2011.

MANIASSO, N. **Ambientes micelares em química analítica**. *Química Nova*, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.

MARIN, P.; BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; DE OLIVEIRA, S. P. D.; KROUMOV, A. D. **Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models**. *Environmental technology*, v. 35, n. 18, p. 2356-2364, 2014.

MARTINS, T. D.; SCHIMMEL, D.; SANTOS, J. B. O.; SILVA, E. A. **Reactive Blue 5G Adsorption onto Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium**. *Journal of Chemical and Engineer.* v. 58, p. 106-114, 2013.

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

MCKAY G.; BINO M. J., **Fixed bed adsorption for the removal of pollutants from water**, *Environmental Pollution*, v. 66, p. 33-53, 1990.

MCKAY, G. **Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions with Activated Carbon I: Equilibrium and Batch Contact-Time Studies**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. v. 32, p. 759-772, 1982.

MELO, C. **Remoção de cor de efluente de tinturaria em leito poroso**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2007, Dissertação (Mestrado).

MINATTI, E.; ZANETTE, D. **Salt effects on the interaction of poly (ethylene oxide) and sodium dodecyl sulfate measured by conductivity**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 113, n. 3, p. 237-246, 1996.

MÓDENES, A. N.; ROSS, A. A.; SOUZA, B. V.; DOTTO, J.; GERALDI, C. Q.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; KROUMOV, A. D. **Biosorption of BF-4B Reactive Red Dye by using Leaves of Macrophytes *Eichhornia crassipes***. *International Journal Bioautomation*. v. 17, p. 33-44, 2013.

MÓDENES, A. N.; SCHEUFELE, F. B.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; DE SOUZA, P. S. C.; CRIPA, C. R. B.; DOS SANTOS, J.; KROUMOV, A. D. **Adsorption of Direct of Yellow ARLE Dye by Activated Carbon of Shell of Coconut Palm: Diffusional Effects on Kinetics and Equilibrium States**. *International Journal Bioautomation*, v. 19, 2015.

MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N.; BASHA, C.A. **Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse**, *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 644–651, 2007.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação com indicadores de segurança e de descarte de produtos químicos**, 2ª. edição. São Paulo: Editora Blucher, 2007.

NBR 357. **Resolução CONAMA Nº 357/2005**- "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.". - Data da legislação: 17/03/2005 - Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63 - Alterada pelas Resoluções nº 370, de 2006, nº 397, de 2008, nº 410, de 2009, e nº 430, de 2011. Complementada pela Resolução nº 393, de 2009.

NELDER J. A.; MEAD R. **A simplex method for function minimization**. *The Computer Journal*. v. 7, p. 308-315, 1965.

NIGAM, P.; ARMOUR, G.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. **Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dye adsorbed agricultural residues**. *Bioresources Technology*, v. 72, p. 219–226, 2000.

NOROOZI, B.; SORIAL, G. A.; **Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review**. *Journal of Environmental Sciences*, v. 25, n. 3, p. 419-429, 2013.

OSTROSKI, I. C.; SILVA, E. A.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A.; **Experimental and modelling studies of ion exchange equilibria between zeolite NaY and an electrolytic solution of iron**. *Fluid Phase Equilibria*, v. 372, p. 76-84, 2014.

PADMESH, T. V. N.; VIJAYARAGHAVAN, K.; SEKARAN, G.; VELAN, M. **Biosorption of Acid Blue 15 using fresh water macroalga *Azolla filiculoides*: Batch and column studies.** *Dyes and Pigments*, v. 71, n. 2, p. 77-82, 2006.

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

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

PI, K.; XIA, M.; WU, P.; YANG, M.; CHEN, S.; LIU, D.; GERSON, A. R. **Effect of oxidative modification of activated carbon for the adsorption behavior of nicotine.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 31, p. 112-117, 2015.

QADEER, R. **Adsorption behavior of ruthenium ions on activated charcoal from nitric acid medium,** *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 293, p. 217–223, 2007.

RADKE, C. J.; PRAUSNITZ, J. M. **Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions.** *Journal AIChE*, v. 18, p. 761, 1972.

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

REHMAN, M. S. U.; KIM, I.; HAN, J. **Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass.** *Carbohydrate polymers*, v. 90, n. 3, p. 1314-1322, 2012.

