

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 263

P

P

E

Q

PPEQ - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química
Cidade Universitária- Recife – PE
CEP. 50640-901
Telefax: 0-xx-81- 21267289



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DA BIOSSORÇÃO COM ALGAS VERDES NA
REMOÇÃO DO CORANTE INDOSOL ESCARLATE**

Vanessa Gabriela Barbosa de Mendonça

Orientador: Maurício Alves da Motta Sobrinho

**Recife
2017**

VANESSA GABRIELA BARBOSA DE MENDONÇA

**AVALIAÇÃO DA BIOSSORÇÃO COM ALGAS VERDES NA REMOÇÃO
DO CORANTE INDOSOL ESCARLATE**

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

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Maurício A. da Motta
Sobrinho

Coorientadora: Profª. Dra. Joelma Morais Ferreira

Recife
2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

M539a Mendonça, Vanessa Gabriela Barbosa.
Avaliação da biossorção com algas verdes na remoção do corante indosol escarlate/
Vanessa Gabriela Barbosa Mendonça – Recife, 2017.
130 f.: il., fig. tab.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.
Coorientadora: Profa. Dra. Joelma Morais Ferreira.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-graduação em Engenharia química, 2017.
Inclui Referências, Anexos e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. *Halimeda opuntia*. 4. Algas verdes. 5. Corantes têxteis. 6. Indosol escarlate. I. Sobrinho, Maurício Alves da Motta (orientador). II. Ferreira, Joelma Morais (Coorientadora). III. Título.

VANESSA GABRIELA BARBOSA DE MENDONÇA

**AVALIAÇÃO DA BIOSSORÇÃO COM ALGAS VERDES NA
REMOÇÃO DO CORANTE INDOSOL ESCARLATE**

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 14 de Março de 2017 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho/DEQ-UFPE
(Orientador)

Profa. Dra. Joelma Morais Ferreira/TEC.SUCROALCOOLEIRA-UFPB
(Coorientadora)

Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva/DEQ-UFPB
(Examinador Externo)

Prof. Dr. Jorge Vinicius Fernandes Lima Cavalcanti/DEQ-UFPE
(Examinador Externo)

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

DEDICATÓRIA

*A minha família, ao meu marido,
aos meus amigos e a todos que me
incentivaram a continuar e nunca
desistir. Em especial, a Deus, o
que nos dá a vida...*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela capacidade de superação diante das dificuldades da vida.

A minha família, por ser meu apoio em todas as situações.

Ao meu marido Alexsandro Araújo, pelo companheirismo, pela amizade e pelo amor oferecido.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Maurício Motta e Profa. Dra. Joelma Ferreira, pela confiança e apoio, sem os quais não seria possível concluir a pesquisa.

Aos colegas Romero Assis, Levy Paiva e Josemar Guerra, pela ajuda e pelo tempo dedicado no esclarecimento das minhas dúvidas.

Aos meus amigos, pela descontração em momentos de tensão.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE e a todos os professores, pela oportunidade de realizar a pesquisa e pelos conhecimentos transmitidos em sala de aula.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), pela realização das análises de superfície específica e porosidade.

Ao Departamento de Química Fundamental da UFPE, pela realização das análises de microscopia eletrônica.

Ao Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP), pelas análises de difração de Raio X.

A Clariant que gentilmente forneceu o corante Indosol escarlate.

A todos que contribuíram para realização desta pesquisa.

RESUMO

Os problemas ambientais associados a crise de falta de água tem se tornado cada vez mais frequentes, e suas consequências são alarmantes. A indústria têxtil é responsável pela geração de grandes volumes de águas residuais, os quais são muitas vezes lançados nos corpos hídricos sem tratamento adequado. Além do efeito visual, a presença de corantes têxteis nos efluentes é tóxica aos seres vivos e aos organismos marinhos, dificultando a penetração da luz solar e interferindo na atividade fotossintética. Processos de tratamento por adsorção são aplicados na remoção de corantes nos efluentes provenientes das indústrias do setor têxtil. Pesquisas por novos adsorventes buscam materiais eficientes. O objetivo desse trabalho consiste em avaliar a remoção do corante têxtil Indosol Escarlate por adsorção com macroalgas verdes *Halimeda opuntia* pertencente à ordem *Bryopsidales* (*Chlorophyta*). Inicialmente foi realizado tratamento ácido na alga in natura. Após permanecer imersa na solução ácida (H_2SO_4 concentração $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) por 5 minutos, a biomassa foi lavada e seca em estufa à 60°C por 24 horas. As micrografias comprovaram eficácia do tratamento com ácido, sendo observado maior agrupamento entre as partículas. A análise de superfície específica e porosidade (BET) evidenciou aumento percentual de 103,92% na área superficial do material adsorvente após este ser calcinado à temperatura de 1000°C por 10 horas. O material adsorvente tratado revelou possuir área superficial grande ($127 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) se comparado com outros organismos. A espécie é amplamente encontrada no litoral de Pernambuco. Estudos preliminares alcançaram capacidade adsortiva de aproximadamente 22 mg.g^{-1} ainda nos primeiros 7 minutos de adsorção ($C_{A0} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; Volume = 25mL; Massa = 0,05g; 400 rpm, T = $27,8^\circ\text{C}$). Apesar disso, o estudo do equilíbrio foi realizado em 120 minutos para garantir total aproveitamento. Os experimentos foram realizados em batelada e os resultados dos planejamentos fatoriais foram: Todos os efeitos analisados demonstram-se estatisticamente significativos em relação à capacidade adsortiva. As variáveis analisadas foram a velocidade de agitação (rpm), a granulometria, a temperatura e o tempo de calcinação. As isotermas de adsorção seguiram o modelo de Langmuir-Freundlich (30°C , 45°C e 65°C), com capacidade adsortiva máxima ($q_{\text{máx}}$) à 65°C igual a $145,67 \text{ mg.g}^{-1}$. O estudo termodinâmico mostrou que a reação de adsorção é espontânea, visto que a variação da energia livre de Gibbs foi negativa. O valor positivo da variação da entalpia sugeriu que a reação é endotérmica. No estudo da cinética, os resultados apresentaram melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, e as simulações dinâmicas demonstraram o decaimento da concentração do corante e o aumento da capacidade de adsorção ao longo do tempo. Concluiu-se que as algas *Halimeda opuntia* podem ser consideradas como bons candidatos para serem adsorventes do corante Indosol Escarlate.

Palavras-chave: Adsorção. *Halimeda opuntia*. Algas Verdes. Corantes Têxteis. Indosol Escarlate.

ABSTRACT

The environmental problems associated with the lack of water has become increasingly common, and its consequences are alarming. The textile industry produces large amounts of waste, which are often not adequately treatments. In addition to the visual effect, the presence of dye in the effluent is toxic to marine organisms, interfering with the penetration of sunlight thereby impairing the photosynthetic activity. Searches are conducted to find new, more efficient materials. In this paper, the technique of adsorption were used for removal of Indosol Escarlata textile dye with green macroalgae *Halimeda opuntia* belonging to *Bryopsidales* order (*Chlorophyta*). Initially, acid treatment was carried out in the algae in natura. After remaining immersed in the acid solution (H_2SO_4 concentration 1N) for 5 minutes, the biomass was washed and oven dried at 60 °C for 24 hours. The micrographs confirmed the efficacy of the treatment with acid, so that larger grouping was observed among the particles. The analysis of specific surface and porosity (BET) evidenced a percentage increase of 103.92% in the surface area of the adsorbent material after it was calcined at 1000°C for 3 hours. The treated adsorbent material revealed to have a large surface area ($127 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) when compared to other organisms. The species is widely found on the coast of Pernambuco. Preliminary studies reached adsorption capacity of approximately $22 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ in the first 7 minutes of adsorption ($C_{A0} = 50 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$; $V = 25\text{mL}$; $M = 0,05\text{g}$; 400 rpm, $T = 27,8 \text{ }^\circ\text{C}$). Nevertheless, the balance study was conducted in 120 minutes to ensure complete recovery. The experiments were conducted in batches and the best conditions found by technique of factorial design were: The effects of the agitation speed (rpm), the calcination temperature (°C) and the size (μm) of the adsorbent material were statistically significant in relation to the adsorptive capacity. The effect of the calcination time (h) was not significant within the studied range. The adsorption isotherms followed the model of Langmuir-Freundlich (30°C, 45°C and 65°C), and maximum adsorption capacity (65°C) was $145.67 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$. The thermodynamic study showed that the process was spontaneous ($\Delta G < 0$). The positive value of enthalpy ($\Delta H > 0$) suggests that the reaction is endothermic. In kinetic studies, the results showed better adjustment to the model of pseudo-second order, and dynamic simulations have shown the decrease of the dye concentration and the increase in adsorption capacity over time. It was concluded that *Halimeda opuntia* algae can be considered as good candidates to be adsorbent of the Indosol Scarlet dye.

Keywords: Adsorption. *Halimeda opuntia*. Green Algae. Textile Dyes. Indosol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fotografia do Rio Ipojuca, após receber rejeitos de lavanderias de jeans.....	22
Figura 2 - Estruturas dos corantes: (a) preto remazol B; (b) alaranjado remazol 3R; (c) amarelo ouro remazol RNL.....	28
Figura 3 - Corante vermelho congo, que apresenta grupo cromóforo diazo.....	29
Figura 4 - Corante verde ácido 1.....	30
Figura 5 - Estrutura molecular do corante ácido violeta.....	30
Figura 6 - Exemplo de corante branqueador ((VIII) corante fluorescente 32) contendo o grupo triazina usado no branqueador de algodão, poliamida, lã e papel ..	33
Figura 7 - Isotermas de adsorção.....	36
Figura 8 - Classificação das isotermas de adsorção.....	37
Figura 9 - Gráfico de Van't Hoff.....	42
Figura 10 - Alga verde <i>Halimeda opuntia</i> in natura.....	57
Figura 11 - Alga verde <i>Halimeda opuntia</i> classificadas de acordo com o diâmetro (D) em micrometros das partículas: (a) $495 < D < 841$ (b) $149 < D < 495$ (c) $99 < D < 149$ (d) $58 < D < 99$ e (e) $58 < D$	58
Figura 12 - Esquema para determinação da precipitação do corante Indosol escarlate através da reação com os íons cálcio.....	68
Figura 13 - Difratoograma de raios-X dos adsorventes obtidos a partir da alga <i>Halimeda opuntia</i> , com granulometria 149 μm : 1) Amostra A, isto é, em pó, seca e in natura; 2) Amostra Aa, isto é, em pó, seca e após acidificar; 3) Amostra Aac, isto é, em pó, seca e calcinado à 1000°C por 3h; 4) Amostra Aacd, isto é, em pó, seca, calcinado à 1000°C por 3h e após adsorção. Identificação cristalográfica: a) aragonita; c) calcita; o) CaO.....	70
Figura 14 - Micrografia da alga verde <i>Halimeda opuntia</i> in natura granulometria 149 μm (Mag. 5kx).....	72
Figura 15 - Micrografia da alga verde <i>Halimeda opuntia</i> in natura após tratamento com ácido sulfúrico granulometria 149 μm (Mag. 5kx).....	73
Figura 16 - Micrografia da alga verde <i>Halimeda opuntia</i> calcinada à 1000°C por 3h com granulometria 149 μm (Mag. 10kx).....	73
Figura 17 - Micrografia da alga verde <i>Halimeda opuntia</i> calcinada à 1000°C por 3h com granulometria 149 μm , após processo adsorção com o corante Indosol (Mag. 10kx).....	74
Figura 18 - Efeito da variação da massa sobre a capacidade remoção q_{eq} ($C_{A0} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; Volume = 25ml; pH = 7; 400 rpm, T = 27,8 °C; Tempo = 30 minutos).....	75

Figura 19 - Efeito do tempo de contato ($C_{A0} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; Volume = 25ml; Massa = 0,05g; pH = 7; 400 rpm, T = 27,8 °C).....	77
Figura 20 - Perfil cinético de adsorção para a alga <i>Halimeda opuntia</i> nas faixas granulométricas: Faixa B, Faixa C e Faixa D ($C_{A0} = 50 \text{ mg.g}^{-1}$; Massa/Volume = 2 g.L-1; pH = 7; 400 rpm, T = 27,8 °C).....	78
Figura 21 - Determinação do ponto de carga zero (PCZ). Método dos “11 pontos”.....	79
Figura 22 - Influência pH inicial na captação de Indosol Escarlata por adsorção com alga verde <i>Halimeda opuntia</i> faixa D ($C_0=50 \text{ mg/L}$. dosagem adsorvente: 2 g/L; Temperatura média: 23,2 °C).....	80
Figura 23 - Perfil de perda de massa de adsorvente ao longo da temperatura.....	81
Figura 24 - Gráfico de Pareto para o Planejamento Experimental I (modelo de estimativa padronizado).....	85
Figura 25 - Gráfico de superfície. Efeito da granulometria (G) e da velocidade de agitação (rpm) sobre a capacidade adsortiva (q_{eq}).....	86
Figura 26 - Gráfico de superfície. Efeito da Granulometria (G) e do Tempo de reação (h) sobre a capacidade adsortiva (Q_{eq}).....	87
Figura 27 - Comparação da alga <i>Halimeda opuntia</i> antes e depois do processo de tratamento térmico à 1000°C por 10 horas. Classificação na Faixa B ($495 \mu\text{m} \leq \text{Faixa B} < 841 \mu\text{m}$), Faixa C ($149 \mu\text{m} \leq \text{Faixa C} < 495 \mu\text{m}$) e Faixa D (Faixa D < 149 μm).....	88
Figura 28 - Solução de Indosol Escarlata 50mg.L^{-1} com material adsorvente calcinado à 1000°C por 10 horas (a) antes e (b) após o processo de adsorção.....	90
Figura 29 - Gráfico de Pareto para o Planejamento Experimental II (modelo de estimativa padronizado).....	92
Figura 30 - Gráfico de superfície. Efeito da Granulometria (μm) e da Tempo de calcinação (h) sobre a capacidade adsortiva (qeq).....	93
Figura 31 - Gráfico de superfície bidimensional. Efeito da Granulometria (μm) e tempo de calcinação (h).....	94
Figura 32 - Gráfico de superfície. Efeito da Granulometria (μm) e da Temperatura de calcinação (°C) sobre a capacidade adsortiva (qeq).....	95
Figura 33 - Gráfico de superfície bidimensional. Efeito da Granulometria (μm) e temperatura de calcinação (°C).....	95
Figura 34 - Gráfico de superfície. Efeito da Temperatura de calcinação (°C) e Tempo de calcinação (h) sobre a capacidade adsortiva (qeq).....	96
Figura 35 - Gráfico de superfície bidimensional. Efeito do Tempo de calcinação (h) e da temperatura de calcinação (°C).....	97
Figura 36 - Soluções do corante têxtil Indosol Escarlata em concentrações elevadas (saturação do adsorvente).....	98

Figura 37 - Isotermas de adsorção do corante Indosol escarlate. Algas calcinadas a 1000°C por 10 horas; dosagem do adsorvente, 2 g.L ⁻¹ ; volume da solução, 25mL; 1) modelo de Langmuir; 2) modelo de Freundlich; 3) modelo de Langmuir- Freundlich; ▲ valores observados (30°C); — valores previstos (30°C); ● valores observados (45°C); — valores previstos (45°C); ■ valores observados (65°C); — valores previstos (65°C).....	100
Figura 38 - Gráfico de ln (K _e) versus 1/T.....	105
Figura 39 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Algas calcinadas a 1000°C por 3h; dosagem do adsorvente: 2 g.L ⁻¹ ; concentração inicial do corante: 50 mg.L ⁻¹ ; volume da solução: 25mL; (a) Perfil da concentração no tempo (b) Perfil da capacidade adsortiva no tempo.....	107
Figura 40 - Eficiência de remoção (%) do corante Indosol escarlate por precipitação química dos íons cálcio.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo de água nas indústrias.....	23
Tabela 2 - Tratamentos para resíduos têxteis – vantagens e desvantagens.....	25
Tabela 3 - Adsorventes investigados na adsorção de corantes com suas respectivas capacidades máximas de adsorção e isothermas de adsorção.....	49
Tabela 4 - Descrição das amostras para análise pelo método BET.....	60
Tabela 5 - Diâmetros das partículas dos adsorventes.....	62
Tabela 6 - Variáveis e Níveis estudados no planejamento fatorial 2 ² (Planejamento Experimental Fatorial I).....	64
Tabela 7 - Variáveis e Níveis estudados no planejamento fatorial 2 ³ (Planejamento Experimental Fatorial II).....	65
Tabela 8 - Parâmetros experimentais do Estudo do Equilíbrio.....	67
Tabela 9 - Análise de Difração de raios-X.....	71
Tabela 10 - Resultados da área específica e volume de poros (BET).....	71
Tabela 11 - Matriz de Planejamento 2 ² referente ao Planejamento Experimental I.....	82
Tabela 12 - Avaliação Estatística do planejamento experimental I.....	83
Tabela 13 - Teste F (duas amostras para variâncias).....	84
Tabela 14 - Teste t (duas amostras com variâncias equivalentes).....	84
Tabela 15 - Matriz de Planejamento 2 ³ referente ao Planejamento Experimental Fatorial II....	89
Tabela 16 - Avaliação Estatística (Planejamento Experimental Fatorial II).....	90
Tabela 17 - Teste F (duas amostras para variâncias).....	91
Tabela 18 - Teste t (duas amostras com variâncias diferentes).....	92
Tabela 19 - Estudo preliminar do tempo de contato descrito no item 4.2.3 (C_{A0} =50 mg.L ⁻¹ ; Volume = 25ml; Massa = 0,05g; 400 rpm, T = 27,8 °C).....	98
Tabela 20 - Parâmetros termodinâmicos. Isotherma de Langmuir para a reação de adsorção do corante Indosol escarlate com a alga <i>Halimeda opuntia</i>	101
Tabela 21 - Parâmetros termodinâmicos. Isotherma de Freundlich para a reação de adsorção do corante Indosol com a alga <i>Halimeda opuntia</i>	102
Tabela 22 - Parâmetros termodinâmicos das isothermas de Langmuir-Freundlich para a reação de adsorção do corante Indosol com a alga <i>Halimeda opuntia</i>	102
Tabela 23 - Ajustes lineares de ln(q_{eq}/C_e) versus q_{eq}	103
Tabela 24 - Parâmetros termodinâmicos.....	106
Tabela 25 - Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, para adsorção de corantes com algas <i>Halimeda opuntia</i>	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Análise por Difração de Raios X
ABIT	Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecções
BET	Brunauer – Emmett - Teller
CPRH	Companhia Pernambucana de Meio Ambiente
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRQ	Conselho Regional de Química
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
FISPQ	Ficha de Informação de Segurança de Produtos
MM	Massa Molar
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OD	Oxigênio Dissolvido
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
LD50	Toxicidade Oral Aguda
UV-VIS	Ultravioleta – Visível

LISTA DE SÍMBOLOS LATINOS

C	Constante relacionada a resistência à difusão intrapartícula	[mg.g ⁻¹]
C_0	Concentração inicial de adsorvato	[mg.g ⁻¹]
C_{eq}	Concentração do adsorvato no equilíbrio	[mg.g ⁻¹]
e	Eficiência de remoção	[%]
K_F	Constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich	[L.mg ⁻¹]
k_1	Constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem	[min ⁻¹]
k_2	Constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-segunda ordem	[min.g.(mg) ⁻¹]
M	Massa de adsorvente	[g]
n	Parâmetro de heterogeneidade	-
q	Capacidade de adsorção	[mg.g ⁻¹]
q_{eq}	Capacidade de adsorção no equilíbrio	[mg.g ⁻¹]
$q_{máx}$	Capacidade adsortiva máxima	[mg.g ⁻¹]
q_t	Capacidade de adsorção no tempo t	[mg.g ⁻¹]
R	Constante universal dos gases perfeitos	[J.(mol.K) ⁻¹]
R^2	Coefficiente de correlação	-
R_L	Fator de separação da Isoterma de Langmuir	-
T	Temperatura de adsorção	[K]
t	Tempo	[s]

LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

ΔG_{ads}	Variación da energia livre de Gibbs de adsorção	[kJ.mol ⁻¹]
ΔH_{ads}	Variación da entalpia de adsorção	[kJ.mol ⁻¹]
ΔS_{ads}	Variación da entropia de adsorção	[J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
a	Constante de Redlich-Peterson	[mg.L ⁻¹]
β	Expoente de Redlich-Peterson	-
π	Orbital	-

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL.....	21
2.1.1	Efluentes têxteis	22
2.1.1.1	<i>Tratamentos para os efluentes têxteis</i>	24
2.1.2	Sustentabilidade e legislação ambiental	26
2.2	CORANTES TÊXTEIS.....	27
2.2.1	Corantes reativos	28
2.2.2	Corantes diretos	29
2.2.3	Corantes azóicos	29
2.2.4	Corantes ácidos	30
2.2.5	Corantes a cuba	31
2.2.6	Corantes dispersivos	31
2.2.7	Corantes pré-metalizados	32
2.2.8	Corantes branqueadores	32
2.3	ADSORÇÃO.....	33
2.3.1	Adsorção física e adsorção química	34
2.3.2	Cálculo da capacidade adsortiva e da eficiência de remoção	34
2.3.3	Isotermas de adsorção	35
2.3.3.1	<i>Classificação das isotermas segundo os modelos empíricos de adsorção</i>	36
2.3.4	Equilíbrio de adsorção	38
2.3.4.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	38
2.3.4.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	39
2.3.4.3	<i>Isoterma de Langmuir- Freundlich</i>	40
2.3.5	Estudo termodinâmico de equilíbrio de adsorção	40
2.3.6	Cinética de adsorção	42
2.3.6.1	<i>Balanço de massa global</i>	42
2.3.6.2	<i>Modelo de pseudo-primeira ordem</i>	44
2.3.6.3	<i>Modelo de pseudo-segunda ordem</i>	45

2.3.6.4	<i>Modelo de difusão intrapartícula.....</i>	46
2.4	ADSORVENTES.....	46
2.4.1	Processos adsorptivos com biomassa composta por algas marinhas.....	52
3	METODOLOGIA.....	56
3.1	ADSORVATO.....	56
3.2	ADSORVENTE.....	56
3.2.1	Tratamento ácido.....	57
3.2.2	Caracterização do adsorvente.....	58
3.2.2.1	<i>Análise por difração de raios-X.....</i>	59
3.2.2.2	<i>Avaliação da superfície específica e volume de poros.....</i>	59
3.2.2.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura.....</i>	60
3.2.2.4	<i>Determinação do ponto de carga zero.....</i>	60
3.2.3	Estudos Preliminares.....	61
3.2.3.1	<i>Interferência do papel de filtro.....</i>	61
3.2.3.2	<i>Efeito da relação entre massa de adsorvente e o volume inicial da solução do adsorvato.....</i>	61
3.2.3.3	<i>Efeito do tempo de contato.....</i>	62
3.2.3.4	<i>Efeito da granulometria sobre a capacidade de remoção total.....</i>	63
3.2.3.5	<i>Efeito do pH inicial.....</i>	63
3.2.3.6	<i>Efeito do aquecimento e perda de massa de adsorvente.....</i>	63
3.3	PLANEJAMENTO FATORIAL DOS EXPERIMENTOS.....	64
3.3.1	Planejamento experimental I - Efeito da velocidade de agitação e da granulometria.....	64
3.3.2	Planejamento experimental II - Efeito do tempo e temperatura de calcinação e da granulometria.....	65
3.4	ESTUDO DO PROCESSO ADSORTIVO.....	66
3.4.1	Estudo do equilíbrio.....	66
3.4.2	Modelagem matemática da cinética de adsorção.....	67
3.4.3	Interferência dos íons cálcio na remoção de cor das soluções.....	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	69

4.1.1	Análise mineralógica dos adsorventes por difração de raios-X.....	69
4.1.2	Avaliação da superfície específica e volume de poros.....	71
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	72
4.2	ESTUDOS PRELIMINARES.....	74
4.2.1	Interferência do papel de filtro.....	74
4.2.2	Efeito da relação entre massa de adsorvente e o volume inicial da solução do adsorvato.....	74
4.2.3	Efeito do tempo de contato.....	76
4.2.4	Efeito da granulometria sobre a capacidade de remoção total.....	77
4.2.5	Determinação do ponto de carga zero.....	78
4.2.6	Efeito do pH inicial.....	79
4.2.7	Efeito do aquecimento e perda de massa de adsorvente.....	81
4.3	PLANEJAMENTO FATORIAL DOS EXPERIMENTOS.....	82
4.3.1	Planejamento Experimental I – Efeito da velocidade de agitação e da granulometria.....	82
4.3.2	Planejamento Experimental II – Efeito do tempo e temperatura de calcinação e da granulometria.....	87
4.4	ESTUDO DO PROCESSO ADSORTIVO.....	97
4.4.1	Estudo do equilíbrio.....	97
4.4.1.1	<i>Modelagem matemática segundo Isoterma de Langmuir.....</i>	101
4.4.1.2	<i>Modelagem matemática segundo Isoterma de Freundlich.....</i>	101
4.4.1.3	<i>Modelagem matemática segundo Isoterma de Langmuir-Freundlich.....</i>	102
4.4.2	Estudo da termodinâmica.....	103
4.4.3	Modelagem matemática da cinética de adsorção.....	106
4.5	INTERFERÊNCIA DOS ÍONS CÁLCIO NA REMOÇÃO DE COR DAS SOLUÇÕES.....	109
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	111
5.1	CONCLUSÕES.....	111
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	113
	REFERÊNCIAS.....	114
	APÊNCICES.....	

ANEXOS.....

1 INTRODUÇÃO

A crise hídrica e seus efeitos nas diversas atividades produtivas tem sido um dos temas mais debatidos na sociedade atual. Apesar de ser o recurso natural mais abundante do planeta, o percentual de água doce adequada ao consumo humano é reduzido. Com a poluição antropogênica que provoca efeitos como o aquecimento global e a poluição hídrica, a crise de abastecimento tende a aumentar. Em 2015, a Organização para a Educação, a Ciência e a Cultura das Nações Unidas (UNESCO) publicou o relatório “*Água para um Mundo Sustentável*” sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos, no qual afirmou que o uso sustentável da água deve ser visto de forma especial. Segundo a pesquisa, caso não haja uma mudança dramática no uso, gerenciamento e compartilhamento do recurso, o mundo enfrentará um déficit de 40% no abastecimento em 2030 (SILVA *et al.*, 2016).

Dentre as diversas atividades produtivas, o setor têxtil possui destaque pela geração de grandes volumes de águas residuais. Em 2013, estimava-se uma produção mundial de aproximadamente 270 mil metros cúbicos de efluente por ano, com diferentes tipos de corantes e pigmentos sendo utilizados pelas indústrias no mundo (KHANDEGAR e SAROHA, 2013).