RIBAS, M. C.; MANTOVANI, D.; AWADALLAK, J. A.; CANEVESI, R. L.; TAZINAFO, N. M.; CARDOZO FILHO, L.; DA SILVA, E. A. **Study of candeia oil extraction using pressurized fluids and purification by adsorption process.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 92, p. 177-182, 2014.

RIBEIRO, C.; SCHEUFELE, F. B.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A.; BORBA, C. E. **Characterisation of Oreochromis niloticus fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 482, p. 693-701, 2015.

RIZATTI, I.; M.; ZANETTE, D. R. **Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: uma nova aplicação metodológica no ensino de química,** *Revista Química Nova*, v.32, n. 2, p. 518-521, 2009.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. **Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative.** *Bioresource technology*, v. 77, n.3, p. 247-255, 2001.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NAIDU, G. S.; NIGAM, P. **Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-batch mode and in a continuous flow, packed-bed, reactor.** *Bioresource technology*, v. 85, n. 1, p. 43-49, 2002.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, J. Wiley & Sons, New York, 1984.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. **Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review.** *Desalination*, v. 280, p.1–13, 2011.

SAUSSURE, T. Gilbert's Ann. Phys. v. 47 p. 113, 1814.

SCHEELE, C. W. Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer, 1773.

SCHEUFELE, F. B.; MÓDENES, A. N.; BORBA, C. E.; RIBEIRO, C.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N. C. **Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics.** *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 1328-1341, 2016.

SCHUBERT, D. **Textile Finishing Industry Product integrated environmental protection - Ecological branch concepts**, Berlin - Alemanha, p. 1-13, 2000.

SIGOT, L.; DUCOM, G.; BENADDA, B.; LABOURÉ, C. **Adsorption of octamethylcyclotetrasiloxane on silica gel for biogas purification.** *Fuel*, v. 135, p. 205-209, 2014.

SING, K. S. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.** *Pure and applied chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SINGH, B. P. N.; KULSHRESTHA, S. P. **Kinetics of water sorption by soybean and pigeonpea grains.** *Journal of Food Science*, v. 52, n. 6, p. 1538-1541, 1987.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; SHAMIRI, A. **A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption.** *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92, n. 5, p. 961-988, 2014.

SHEN, DAZHONG; FAN, JIANXIN; ZHOU, WEIZHI; GAO, BAOYU; YUE, QINYAN; KANG, QI. **Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organobentonite from single and multisolute systems.** *Journal of Hazardous Materials*. v.172, p.99–107, 2009.

SULAK, M.T.; DEMIRBAS, KOBYA, M. **Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran,** *Journal of Bioresource Technology*, v. 98, p. 2590–2598, 2007.

SUN, G.; XINGJING, X. **Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal from Textile Wastewater.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, p. 808-812, 1997.

TANYILDIZI, M. S. **Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull.** *Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 1234-1240, 2011.

TEMKIN, M. I.; PYZHEV, V. **Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts.** *Acta physiochim. URSS*, v. 12, n. 3, p. 217-222, 1940.

TIECCO, M.; CORTE, L.; ROSCINI, L.; COLABELLA, C.; GERMANI, R.; CARDINALI, G. **A novel, rapid and automated conductometric method to evaluate surfactant–cells interactions by means of critical micellar concentration analysis.** *Chemico-biological interactions*, v. 218, p. 20-27, 2014.

TÓTH J. **State equations of the solid-gas interface layers.** *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, v. 69, p. 311-317, 1971.

TSWETT, M. S. **Chromatographic Adsorption Analysis: Selected Works**, Ellis Horwood Ltd, 1990.

VOLESKY, B. **Detoxification of Metal-Bearing Effluents: Biosorption for the Next Century.** *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203-216, 2001.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M.; **Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review.** *Carbohydrate Polymers*, v. 83, p. 1446-1456, 2011.

WALKER, G.M., WEATHERLEY, L.R. **Adsorption of dyes from aqueous solution — the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation.** *Chemical Engineering Journal*. v. 83, p. 201–206, 2001.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. **Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution.** *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE*, v. 89, p. 31-60, 1963.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. **Activated carbon adsorption: The state of the art.** *Studies in Environmental Science*, v. 29, p. 455-492, 1986.

XIAO, J., LI, R., BÉNARD, P.; CHAHINE, R. **Heat and mass transfer model of multicomponent adsorption system for hydrogen purification.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n.14, p. 4794-4803, 2015.

YAGUB, M.T.; SEM, T. K.; AFROZE S.; ANG, H. M. **Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review.** *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 172-184, 2014.