Os despejos resultantes do processo produtivo da indústria têxtil contêm variados tipos de poluentes, dentre os quais: ácido acético, acetato de amônio, cromo (hexavalente), cobre (nitrato), sulfato ferroso, dentre outros (SLIMANI *et al.*, 2014). Os efluentes têxteis são lançados muitas vezes sem tratamento adequado, contribuindo assim para a poluição dos corpos hídricos. São observados baixos valores de oxigênio dissolvido (OD) e acentuados níveis de matéria orgânica e de metais pesados. Além disso, a alta concentração de carga orgânica suspensa interfere diretamente na penetração de luz solar para dentro da corrente de água prejudicando assim a atividade fotossintética (SERRANO *et al.*, 2016).

A poluição dos corpos hídricos tem sido intensificada pelas práticas destrutivas por parte dos grandes parques industriais, fato que evidencia a necessidade de maior rigidez na fiscalização por parte dos órgãos públicos específicos.

Neste contexto, a indústria têxtil representa grande parte do poder poluidor na geração de resíduos, tendo em vista seu grande volume de produção. Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos e, em sua grande maioria, não biodegradáveis (RÊGO *et al.*, 2013).

Assim, os corantes sintéticos, caso sejam descartados sem o devido tratamento prévio, representam uma ameaça ao equilíbrio ambiental e à saúde do homem.

Dentre os diversos processos empregados para o tratamento dos efluentes têxteis, a biossorção, que é caracterizada por um processo de adsorção no qual são utilizados materiais de origem animal ou vegetal como adsorvato, surge como uma solução sustentável. Neste processo, a solução a ser tratada entra em contato com a biomassa e, em um processo de adsorção, o material contaminante é retido na superfície do material por sítios ativos distribuídos ao longo da superfície do material biossorvente (KHANDARE; GOVINDWAR, 2015).

Nesse sentido, o trabalho teve como objetivo estudar o processo de biossorção do corante têxtil Indosol escarlate em macroalgas verdes *Halimeda opuntia* pertencentes à Ordem *Bryopsidales (Chlorophyta)*, com diferentes tratamentos. A abundância e a natureza calcária do material foram fatores determinantes para escolha do mesmo como adsorvente para o corante têxtil Indosol escarlate.

Os objetivos específicos para atingir o resultado foram os seguintes:

- Caracterização do adsorvente antes e após cada tratamento, com determinação das características superficiais, determinação do ponto da carga zero e composição mineral;
- Avaliação dos efeitos do volume inicial e da massa de adsorvente no processo adsorvivo
- Estudo da cinética preliminar de adsorção;
- Planejamento para otimização do tratamento térmico, verificando a influência da granulometria, da temperatura e do tempo de aquecimento;
- Planejamentos fatoriais dos experimentos, para avaliação dos efeitos de variáveis como a granulometria e a velocidade de agitação.
- Estudo cinético e de equilíbrio;
- Estudo da termodinâmica de adsorção;
- Desenvolvimento da modelagem matemática da cinética adsorviva;
- Estudo da interferência dos íons cálcio na remoção de cor das soluções. Análise da precipitação química.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil desempenha um papel importante na economia do Brasil e possui grande potencial de crescimento. Segundo a informação da associação brasileira de indústria têxtil e confecções (ABIT), no final da primeira década dos anos 2000, a indústria brasileira ocupava a sexta posição do ranking mundial de produtores têxteis e confeccionados, com investimentos em torno de US\$ 1 bilhão por ano, em máquinas, equipamentos, tecnologia e pesquisa. Em 2011, o Brasil passou a ocupar a quarta posição na produção mundial. Ainda, segundo a ABIT, o faturamento da indústria têxtil e de confecções foi de US\$ 58,2 bi com um total de 1,618 milhões de trabalhadores. No Brasil, esta tipologia industrial é o 2º maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para alimentos e bebidas (juntos) (EBRAHIMI *et al.*, 2016).

Entretanto, especialistas tem apontado continuamente a necessidade de fortalecimento dos investimentos no setor. Segundo dados da associação brasileira de indústria têxtil e confecções (ABIT), a alta carga tributária, o câmbio desfavorável e a agressiva competitividade com outros países são algumas das desvantagens enfrentadas pelo Brasil. Ações de incentivo a pesquisa e inovação, associados com criatividade, são algumas das estratégias por parte dos investidores (KYZAS *et al.*, 2013).

A região do nordeste do Brasil possui uma forte representação no setor têxtil nacional. O polo de confecções do agreste pernambucano, representado principalmente pelas cidades de Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe, é um exemplo do forte desenvolvimento da região. Segundo revela pesquisa do Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE), se registrou a criação de 8 mil novos empreendimentos associados ao longo da última década. Perdendo apenas para São Paulo, o polo de confecções do agreste pernambucano já conta com aproximadamente 20 mil empreendimentos concentrados no setor têxtil da região, representando um total de cerca de 25 mil empregos formais (ASSIS FILHO, 2014).

2.1.1 Efluentes têxteis

O setor têxtil apresenta elevada demanda de água em seus processos, gerando, conseqüentemente, grandes volumes de águas residuárias. Segundo Holkar *et al.* (2016), na lavagem de uma única peça de jeans, por exemplo, são necessários em média 100 litros de água (Figura 1).



Figura 1 - Fotografia do Rio Ipojuca, após receber rejeitos de lavanderias de jeans.

Fonte: Jornal do comércio (2011).

A Tabela 1 mostra o consumo específico para diversos segmentos industriais, em unidades de volume de água (m^3) por quantidade de produto (massa, volume ou unidades).

O descarte de corantes têxteis nos corpos hídricos, mesmo quantidades reduzidas, alteram a coloração natural dos rios, impedindo assim a passagem de raios solares e ocasionando perdas na atividade fotossintética para geração de energia em espécies autotróficas (ZERAATKAR *et al.*, 2016).

Devido ao alto potencial de toxicidade dos corantes, cada vez mais se faz necessário à prática de realizar o devido tratamento ao efluente gerado nos processos industriais (OSIBANJO e ADIE, 2014).

Tabela 1 - Consumo de água nas indústrias.

Tipo de Indústria	Consumo
Indústria Têxtil	100 m ³ por metro de tecido
Cervejarias	5,5 m ³ por m ³ de cerveja
Refinação do Petróleo	63 litros por barril refinado
Fábricas de Conservas	20 m ³ por t de conserva
Matadouros	0,776 m ³ por animal abatido
Saboarias	2 m ³ por t de sabão
Papel	300 m ³ por t de papel
Usinas de Açúcar	20 m ³ por t de cana açúcar
Laticínios	3,2 litros por litro de produto
Laminação de Aço	85 m ³ por t de aço

Fonte: Patel; Patel (2013); Valenzuela *et al.* (2013); Dogar *et al.* (2010).

O contato com corantes sintéticos tóxicos pode causar desde asma e sensibilização da pele, até câncer de bexiga. Mas o diagnóstico preciso está relacionado ao modo e tempo de exposição, ingestão oral, sensibilização da pele e sensibilização das vias respiratórias (CIARDELLI e RANIERI, 2001). Os efeitos tóxicos crônicos, gerados especialmente por corantes insolúveis em água, apresentam significativa importância, visto que esses corantes e seus intermediários demonstram propriedades carcinogênicas e mutagênicas (PATEL e PATEL, 2013).

Os resíduos gerados ao longo de todos os processos nas indústrias têxteis devem ser tratados adequadamente, para que, após a descontaminação, estes fluidos possam seguir para reciclo programado dentro do fluxograma produtivo ou para lançamentos em corpos hídricos (SLIMANI *et al.*, 2014).

2.1.1.1 Tratamentos para os efluentes têxteis

Ogunlaja e Aemere (2009) citaram que os processos mais utilizados para tratamento de efluentes na indústria têxtil são os métodos físico-químicos tradicionais por coagulação/floculação e os métodos biológicos com aeração para redução da DBO₅ e da DQO, cloração e ozonização com ou sem radiação ultravioleta. As vantagens e desvantagens de diferentes processos para descontaminação de efluentes têxteis estão apresentados na Tabela 2.

Os efluentes têxteis possuem características que tornam difícil a sua reutilização ou mesmo o correto enquadramento na legislação (Resolução nº 430/11) para o seu descarte em corpos hídricos. Dentre as razões para esta dificuldade, Ogunlaja e Aemere (2009) destacaram ainda a recalcitrância natural dos corantes presentes nos efluentes e a elevada concentração da Demanda Química de Oxigênio (DQO), da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e de Sólidos Totais Dissolvidos (STD).

O efluente é composto fundamentalmente pelo resíduo do que não foi absorvido pelas fibras têxteis e pelas das fibras liberadas para o meio líquido. Em uma receita para tingimento de 1 kg de algodão com corantes reativos, por exemplo, são utilizados 0,6 a 0,8 kg de NaCl, 30 a 60 g de corantes, para uma quantidade de aproximadamente mil litros de água (CHAKRABORTY *et al.*, 2005).

Tabela 2 - Tratamentos para resíduos têxteis – vantagens e desvantagens.

Processos	Vantagens	Desvantagens	Referências
Adsorção	Baixo custo	Baixa quantidade de biomassa	Angelova <i>et al.</i> (2016)
Biodegradação	Taxas de eliminação de substâncias oxidáveis próxima aos 90%	Baixa biodegradabilidade dos corantes.	Pala e Tokat (2002); Ghayeni <i>et al.</i> (1998); Ledakowicz <i>et al.</i> (2001)
Coagulação - Floculação	Eliminação de corantes insolúveis	Produção de lodo. Difícil filtração.	Gaehr <i>et al.</i> (1994); Ciardelli e Ranieri (2001)
Adsorção com carvão ativado	Redução de sólidos suspensos e substâncias orgânicas	Reutilização.	Arslan <i>et al.</i> (2000); Akbari <i>et al.</i> (2002)
Tratamento com ozônio	Boa descolorização	_____	Adams <i>et al.</i> (1995); Scott e Ollis (1995)
Processos Oxidativos Avançados	Decomposição de compostos orgânicos	Processo irreversível	Galindo <i>et al.</i> (2011)
Processos eletroquímicos	Capacidade de adaptação a diferentes volumes e cargas de poluição	Lodo de hidróxidos de ferro.	Lin e Peng (1994); Lin e Chen (1997)
Osmose reversa	Eliminação de sais minerais, Hidrólise de corantes reativos e auxiliares químicos	Alta pressão	Ghayeni <i>et al.</i> (1998); Tang e Chen (2002)
Nanofiltração	Separação de compostos orgânicos de baixa massa molar e íons bivalentes de sais monovalentes. Tratamento de altas concentrações.	_____	Erswell <i>et al.</i> (1998); Xu <i>et al.</i> (1999); Vijayaraghavan e Yun (2007).
Ultrafiltração - Microfiltração	Baixa pressão.	Qualidade insuficiente.	Watters <i>et al.</i> (1991); Rott e Minke (1999);

Gümüs e Akbal (2011) citaram que, dentre as tipologias industriais, o setor têxtil é um dos mais poluentes em termos ambientais, não só pelo aspecto qualitativo (composição do efluente) como quantitativo (volume descartado).

Osibanjo e Adie (2014) relataram a toxicidade e periculosidade dos efluentes têxteis, os quais provocam um potencial impacto ambiental pelo descarte inadequado. Ressalta-se que tais efluentes podem provocar danos a biota aquática e aos humanos pelo seu efeito mutagênico e carcinogênico.

2.1.2 Sustentabilidade e legislação ambiental

A atual crise hídrica tem sido motivo de pesquisas e diversas abordagens sobre o uso sustentável dos mananciais, bem como o tratamento dos efluentes gerados em processos industriais para posterior reutilização. A necessidade por associar as atividades produtivas, sem, entretanto, destruir ou prejudicar os recursos naturais, é o maior desafio enfrentado pela humanidade (EBRAHIMI *et al.*, 2016).

Apesar da necessidade de melhoria em termos de controle e combate à degradação ambiental, as autoridades governamentais tem se preocupado cada vez mais com o consumo sustentável dos recursos naturais. Ações têm sido tomadas no sentido de controlar e fiscalizar as empresas quanto ao tratamento dos resíduos gerados através de leis que possuem caráter de fiscalização e imposição de penalidades em caso de descumprimento (XU; PODUSKA, 2014).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, define diretrizes para gestão e lançamento de efluentes, assim como estabelece condições, parâmetros e padrões para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores (BRASIL, 2011). Entre as condições e padrões de lançamento de efluentes, são controlados, por exemplo, o pH (entre 5 e 9), temperatura (inferior a 40 °C), materiais sedimentáveis (até 1 mL.L⁻¹), óleos minerais (até 20 mg.L⁻¹), óleos vegetais e gorduras animais (até 50 mg.L⁻¹), materiais flutuantes (ausência); DBO 5 dias a 20°C (remoção mínima de 60%), cromo trivalente (até 1,0 mg.L⁻¹), manganês dissolvido (até 1,0 mg.L⁻¹), selênio total (até 0,30 mg.L⁻¹), benzeno (até 1,2 mg.L⁻¹), tolueno (até 1,2 mg.L⁻¹), xileno (até 1,6 mg.L⁻¹), dentre outros.

2.2 CORANTES TÊXTEIS

A utilização dos corantes é observada ao longo dos anos, para coloração de tecidos, cerâmicas e couros. São encontradas pinturas em cavernas que podem ter milhares de anos. Os egípcios, por exemplo, decoravam o interior dos palácios com pinturas e até mesmo usavam maquiagens de pigmentos extraídos da natureza (SERRANO *et al.*, 2016).

Algumas cores específicas como o vermelho, por exemplo, foram consideradas durante muito tempo como símbolo associado à realeza. Ao longo dos anos, a procura por novas cores e a curiosidade do homem fez com que ele buscasse novos corantes de mais fácil acesso. Dessa forma, surgiram os conhecidos corantes sintéticos, hoje vastamente utilizados em diversos setores produtivos (FERREIRA *et al.*, 2014).

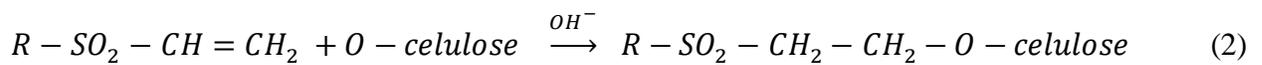
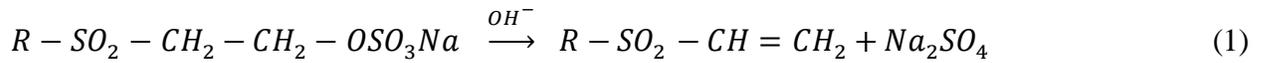
Sem dúvida, os corantes são muito importantes para a civilização. Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica e como aditivos em derivados de petróleo. Milhares de diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente. Mas, torna-se necessário adquirir responsabilidade ambiental quanto ao consumo e ao descarte de tais substâncias. Entre os diversos ramos de atividades industriais, os corantes sintéticos representam um dos mais nocivos produtos químicos (DOGAR *et al.*, 2010). Os resíduos gerados em processos industriais que utilizam corantes necessitam ser especialmente tratados e destinados ao descarte final adequado. Infelizmente, a humanidade vivencia uma época em que esta ainda não é uma realidade em muitos países do mundo (HOLKAR *et al.*, 2016).

Quimicamente, os corantes têxteis são compostos orgânicos com características de conferir diferentes cores às fibras em condições e processos controlados. A escolha do corante específico depende da finalidade desejada. Características técnicas como resistência à luz, à fricção e a substâncias químicas ácidas ou básicas, por exemplo, são alguns dos parâmetros levados em consideração na escolha do corante (VILAR *et al.*, 2007).

Os corantes podem ser classificados pelo modo de fixação e de acordo com a capacidade de seus grupamentos moleculares de absorver seletivamente uma determinada faixa do comprimento de luz visível. Os principais grupos são os corantes reativos, diretos, azoicos, ácidos, corantes a cuba, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores (FORGAS *et al.*, 2004).

Em sua organização química, os corantes possuem os grupos funcionais, que possibilitam interação com o tecido, e os grupos cromóforos, responsáveis pela cor. O grupo azo é um exemplo de cromóforo, a qual se caracteriza pela presença do grupo $-N=N-$, ligado a sistemas aromáticos

(GUARATINI; ZANONI, 2000). Os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila constituem os grupos reativos de uma variedade de compostos (KYZAS *et al.*, 2013). As Equações 1 e 2 ilustram o processo de tintura de algodão com corante contendo o grupo sulfatoetilsufona como centro reativo da molécula.



2.2.1 Corantes reativos

Os corantes reativos são aplicados em substratos como lã, algodão, seda e nylon (YAGUB *et al.*, 2014). Os principais corantes reativos contêm a função azo e antraquinona. Como exemplo de corantes reativos com grupos azo, pode-se encontrar o preto remazol B, o alaranjado remazol 3R e o amarelo ouro remazol RNL (Figura 2) (ZOU *et al.*, 2014).

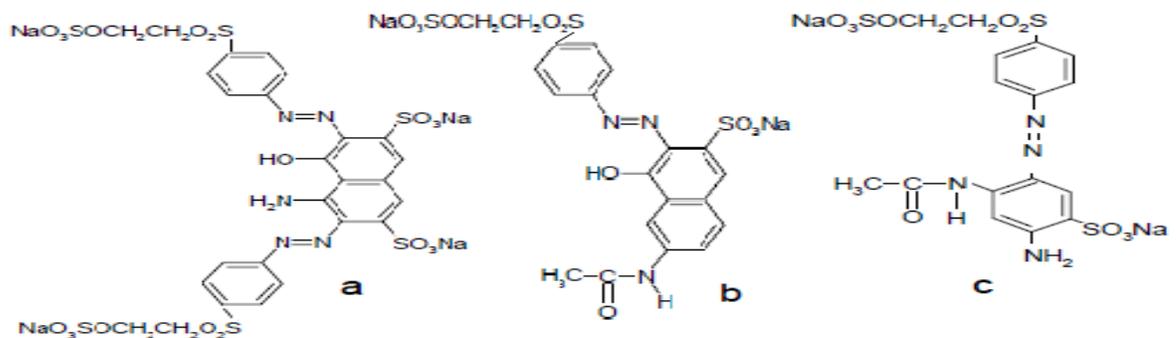


Figura 2 - Estruturas dos corantes: (a) preto remazol B; (b) alaranjado remazol 3R; (c) amarelo ouro remazol RNL.

Fonte: Zou *et al.* (2014).

De acordo com ZOU *et al.* (2014), os corantes reativos são solúveis em água e possuem alta estabilidade na cor do tecido tingido, através da formação de uma ligação covalente entre o corante e a fibra que possibilita maior interação entre os compostos químicos.

2.2.2 Corantes diretos

Os corantes diretos também são compostos solúveis em água. Muitos possuem mais de um grupo azo em sua estrutura. Através da Figura 3, por exemplo, é possível observar a estrutura do vermelho congo, um corante direto constituído por dois grupos azo. A vantagem desta classe de corantes é o baixo desperdício e a consequente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito (GUARATINI; ZANONI, 2000).

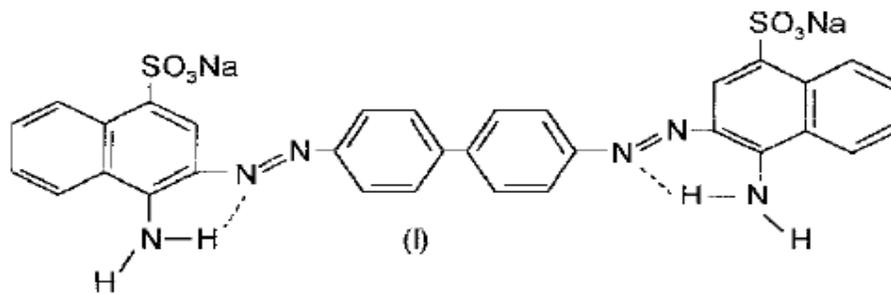


Figura 3 - Corante vermelho congo, que apresenta grupo cromóforo diazo.

Fonte: Yagub *et al.* (2014).

2.2.3 Corantes azóicos

Os corantes azóicos são compostos com pouca solubilidade em água. No seu processamento, a formação do corante é efetuada diretamente sobre a fibra do tecido. Primeiramente, a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento. O agente de acoplamento já fixado na fibra reage o com sal de diazônio adicionado, produzindo um corante insolúvel em água (Figura 4). Este processo permite um método de coloração para fibras celulósicas (especificamente alongadas), com alto padrão de fixação e alta resistência à luz e à umidade (YAGUB *et al.*, 2014).

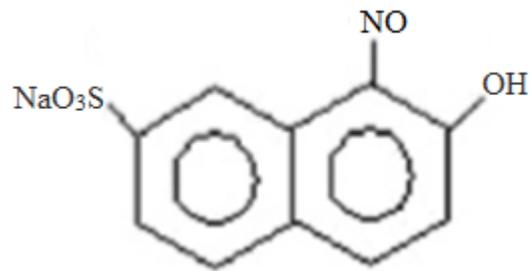


Figura 4 - Corante verde ácido 1.
Fonte: Yagub *et al.* (2014).

2.2.4 Corantes ácidos

Os corantes ácidos são assim denominados devido aos grupos sulfônicos presentes na estrutura molecular do corante. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras proteicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso (CISNEROS *et al.*, 2002). Um exemplo de estrutura molecular do corante ácido violeta está apresentado na Figura 5.

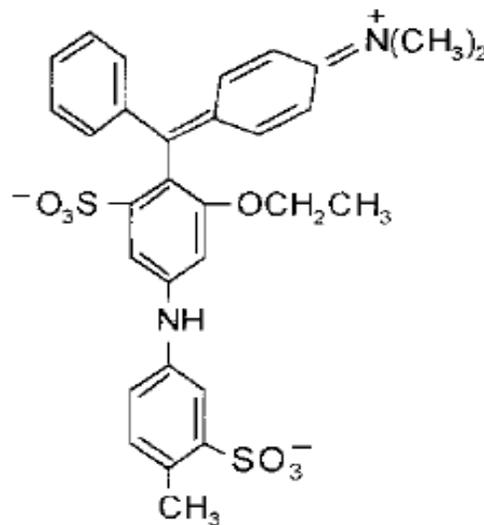
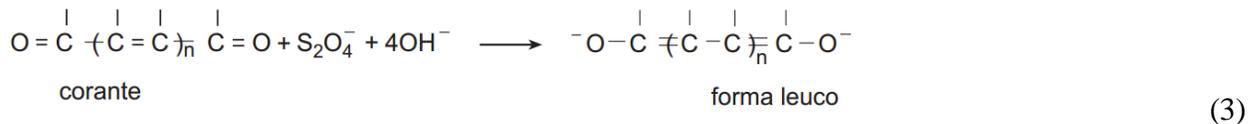


Figura 5 - Estrutura molecular do corante ácido violeta.

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

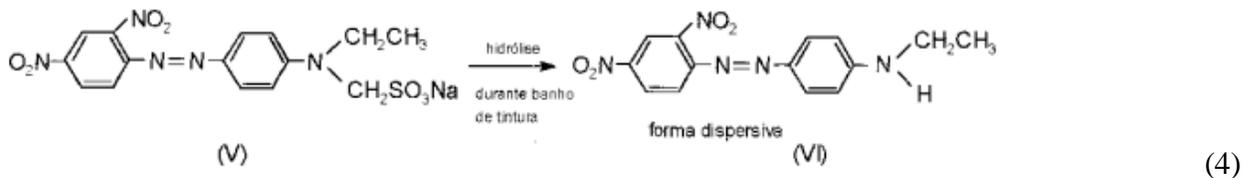
2.2.5 Corantes a cuba

Os corantes a cuba são praticamente insolúveis em água e pertencem a classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. O processo de tintura ocorre em solução alcalina, e os corantes são reduzidos com ditionito, sendo transformando em um composto solúvel, a conhecida forma *leuco*. Neste tipo de corante, o grupo carbonila pode estar situado no grupo etilênico ou em subunidades alicíclicas (PATEL e PATEL, 2013). Dentre tantas aplicações, a maior aplicação deste tipo de corante tem sido a tintura de algodão. A Equação 3 apresenta um exemplo do processo de redução do corante a cuba com ditionito de sódio.



2.2.6 Corantes dispersivos

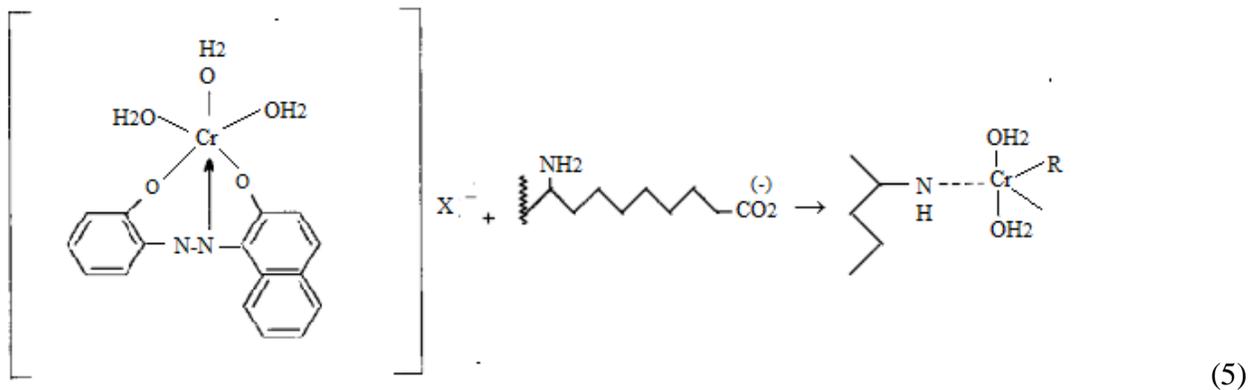
Os corantes dispersivos são aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. O processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. São frequentemente aplicados para tinturas de fibras sintéticas, tais como acetato de celulose, náilon, poliéster e poliácridonitrila (VIMONSES *et al.*, 2010). A Equação 4 mostra um exemplo de corante solubilizado temporariamente através de reação de hidrólise (V - Corante Vermelho de Ionamina KA).



2.2.7 Corantes pré-metalizados

Os corantes pré-metalizados são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição ortho em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. São frequentemente aplicados para tinturas de fibras proteicas e poliamida (TORBATI *et al.*, 2014).

Durante o processo de tintura ocorre a interação entre os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres (fibras proteicas) e os metais. Os complexos estáveis de cromo: corante (1:1) ou (1:2) são exemplos de corantes pré-metalizados. A Equação 5 mostra um exemplo de tintura da lã com o corante pré-metalizado (VII) cromo/corante 1:1 através do grupo amino como ligante e o centro metálico do corante. A desvantagem dessa classe de corantes está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nos efluentes (AKSU; TEZER, 2005).