ZANETTE, D.; FRESCURA, V. **Ideal Mixing of Polymer-Surfactant Complexes of Polyethylene Oxide and Sodium Dodecyl Sulfate Plus Sodium Dodecanoate.** *Colloids and Surfaces*, v. 213, p. 379 – 385, 1999.

ZILLY, A.; DA SILVA COELHO-MOREIRA, J.; BRACHT, A.; DE SOUZA, C. G. M.; CARVAJAL, A. E.; KOEHNLEIN, E. A.; PERALTA, R. M. **Influence of NaCl and Na₂SO₄ on the kinetics and dye decolorization ability of crude laccase from *Ganoderma lucidum*.** *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.65, n. 2, p. 340-344, 2011.

ZUIM, D. R.; CARPINÉ, D.; DISTLER, G. A. R.; SCHEER, A. P.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R. **Adsorption of two coffee aromas from synthetic aqueous solution onto granular activated carbon derived from coconut husks.** *Journal of Food Engineering*, v. 104, p. 284-292, 2011.

APÊNDICES

A. Espectro de absorção molecular do corante RB5G

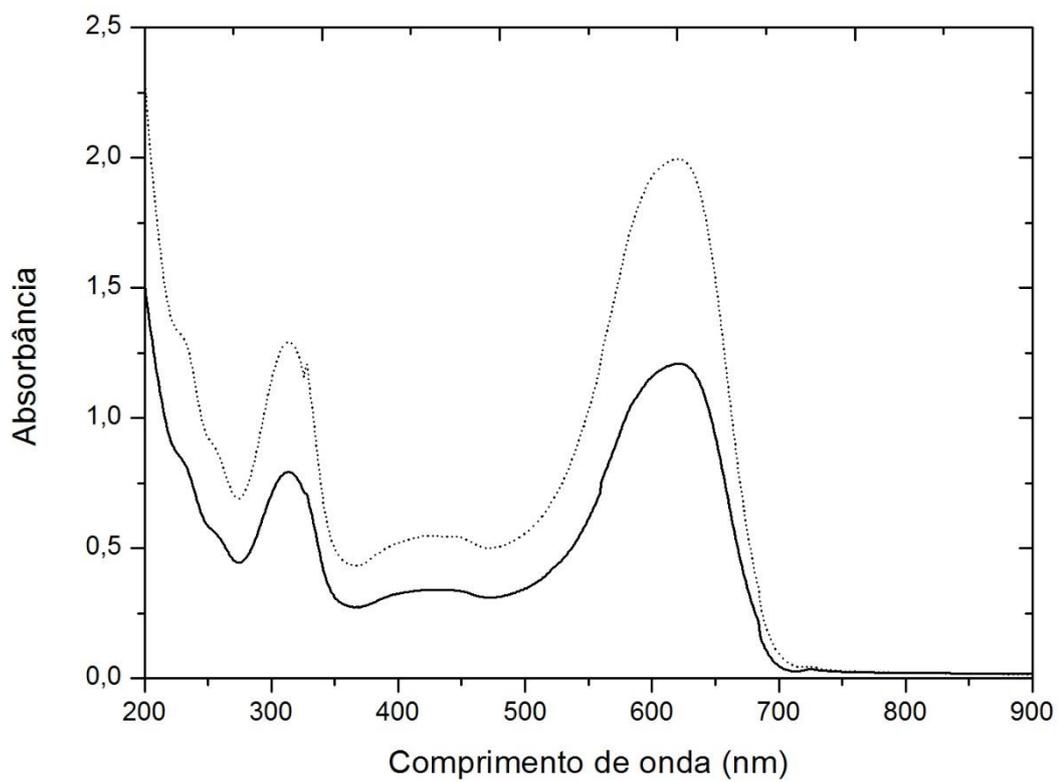


Figura A.1 - Espectro de absorção do corante reativo azul 5G nas concentrações de — 60 e ---- 100 mg L⁻¹