2.2.8 Corantes branqueadores

Os corantes branqueadores apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos. Essa estrutura química proporciona uma reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nanômetros quando excitados por luz ultravioleta (ZERAATKAR *et al.*, 2016).

Possuem uma aparência amarelada, a qual tem sido diminuída através da oxidação da fibra com alvejantes químicos e corantes brancos. A Figura 6 mostra um exemplo de corante branqueador (corante fluorescente 32) contendo o grupo triazina usado no branqueador de algodão, poliamida, lã e papel (JAYAKUMAR *et al.*, 2015).

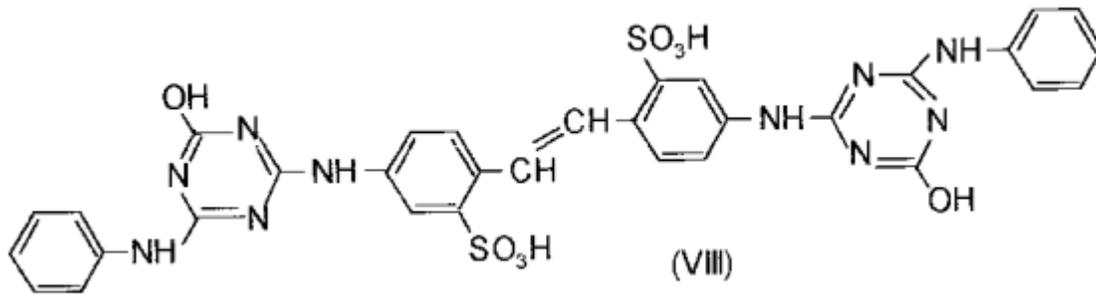


Figura 6 - Exemplo de corante branqueador ((VIII) corante fluorescente 32) contendo o grupo triazina usado no branqueador de algodão, poliamida, lã e papel.

Fonte: Guaratini e Zanoni (2000).

Tendo sido apresentada as características e classificação dos corantes, assim como sobre a geração do efluente têxtil, com a exposição dos diversos tratamentos (Tabela 2), será agora detalhado o tratamento empregado nesta estudo, a adsorção.

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção consiste em um fenômeno de transferência entre duas fases distintas, uma sólida e outra fluida. O material adsorvente possui capacidade de capturar o soluto em sua superfície, de maneira que a solução final possui concentração menor de partículas dispersas. A substância no estado adsorvido é chamada de adsorvato, enquanto que o material sobre o qual o adsorvato se adere ao longo da reação é chamado de adsorvente (TIAN *et al.*, 2016).

Os tratamentos de efluentes industriais empregam a adsorção na remoção de impurezas, sendo que o fluido é posto em contato com sólidos possuidores de sítios ativos em sua superfície. O carvão ativado, por exemplo, é largamente utilizado na indústria como adsorvente (MEZOHEGYI *et al.*, 2012). A natureza da interação entre adsorvente e adsorvato é determinante para o estudo da natureza do processo, podendo esta apresentar característica predominantemente química ou apenas física (JAYAKUMAR *et al.*, 2015).

2.3.1 Adsorção física e adsorção química

A diferenciação entre a adsorção física (fisiossorção) e química (quimiossorção) pode ser realizada com base nas diferentes forças de interação entre as moléculas de adsorvato do adsorvente (TORBATI *et al.*, 2014).

A quimiossorção é resultante da formação de uma ligação química, envolvendo a troca de elétrons entre os sítios ativos da superfície adsorvente e as moléculas do soluto. A energia resultante da interação entre adsorvente/adsorvato é alta, tornando a adsorção química mais forte e estável em elevadas temperaturas (FOUST *et al.*, 1982). As ligações formadas podem ser iônicas, covalentes ou possuir um caráter misto. Quando ligações iônicas são formadas, observa-se uma grande facilidade na passagem de elétrons através da superfície plana. As ligações covalentes formadas em processos de adsorção são caracterizadas pelas interações específicas entre os orbitais das moléculas (CARVALHO *et al.*, 2013).

Na fisiossorção não se observa troca de elétrons, sendo que as interações intermoleculares são mais fracas, principalmente forças de van de Waals. Esse tipo de interação ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as fases sólido-fluido ocorrem de forma mais intensa se comparada às forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. A vantagem da adsorção física é exatamente a possibilidade de o adsorvente ser regenerado de maneira reversível. Na adsorção química, entretanto, o sólido torna-se inutilizado para operações posteriores devido à formação de ligações químicas entre os resíduos e a fase adsorvente (AKBARI *et al.*, 2002).

2.3.2 Cálculo da capacidade adsortiva e da eficiência de remoção

Segundo CHEN *et al.* (2011), é possível calcular a capacidade adsortiva de adsorvato pelo material adsorvente (q) através da Equação 6:

$$q = \frac{(C_{A0} - C_A)}{M_S} \times V \quad (6)$$

em que: q é a capacidade adsortiva em miligramas de adsorvato por grama de adsorvente (mg.g^{-1});

C_{A0} é a concentração inicial da solução de adsorvato (mg.L^{-1}); C_A é a concentração final da solução de adsorvato (mg.L^{-1}); M_S é a massa de adsorvente (g); V é o volume da solução inicial de adsorvato (mL).

Segundo Jayakumar *et al.* (2014), a eficiência de remoção (e) do corante, em porcentagem, pode ser calculada através da Equação 7:

$$e (\%) = \frac{(C_{A0} - C_A)}{C_{A0}} \times 100 \quad (7)$$

Uma vez definida a capacidade adsorptiva e a eficiência de remoção, parte-se então para o conceito, tipos e modelos de isotermas de adsorção, na qual se estuda o equilíbrio de adsorção entre a fase fluída e o sólido adsorvente.

2.3.3 Isotermas de adsorção

A capacidade adsorptiva no equilíbrio (q_{eq}) representa a quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (SALIMA *et al.*, 2013).

As isotermas de adsorção são utilizadas na avaliação da capacidade de um processo em termos de sua eficiência. Consistem em um modelo matemático construído através dos dados específicos de equilíbrio termodinâmico. Segundo Osibanjo e Adie (2014), os fatores que mais influenciam no processo adsorptivo são as características específicas do adsorvente, o pH, a temperatura, a concentração da solução inicial e as características físico-químicas dos componentes do processo.

As características das isotermas e sua distribuição são avaliadas por meio da construção de gráficos da concentração de adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}) em termos da capacidade de adsorção (mg.g^{-1}). Na Figura 7 estão representadas as formas mais comuns das isotermas de adsorção.

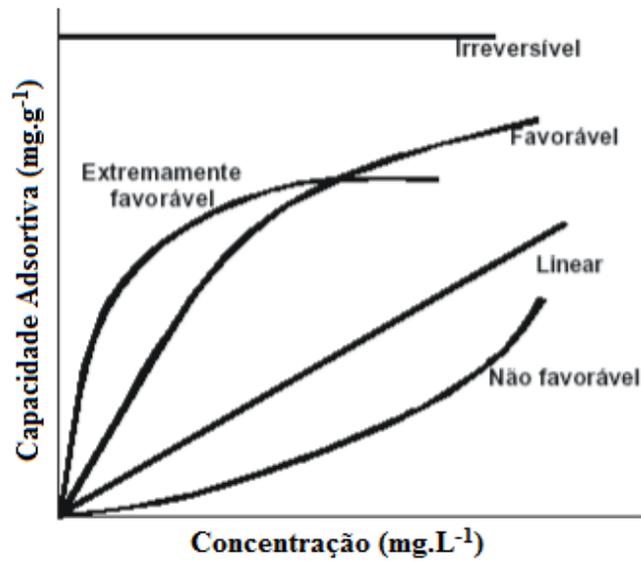


Figura 7 - Isotermas de adsorção.
 Fonte: adaptado de MacCabe *et al.* (2011).

Através da Figura 7, é possível observar que as isotermas com concavidade negativa representam os modelos favoráveis à adsorção; enquanto que as isotermas com concavidade positiva são desfavoráveis à adsorção. A isoterma horizontal superior representa um processo irreversível.

A obtenção do modelo de isoterma possibilita a análise do processo em termos de sua eficiência. Em processos que utilizam fase líquida, o sistema deve operar com o adsorvente saturado ou muito próximo à sua capacidade de adsorção. O banho finito é uma das técnicas mais utilizadas na determinação do equilíbrio de adsorção, por meio da realização de um balanço de massa em fase líquida que deve estar em quantidade suficiente (localizado próximo ao ponto de saturação) (MACCABE *et al.*, 2011).

2.3.3.1 Classificação das isotermas segundo os modelos empíricos de adsorção

Dogar *et al.* (2010) citam que as isotermas em fase aquosa podem ser classificadas qualitativamente segundo os grupos S, L, H e C. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 descritos ao longo do eixo das ordenadas representam a quantidade de moléculas adsorvidas. Assim, as isotermas dispostas no número 5 possuem maior capacidade adsorptiva em relação às relacionadas aos números 1, 2, 3 ou 4 (Figura 8).

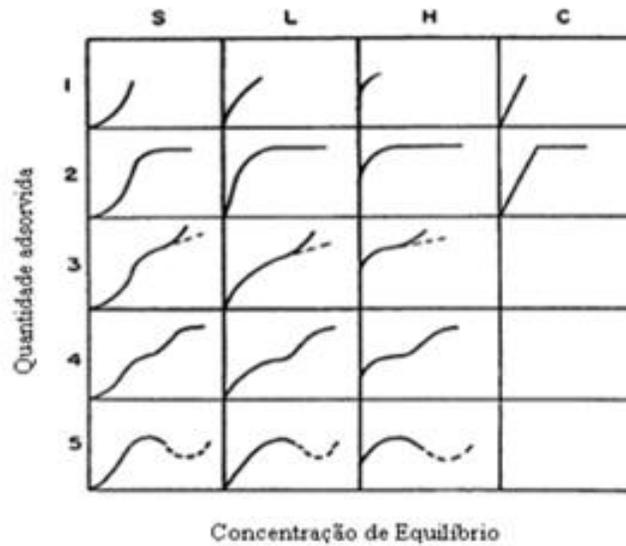


Figura 8 - Classificação das isothermas de adsorção.
 Fonte: adaptado de MacCabe *et al.* (2011).

As isothermas do tipo S ajustam-se melhor ao modelo empírico de *Freundlich*. Possuem inclinação linear e concavidade negativa em relação ao eixo das abscissas. A adsorção é baixa no início, mas aumenta à medida que quantidade de moléculas adsorvidas aumenta. Isto é, o modelo propõe que há uma associação entre as moléculas adsorvidas conhecidas como adsorção cooperativa.

Já as isothermas do tipo L ajustam-se melhor ao modelo empírico de *Langmuir*. Segundo o modelo, a adsorção aumenta com a concentração do adsorvato até que o ponto de saturação seja tingido. Possuem inclinação não linear e concavidade negativa em relação ao eixo das abscissas.

As isothermas do tipo H são aplicadas em casos em que há uma forte afinidade entre o par adsorvato/adsorvente. Este tipo de isoterma pode ser ajustada pelos modelos empíricos de *Langmuir*, de *Freundlich* e de *Langmuir – Freundlich*. Possuem inclinação não linear e tende a atingir o equilíbrio em regiões próxima à de saturação.

As isothermas do tipo C sugerem um comportamento linear entre a quantidade adsorvida e a concentração de equilíbrio. São assim denominadas (C) em consequência da designação constante de partição.

2.3.4 Equilíbrio de adsorção

Na adsorção, o equilíbrio é alcançado no momento em que não são observadas variações bruscas na concentração de adsorvato entre a solução e os sítios ativos do material adsorvente (MAcCABE *et al.*, 2011). O equilíbrio de adsorção será utilizado no estudo quantitativo da relação entre a massa do material adsorvente e a quantidade de soluto capturada em unidades de concentração. A capacidade de adsorção do soluto sobre o material adsorvente para sistemas em batelada, está representado através da Equação 3.

As isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. A técnica é usada para gerar os dados de adsorção, em que uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Logo, a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução representa a massa adsorvida na superfície adsorvente (CHEN *et al.*, 2011). As isotermas mais utilizadas em estudos de adsorção são as de *Langmuir*, *Freundlich*, *Sips*, *Tóth*, *Redlich-Peterson* e *Radke Prausnitz*.

2.3.4.1 Isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir é um modelo isotérmico para a adsorção em monocamada, e está baseado teoricamente em algumas hipóteses, das quais: a adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada; todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros; a superfície é uniforme, isto é, a superfície é perfeitamente plana em escala microscópica; a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos, de maneira que não existe interação entre as moléculas adsorvidas (Equação 8) (JAYAKUMAR *et al.*, 2014).

$$q_{eq} = \frac{q_{máx} K_A C_{Ae}}{1 + K_A C_{Ae}} \quad (8)$$

em que:

q_{eq} : capacidade adsortiva no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

K_A : constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$);

$q_{\text{máx}}$: capacidade de adsorção máxima na monocamada estimada pelo modelo (mg.g^{-1});

C_{Ae} : concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio de adsorção com a fase sólida (mg.L^{-1}).

2.3.4.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente ao considerar que o decréscimo na energia de adsorção ao longo a reação é devido à heterogeneidade da superfície do adsorvente (OSIBANJO; ADIE, 2014). O modelo propõe uma expressão empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas onde existe uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (KHANDEGAR; SAROHA, 2013). Segundo afirmaram Chen *et al.* (2011), a adsorção é favorável quando a constante n é maior que 1 (Equação 9).

$$q_{eq} = K_{Ad} C_{Ae}^{1/n} \quad (9)$$

em que:

K_{Ad} : constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich, que está relacionada a capacidade de adsorção do sólido (L.mg^{-1})^{1/n});

n : constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

A Equação 9 pode ser reescrita na forma linear, obtendo-se assim a Equação 10:

$$\ln(q_{eq}) = \ln(K_{Ad}) + \frac{1}{n} \ln(C_{Ae}) \quad (10)$$

Ao plotar um gráfico com os valores experimentais de $\ln(q_{eq})$ em função de $\ln(C_{Ae})$ é possível determinar os valores das constantes K_{Ad} e n supracitadas.

2.3.4.3 Isoterma de Langmuir- Freundlich

Também conhecida como Isoterma de Sips (1948), o modelo de Langmuir- Freundlich une a equação de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich, para tentar representar da melhor forma possível os dados experimentais. A Equação 11 representa a interação entre contaminante/adsorvente:

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_A \cdot C_{Ae}^n}{1 + K_A \cdot C_{Ae}^n} \quad (11)$$

2.3.5 Estudo termodinâmico de equilíbrio de adsorção

A termodinâmica tem como objetivo avaliar a quantidade de energia que se encontra em trânsito durante todo o processo reativo, de forma que a energia na forma de calor é investigada em diversas temperaturas.

Valores negativos para a entalpia (ΔH), por exemplo, indicam que a adsorção é de natureza exotérmica. Frequentemente se usa essa propriedade termodinâmica para qualificar se a adsorção é física ou química (RÊGO *et al.*, 2013).

Para obtenção dos parâmetros termodinâmicos referentes aos processos de adsorção, como a energia livre de Gibbs (ΔG_{ads}), a variação da entropia (ΔS_{ads}) e da entalpia (ΔH_{ads}), torna-se necessária a determinação do valor da constante de equilíbrio termodinâmico, K_e (Equação 12).

$$K_e = \frac{q_{eq}}{C_{Ae}} \quad (12)$$

Como resultado da transição energética sofrida pelo sistema, também é possível avaliar a variação do grau de desordem ocorrida no processo, através da variação da entropia de adsorção (AKBARI *et al.*, 2002). A magnitude da variação da entropia de adsorção indica o nível de desordenação sofrida na interface sólido-líquido ocorrido durante o processo. No caso da adsorção sólido-líquido espera-se observar a espontaneidade do processo no sentido da diminuição da

energia livre de Gibbs, onde a variação da energia livre de Gibbs se relaciona com K_e através da Equação 13 (ARAVINDHAN *et al.*, 2009).

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K_e \quad (13)$$

sendo ΔG_{ads} a variação da energia livre de Gibbs (kJ.mol^{-1}), R a constantes universal dos gases ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

A partir da definição termodinâmica da energia livre de Gibbs, a equação de Van't Hoff pode ser reescrita relacionando a energia livre de Gibbs com a constante de equilíbrio (Equações 14 e 15).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (14)$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} \right] \quad (15)$$

sendo ΔH_{ads} a entalpia de adsorção (kJ.mol^{-1}) e ΔS_{ads} a entropia de adsorção ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

O gráfico de Van't Hoff pode ser construído a partir dos dados experimentais das constantes de equilíbrio para cada região de temperatura investigada (Figura 9). A inclinação da curva indica o valor da variação da entalpia, e a entropia pode ser obtida pela interseção do gráfico com o eixo das abscissas (YAO *et al.*, 2011).

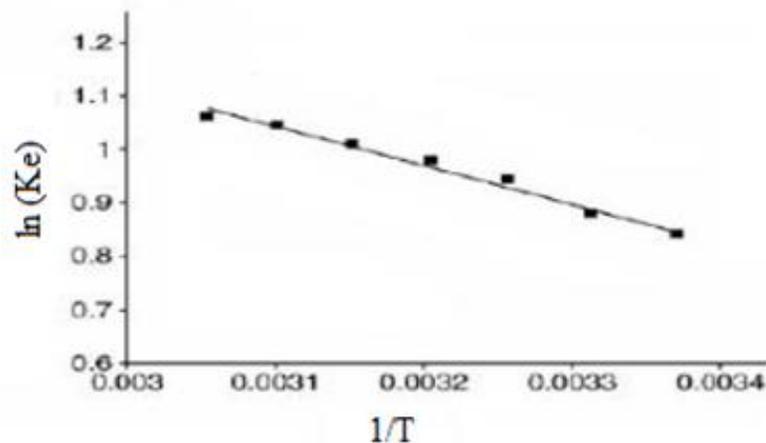


Figura 9 - Gráfico de Van't Hoff.

Fonte: Yao *et al.* (2011).

2.3.6 Cinética de adsorção

A cinética química estuda as velocidades e mecanismos das reações. O mecanismo de uma reação consiste na descrição detalhada da sequência de etapas individuais que conduzem os reagentes aos produtos (KYZAS *et al.*, 2013). A cinética de adsorção descreve a velocidade com que se formam os produtos e se consomem os reagentes. Dentre os parâmetros a serem avaliados, são incluídos pH, temperatura, concentração do adsorvato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorvato e a natureza da etapa limitante da velocidade de adsorção (EBRAHIMI *et al.*, 2016). De acordo Rudzinski e Plazinski (2007), um processo cinético de adsorção pode ser descrito por quatro passos consecutivos:

- I. Transporte molecular no seio do líquido;
- II. Difusão da molécula através da película ao redor do adsorvente;
- III. Difusão nos poros do adsorvente;
- IV. Adsorção na superfície sólida.

2.3.6.1 Balanço de massa global

Segundo Torbati *et al.* (2014), a Equação 16 mostra a expressão do balanço de massa para um processo adsorativo genérico.

$$M_{entra} \pm M_{reação} = M_{sai} + M_{acumulado} + M_{adsorção} \quad (16)$$

sendo que:

M_{entra} : quantidade de material que entra no volume de controle;

$M_{reação}$: reação que ocorre no volume de controle;

M_{sai} : quantidade de material que sai do volume de controle;

$M_{acumulado}$: quantidade de material acumulado no volume de controle;

$M_{adsorção}$: adsorção que ocorre no volume de controle.

O valor de $M_{reação}$ é nulo já que não ocorre reação química no processo de adsorção. Da mesma forma, os valores de M_{entra} e M_{sai} também são nulos já que o processo ocorre em batelada (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010). Assim, a Equação 17 é reduzida a Equação 18:

$$-M_{acumulado} = M_{adsorção} \quad (17)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{dq_t}{dt} \quad (18)$$

Em uma análise dimensional, nota-se que o lado esquerdo da Equação 19 possui unidades de $\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, enquanto que o lado direito possui unidade de $\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Para que ambos os lados da equação fiquem em unidades de massa, multiplica-se o lado esquerdo pelo elemento de volume (V) e o lado direito pelo elemento massa (M_s) (Equação 19).

$$-\frac{dC_A}{dt} \cdot V = \frac{dq_t}{dt} \cdot M_s \quad (19)$$

Na literatura é possível encontrar alguns modelos matemáticos que descrevem o comportamento cinético de diversos sistemas de adsorventes para corantes sintéticos. Dentre eles, os modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula.

2.3.6.2 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem é utilizado quando a etapa determinante do processo precede a difusão das moléculas através da película do adsorvente para sua superfície (SEVIM *et al.*, 2011). Considera-se que a taxa média de concentração adsorvida com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a concentração na saturação e a quantidade de adsorvida no sólido num dado instante (Equação 20).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (20)$$

sendo t o tempo num determinado instante, q_t a capacidade de adsorção do sistema num instante de tempo qualquer (mg.g^{-1}) e k_1 a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem (min.^{-1}).

Substituindo na Equação 23 as expressões para q_{eq} (Equação 9), obtém-se a Equação 21:

$$-\frac{dc_A}{dt}V = -k_1[q_{eq} - q_t]M_S \quad (21)$$

Após integrar e linearizar a Equação 21, são consideradas as condições iniciais nos pontos $t_0 = 0$, $q_t = 0$ e $t = t$, $q_t = q_t$ (Equação 22):

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (22)$$

sendo a constante K_1 calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t (KOLYA; TRIPATHY, 2013).

2.3.6.3 Modelo de pseudo-segunda ordem

Desenvolvida por Ho em 1998, a cinética de pseudo-segunda ordem se fundamenta na capacidade de adsorção do sólido, onde a natureza das interações no sítio do adsorvente é governada pela quimissorção (Equação 23) (CHEN *et al.*, 2011).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (23)$$

sendo K_2 a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (min.g.mg^{-1}).

Substituindo na Equação 26 as expressões para q_{eq} (Equação 9), obtém-se a Equação 24:

$$\frac{dC_A}{dt} = -K_2 \left[\frac{M_S q_{m\acute{a}x}}{V} \left(\frac{K_A C_A^n}{1 + K_A C_A^n} \right) - (C_{A0} - C_A) \right]^2 \quad (24)$$

Assumindo uma forma não linear e integrando a Equação 23, obtém-se a Equação 25. Condições iniciais: $t_0 = 0$, $q_t = 0$ e $t = t$, $q_t = q_t$.

$$q_{eq} = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (25)$$

A Equação 25 pode ser linearizada, de maneira que obtém-se a Equação 26.

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (26)$$

2.3.6.4 Modelo de difusão intrapartícula

Conforme se observa na literatura, a difusão intrapartícula representa um fator significativamente determinante para a velocidade de adsorção (KOLYA; TRIPATHY, 2013). A Equação 27 representa a expressão matemática para o modelo de difusão intrapartícula.

$$q_t = K_{di}t^m + C \quad (27)$$

sendo k_{di} a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1} \text{min}^{0,5}$), C uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg.g^{-1}) e m descreve o mecanismo adsorptivo.

Caso haja difusão intrapartícula, plotando-se um gráfico da capacidade de adsorção (q_t) em função da raiz do tempo ($t^{1/2}$), pode-se determinar o valor de k_{di} pela inclinação da reta.

2.4 ADSORVENTES

Dentre os principais materiais utilizados em processos de adsorção, o carvão ativado, a sílica gel e a alumina ativada são os mais comuns. O carvão ativado tem grande destaque no cenário atual, sendo utilizado largamente na adsorção de compostos orgânicos, de gases e na purificação da água. A sílica gel apresenta eficiência na remoção da umidade, purificação de gases e refino de derivados do petróleo. As zeólitas são utilizadas no abrandamento de águas e remoção de metais pesados. A alumina ativada tem aplicação na desidratação de materiais fluidos e na remoção de contaminantes (RUDZINSKI; PLAZINSKI, 2007).

Entretanto, o mercado tem encontrado grandes dificuldades no sentido de serem obtidos novos materiais adsorventes, com maior grau de adsorção por unidade de área, maior biodegradabilidade e com menor custo (BELAID *et al.*, 2013).

Oliveira *et al.* (2016) estudaram a aplicação de nanofolhas de grafeno (grafite esfoliado xGnP®) na remoção do corante têxtil Direct Red 80. Foram desenvolvidos estudos para otimizar as variáveis que mais influenciam no processo adsorptivo tais como massa do adsorvente, concentração do corante e tempo de contato, obtendo como valores 0,01g, 100mg.L⁻¹ e 6h. O pH em que ocorreu a capacidade máxima de adsorção (23,05 mg.g⁻¹) foi pH 3. Os resultados indicaram

que o processo de adsorção com nanofolhas de grafeno é uma alternativa para a remoção de corante Direct Red 80.

Khandare e Govindwar (2015) avaliaram o uso das macrófitas *Phragmites australis* na remoção do corante ácido laranja 7 presente em efluentes têxteis. Segundo os autores, as algas possuem em sua composição enzimas que possuem a capacidade de degradar as estruturas complexas de corantes. Dentre essas enzimas biodegradantes, encontra-se, por exemplo, a lignina peroxidase, a lactase, a tirosinase, a azo redutase e a riboflavina redutase.

Oliveira *et al.* (2015) avaliaram as variáveis pH e massa com o objetivo de otimizar o processo de remoção do corante Indosol azul escuro SF-BL SGR 240 utilizando lama vermelha e argila esmectita como adsorventes. Os resultados mostraram que o processo de adsorção foi influenciado pela quantidade de massa do adsorvente, pelo pH e pela interação entre pH e massa, obtendo-se assim uma remoção de aproximadamente 0,110 e 0,119 mg.g⁻¹ com lama vermelha e argila esmectita respectivamente.

Medeiros *et al.* (2014) estudaram o processo de adsorção do corante têxtil Indosol azul turquesa em conchas de mariscos *Brachidontes solisianus* calcinadas. Os resultados obtidos através do planejamento experimental indicaram agitação constante de 300 rpm, massa (0.1 gramas) e granulometria (60 mesh) para o material adsorvente. O marisco calcinado apresentou um bom potencial como material adsorvente alternativo na remoção do corante Indosol azul turquesa, apresentando remoção de cor superior a 99% em solução aquosa, atingindo o equilíbrio em 30 minutos.

Rêgo *et al.* (2013) avaliaram a remoção corantes azo em soluções aquosas através da aplicação de filmes de quitosana. Foram estudados os parâmetros de pH e massa do adsorvente, sendo que as condições mais adequadas para a adsorção dos corantes foi pH 2 e dosagem de 100 miligramas de adsorvente por litro de efluente.

Bao e You (2007) estudaram a remoção de corantes através da quitosana e de polímeros aniônicos. Com a quitosana, a eficiência de adsorção foi de 93,5%, com tempo de equilíbrio de 12 horas. Com o polímero, a capacidade de adsorção máxima foi de 86,7 mg.g⁻¹.

Dotto *et al.* (2012) avaliaram a adsorção de corante alimentícios com nanopartículas da cianobactéria *Spirulina platensis*, pertencente ao grupo Cyanobacterium. Foram realizados testes para remoção dos corantes FD&C Vermelho nº 40 e Azul ácido nº 9. A capacidade de adsorção máxima da biomassa composta pelo organismo *Spirulina platensis* para cada um dos corantes foi

de, respectivamente, $468,7 \text{ mg.g}^{-1}$ e $1619,4 \text{ mg.g}^{-1}$. No estudo termodinâmico, o modelo que melhor se adequou ao processo foi o de *Sips*, com os experimentos realizados em batelada (pH 4 e 298 K).

Belaid *et al.* (2013) investigaram a adsorção de corantes básicos e reativos sobre carvão ativado granulado, com o efeito da concentração inicial e do tempo sobre o processo. O corante reativo apresentou a menor taxa de remoção durante os primeiros minutos, enquanto que o corante básico apresentou a maior capacidade de remoção devido a diferença de afinidade entre eles e a superfície adsorvente.

Embora o carvão ativado seja o principal adsorvente no processo de adsorção, vários estudos para remoção de corantes utilizando materiais alternativos são encontrados na literatura, dentre eles: casca de ovo (SLIMANI *et al.*, 2014), cascas de nozes (BRITO *et al.*, 2010), argila (CHAARI *et al.*, 2009), cascas de amêndoas (ARDEJANI *et al.*, 2008) e cascas de coco (TAN *et al.*, 2008).

Adicionalmente, a utilização de organismos biológicos como algas em estudos de remoção de poluentes em matrizes de efluentes também tem alcançado destaque. A significativa capacidade de adsorção dos organismos biológicos é um parâmetro importante, proporcionando eficiência aos processos em desenvolvimento (Tabela 3).

Tabela 3 - Adsorventes investigados na adsorção de corantes com suas respectivas capacidades máximas de adsorção e isotermas de adsorção. (Continua)

Adsorvente	Adsorvato	Classe do corante	C ₀ (mg.L ⁻¹)	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	pH	T (h)	T (°C)	Isoterma de Adsorção	Referência
Grafeno xGnP®	Direct Red 80	Catiônico	-	23,05	3	6	25	-	Oliveira <i>et al.</i> (2016)
Lama Vermelha (LV) e Argila Esmectita (AE)	Indosol SF-BL SGR 240	Aniônico	50	0,110 (LV) 0,119 (AE)	4	2	-	-	Oliveira <i>et al.</i> (2015)
<i>Brachidontes solisianus</i>	Indosol azul turquesa	Aniônico	32	2,56	-	0,5	25	-	Medeiros <i>et al.</i> (2014)
<i>Cystoseira stricta</i> e <i>Ulva lactuca</i>	-	Catiônico	-	526 400	2	3	600	Langmuir e Freundlich	Salima <i>et al.</i> (2013)
<i>Spirulina platensis</i> e Carvão Ativado	RR-120	Aniônico	80	482,2 (SP) 267,2 (AC)	2	6	15	Liu	Cardoso <i>et al.</i> (2012)
<i>Chlorella vulgaris</i>	RB, RR e RNL	-	800 (RB) 800 (RR) 200 (RNL)	419,5	5	24	25	Langmuir e Freundlich	Aksu e Tezer (2005)
<i>Sargassum muticum</i>	Azul de Metileno	Catiônico	-	279.2	5	24	25	Langmuir e Freundlich	Rubin <i>et al.</i> (2005)

Tabela 3 - Adsorventes investigados na adsorção de corantes com suas respectivas capacidades máximas de adsorção e isothermas de adsorção. (Continuação).

Adsorvente	Adsorvato	Classe do corante	C_0 (mg.L ⁻¹)	$q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	pH	T (h)	T (°C)	Isoterma de Adsorção	Referência
<i>Enteromorpha spp.</i>	Azul de Metileno	Catiônico	5000	274	6-10	3	25	Langmuir	Ncibi <i>et al.</i> (2009)
<i>Gelidium sesquipedale</i>	Azul de Metileno	Catiônico	50	171	6	0,5	20	Langmuir	Vilar <i>et al.</i> (2007)
<i>Ulothrix sp.</i>	Azul de Metileno	Catiônico	-	86,1	7,9	0,5	20	Langmuir	Dogar <i>et al.</i> (2010)

O interesse na utilização de algas em processos de remoção por adsorção tem crescido. Na literatura, é possível observar a aplicação de diversos organismos, dentre os quais encontra-se: microalgas (*Spirulina platensis*) (CARDOSO *et al.*, 2012), algas verdes mediterrâneas (*Enteromorpha* spp.) (NCIBI *et al.*, 2009), algas (*Ulva lactuca* e *Cystoseira stricta*) (SALIMA *et al.*, 2013), macroalgas (*Sargassum muticum*) (RUBIN *et al.*, 2005), biomassa de algas (*Gelidium sesquipedale*) (VILAR *et al.*, 2007), algas verdes (*Ulothrix* sp.) (DOGAR *et al.*, 2010), alga verde (*Chlorella vulgaris*) (AKSU; TEZER, 2005).

O trabalho desenvolvido por Salima *et al.* (2013) propõe a utilização de algas marinhas (*Cystoseira stricta* e *Ulva lactuca*) para remoção do corante catiônico malaquita verde presente em efluentes industriais. O estudo mostra que a superfície modificada das algas pode ser uma alternativa para remoção de corantes por biossorção. A capacidade adsortiva máxima obtida para as algas *Cystoseira stricta* e *Ulva lactuca* foi de, respectivamente, 526 mg.g⁻¹ e 400 mg.g⁻¹ para um tempo de equilíbrio de três horas.

O trabalho realizado por Cardoso *et al.* (2012) avaliou a utilização de microalgas (*Spirulina platensis*) na remoção do corante vermelho reativo 120 (RR-120) em efluentes aquosos. A capacidade de adsorção máxima do corante foi de 482,2 mg.g⁻¹, em um tempo de equilíbrio de 6 horas. O estudo termodinâmico mostrou que o processo de adsorção é exotérmico e espontâneo. O estudo faz um comparativo da remoção por meio do carvão ativado, o qual apresentou capacidade inferior de remoção do corante (267,2 mg.g⁻¹).

Aksu e Tezer (2005) utilizaram algas verdes (*Chlorella vulgaris*) na adsorção dos corantes preto remazol B (RB), vermelho remazol (RR) e amarelo ouro remazol (RNL). Dentre os corantes analisados, o preto remazol B apresentou melhor remoção, possibilitando uma capacidade de adsorção de 419,5 mg.g⁻¹ em um tempo de equilíbrio de 24 horas. As isotermas de equilíbrio foram descritas pelas isotermas de Langmuir- Freundlich.

Rubin *et al.* (2005) estudaram a remoção do corante azul de metileno através da macroalga *Sargassum muticum* existente em biomas da Europa. Os resultados obtidos revelaram que a macroalga tem uma elevada capacidade adsortiva (279,2 mg.g⁻¹) para o corante. Os estudos revelaram que o equilíbrio adsortivo fora atingido após 24 horas, em um pH igual a 5 e temperatura de 25 °C. Esses resultados sugerem que a macroalga pode ser usada como um biosorvente de baixo custo no tratamento de águas residuais.

No estudo desenvolvido por Ncibi *et al.* (2009) foi realizado o uso de algas verdes (*Enteromorpha spp.*) para remoção de azul de metileno. A pesquisa demonstrou a boa capacidade de adsorção da alga verde (274 mg.g^{-1}), em um tempo de equilíbrio de três horas e com os experimentos em um pH na faixa entre 6-10 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. As isothermas de equilíbrio foram descritas pelas isothermas de Langmuir.

O estudo desenvolvido por Vilar *et al.* (2007) avaliou a remoção do corante azul de metileno (concentração inicial de 50 ppm) com as algas *Gelidium sesquipedale*. O trabalho revelou que a biomassa morta é um material natural que pode remover poluentes de forma eficaz. As isothermas de equilíbrio, descritas pelas isothermas de Langmuir, propõe remoção de 171 mg.g^{-1} para as algas (*Gelidium sesquipedale*) em um tempo de equilíbrio de apenas 30 minutos.

Dogar *et al.* (2010) utilizaram algas verdes (*Ulothrix sp.*) na remoção do corante azul de metileno. Foram estudados efeitos da concentração inicial de corante, tempo de contato, pH, dosagem de biossorbente e da velocidade de mistura, de forma que os resultados apontam a natureza exotérmica da adsorção. Verificou-se que 30 minutos é suficiente, a fim de atingir o equilíbrio de adsorção. A quantidade de azul de metileno adsorvido em *Ulothrix sp.* aumentou com o aumento do pH de equilíbrio e velocidade de mistura. Entretanto, a capacidade adsorptiva diminuiu com o aumento da temperatura e dosagem de adsorbente. O processo seguiu o modelo cinético de pseudo- segunda ordem. Foram calculados os valores da entalpia ($\Delta H = -11,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e da entropia ($\Delta S = 37,5 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Em sua conclusão, o estudo demonstrou que a remoção foi satisfatória ($86,1 \text{ mg.g}^{-1}$), viabilizando sua utilização como um biossorbente econômico e eficaz.

2.4.1 Processos adsorptivos com biomassa composta por algas marinhas

O processo de biossorção apresenta-se como rota alternativa e inovadora para remoção dos corantes. Visa contribuir com o desenvolvimento tecnológico e industrial promovendo a utilização de materiais alternativos aos processos de remoção da cor convencionais (YAGUB *et al.*, 2014).

De acordo com Ncibi *et al.* (2009), a constituição bioquímica das paredes celulares das algas verdes é composta basicamente por carboidratos, proteínas, lipídios e minerais.

Um estudo publicado por Aguilera-Morales *et al.* (2005) cita que a constituição bioquímica da alga verde *Enteromorpha spp* apresenta uma constituição de 30-32% de carboidratos, de 21% de ácidos graxos, de 9-14% de proteínas e de 2-3.6% de outros minerais.

Birungi e Chirwa (2015) estudaram a aplicação de microalgas verdes (*Chlorella vulgaris*) em processos de recuperação do elemento químico tálio (Tl) por adsorção. O elemento químico estudado é utilizado como catalisador em diversas indústrias, como de ligas, sondas moleculares, termômetros, equipamentos acústicos, óculos com índice de refração, bijuterias e supercondutores em componentes cerâmicos. O tálio é considerado mais tóxico para os seres humanos do que o mercúrio, o chumbo e o cádmio. Segundo o autor, apesar da alta toxicidade do metal tálio ao ambiente, ainda existem poucas informações sobre técnicas de remoção e recuperação do poluente. Foram obtidas altas capacidades de adsorção (entre 830 e 1000 mg.g⁻¹) em diferentes ensaios com concentrações elevadas (250-500 mg.L⁻¹). As isotermas de equilíbrio foram descritas pelas isotermas de Langmuir.

Além disso, as algas também são importantes do ponto de vista econômico. As macroalgas marinhas, por exemplo, são utilizadas há milhares de anos pelos povos orientais como parte importante de sua dieta alimentar (ASSIS *et al.*, 2013).

Dentre os diferentes tipos de algas, encontra-se as algas verdes, vermelhas e pardas ou marrons. As algas verdes possuem divisão composta pela Ordem *Bryopsidales Chlorophyta* (77 espécies). Já as algas vermelhas possuem divisão composta pelas *Rhodophyta* (205 espécies) e as algas pardas ou marrons são compostas pela divisão *Phaeophyta* (31 espécies), perfazendo um total de 313 espécies (PEDROSA *et al.*, 2004).

Carvalho *et al.* (2013) estudaram a abundância das algas clorofíceas bentônicas na região nordeste de Pernambuco. O trabalho apresentou um levantamento florístico das clorofíceas marinhas bentônicas da Ilha de Santo Aleixo. Os resultados da pesquisa apontaram que a ordem *Bryopsidales* foram mais abundantes (70%) em relação às demais (*Rhodophyta* e *Phaeophyta*) e que a espécie *Halimeda opuntia* é frequente (66,6%) nos dois períodos sazonais (estação chuvosa e seca).

Em processos adsorptivos com biossorventes, a adsorção é favorecida pela presença de dois polimorfos de carbonato de cálcio (CaCO₃), aragonita e calcita. Quando aquecida, a aragonita se converte em calcita, em uma reação endotérmica conhecida como calcinação (HUDSON, 1984). Através da Equação 28, pode ser observada a reação de decomposição da calcita, a qual se inicia a aproximadamente 600°C. A temperatura crítica de decomposição do óxido de cálcio (CaO) a 1 atm é 898°C (KONTOLEONTOS *et al.*, 2013).



Os processos de aquecimento resultam na formação de poros/sítios ativos e na aglomeração de novos retículos cristalinos. Os resquícios de natureza calcária são transformados em óxidos e ocorre uma diminuição significativa do teor de carbono decorrente da formação do gás carbônico. Esta mudança química e morfológica pode favorecer o processo de biossorção. Técnicas instrumentais de caracterização de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associados ao Sistema de Microsonda de Energia Dissipada (EDS) podem confirmar que, após o aquecimento, ocorrem alterações significativas no percentual dos elementos carbono, oxigênio e cálcio. O percentual em massa do elemento cálcio (Ca) tende a aumentar, conforme ocorre a formação do elemento óxido de cálcio (HOLKAR *et al.*, 2016).

Segundo El Boujaady *et al.* (2011), as algas são organismos importantes para obtenção de novos materiais em processos de adsorção. Conforme foi possível observar na Tabela 3, os resultados obtidos na utilização de organismos filamentosos marinhos são significativos. Por isso, o trabalho poderá contribuir para o desenvolvimento de uma nova alternativa para a remoção de corantes em efluentes têxteis.

O presente trabalho avaliou o processo de remoção do corante têxtil Indosol escarlate, em um processo de biossorção com a utilização de macroalgas verdes *Halimeda opuntia* pertencentes à Ordem *Bryopsidales* (*Chlorophyta*). A espécie *Halimeda opuntia* é amplamente encontrada no litoral nordestino do Brasil, em especial entre os estados de Pernambuco, Alagoas e Bahia. Na região sudeste, há indícios da presença do gênero *Halimeda sp.* nas regiões do litoral dos estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo (PEDROSA *et al.* 2004). Quando é coletado na região de praia, o organismo já se encontra morto, em um processo no qual a coloração verde vai desaparecendo. O habitat natural das algas é em alto mar, mas, quando morrem, são trazidos pela corrente marítima para a região de praia. Assim, a utilização desses resíduos não consome organismos vivos.

O material obtido é denominado como material *arribado*, visto que são obtidas nas regiões de areia. Segundo Ferreira (2011), ao verbo *arribar* designa-se o ato de regressar ao porto de partida. Os resíduos trazidos pela correnteza do mar são depositados nas regiões de praia, os quais juntam-se aos sargaços formando grandes blocos de *lixo*. Por isso, a utilização desse material tem uma função significativa na limpeza dos bancos de areia, reaproveitando os resíduos de organismos mortos e contribuindo na preservação dos organismos marinhos.

As algas são trazidas por correntes marinhas e são facilmente encontradas nas regiões de praia. O material apresenta aparência verde-claro a esbranquiçada e são levemente calcificadas. De acordo com Aravindhhan *et al.* (2009), recomenda-se efetuar um pré-tratamento ácido. Segundo o autor, a utilização do ácido sulfúrico em concentração igual a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ foi satisfatória no pré-tratamento de algas verdes. Os auxiliares de pré-tratamento caracterizam-se por estabilizar as cargas superficiais do adsorvente e preservar os sítios ativos, mantendo-os intactos. Quimicamente, a presença do ácido fornece cargas positivas que reagem com os pólos negativos da superfície da alga verde.

Segundo Slimani *et al.* (2014), os organismos *Halimeda J. V. Lamour.* e *Udotea J. V. Lamour.* (Bryopsidales – Chlorophyta) são exemplos de gêneros calcificados de algas verdes. Nos mares tropicais, as espécies de talos calcificados estão entre os principais produtores primários em recifes de corais e contribuem também na estrutura dos mesmos (LELIAERT *et al.*, 2012).

3 METODOLOGIA

Os materiais e os equipamentos utilizados no trabalho, assim como a metodologia serão apresentados abaixo.

3.1 ADSORVATO

Foram utilizadas soluções do corante Indosol Escarlata, gentilmente cedidos pela Clariant.

Foi utilizado um espectrofotômetro UV-Visível Thermo modelo Genesys 10, para determinação das concentrações do corante nas soluções. A espectrofotometria está fundamentada na Lei de Lambert-Beer, a qual estabelece que a absorvância é diretamente proporcional a concentração da solução de amostra.

Os estudos iniciais possibilitaram a determinação das concentrações das soluções de corante a serem utilizadas durante a pesquisa. Foram preparadas soluções do corante nas concentrações de 0,05; 0,1; 0,5; 1; 3; 5; 15; 40; 60; 80 e 100 mg.L⁻¹.

Construiu-se uma curva analítica (APÊNDICE A) para determinação do comprimento de onda do corante no qual há uma absorvância máxima ($\lambda_{\text{máx}} = 493 \text{ nm}$). A relação matemática resultante do ensaio está representada na Equação 1 (APÊNDICE A), com um erro residual de 0,0154 e R² igual a 0,99960. O ajuste linear foi realizado no software Vision Lite TM version 2.2.

Segundo Birungi e Chirwa (2015), as algas verdes apresentam maiores capacidades de adsorção em faixas de concentração de corantes entre 50 – 150 mg.L⁻¹. Assim, concentração inicial da solução de trabalho do corante Indosol Escarlata foi de 50 mg.L⁻¹, excetuando-se para os estudos de equilíbrio onde essa concentração variou.

3.2 ADSORVENTE

Nos experimentos de adsorção, foram utilizados resíduos de organismos marinhos. As algas em estudo (*Halimeda opuntia*) foram coletadas na Praia de Serrambi, localizada no município de Ipojuca, litoral sul do estado de Pernambuco (Figura 10).



Figura 10 - Alga verde *Halimeda opuntia* in natura.

O material coletado foi separado manualmente das demais espécies. Depois, as algas foram lavadas cinco vezes em água corrente e três vezes com água destilada para retirar impurezas e o sal. O material foi seco em estufa SOLAB modelo SL-100 à 60°C por 24 horas e, posteriormente, armazenado em um recipiente hermético e em dessecador. A caracterização do material foi realizada junto ao Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos (OrganoMAR), no Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco.

3.2.1 Tratamento ácido

Uma massa de 200 gramas de algas verdes foi imersa em 1 litro de solução de ácido sulfúrico em concentração igual a 0,5 mol.L⁻¹ por 5 minutos. Depois foi lavada três vezes em água destilada e seca em estufa SOLAB modelo SL-100 à 60°C por 24 horas. Segundo Aravindhhan *et al.* (2009), o tratamento ácido proporciona estabilização das cargas superficiais do adsorvente, sendo satisfatória sua aplicação em algas verdes.

Em seguida, a biomassa foi triturada em um almofariz e com o auxílio de um pistilo o material foi moído. Esse processo tem como objetivo possibilitar a classificação em peneiras da série de Tyler de 20, 35 e 100 Mesh. Através da Figura 11 é possível observar o material adsorvente composto pelas algas *Halimeda sp.* classificadas conforme as faixas granulométricas.

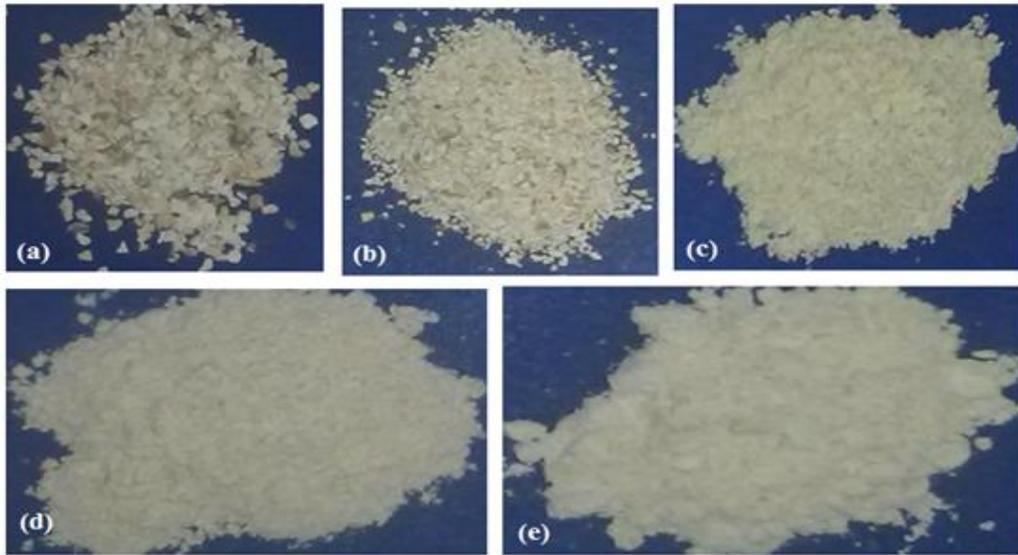


Figura 11 - Alga verde *Halimeda opuntia* classificadas de acordo com o diâmetro (D) em micrômetros (μm) das partículas: (a) $495 < D < 841$ (b) $149 < D < 495$ (c) $99 < D < 149$ (d) $58 < D < 99$ e (e) $58 < D$.

O produto fracionado foi reservado em um recipiente hermético em temperatura ambiente e depois caracterizado e utilizado nos ensaios de adsorção do corante Indosol Escarlate.

3.2.2 Caracterização do adsorvente

A biomassa de alga verde *Halimeda opuntia sp.* foi caracterizada pela análise de difração de raios-X (DRX), realizada pelo Laboratório de Materiais do Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP).

A análise de superfície específica foi baseada no método BET (Brunauer-Emmett-Teller), tendo sido realizada no Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE), o que possibilitou a determinação da área superficial, o volume poroso, assim como as isotermas de adsorção e dessorção do N_2 (g). Esta análise permitiu avaliar o efeito dos tratamentos térmico e químico nas características superficiais do material.

A análise da Microscopia Eletrônica da Varredura (MEV) foi realizada no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

3.2.2.1 Análise por difração de raios-X

Medidas dos ângulos de difração de raios-X cujos comprimentos de onda são conhecidos são usadas para calcular o espaçamento interatômico num cristal e, assim, a estrutura cristalina do mesmo pode ser deduzida (FOUST *et al.*, 1982). Foi proposta uma relação entre a distância entre camadas de átomos, o comprimento de onda da radiação x e o ângulo de difração, conhecida como Equação de Bragg, dada pela Equação 29:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (29)$$

sendo que n é o número inteiro positivo, λ é o comprimento de onda do raio-x, d é distância entre camadas adjacentes de átomos e θ é o ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos. O raio que corresponde a n igual a 1 é chamado *raio difratado de primeira ordem*, e é aquele no qual o ângulo de difração é menor (FOUST *et al.*, 1982).

Foram realizadas análises de difração de raios-X para o material in natura, acidificado e tratado termicamente. O difratômetro Rigaku utiliza a radiação k-alfa do cobre, percorrendo a região contínua entre 2° e 100°, com resolução de 0,02° e operando sob tensão de operação de 40 kV e corrente de 20 mA.

3.2.2.2 Avaliação da superfície específica e volume de poros

A área específica e a porosidade do material adsorvente foram determinadas através da técnica BET, foi realizada no Laboratório Multiusuário de Nanotecnologia (LMNANO) do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Uma massa de 200 miligramas de três amostras secas e em pó foram separadas conforme critério de tratamento térmico (Tabela 4).

O método mede a adsorção isotérmica do N₂ aplicando o modelo de Brunauer-Emmett-Teller. Os resultados possibilitaram a avaliação da superfície específica dos resíduos, assim como a determinação do volume poroso. O equipamento utilizado foi o Quantachrome Nova 100e. As condições operacionais encontram-se dispostas no APÊNDICE C.

Tabela 4 - Descrição das amostras para análise pelo método BET.

Amostra	Descrição
A	Em pó, seco e in natura.
Aa	Em pó, seco e após acidificar.
Aac	Em pó, seco, acidificado e calcinado à 1000°C por 3h.
Aacd	Em pó, seco, acidificado, calcinado à 1000°C por 3h e após adsorção.

3.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica foram realizadas no Departamento de Química Fundamental da UFPE. A técnica para obtenção das micrografias requer que as amostras sejam metalizadas. Para isso, foi utilizado o equipamento *Quick Coater SC-701*, o qual depositou uma camada de 20 nanômetros de ouro metálico (5mA/2 minutos) sobre as amostras. Posteriormente, as micrografias foram obtidas no superscan *Shimadzu Scanning*.

3.2.2.4 Determinação do ponto de carga zero

Foram preparadas soluções com diferentes pH ajustados em 1,2,3,4,5,6,9,10,11,12 e 13. Este planejamento é conhecido como métodos dos “11 pontos” (Miyittah *et al.*, 2015).

Foram separadas alíquotas de 25 mL de água deionizada, as quais tiveram os seus respectivos pH corrigidos com ácido sulfúrico concentração 0,01 mol.L⁻¹ e hidróxido de sódio concentração 0,005 mol.L⁻¹ em todos os pontos indicados acima. As medidas do pH foram obtidas com o auxílio de aparelho pHmetro Multitec modelo PG1800. Foram adicionados o material adsorvente (apenas para amostra A_{ac}) em uma dosagem de 2 g.L⁻¹ em água deionizada e o sistema foi mantido sob agitação em mesa agitadora Quimis (modelo AG-200) a 400 rpm por 24 horas em temperatura ambiente (27°C). A solução final foi filtrada em papel quantitativo faixa azul, e finalmente foram determinados os valores dos pH após o tempo de contato. O ponto de carga zero foi definido pelo efeito tampão observado através da variação do pH antes e depois do procedimento.

3.2.3 Estudos Preliminares

3.2.3.1 Interferência do papel de filtro

Para evitar resultados de capacidade de adsorção superestimados, torna-se indispensável a obtenção de um fator de correlação entre a absorbância e a concentração para correção da concentração final. Foram preparadas soluções nas concentrações de 0,05; 0,1; 0,5; 1; 3; 5; 15; 40; 60; 80 e 100 mg.L⁻¹. Uma alíquota de cada solução foi filtrada (papel quantitativo faixa azul) separadamente, e posteriormente feita a leitura no espectrofotômetro.

3.2.3.2 Efeito da relação entre massa de adsorvente e o volume inicial da solução do adsorvato

Inicialmente, foi avaliada a variação da capacidade adsorptiva em termos do volume inicial. Para isso, foram realizados dois testes distintos, com volumes e massas de adsorvato diferentes entre si. Foram separadas duas alíquotas de solução inicial ($C_0 = 50$ mg.L⁻¹) com volumes diferentes: 25 mL e 125 mL. As massas utilizadas foram iguais a, respectivamente, de 0,125 e 0,0250 gramas, pesadas em balança analítica de 5 casas decimais. A alga utilizada foi a amostra Aac (pó seco e calcinado à 1000°C por 3h). O sistema foi mantido em pH neutro (pHmetro Multitec modelo PG1800) e sob agitação constante em mesa agitadora Quimis (modelo AG-200) a 400 rpm. Foi realizado o estudo apenas para este adsorvato.