B. Curva de calibração do corante RB5G

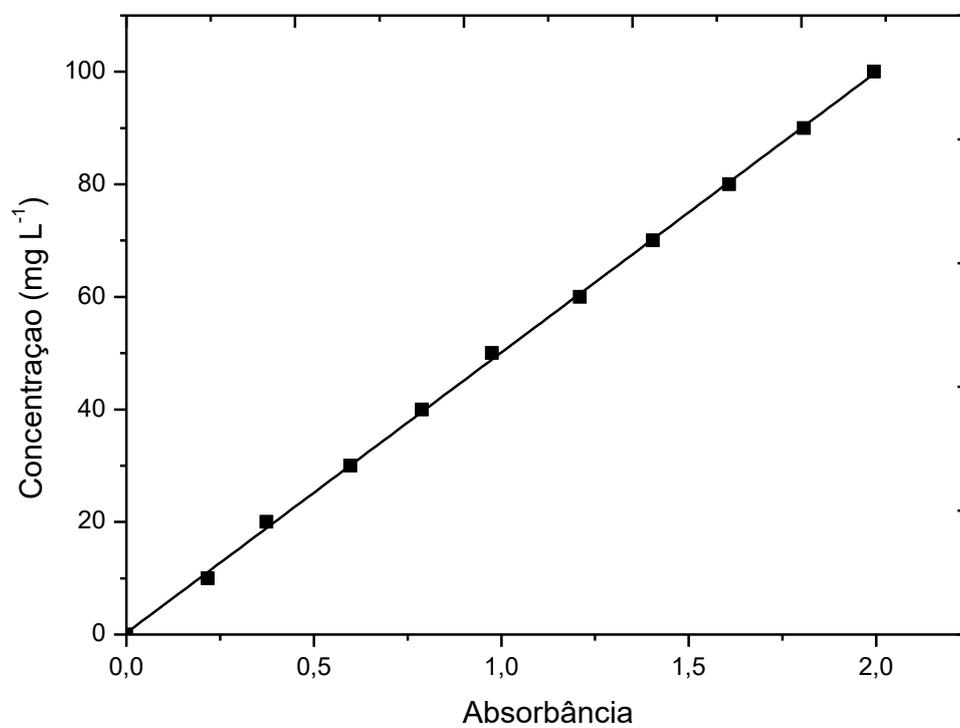


Figura B.1 - Curva de calibração do corante reativo azul 5G para concentrações até 100 mg L⁻¹.

C. Estudo da influência de eletrólitos e surfactantes na determinação da concentração do corante RB5G em espectrômetro Uv-vis

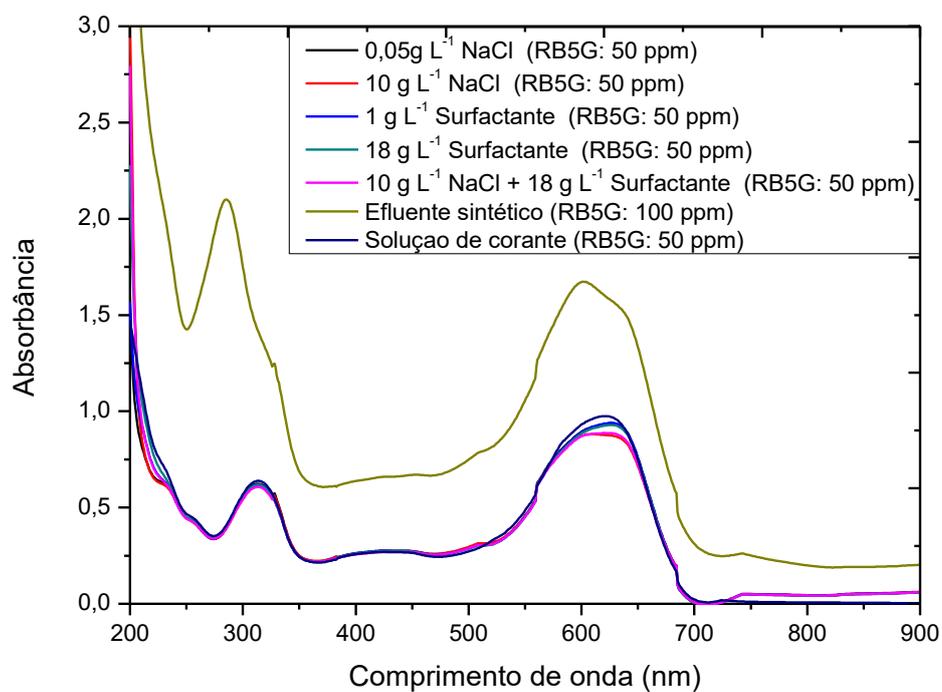


Figura C.1 - Estudo da influência de eletrólitos e surfactantes na determinação da concentração do corante RB5G em espectrômetro Uv-vis.