Posteriormente, foram realizados experimentos com massas crescentes de biomassa em volumes fixos de solução de corante. Foram utilizadas massas de 0,05; 0,08; 0,125; 0,200; 0,250; 0,300; 0,500 gramas de adsorvente classificadas com granulometria na Faixa D, as quais foram inseridas em erlenmeyers de 125 mL, no qual já havia 25 mL da solução do corante a uma concentração de 50 mg.L⁻¹. Na Tabela 5 estão descritas todas as faixas de classificação da biomassa segundo a granulometria.

Tabela 5 - Diâmetros das partículas dos adsorventes.

Diâmetro (μm)	
Faixa A	Faixa A ≥ 841
Faixa B	$495 \leq$ Faixa B < 841
Faixa C	$149 \leq$ Faixa C < 495
Faixa D	Faixa D < 149

A escolha pela faixa D deveu-se à um estudo experimental desenvolvido por Birungi e Chirwa (2015) demonstrou que as algas verdes (Bryopsidales - Chlorophyta) possuem maior capacidade adsortiva nas seguintes condições operacionais: Granulometria na Faixa D e agitação contínua de 400 rpm em mesa agitadora Quimis (modelo AG-200) por 120 minutos em pH neutro.

Foram obtidos gráficos da variação da capacidade adsortiva q (mg.g^{-1}) e da eficiência de remoção e (%) em termos da relação entre a massa de adsorvente e o volume da solução de adsorvato. De acordo com a Equação 6, é esperado que ocorra uma queda nos valores finais de remoção já que q_{eq} é inversamente proporcional à massa de adsorvente.

3.2.3.3 Efeito do tempo de contato

Antes do planejamento experimental, é necessário a realização de um estudo cinético preliminar para assegurar que os experimentos estarão sendo conduzidos em equilíbrio.

Para analisar o tempo de equilíbrio específico para o caso em estudo, foram quantificadas 10 amostras apenas do adsorvente Aac (Tabela 4) obtido da alga verde *Halimeda opuntia*. A dosagem utilizada foi de 2 g.L^{-1} , granulometria Faixa D e temperatura $27,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Os tempos para análise foram 0,5; 1; 3; 5; 7; 10; 15; 20; 25; 30; 60; 90 e 120 minutos. Os ensaios foram realizados em duplicatas e os experimentos individuais entre si. O estudo do ponto de carga zero (subitem 3.2.2.4) demonstrou que a cinética deve ser desenvolvida em pH neutro. A velocidade de agitação foi de 400 rpm e a concentração inicial foi de 50 mg.L^{-1} . A curva obtida com os resultados demonstrou o perfil cinético de equilíbrio em termos da concentração de corante no seio do líquido após adsorção.

3.2.3.4 Efeito da granulometria sobre a capacidade de remoção total

Neste estudo foi avaliada a capacidade de adsorção do macroalga verde *Halimeda opuntia* após tratamentos ácido e térmico (Aac) nas faixas granulométricas descritas na Tabela 5 (Faixas A, B, C e D).

O estudo do perfil cinético para as diferentes granulometrias foi realizado em tempos para análise de 0,5;1;3;5;7;10;15;20;25; 30; 60, 90 e 120 minutos. Em Erlenmeyers de 125 mL foram separadas alíquotas de 25 ml da solução corante Indosol Escarlata com concentração inicial 50 mg.L⁻¹. A massa de adsorvente foi de 0,05g. As amostras foram mantidas sob agitação em uma mesa agitadora (modelo AG-200) com 400 rpm.

Foi avaliado o perfil dinâmico da capacidade de adsorção do material nas diferentes granulometrias, de maneira que foram obtidos gráficos da concentração final de corante em função do tempo (em minutos).

3.2.3.5 Efeito do pH inicial

Foi estudado a influência do pH inicial da solução corante sobre o processo de adsorção em Aac. Foi medida a capacidade de adsorção do corante com pH da solução de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10. Foi medido o pH final de cada amostra, bem como a temperatura inicial e final. A dosagem utilizada foi de 2,0 g.L⁻¹, granulometria Faixa D e temperatura 27,8 °C. A velocidade de agitação foi de 400 rpm e a concentração inicial foi de 50 mg.L⁻¹.

3.2.3.6 Efeito do aquecimento e perda de massa de adsorvente

Este estudo teve como objetivo calcular a perda massa de adsorvente ao longo de diferentes temperaturas. Foram pesadas três amostras de 10 g cada da alga *Halimeda opuntia* em pó, seca e após acidificar (amostra Aa - Tabela 4) com granulometria 149 µm. Em seguida, as amostras foram aquecidas durante três horas nas temperaturas de 200 °C, 600 °C, 1000 °C e 1200 °C. Após atingir a temperatura ambiente, foi realizada a pesagem para avaliar a perda de massa sofrida durante o processo de aquecimento.

3.3 PLANEJAMENTO FATORIAL DOS EXPERIMENTOS

Os planejamentos experimentais descritos a seguir possibilitaram um estudo das correlações entre as diferentes variáveis do processo, através da construção de uma matriz de ensaios estatísticos e do estabelecimento das variáveis e níveis a serem estudados.

Foram estudados apenas dois materiais, o acidificado Aa (planejamento I) e o acidificado e calcinado Aac (planejamento II), uma vez que o adsorvente in natura apresentou remoção muito baixa, sendo descartado de imediato.

3.3.1 Planejamento experimental I - Efeito da velocidade de agitação e da granulometria

O estudo teve como objetivo avaliar o comportamento da adsorção da alga seca in natura e acidificada (Aa) em relação a diferentes meios reacionais, através da variação do pH inicial e da granulometria do material. Foi elaborado um planejamento experimental fatorial 2^2 completo, acrescentado de um ponto central em triplicata, totalizando 11 experimentos. Todos os experimentos, exceto o ponto central, foram realizados em duplicata.

A variável de resposta avaliada foi a capacidade de adsorção em miligramas de corante por grama de adsorvente. Na Tabela 6 encontram-se os níveis das variáveis estudadas.

Tabela 6 - Variáveis e Níveis estudados no planejamento fatorial 2^2 (Planejamento Experimental Fatorial I).

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Velocidade agitação (rpm)	200	300	400
Granulometria (μm)	149	495	841

A dosagem de adsorvente foi de $2,0 \text{ g.L}^{-1}$, granulometria Faixa D. Os ensaios foram realizados em pH neutro ($\text{pH} = 7,0$), com 25 mL de solução e temperatura $27,8 \text{ }^\circ\text{C}$. O sistema foi mantido sob agitação em mesa agitadora Quimis (modelo AG-200) com velocidade 400 rpm por 120 minutos. A concentração inicial de adsorvato foi de 50 mg.L^{-1} .

Os resultados foram tratados com o auxílio do Software *Statistica 7.0* e os dados foram organizados em ordem não-aleatória para facilitar o entendimento e interpretação.

3.3.2 Planejamento experimental II - Efeito do tempo e temperatura de calcinação e da granulometria

O estudo teve como objetivo avaliar o efeito da temperatura e do tempo do tratamento térmico, junto com o efeito da granulometria das partículas adsorventes. Para isso foi elaborado um planejamento experimental fatorial 2^3 completo, acrescentado de um ponto central em triplicata, totalizando 19 experimentos. Todos os experimentos, exceto o ponto central, foram realizados em duplicata.

A variável de resposta avaliada foi a capacidade de remoção em miligramas de corante por grama de adsorvente. A dosagem de adsorvente foi de 2 g.L^{-1} , granulometria Faixa D. Os ensaios foram realizados em pH neutro e temperatura $27,8 \text{ }^\circ\text{C}$ com um volume de 25 mL da solução. O sistema foi mantido sob agitação em mesa agitadora Quimis (modelo AG-200) com velocidade 400 rpm por 120 minutos. A concentração inicial de adsorvato foi de 50 mg.L^{-1} . A calcinação foi realizada em forno mufla Quimis modelo Q318M. As amostras foram dispostas em dessecador até atingir temperatura ambiente. Na Tabela 7 encontram-se os níveis das variáveis estudadas.

Tabela 7 - Variáveis e Níveis estudados no planejamento fatorial 2^3 (Planejamento Experimental Fatorial II).

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura de calcinação da alga ($^\circ\text{C}$)	200	600	1000
Tempo de calcinação (horas)	3,0	6,5	10,0
Granulometria (μm)	149	495	841

Os níveis foram escolhidos em função dos resultados obtidos por Paiva (2015) e por Assis Filho (2014). Os resultados foram tratados com o auxílio do Software *Statistica 7.0* e os dados foram organizados em ordem não-aleatória para facilitar o entendimento e interpretação.

3.4 ESTUDO DO PROCESSO ADSORTIVO

O estudo foi realizado com o objetivo de serem determinados os parâmetros termodinâmicos e cinéticos de equilíbrio do processo. Com os resultados dos experimentos foi possível quantificar as constantes cinéticas de adsorção e de equilíbrio.

Os resultados dos estudos preliminares para a massa de adsorvente, a correção da influência da filtração, o efeito da granulometria e o tempo de equilíbrio cinético foram levadas em consideração. Os resultados dos planejamentos experimentais descritos nos itens 3.2.4, 3.2.5 e 3.2.6 foram utilizados neste estudo termodinâmico e adsortivo.

3.4.1 Estudo do equilíbrio

Devido a elevada remoção alcançada por este material, foram utilizadas concentrações elevadas de corante (faixa entre 5 mg.L^{-1} e 15000 mg.L^{-1}) com o objetivo de alcançar a saturação. A modelagem do processo para construção das isothermas (30°C , 45°C e 65°C) e os parâmetros para obter os coeficientes de correlação foram feitos segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich com o auxílio do Software MATLAB 2013a da Math Works.

Foram adicionadas alíquotas de 25 mL das soluções do corante Indosol Escarlate em frascos erlenmeyers de 125 mL. A dosagem de material adsorvente foi de 2 mg.L^{-1} . A granulometria foi de $0,149 \mu\text{m}$ da alga verde *Halimeda opuntia* calcinada à 1000°C por 10 horas. Na Tabela 8 estão descritos os parâmetros experimentais deste estudo de equilíbrio.

O estudo adsortivo foi realizado numa incubadora Marconi Shaker MA-420, em temperaturas controladas iguais a 30°C , 45°C e 65°C sob agitação de 400 rpm por um tempo de adsorção de 120 minutos. Decorrido o tempo de adsorção, as amostras foram centrifugadas (SOLAB modelo SL-699) a 400 rpm por 20 minutos. O sobrenadante foi filtrado em papel de filtro quantitativo faixa azul e sua concentração final foi determinada em espectrofotômetro UV-Visível no comprimento de onda máximo do corante (493 nm). Os valores de temperatura e concentração foram baseados nos estudos de Paiva (2015) e Assis Filho (2014).

Tabela 8 - Parâmetros experimentais do Estudo do Equilíbrio.

Parâmetro	Valor	Unidade
pH	7,0	-
Dosagem adsorvente	2,0	mg.L ⁻¹
Agitação	400	rpm
Temperatura	30, 45, 65	°C
Concentrações do corante	5, 15, 30, 50, 100, 150, 300, 500, 1000, 2000, 5000, 10000, 15000	mg.L ⁻¹

3.4.2 Modelagem matemática da cinética de adsorção

Após o planejamento II, foi feito o estudo cinético para o adsorvente Aac e então partiu-se para a modelagem do processo.

O software *Matlab 2013a Math Works* foi utilizado para realização da simulação dinâmica. A avaliação computacional possibilitou avaliar o comportamento da concentração de adsorvato e da capacidade adsortiva do adsorvente ao longo do tempo. Para resolução das equações matemáticas, foi utilizada a função *ode15s*, com as equações transformadas em equações diferenciais ordinárias dinâmicas. Esta função soluciona as equações pelo método *Numerical Differentiation Formula* (NDF), sendo mais adequada para problemas do tipo *stiff*, isto é, casos em que são necessários ajustes de dados cinéticos rígidos. A utilização de outras funções como a função *ode45*, por exemplo, poderia gerar respostas instáveis e com evolução equivocada.

3.4.3 Interferência dos íons cálcio na remoção de cor das soluções

Neste trabalho, foi realizado um estudo da influência da precipitação na remoção do corante direto Indosol escarlate com as algas verde *Halimeda opuntia*. Segundo Birungi e Chirwa (2015), as algas verdes *Halimeda opuntia* possuem estrutura complexa e são tipicamente calcárias.

Medeiros *et al.* (2014) descreve uma metodologia para determinação quantitativa da influência dos íons cálcio (Ca²⁺) no processo adsortivo. Foram misturados 250 mL de água

destilada a um erlenmeyer contendo 5 g do material adsorvente calcinado. Em seguida, a suspensão foi colocada sob agitação constante de 400 rpm durante 120 minutos. A solução sobrenadante foi separada por centrifugação (SOLAB modelo SL-699) e filtração. Separou-se alíquotas de 20 mL da solução sobrenadante, as quais foram reservadas.

Separou-se alíquotas de 20 mL das soluções do corante Indosol escarlate, em pH 7,0 nas concentrações de 15 mg.L⁻¹, 20 mg.L⁻¹, 40 mg.L⁻¹, 70 mg.L⁻¹, 90 mg.L⁻¹, 100 mg.L⁻¹, 150 mg.L⁻¹ e 500 mg.L⁻¹. Em seguida, as alíquotas de 20 mL do sobrenadante reservadas anteriormente foram adicionadas em uma razão de 1:1 (20 mL: 20 mL) nos erlenmeyers contendo as soluções dos corantes.

O sistema foi fechado e mantido em agitação constante em mesa agitadora Quimis (modelo AG-200) a 400 rpm, temperatura de 30 °C e pH neutro. Após 120 minutos, as amostras foram centrifugadas (SOLAB modelo SL-699) a 400 rpm durante 5 minutos. As concentrações das soluções resultantes foram determinadas por UV-VIS. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. A Figura 12 representa um esquema dos procedimentos experimentais descritos acima.

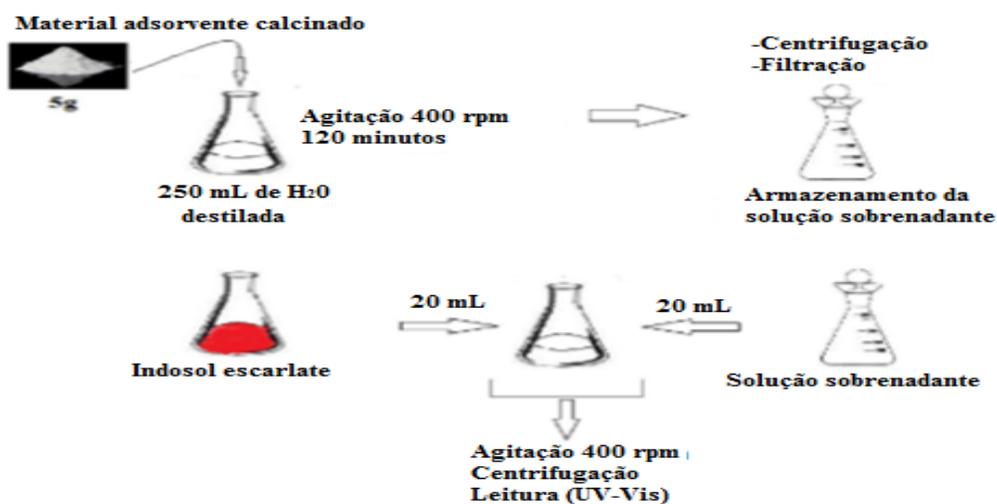


Figura 12 - Esquema para determinação da precipitação do corante Indosol escarlate através da reação com os íons cálcio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos nas análises de caracterização do material adsorvente, nos estudos preliminares, nos planejamentos fatoriais experimentais, nos ensaios de equilíbrio e cinética de adsorção, bem como para o estudo da modelagem matemática da cinética de adsorção.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

4.1.1 Análise mineralógica dos adsorventes por difração de raios-X

Segundo afirma Santos (1992), é possível determinar qualitativamente os compostos minerais presentes em uma amostra através da análise mineralógica qualitativa por difração de raios-X (DRX).

Estudos preliminares indicaram que a granulometria representou um parâmetro importante na adsorção. O subitem 3.2.3.4 estudou a influência da granulometria sobre a capacidade de remoção total, indicando que a classe com diâmetro menor (149 μm) obteve maior capacidade de adsorção. Desta forma, o material selecionado para caracterização e realização dos experimentos foi a granulometria 149 μm .

Devido à complexidade para interpretação dos espectros DR-X, este trabalho se limitou a identificar os componentes cristalográficos de maior importância para a pesquisa: as fases de calcita e aragonita (CaCO_3) e a presença de óxido de cálcio (CaO). Para identificação das formas cristalinas em amostras de carbonato de cálcio, foram consultados os seguintes trabalhos: Khandare e Govindwar (2015), Sekomo *et al.* (2012) e Huang *et al.* (1994).

Através da Figura 13 é possível observar o difratograma de raios-X da alga *Halimeda opuntia* com granulometria 149 μm . Os ensaios foram realizados com a biomassa em diferentes tratamentos, conforme descrito na Tabela 4. O gráfico 1 da Figura 13 corresponde ao difratograma da **Amostra A** (em pó, seca e in natura) e a identificação cristalográfica apontou a presença do CaCO_3 sob a forma de aragonita e calcita. O gráfico 2 da Figura 13 corresponde ao difratograma da **Amostra Aa** (em pó, seca e após acidificar) e a identificação cristalográfica apontou a presença do CaCO_3 sob a forma de aragonita e calcita. O gráfico 3 da Figura 13 corresponde ao difratograma da **Amostra Aac** (em pó, seca e calcinado à 1000°C por 3h). É possível observar a presença de

picos bem resolvidos que identificam a presença do óxido de cálcio (CaO) na estrutura da biomassa aquecida à 1000°C. Além disso, os picos de CaCO₃ sob a forma de aragonita e calcita diminuíram de intensidade. O gráfico 4 da Figura 13 corresponde ao difratograma da **Amostra Aacd** (em pó, seca, calcinado à 1000°C por 3h e após adsorção). Da mesma forma como ocorre no gráfico 3, é possível observar a presença de picos que identificaram a presença do óxido de cálcio (CaO)

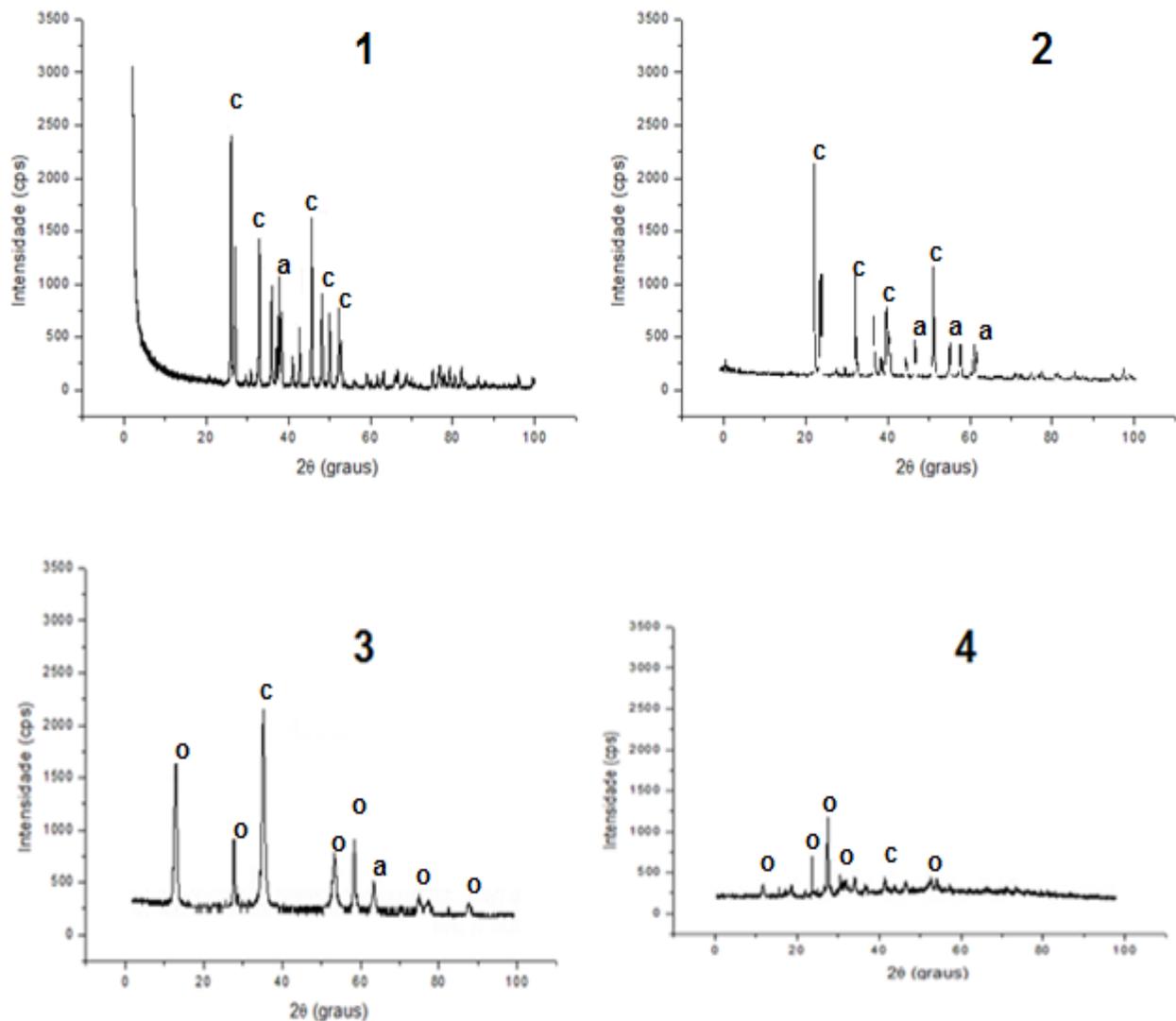


Figura 13 - Difratograma de raios-X dos adsorventes obtidos a partir da alga *Halimeda opuntia*, com granulometria 149 µm: **1) Amostra A**, isto é, em pó, seca e in natura; **2) Amostra Aa**, isto é, em pó, seca e após acidificar; **3) Amostra Aac**, isto é, em pó, seca e calcinado à 1000°C por 3h; **4) Amostra Aacd**, isto é, em pó, seca, calcinado à 1000°C por 3h e após adsorção. Identificação cristalográfica: a) aragonita; c) calcita; o) CaO.

Na Tabela 9 estão representados os picos referentes às análises de difração de raios-X correspondentes aos resultados apresentados na Figura 17 acima.

Tabela 9 - Análise de Difração de raios-X.

Amostra	Picos (Difração raios-X)
Amostra A	$2\theta = 26.02^\circ, 26.04^\circ, 27.06^\circ, 32.94^\circ, 35.94^\circ, 37.7^\circ, 41.06^\circ, 42.7^\circ, 45.68^\circ, 48.22^\circ, 50.04^\circ$ e 52.28°
Amostra Aa	$2\theta = 26,21^\circ, 27.34^\circ, 32.06^\circ, 38.94^\circ, 41.94^\circ$ e 51.15°
Amostra Aac	$2\theta = 10.04^\circ, 27.06^\circ, 32.03^\circ, 34.05^\circ, 53.94^\circ$ e 57.7°
Amostra Aacd	$2\theta = 26,21^\circ, 29,44^\circ, 41.94^\circ, 52.28^\circ$

Dessa forma, os resultados apontaram que o material analisado possui características de material cristalino, com formas bem definidas. O mineral aragonita (CaCO_3) é próprio da formação das algas verdes, confirmando o que fora dito em Slimani *et al.* (2014), de que os organismos *Halimeda sp.* são gêneros calcificados de algas verdes.

4.1.2 Avaliação da superfície específica e volume de poros

Os resultados para área superficial e porosidade dos adsorventes obtidos a partir da alga verde *Halimeda opuntia* estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados da área específica e volume de poros (BET).

	Amostra A	Amostra Aa	Amostra Aac
Área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	127	259	209
Volume dos poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	$77,82.10^{-3}$	$51,26.10^{-3}$	$52,29.10^{-3}$
Diâmetro dos poros (Å)	58,29	50,05	52,85

Conforme os resultados da Tabela 10, é possível observar que houve aumento percentual de 103,92% na área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) do material adsorvente após tratamento com ácido sulfúrico com concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (subitem 3.2.1.1), com granulometria $149 \mu\text{m}$.

É possível observar também que houve aumento percentual de 64,83 % na área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) do material adsorvente após este ser calcinado à temperatura de 1000°C por 10 horas (subitem 3.2.3.8), com granulometria $149\ \mu\text{m}$.

O adsorvente obtido da macroalga *Halimeda opuntia* revelou uma área superficial grande ($127\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$) se comparado com outros organismos semelhantes, como visto a seguir. Em Aravindhan *et al.* (2009), por exemplo, foi analisada a alga verde *Caulerpa scalpelliformis*, com área superficial em seu estado in natura igual à $0,012\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Pela característica peculiar desta alga apresentar calcificações em suas extremidades, bucou-se também na literatura trabalhos com conchas. Em Paiva (2011), foram analisadas conchas de amêijoia, as quais possuem área superficial em seu estado in natura igual à $4,44\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

Através da Figura 14, é possível observar a micrografia da alga verde *Halimeda opuntia* com granulometria $149\ \mu\text{m}$. As imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica mostram que o material in natura é desuniforme e sua morfologia é difusa. É possível observar elementos em forma de bastão. A imagem foi obtida em magnitude de 5kx após ser metalizada com uma camada de 20 nanômetros de ouro (Au). A morfologia difusa sugere a possibilidade de utilização do material em granulometrias maiores, podendo obter melhores potenciais de remoção em trabalhos futuros.

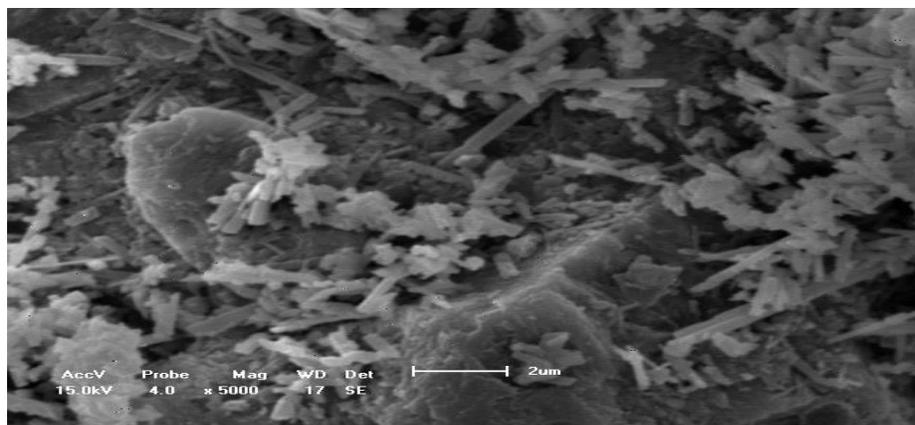


Figura 14 - Micrografia da alga verde *Halimeda opuntia* in natura granulometria $149\ \mu\text{m}$ (Mag. 5kx).

O pré-tratamento com ácido sulfúrico (H_2SO_4 1N) sugerido por Aravindhan *et al.* (2009) no subitem 3.2.1 proporcionou uma melhor compactação entre as partículas, resultando em maiores áreas superficiais. A Figura 15 mostra a micrografia da alga verde in natura após passar pelo tratamento com ácido. Foram observadas áreas com grande superfície, o que pode contribuir para o processo adsorptivo em relação à interação adsorvato/adsorvente.

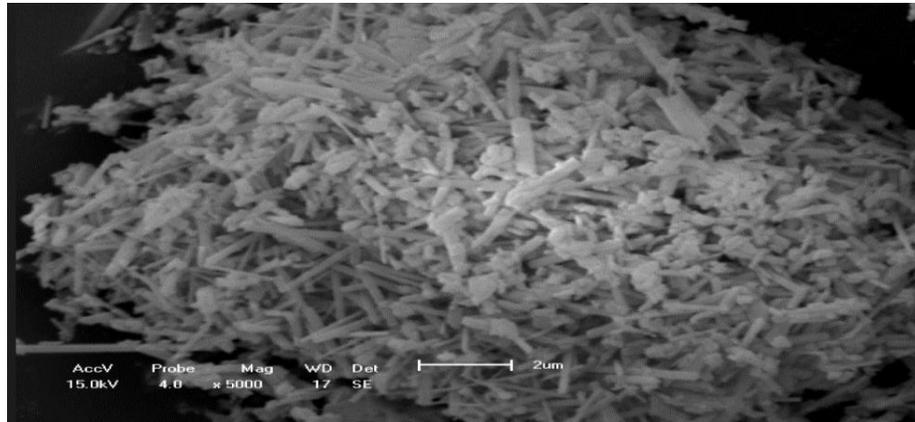


Figura 15 - Micrografia da alga verde *Halimeda opuntia* in natura após tratamento com ácido sulfúrico granulometria 149 µm (Mag. 5kx).

As Figuras 16 e 17 mostram, respectivamente, o material adsorvente calcinado à 1000°C por 10 horas antes e depois do processo de adsorção com o corante Indosol Escarlate.

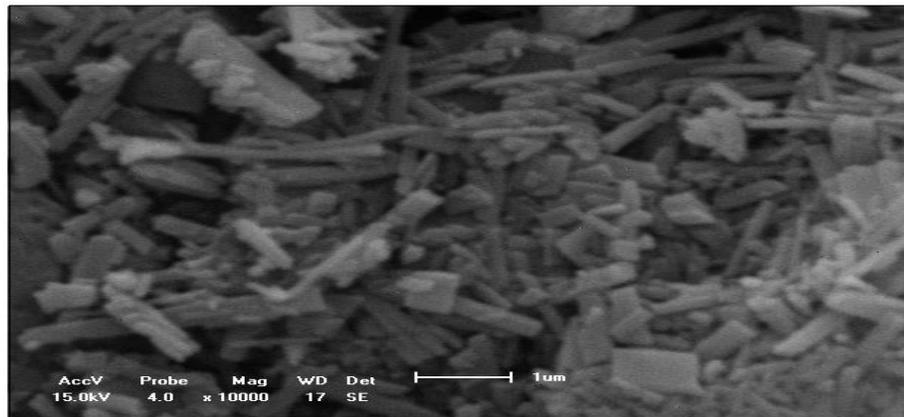


Figura 16 - Micrografia da alga verde *Halimeda opuntia* calcinada à 1000°C por 3h com granulometria 149 µm (Mag. 10kx).

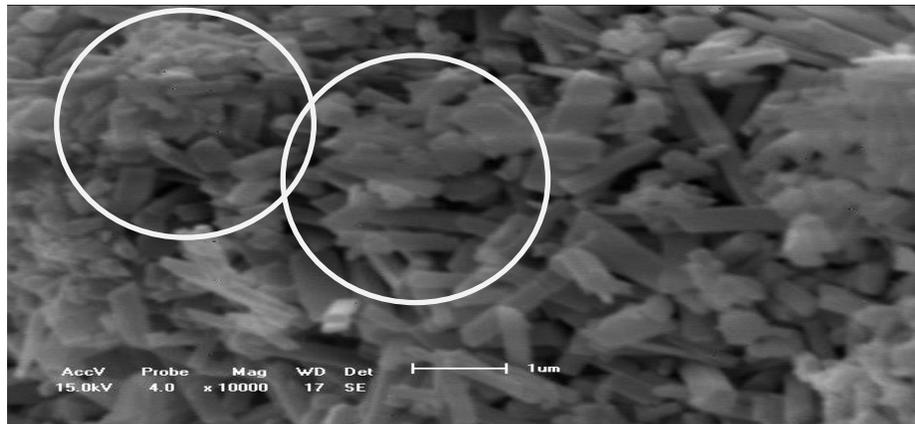


Figura 17 - Micrografia da alga verde *Halimeda opuntia* calcinada à 1000°C por 3h com granulometria 149 µm, após processo adsorção com o corante Indosol (Mag. 10kx).

Ao comparar as Figuras 16 e 17, é possível observar que, após o processo de adsorção, as partículas estão mais próximas entre si, em regiões de aglomeração de partículas (destacado na Figura 17). Esse fato ocorre devido ao contato do adsorvente com o líquido, de maneira que o corante (adsorvato) passa a ocupar a região da área superficial da biomassa em um processo de transferência de massa.

4.2 ESTUDOS PRELIMINARES

4.2.1 Interferência do papel de filtro

Uma alíquota de cada solução nas concentrações 0,05; 0,1; 0,5; 1; 3; 5; 15; 40; 60; 80 e 100 mg.L⁻¹ foi filtrada separadamente, e posteriormente feita a leitura no espectrofotômetro. Foi obtida uma curva entre as variáveis absorvância e a concentração da solução de corante (APÊNDICE B). A correlação obtida foi utilizada em todos os experimentos, de forma a minimizar os erros associados aos processos de filtração e remover a possibilidade de falsos resultados.

4.2.2 Efeito da relação entre massa de adsorvente e o volume inicial da solução do adsorvato

O estudo teve como objetivo avaliar o efeito da relação entre a massa de adsorvente e o volume inicial da solução do adsorvato na capacidade de remoção total.

Inicialmente, foi avaliado a variação da capacidade adsortiva em termos do volume inicial. Foram realizados dois experimentos com volumes diferentes (25 mL e 125mL). Segundo a Equação 6, o aumento do volume deverá acarretar no aumento do valor da capacidade adsortiva em miligramas de adsorbato por gramas de adsorvente (q). Entretanto, o crescimento foi muito pequeno (aproximadamente 1,15% de aumento).

Dessa forma, nos experimentos foram utilizados volumes iguais a 25 mL.

Posteriormente, foram realizados experimentos com massas crescentes de biomassa em volumes fixos de solução de corante (volume igual a 25 mL de solução do corante Indosol escarlate em uma concentração inicial igual a 50 mg.L^{-1}). Segundo a Equação 3, é esperado que ocorra uma queda nos valores finais de remoção já que q_{eq} é inversamente proporcional à massa de adsorvente.

A Figura 18 compõe os resultados dos estudos preliminares para obtenção da relação ideal entre a massa de adsorvente A_{ac} (obtido da alga verde *Halimeda opuntia*) e volume de adsorbato (corante Indosol escarlate). No lado esquerdo da Figura 18, está representado o gráfico da capacidade adsortiva q_{eq} em miligramas de corante por grama de adsorvente. No lado direito da Figura 18, está representado o gráfico da eficiência de remoção e (%) em unidades percentuais. O eixo das abscissas é composto pela relação entre a massa de adsorvente em gramas e o volume de adsorvente (fixado em 25 mL).

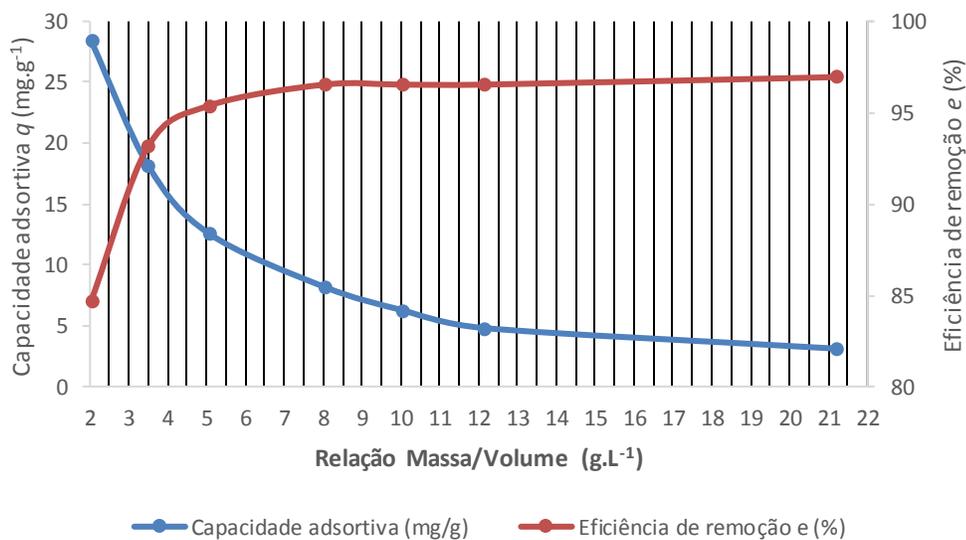


Figura 18 - Efeito da variação da massa sobre a capacidade remoção q_{eq} ($C_{A0} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; Volume = 25ml; pH = 7; 400 rpm, T = 27,8 °C; Tempo = 30 minutos).

Através do gráfico da capacidade adsortiva (mg.g^{-1}) da Figura 18, foi possível observar que q_{eq} é inversamente proporcional a massa de adsorvente. Houve uma queda exponencial dos valores de q_{eq} quando a massa foi aumentada.

Em relação aos resultados obtidos através do gráfico da eficiência de remoção e (%) da Figura 18, foi possível observar o oposto do ocorrido com o gráfico do lado esquerdo. Houve um aumento exponencial no valor de e (%) em valores crescentes da massa de adsorvente por unidade de volume.

Segundo Tian *et al.* (2016), o ponto de intersecção entre os dois gráficos da capacidade adsortiva e da eficiência de remoção representa o ponto de melhor relação massa/volume, visto que apresenta maior eficiência no processo. Através do resultado na Figura 18, é possível observar que a intersecção ocorreu aproximadamente no ponto $3,4 \text{ g.L}^{-1}$. Isto significa que, em um volume fixo de 25 mL de solução de adsorvato, a massa de adsorvente ideal para realização dos experimentos posteriores deveria ser de aproximadamente 0,085 gramas. Entretanto, visto que já haviam sido obtidos resultados preliminares, foi mantida a massa inicial de 0,05 gramas.

4.2.3 Efeito do tempo de contato

O estudo teve como objetivo determinar o tempo de equilíbrio no processo de adsorção do corante Indosol com macroalgas verdes. Na Figura 19 estão representados os resultados para o perfil cinético de equilíbrio em termos da capacidade adsortiva em função do tempo em minutos.

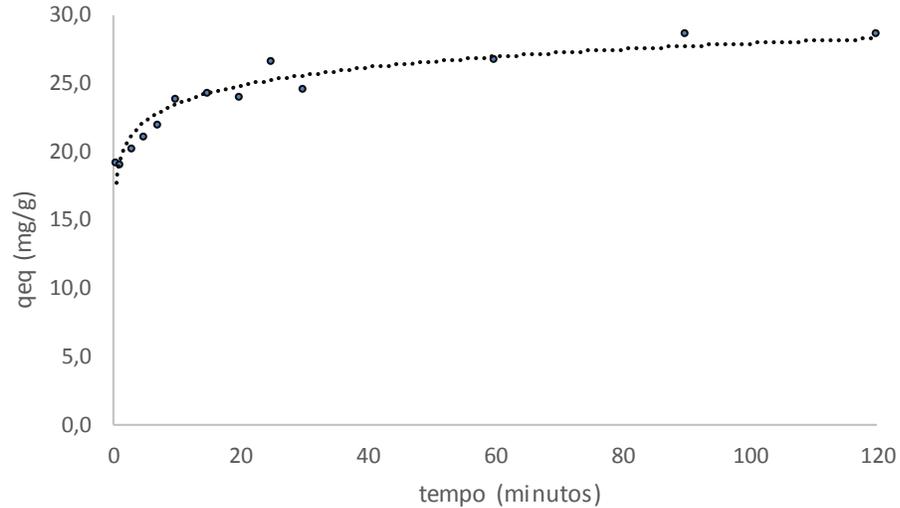


Figura 19 - Efeito do tempo de contato ($C_{A0} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; Volume = 25mL; Massa = 0,05g; pH = 7; 400 rpm, T = 27,8 °C).

Os resultados mostram que o equilíbrio foi atingido, sugerindo um tempo de 120 minutos. A remoção máxima foi de aproximadamente 30 mg.g^{-1} .

4.2.4 Efeito da granulometria sobre a capacidade de remoção total

Este estudo teve como objetivo analisar o efeito da variação da granulometria da biomassa composta pela alga verde *Halimeda opuntia* em ensaios de adsorção para remoção do corante têxtil Indosol escarlate. Foi avaliado o perfil cinético para as faixas granulométricas: Faixa B, Faixa C e Faixa D (Tabela 6). A Figura 20 representa o perfil cinético obtido através dos ensaios de adsorção para cada faixa granulométrica avaliada.

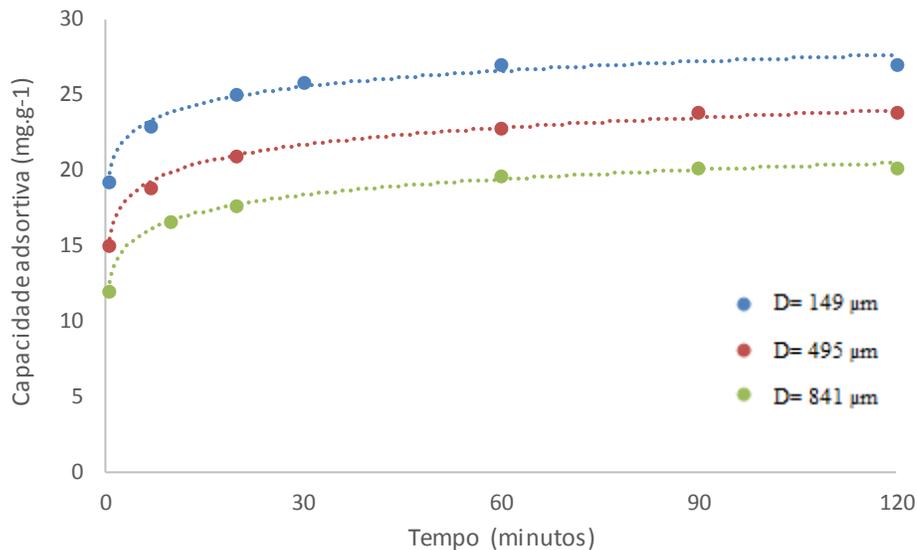


Figura 20 - Perfil cinético de adsorção para a alga *Halimeda opuntia* nas faixas granulométricas: Faixa B, Faixa C e Faixa D ($C_{A0} = 50 \text{ mg.g}^{-1}$; Massa/ Volume = 2 g.L^{-1} ; pH = 7; 400 rpm, T = $27,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Através da Figura 20 é possível observar que as partículas de adsorventes de menor diâmetro ($149\mu\text{m}$) apresentaram maior capacidade adsorptiva q_{eq} (mg.g^{-1}). As partículas com diâmetro menor possuem uma maior quantidade de sítios ativos e poros de adsorção, resultando numa maior captação de moléculas de soluto ao longo de sua superfície. O material final pode ser aproveitado na geração energética em processos futuros.

4.2.5 Determinação do ponto de carga zero

A determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) possibilitou o estudo das propriedades eletroquímicas dos adsorventes e o estudo do ponto isoelétrico. Segundo Menéndez *et al.* (1995), o pH do ponto de carga zero – pHPCZ – nos dá o valor da carga total das superfícies externa e interna. Assim, o pH específico do PCZ se refere ao ponto onde há um equilíbrio eletrostático entre as cargas positivas e negativas.

O estudo teve como objetivo determinar as propriedades eletroquímicas dos adsorventes, através da determinação do ponto de carga zero (PCZ) e do ponto isoelétrico. Miyittah *et al.* (2015)

descrevem um procedimento conhecido como métodos dos “11 pontos” para determinação do ponto de carga zero.

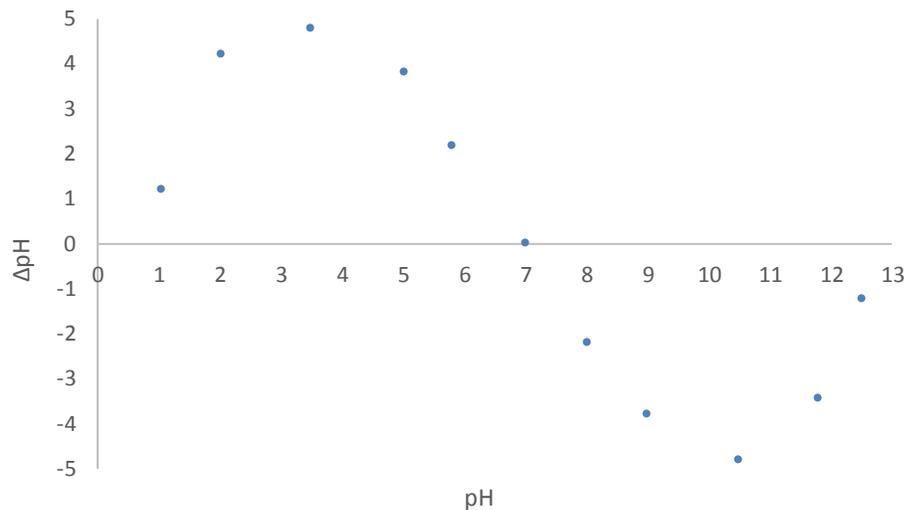


Figura 21 - Determinação do ponto de carga zero (PCZ). Método dos “11 pontos”.

Através da Figura 21 é possível observar que houve um efeito tampão significativo no pH igual a 7, com variação percentual nos valores do pH antes e depois do procedimento igual a 0%. Segundo explicam Çelekli e Geyik (2011), o valor obtido com o estudo do ponto de carga zero possibilita determinar uma faixa de pH na qual há uma menor probabilidade de ocorrer mudanças eletrostáticas ao longo da área superficial do material adsorvente. Dessa forma, a biomassa composta pela alga verde *Halimeda opuntia* apresenta maior capacidade adsorvente em pH neutro.

4.2.6 Efeito do pH inicial

Segundo Ncibi *et al.* (2009), o pH da solução aquosa exerce profunda influência no processo de adsorção. O estudo mostra que isso se deve provavelmente ao contato direto entre a superfície de ligação e sítios ativos com o meio reacional. Dessa interação podem surgir diferentes formas de agregação entre o par adsorvato/adsorvente, provocando processos de ionização.

Segundo Srinivasan e Viraraghavan (2010), é de suma importância o conhecimento dos grupos funcionais para, com isso, prever o pH do meio e a eficiência na adsorção.

Esse estudo possibilitou análise do comportamento eletrostático do corante Indosol escarlate em meio aquoso. Um corante em meio aquoso pode assumir um caráter básico ou ácido.

Através da Figura 22 representa o comportamento do corante Indosol escarlate em diferentes condições de pH inicial.

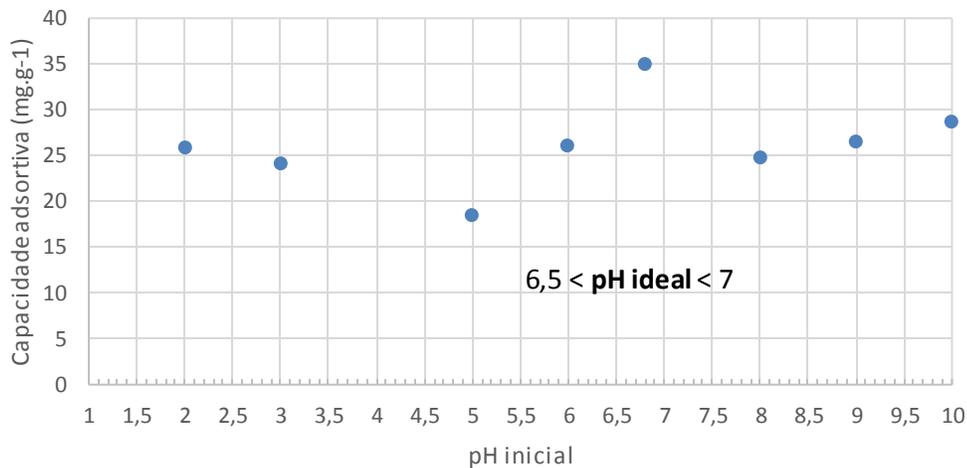


Figura 22 - Influência pH inicial na captação de Indosol Escarlate por adsorção com alga verde *Halimeda opuntia* faixa D ($C_0=50$ mg/L; dosagem adsorvente: 2 g/L; Temperatura média: 23,2 °C).

Conforme é possível observar pela Figura 22, a capacidade de remoção q_{eq} (mg.g⁻¹) apresenta maior valor em meio controlado, com pH ideal entre 6,5 e 7. Nessa faixa de pH, a eficiência máxima de remoção (e) do corante foi de aproximadamente 80% em relação à solução inicial e capacidade adsorptiva Q_{eq} foi igual a 35,41 mg.g⁻¹ (pH= 6,8; T= 22,8 °C; 400 rpm). Nas outras regiões do gráfico, isto é, fora da faixa ideal representada no gráfico, os valores da capacidade de remoção foram menores. Esse efeito do pH sobre a adsorção pode ser atribuído a mudanças no grau de ionização dos componentes. Segundo Rubin *et al.* (2005), as superfícies das algas possuem pKa= 3,85 e em valores menores de pH o componente é neutro. Similarmente, o Indosol Escarlate é um corante direto com caráter aniônico, e, na concentração de 50 mg.L⁻¹ e na temperatura média de 22,8 °C, é levemente ácido (pH em torno de 6,4). Assim, os resultados

apontam que, em valores de pH não neutros ($\text{pH} \neq 7$), os componentes carregados eletricamente ocupam os sítios ativos da alga dificultando a adsorção.

Os resultados obtidos no estudo do pH inicial foram coerentes com os resultados obtidos no estudo do ponto de carga zero (PCZ). Assim, a interação do material adsorvente composto pela alga verde *Halimeda opuntia* com o corante Indosol escarlate deve ser realizada em pH neutro.

4.2.7 Efeito do aquecimento e perda de massa de adsorvente

O estudo de decomposição termogravimétrica teve como objetivo calcular a perda de massa e estudar a decomposição do adsorvente quando submetido a diferentes temperaturas. A Figura 23 representa o perfil de perda de massa percentual ao longo das temperaturas 200°C, 600°C, 1000°C e 1200°C. O estudo permitiu avaliar a região de temperatura de ativação onde a conversão em óxido de cálcio é máxima.

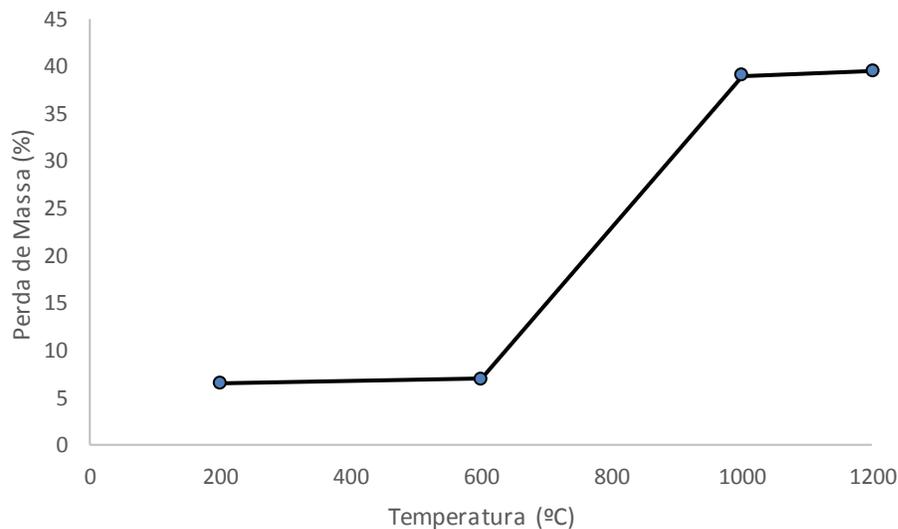


Figura 23 - Perfil de perda de massa de adsorvente ao longo da temperatura.

Na faixa de temperatura entre 200°C e 600°C, o percentual médio de perda de massa foi de 6,75%. Quando a temperatura chegou à 1000°C, a perda de massa atingiu o percentual de 39%, mantendo-se aproximadamente constante à 1200°C (39,5%). Os resultados deste experimento

indicaram que a faixa de temperatura compreendida entre 600 e 1000°C é a principal faixa de decomposição do material adsorvente.

A decomposição térmica do carbonato de cálcio (CaCO_3), sob a forma de calcário, foi estudada por Silva *et al.* (2016) através da análise termogravimétrica. Segundo o estudo, não é observada redução de massa significativa em temperaturas acima de 827°C, indicando que todo o material havia sido calcinado.

4.3 PLANEJAMENTO FATORIAL DOS EXPERIMENTOS

4.3.1 Planejamento Experimental I – Efeito da velocidade de agitação e da granulometria

Esse planejamento experimental consistiu no estudo da velocidade de agitação do sistema adsorvente (adsorvente e adsorvato). Foi montada uma matriz de planejamento 2^2 completa com um ponto central em triplicata. As variáveis analisadas são a velocidade de agitação (em rpm) e a granulometria (μm). A Tabela 11 mostra a matriz de planejamento com a média dos resultados obtidos da variável resposta (q_{eq}) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada.

Tabela 11 - Matriz de Planejamento 2^2 referente ao Planejamento Experimental I.

Ensaio	Agitação (rpm)	Granulometria (μm)	$q_{eq}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
1	- (200)	- (149)	13,67
2	+ (400)	- (149)	14,93
3	- (200)	+ (841)	24,33
4	+ (400)	+ (841)	22,03
5	0 (300)	0 (495)	18,08
6	0 (300)	0 (495)	18,07
7	0 (300)	0 (495)	18,09
8	- (200)	- (149)	13,66
9	+ (400)	- (149)	14,92
10	- (200)	+ (841)	24,34
11	+ (400)	+ (841)	22,02

A massa de adsorvente para realização dos experimentos foi de 0,05 gramas para 25 mL de solução do adsorvato Indosol escarlate com concentração 50 mg.L⁻¹.

Segundo estudo para determinação do ponto de carga zero (item 4.2.6), a biomassa composta pela alga verde *Halimeda opuntia* apresenta maior capacidade adsortiva em pH neutro. De forma semelhante, os resultados obtidos no estudo preliminar sobre os efeitos do pH inicial (item 4.2.7) apontaram que a capacidade adsortiva q_{eq} (mg.g⁻¹) é maior quando o pH da solução inicial de adsorvato é controlado e mantido na faixa de entre 6,5 e 7. Por isso, o pH da solução inicial do corante Indosol escarlate foi corrigido e mantido na região da neutralidade (pH igual a 7).

A seguir serão apresentados os tratamentos estatísticos dos dados experimentais obtidos, os quais foram realizados através do Software *Statistica 7.0*, com os dados organizados em ordem não-aleatória.

A avaliação do modelo pela metodologia da análise de variância (ANOVA) está representada na Tabela 12. Os resultados mostram uma variação explicada pelo modelo (R²) igual a 99,4%, e uma variação explicável pelo modelo igual a 99,43%.

Tabela 12 - Avaliação Estatística do planejamento experimental I.

Fonte Variação	Soma Quadrática	Nº de Graus Liberdade	Média Quadrática
Regressão	165,75	4	41
Resíduos	0,9436	7	0
Falta Ajuste	0,9432	1	1
Erro Puro	0,0004	6	0
Total	166,70	10	
R ²	99,43		
R ² (explicável)	99,43		

O agrupamento dos dados referente ao experimento foi desenvolvido em dois blocos iguais de quatro pontos cada, acrescidos de um ponto central em triplicata. Nesta disposição, foi calculado o Teste F, o qual compara o grau de variabilidade entre dois grupos de dados. Neste estudo empírico, por exemplo, foram analisadas as distribuições da capacidade adsortiva (q_{eq}) em

miligramas de corante por grama de adsorvente. Assim, é possível verificar se os dois blocos de dados (série principal mais a duplicata) possuem um grau de distribuição semelhantes (Tabela 13).

Tabela 13 - Teste F (duas amostras para variâncias).

	q_{eq}	q_{eq} (duplicata)
Média	18,61	18,52
Variância	20,66	16,62
Observações	5	6
GL	4	5
F	1,24	
P (F<=f) uni-caudal	0,40	
F crítico uni-caudal	5,19	

Como o valor de $F > 1$ ($1,24 > 1$), a formulação das hipóteses H_0 e H_1 (uni-caudal à esquerda) será descrita pelas Equações 1 e 2 (Anexo A). Como o valor do teste F é menor que o $F_{crítico}$ ($1,24 < 5,19$), a hipótese H_0 não deve ser rejeitada. Assim, pode-se concluir que as variâncias entre os dois blocos de dados não são iguais. Por isso, foi realizado o teste de hipótese para as médias dos dois blocos de dados com variâncias equivalentes. Na Tabela 14 estão dispostos os resultados da probabilidade associada ao teste t de *Student*.

Tabela 14 - Teste t (duas amostras com variâncias equivalentes).

	q_{eq}	q_{eq} (duplicata)
Média	18,61	18,52
Variância	20,66	16,62
Observações	5	6
Variância agrupada	18,41	
Hipótese da diferença de média	0	
GL	9	
Stat t	0,0337	
P(T<=t) uni-caudal	0,4869	
t crítico uni-caudal	1,83	
P(T<=t) bi-caudal	0,9738	
t crítico bi-caudal	2,26	

Como o valor de Stat t > 0 ($0,0337 > 0$), a formulação das hipóteses (uni-caudal à esquerda) será descrita pelas Equações 5 e 6 (Anexo B):

Segundo Kontoleonos *et al.* (2013), a distribuição de t-Student é simétrica, de maneira que é necessário acrescentar sinal negativo no valor de $t_{\text{crítico}}$ (uni-caudal à esquerda). Assim, $t_{\text{crítico}} = -1,83$. Segundo a Tabela 2 (Anexo B), como $-\text{Stat } t > -t_{\text{crítico}}$ ($-0,0337 > -1,83$) então a hipótese H_0 torna-se válida (não é rejeitada ao nível de 95% de confiança). Portanto, as capacidades de remoção (q_{eq}) são iguais entre os dois blocos (principal e duplicata).

Através da Figura 24 é possível observar a influência dos aspectos significativos no modelo através do Gráfico de Pareto. O software *Statistica 7* utiliza o modelo de estimativa padronizado, e revela os aspectos significativos em termos das variáveis dependentes e independentes. Neste caso especificamente, a única variável dependente considerada na análise é a capacidade adsorptiva (q_{eq}) em miligramas de adsorvato por grama de adsorvente, enquanto que as variáveis independentes são a velocidade de agitação (rpm) e a granulometria (μm).

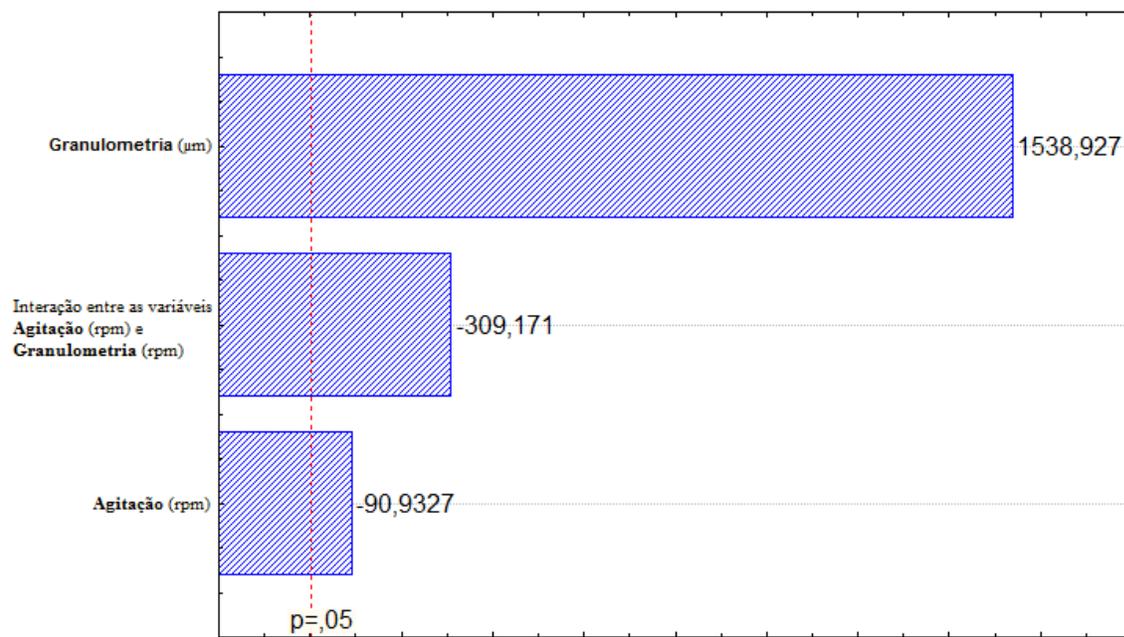


Figura 24 - Gráfico de Pareto para o Planejamento Experimental I (modelo de estimativa padronizado).

Todos os efeitos se mostram significativos. Os resultados confirmaram que as duas variáveis (velocidade de agitação e granulometria) apresentaram influência no processo de remoção do corante têxtil Indosol escarlate por adsorção com algas verdes (*Halimeda opuntia*).

Foi demonstrado que, com 95% de confiança, a interação entre as duas variáveis também foi significativa ao processo, com efeito relevante.

A Figura 25 comprova a forte influência da variável Granulometria (G), sendo que a capacidade adsortiva máxima ($q_{eq} = 24,34 \text{ mg.g}^{-1}$) é obtida em regiões de granulometria na Faixa D (diâmetro menor que 149 micrometros). Da mesma forma, é possível observar a influência da variável velocidade de agitação a qual o sistema adsortivo é submetido, de maneira a capacidade adsortiva máxima é obtida em regiões com velocidade de agitação próximas a 200 rotações por minuto. A interação entre as duas variáveis (velocidade e agitação e granulometria) também foi significativa.

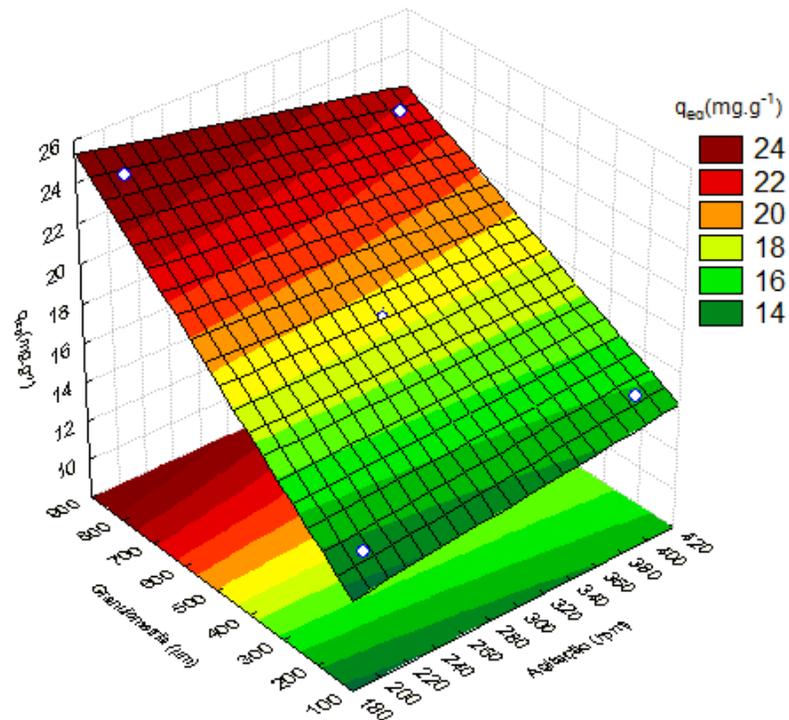


Figura 25 - Gráfico de superfície. Efeito da granulometria (G) e da velocidade de agitação (rpm) sobre a capacidade adsortiva (q_{eq}).

Através da Figura 26 é possível observar o efeito da interação entre as duas variáveis constantes no planejamento experimental. As regiões em verde claro e escuro representam os ensaios nos quais a biomassa de algas verdes (*Halimeda opuntia.*) esteve composta por partículas com diâmetros maiores que 149 micrometros. Nessa região, mesmo com o aumento da velocidade

de agitação (desde 200 rpm até 400 rpm), foram obtidos valores mais baixos para a capacidade adsorptiva, próximos a 22 miligramas de corante por grama de adsorvente.

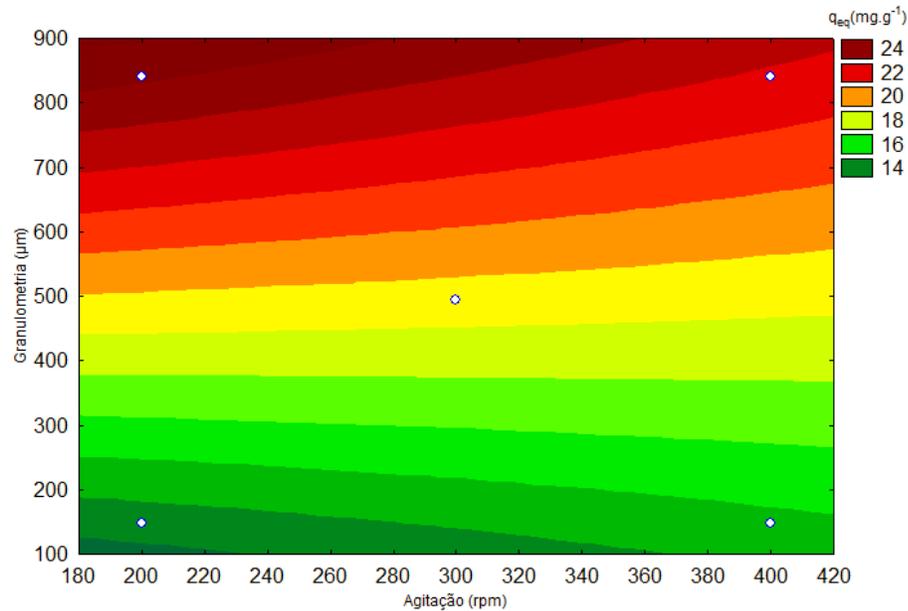


Figura 26 - Gráfico de superfície. Efeito da Granulometria (G) e do Tempo de reação (h) sobre a capacidade adsorptiva (Q_{eq}).

De maneira contrária, as regiões em vermelho escuro da Figura 26 representam os pontos em que foram obtidos os valores máximos para a capacidade adsorptiva (q_{eq} igual a $24,34 \text{ mg.g}^{-1}$). Nessa região (canto esquerdo superior), a biomassa de algas verdes esteve composta por partículas com diâmetros menores que 149 micrometros. Através da Figura 26 também é possível observar que a capacidade adsorptiva (q_{eq}) é diretamente proporcional com a variável Granulometria (μm) e inversamente proporcional com a variável Agitação (rpm).

4.3.2 Planejamento Experimental II – Efeito do tempo e temperatura de calcinação e da granulometria

Esse planejamento experimental consistiu no estudo do efeito da temperatura e do tempo do tratamento térmico, junto com o efeito da granulometria das partículas adsorventes. Inicialmente, foi realizar tratamento térmico no material adsorvente por meio controle do aquecimento em três

temperaturas diferentes (200°C, 600°C e 1000°C). Na Figura 27 é possível observar a alga verde *Halimeda opuntia*, antes e depois de ser aquecida à 1000°C por 10 horas consecutivas.



Figura 27 - Comparação da alga *Halimeda opuntia* antes e depois do processo de tratamento térmico à 1000°C por 10 horas. Classificação na Faixa B ($495 \mu\text{m} \leq \text{Faixa B} < 841 \mu\text{m}$), Faixa C ($149 \mu\text{m} \leq \text{Faixa C} < 495 \mu\text{m}$) e Faixa D (Faixa D $< 149 \mu\text{m}$).

Foi possível observar que o material calcinado é mais claro e mais fino, devido principalmente à maior concentração de óxidos de cálcio (CaO) e pela menor concentração de materiais orgânicos. O estabelecimento das temperaturas para este planejamento levou em consideração o estudo apresentado no item 4.2.7, o qual determinou o ponto em que há uma conversão máxima das partículas adsorventes em óxidos de cálcio (CaO). O estudo mostrou que a perda de massa atingiu um percentual aproximadamente constante (39%) a partir de 1000°C.

Por isso, foi montada uma matriz de planejamento experimental fatorial 2^3 completa com um ponto central em triplicata. As variáveis Temperatura (°C), Tempo (horas) e Granulometria (μm) foram consideradas no experimento. A Tabela 15 representa a matriz de planejamento com os resultados obtidos da variável resposta (q_{eq}) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada, totalizando 19 ensaios de adsorção.

Tabela 15 - Matriz de Planejamento 2³ referente ao Planejamento Experimental Fatorial II.

Ensaio	T (°C)	Tempo (h)	Granulometria (µm)	q_{eq}(mg.g⁻¹)
1	- (200)	- (3,0)	- (149)	24,32
2	+ (1000)	- (3,0)	- (149)	43,49
3	- (200)	+ (10,0)	- (149)	24,32
4	+ (1000)	+ (10,0)	- (149)	26,45
5	- (200)	- (3,0)	+ (841)	30,36
6	+ (1000)	- (3,0)	+ (841)	26,45
7	- (200)	+ (10,0)	+ (841)	30,29
8	+ (1000)	+ (10,0)	+ (841)	40,49
9	0 (600)	0 (6,5)	0 (495)	27,86
10	0 (600)	0 (6,5)	0 (495)	27,86
11	- (200)	- (3,0)	- (149)	24,33
12	+ (1000)	- (3,0)	- (149)	43,50
13	- (200)	+ (10,0)	- (149)	24,33
14	+ (1000)	+ (10,0)	- (149)	26,46
15	- (200)	- (3,0)	+ (841)	30,37
16	+ (1000)	- (3,0)	+ (841)	26,46
17	- (200)	+ (10,0)	+ (841)	30,30
18	+ (1000)	+ (10,0)	+ (841)	40,50
19	0 (600)	0 (6,5)	0 (495)	27,87

A maior eficiência de remoção foi alcançada no Ensaio nº 12, com capacidade adsorptiva (*q_{eq}*) igual a 43,50 miligramas de adsorvato por grama de adsorvente. Os parâmetros referentes a este ensaio foram Granulometria 149 µm, temperatura de calcinação de 1000°C por três horas consecutivas. Na Figura 28 é possível observar o sistema adsorvato - adsorvente antes e depois do processo de adsorção.

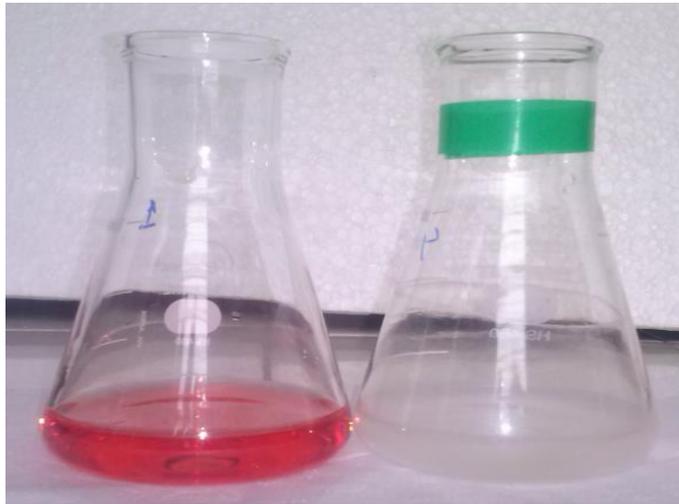


Figura 28 - Solução de Indosol Escarlata 50mg.L^{-1} com material adsorvente calcinado à 1000°C por 10 horas (a) antes e (b) após o processo de adsorção.

Foram realizados tratamentos estatísticos com os dados experimentais obtidos através do Software *Statistica 7.0*, com os dados organizados em ordem não-aleatória. O experimento foi desenvolvido em blocos iguais de oito pontos cada (realizados em duplicata), acrescidos de um ponto central em triplicata. Na Tabela 16 é possível observar as análises de variância para o corante Indosol escarlata.

Tabela 16 - Avaliação Estatística (Planejamento Experimental Fatorial II).

Fonte Variação	Soma Quadrática	Nº de Graus Liberdade	Média Quadrática
Regressão	752,3	6	125,38
Resíduos	23,6	12	1,97
Falta Ajuste	23,6	2	11,79
Erro Puro	0,0005	10	0,00005
Total	775,8	18	
R^2	97,0		
R^2 (explicável)	97,0		

Observa-se que os regressores conseguem explicar 97,0% da variância em torno da variável resposta – capacidade adsorvativa em miligramas de adsorvato por grama de adsorvente.

Na Tabela 17 estão dispostos os resultados obtidos para o Teste F. Foram analisadas as distribuições em função variável resposta (capacidade adsorvativa) em miligramas de corante por grama de adsorvente. Através dos resultados obtidos, foi possível comparar o grau de variabilidade e a distribuição entre os dois grupos de dados (série principal e duplicata).

Tabela 17 - Teste F (duas amostras para variâncias).

	q_{eq}	q_{eq} (duplicata)
Média	30,1890	30,4578
Variância	43,4184	48,0923
Observações	10	9
GL	9	8
F	0,9028	
P (F<=f) uni-caudal	0,4371	
F crítico uni-caudal	0,3096	

Como o valor de $F \leq 1$ ($0,9028 \leq 1$), a formulação das hipóteses H_0 e H_1 (uni-caudal à esquerda) será descrita conforme as Equações 3 e 4 (Anexo A). Como o valor de $F > F_{crítico}$ ($0,9028 > 0,3096$), a hipótese H_0 deve ser rejeitada. Assim, pode-se concluir que a variância do bloco principal (σ_1) é menor em relação a variância do conjunto das duplicatas (σ_2). Por isso, foi realizado o teste de hipótese para as médias dos dois blocos de dados com variâncias diferentes.

Na Tabela 18 estão dispostos os resultados da probabilidade associada ao teste t de *Student*.

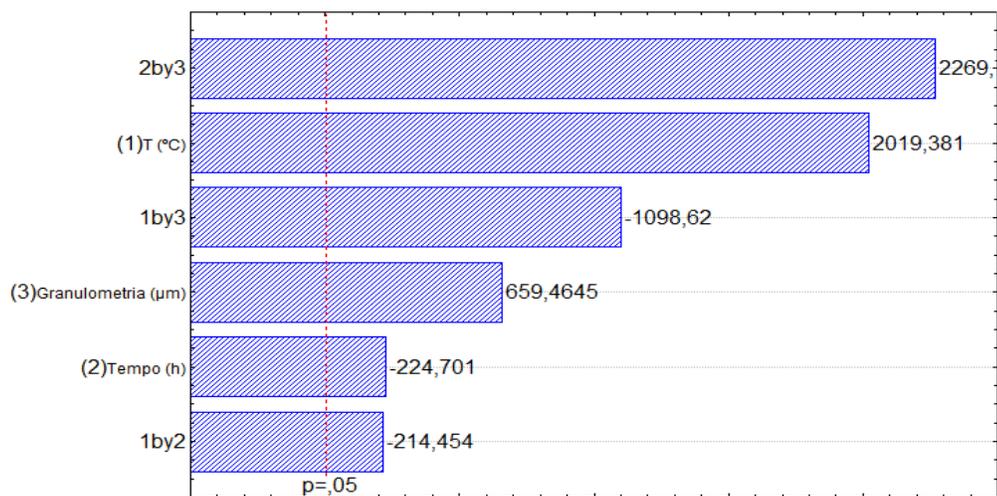
Como o valor de $Stat\ t < 0$ ($-0,0864 < 0$), a formulação das hipóteses (uni-caudal à esquerda) será descrita pelas Equações 7 e 8 (Anexo B).

A distribuição do teste t de *Student* é simétrica, de maneira que é necessário acrescentar sinal negativo no valor de $t_{crítico}$ (uni-caudal). Portanto, $t_{crítico} = -1,7396$. Comparando os resultados, nota-se que $-Stat\ t > -t_{crítico}$ ($0,0864 > -1,7396$), tornando a hipótese H_0 válida ao nível de 95% de confiança. Portanto, as capacidades de remoção (q_{eq}) são iguais entre os dois blocos (principal e duplicata).

Tabela 18 - Teste t (duas amostras com variâncias diferentes).

	q_{eq}	q_{eq} (duplicata)
Média	30,1890	30,4578
Variância	43,4184	48,0923
Observações	10	9
Hipótese da diferença de média	0	
GL	17	
Stat t	-0,0864	
P(T<=t) uni-caudal	0,4661	
t crítico uni-caudal	1,7396	
P(T<=t) bi-caudal	0,9322	
t crítico bi-caudal	2,1098	

Através da Figura 29 é possível observar a influência dos aspectos significativos no modelo através do Gráfico de Pareto. Na análise e tratamento dos dados com o software *Statistica 7* a variável dependente considerada é a capacidade adsorviva (q_{eq}) em miligramas de adsorvato por grama de adsorvente, enquanto que as variáveis independentes são a Temperatura (°C) e o Tempo (horas) de calcinação do material adsorvente (alga verde *Halimeda opuntia*) e a Granulometria (μm).

**Figura 29** - Gráfico de Pareto para o Planejamento Experimental II (modelo de estimativa padronizado).

Como pode ser observado na Figura 29, todos os efeitos principais foram estatisticamente significativos ao processo. Todos os efeitos de interação entre as variáveis também demonstraram ser estatisticamente significativos ao processo.

A Figura 30 representa o gráfico de superfície tridimensional para análise da interação entre as variáveis Granulometria (μm) e Tempo de calcinação (h), ambas significativas ao processo adsorativo.

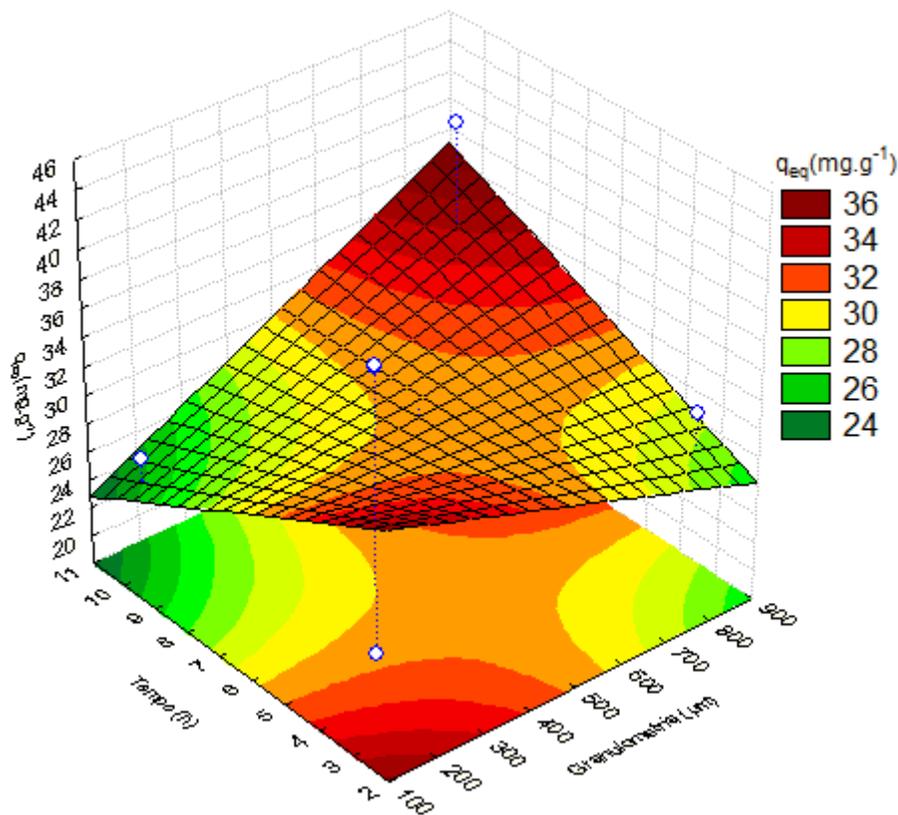


Figura 30 - Gráfico de superfície. Efeito da Granulometria (μm) e do Tempo de calcinação (h) sobre a capacidade adsorativa (q_{eq}).

Como se pode observar na Figura 30, a capacidade adsorativa é maior quando o material adsorvente permanece em granulometrias e tempos de calcinação extremos.

A capacidade adsorativa (q_{max}) máxima obtida no estudo foi igual a 43,50 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Nesse ponto, o material adsorvente com granulometria 149 μm foi calcinado à 1000 $^{\circ}\text{C}$ por 3 horas.

A Figura 31 representa o gráfico de superfície bidimensional para análise da interação entre as variáveis a Granulometria (μm) e Tempo de calcinação (h), ambas significativas ao processo adsortivo.

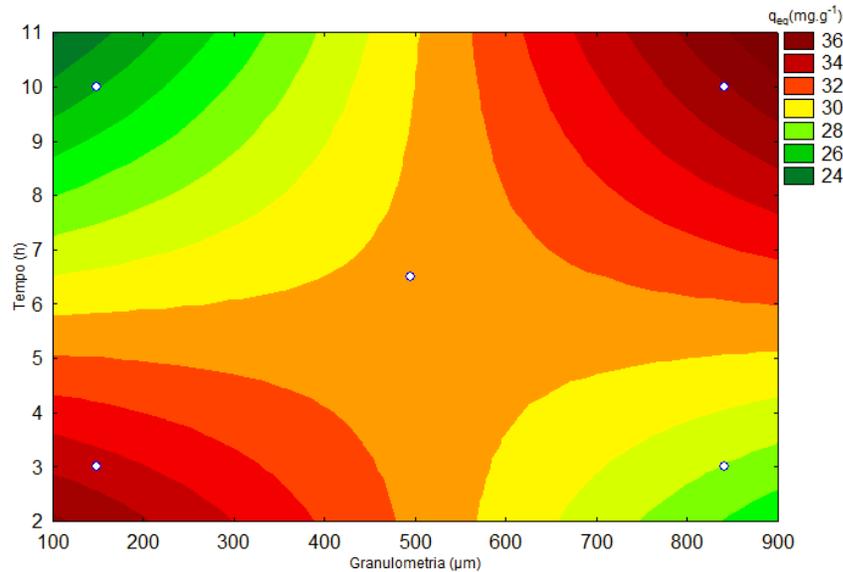


Figura 31 - Gráfico de superfície bidimensional. Efeito da Granulometria (μm) e tempo de calcinação (h).

A Figura 32 representa o gráfico de superfície tridimensional para análise da interação entre as variáveis a Granulometria (μm) e Temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$) em tempo de calcinação fixo (6,5 horas), ambas significativas ao processo adsortivo.

Como se pode observar na Figura 32, a capacidade adsorvente é maior quando o material adsorvente permanece em granulometrias menores e temperaturas de calcinação elevadas.

A Figura 33 representa o gráfico de superfície bidimensional para análise da interação entre as variáveis a Granulometria (μm) e Temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$), ambas significativas ao processo adsortivo.

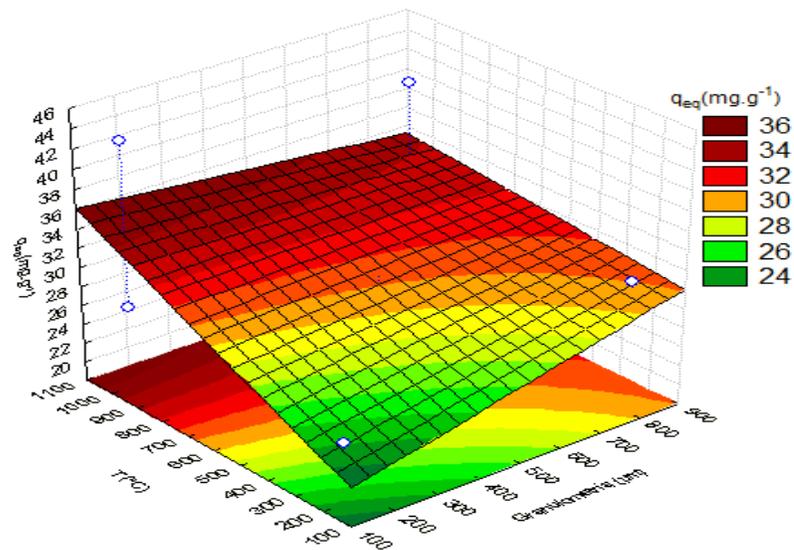


Figura 32 - Gráfico de superfície. Efeito da Granulometria (μm) e da Temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$) sobre a capacidade adsortiva (q_{eq}).

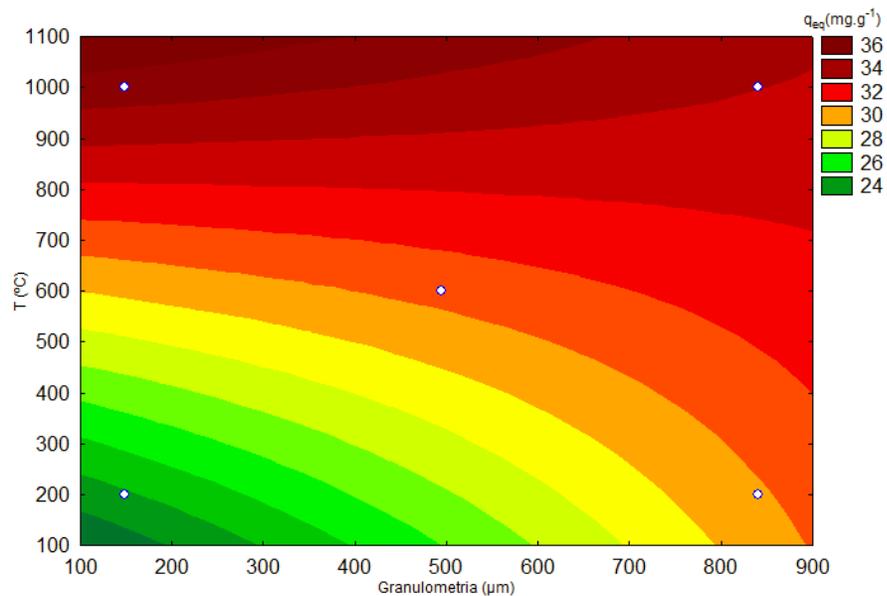


Figura 33 - Gráfico de superfície bidimensional. Efeito da Granulometria (μm) e temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$).

A Figura 34 representa o gráfico de superfície tridimensional para análise da interação entre as variáveis Temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$) e Tempo de calcinação (h), ambas significativas ao processo adsortivo.

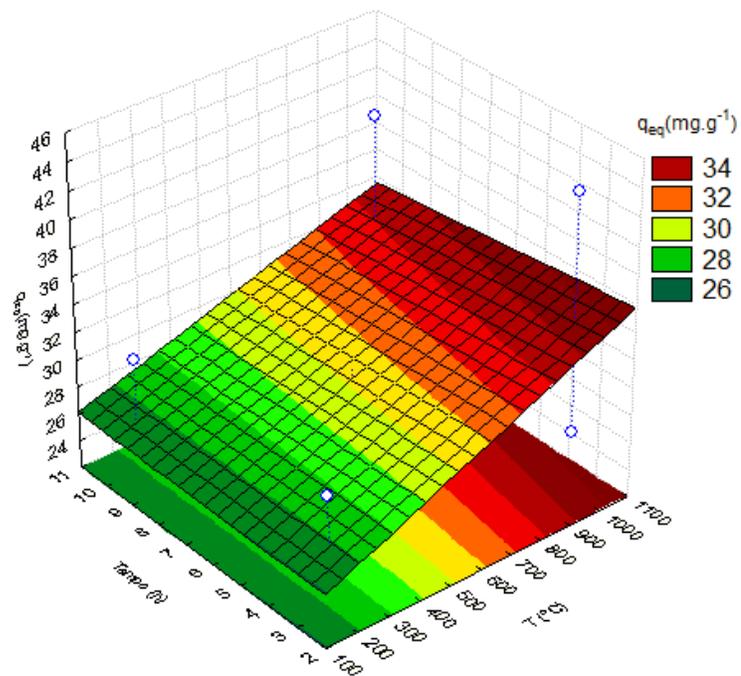


Figura 34 - Gráfico de superfície. Efeito da Temperatura de calcinação ($^{\circ}C$) e Tempo de calcinação (h) sobre a capacidade adsortiva (q_{eq}).

Como se pode observar na Figura 34, a capacidade adsortiva é maior quando o material adsorvente é calcinado em intervalos de tempo menores e em temperaturas elevadas.

A Figura 35 representa o gráfico de superfície bidimensional para análise da interação entre as variáveis Temperatura de calcinação ($^{\circ}C$) e Tempo de calcinação (h), ambas significativas ao processo adsortivo.

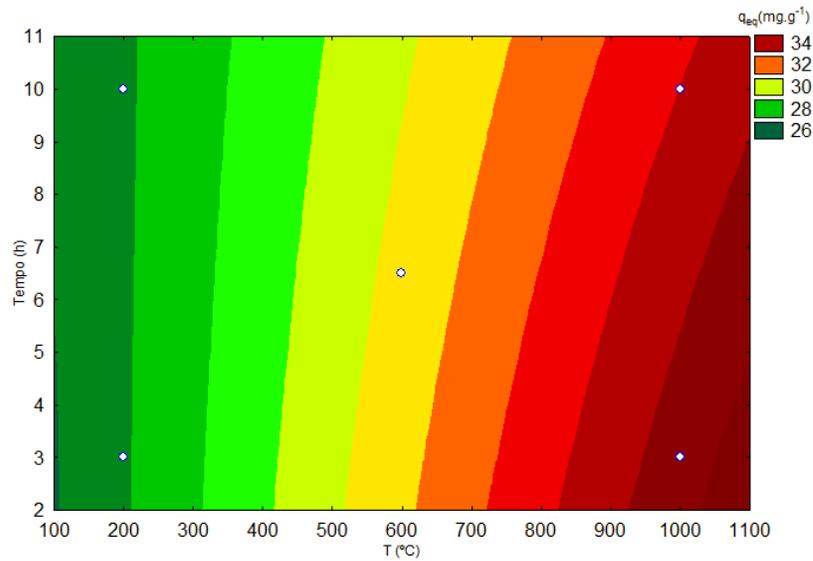


Figura 35 - Gráfico de superfície bidimensional. Efeito do Tempo de calcinação (h) e da temperatura de calcinação (°C).

Da mesma forma como foi observado na Figura 34, a capacidade adsorptiva é maior quando o material adsorvente é calcinado em intervalos de tempo menores e em temperaturas elevadas (região inferior direita da Figura 35).

4.4 ESTUDO DO PROCESSO ADSORTIVO

4.4.1 Estudo do equilíbrio

No estudo preliminar para avaliação do efeito do tempo de contato (item 4.2.3) foi observado que, mesmo em tempos pequenos, o adsorvente já alcançara remoção satisfatória em valores quantitativos. Os valores das capacidades de adsorção (q_{eq}) e a eficiência de remoção (e) referentes ao estudo preliminar do efeito do tempo de contato estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Estudo preliminar do tempo de contato descrito no item 4.2.3 ($C_{A0} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; Volume = 25ml; Massa = 0,05g; 400 rpm, T = 27,8 °C).

Tempo (minutos)	q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
0,5	19,28	57,52
1	19,13	64,92
3	20,23	70,23
5	21,05	72,68
7	21,99	73,62

Como pode ser observado na Tabela 19, em um intervalo menor que 10 minutos a eficiência de remoção foi de aproximadamente 74%. Apesar disso, o estudo do equilíbrio foi desenvolvido em tempos de 120 minutos para que atingir o equilíbrio de maneira completa.

O estudo do equilíbrio foi desenvolvido em concentrações do corante elevadas, com o objetivo de saturar toda a área superficial do material adsorvente, isto é, de maneira a atingir o ponto de saturação. Foram obtidas amostras em pó, secas, acidificadas e calcinadas à 1000°C durante 10 horas (Amostra Aac - Tabela 4) da alga verde *Halimeda opuntia*. A granulometria do material adsorvente foi de 149 μm . A Figura 36 representa algumas das soluções utilizadas.

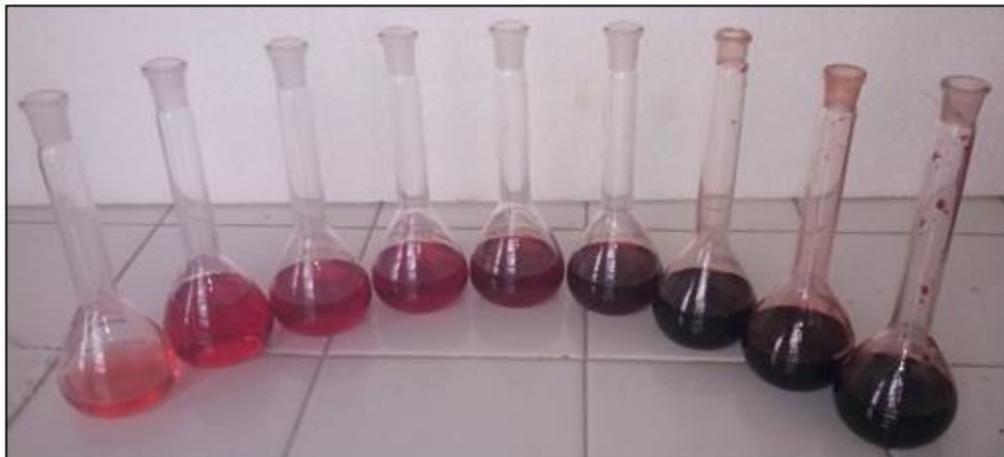


Figura 36 - Soluções do corante têxtil *Indosol Escarlata* em concentrações elevadas (saturação do adsorvente).

As isothermas de adsorção referentes ao processo de adsorção do corante Indosol em algas verdes *Halimeda opuntia* estão representadas na Figura 37. O estudo foi realizado em três temperaturas diferentes: 30°C, 45 °C e 65 °C sob agitação de 400 rpm. Os dados de equilíbrio de adsorção relacionam quantitativamente a quantidade de adsorvato removida no material sólido (em unidades de miligramas de adsorvato por grama de adsorvente) e a sua concentração (em unidades de concentração de miligramas por litro) após atingido o ponto de equilíbrio reacional.

É possível observar que os perfis das isothermas de adsorção obtidas demonstram que o processo é favorável ao processo de remoção do corante. A Figura 8 (seção 2.3.3) representa as formas mais comuns das isothermas de adsorção. Segundo MacCabe *et al.* (2011), as isothermas com concavidade negativa são favoráveis, visto que grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas mesmo em pequenas concentrações de soluto. O aumento da temperatura favoreceu o processo adsorptivo, sugerindo processo endotérmico.

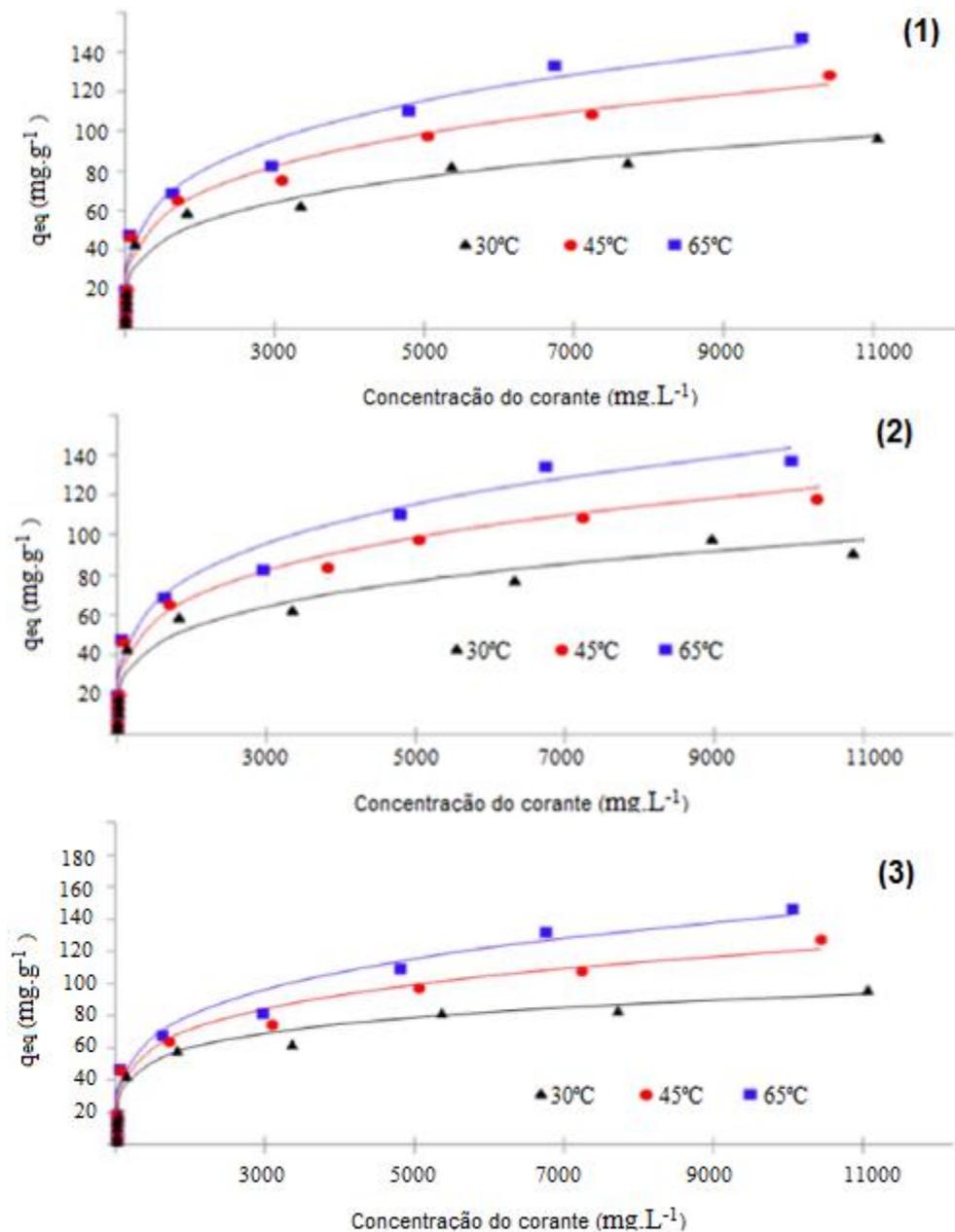


Figura 37 - Isotermas de adsorção do corante Indosol escarlate. Algas calcinadas a 1000°C por 10 horas; dosagem do adsorvente, 2 g.L⁻¹; volume da solução, 25mL; 1) modelo de Langmuir; 2) modelo de Freundlich; 3) modelo de Langmuir- Freundlich; ▲ valores observados (30°C); — valores previstos (30°C); ● valores observados (45°C); — valores previstos (45°C); ■ valores observados (65°C); — valores previstos (65°C).

4.4.1.1 Modelagem matemática segundo Isoterma de Langmuir

Segundo Jayakumar *et al.* (2014), o modelo está baseado na adsorção em monocamada e todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros. Assim, a superfície é uniforme, isto é, perfeitamente plana em escala microscópica. Segundo o autor, a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos, de maneira que não existe interação entre as moléculas adsorvidas.

Com base na Equação 6 (seção 2.3.4.1), foi possível plotar o gráfico de $1/q_{eq}$ versus $1/C_A$, segundo a função $f(1/C_A) = 1/q_{eq}$. A Tabela 20 representa os valores obtidos referentes aos parâmetros do modelo de Langmuir.

Tabela 20 - Parâmetros termodinâmicos. Isoterma de *Langmuir* para a reação de adsorção do corante Indosol escarlate com a alga *Halimeda opuntia*.

Temperatura (°C)	$q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	K_A (L.mg ⁻¹)	R^2
30	82,94	1,21	0,97
45	120,44	1,22	0,97
65	149,23	1,27	0,97

O valor de $1/q_{eq}$ foi dado pela interseção do gráfico com o eixo das ordenadas quando $f(x) = 0$, e o valor de $1/(K_A \cdot q_{máx})$ foi igual a inclinação da reta. A capacidade adsorptiva máxima foi obtida à 65°C, sendo que $q_{máx} = 149,23 \text{ mg.g}^{-1}$.

4.4.1.2 Modelagem matemática segundo Isoterma de Freundlich

Com base na Equação 9 (item 2.3.4.2), foi obtido o gráfico com os valores experimentais dada por $f[\ln(C_A)] = \ln(q_{eq})$, isto é, um gráfico de $\ln(q_{eq})$ em função de $\ln(C_A)$. A Tabela 21 mostra os valores obtidos para as constantes K_{Ad} e n .

Tabela 21 - Parâmetros termodinâmicos. Isoterma de Freundlich para a reação de adsorção do corante Indosol com a alga *Halimeda opuntia*.

T (°C)	K_{Ad} (L.mg ⁻¹)	n	Ajuste linear	R ²
30	21,30	0,476	$\ln(q_{eq}) = 2,0995\ln(C_A) + 3,0589$	0,92
45	160,52	0,976	$\ln(q_{eq}) = 1,0145\ln(C_A) + 5,0784$	0,96
65	188,69	0,985	$\ln(q_{eq}) = 0,4955\ln(C_A) + 5,2401$	0,97

O valor de $\ln(K_{Ad})$ foi dado pelo coeficiente linear, enquanto que o valor de $1/n$ foi igual a inclinação da reta. A capacidade adsorptiva máxima foi obtida à 65°C, sendo que $q_{m\acute{a}x} = 188,69$ mg.g⁻¹. É possível observar que o valor de K_{Ad} sofreu aumento à medida que mais calor foi fornecido ao sistema (temperaturas maiores). O modelo empírico de Freundlich considera energias superficiais distintas entre regiões diferentes da superfície de contato, com crescimento da quantidade adsorvida na superfície à medida que ocorre aumento na concentração do adsorvato.

4.4.1.3 Modelagem matemática segundo Isoterma de Langmuir-Freundlich

A Tabela 22 mostra os parâmetros referentes ao modelo da Isoterma Langmuir-Freundlich. Os parâmetros termodinâmicos obtidos referentes ao modelo foram a capacidade adsorptiva máxima ($q_{m\acute{a}x}$), a constante de equilíbrio de adsorção (K_A) e o parâmetro de heterogeneidade (n). Os parâmetros foram obtidos por meio do ajuste não linear através do software MATLAB 2013a Math Works. A função utilizada foi a *ode15s*, visto que ela soluciona as equações pelo método *Numerical Differentiation Formula* (NDF).

Tabela 22 - Parâmetros termodinâmicos das isotermas de *Langmuir-Freundlich* para a reação de adsorção do corante Indosol com a alga *Halimeda opuntia*.

Temperatura (°C)	$q_{m\acute{a}x}$ (mg.g ⁻¹)	K_A (L.mg ⁻¹)	R ²
30	91,98	0,000781	0,99
45	122,37	0,00203	0,99
65	145,67	0,00259	0,99

Através dos resultados obtidos na Tabela 22, é possível observar que os valores das constantes de equilíbrio de adsorção (K_A) aumentam com o incremento da temperatura, indicando que a adsorção é mais pronunciada em temperaturas maiores. Segundo Angelova *et al.* (2016), quanto maior for o valor de K_A , maior será a capacidade de adsorção do sólido. Os valores da capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) aumentaram com a temperatura, indicando que a reação estudada é endotérmica ($\Delta H > 0$). A capacidade de adsorção máxima do corante foi de 145,67 mg.g⁻¹ na temperatura de 65°C. Segundo Sevim *et al.* (2011), a natureza da adsorção em processos endotérmicos é atribuída à quimiossorção. Apesar de não serem muito comuns, os processos endotérmicos podem apresentar vantagens. Fatores externos controlados podem otimizar o processo adsorptivo, de forma a obter melhores resultados para a remoção. Em seus estudos termodinâmicos sobre a adsorção da piridina em carvão ativado granular, Lataye *et al.* (2008) concluíram que se tratava de um processo endotérmico visto que observaram aumento da capacidade de adsorção com a temperatura.

4.4.2 Estudo da termodinâmica

O estudo da termodinâmica do processo foi realizado através da determinação dos parâmetros teóricos, possibilitando a obtenção de indicadores reais para a aplicação prática do estudo apresentado. Os parâmetros determinados foram a constante de equilíbrio termodinâmico (K_e), a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), a variação da entalpia (ΔH) e a variação da entropia (ΔS), todos descritos no item 2.3.5. A Tabela 23 mostra os valores das a constante de equilíbrio termodinâmico (K_e) nas diferentes temperaturas.

Tabela 23 - Ajustes lineares de $\ln(q_{eq}/C_e)$ versus q_{eq} .

T (°C)	Equação da reta
30	$\ln\left(\frac{q_{eq}}{C_e}\right) = -0,0009 q_{eq} + 2,5362$
45	$\ln\left(\frac{q_{eq}}{C_e}\right) = -0,0035 q_{eq} + 3,5189$
65	$\ln\left(\frac{q_{eq}}{C_e}\right) = -0,0035 q_{eq} + 3,7508$

Com os valores de K_e foi possível determinar os valores variação da energia livre de Gibbs (ΔG), através da Equação 14 (item 2.3.5), com os cálculos descritos a seguir:

- Na temperatura de 30°C (303,15 K), o valor da energia livre de Gibbs está representado através das Equações 30 e 31:

$$\Delta G = -\left(8,314 \frac{J}{mol.K}\right) (303,15 K)(\ln K_e) \quad (30)$$

$$\Delta G = -6,39.10^3 \frac{J}{mol} \quad (31)$$

- Na temperatura de 45°C (318,15 K), o valor da energia livre de Gibbs está representado através das Equações 32 e 33:

$$\Delta G = -\left(8,314 \frac{J}{mol.K}\right) (318,15 K)(\ln K_e) \quad (32)$$

$$\Delta G = -9,31.10^3 \frac{J}{mol} \quad (33)$$

- Na temperatura de 65°C (338,15 K), o valor da energia livre de Gibbs está representado através das Equações 34 e 35:

$$\Delta G = -\left(8,314 \frac{J}{mol.K}\right) (338,15 K)(\ln K_e) \quad (34)$$

$$\Delta G = -10,55.10^3 \frac{J}{mol} \quad (35)$$

O cálculo da variação da entalpia (ΔH) e a variação da entropia (ΔS) foi realizado conforme item 2.3.5, através das Equações 16 e 17. A equação de Van't Hoff pode ser reescrita, de forma que

descreve uma relação entre a energia livre de Gibbs e a constante de equilíbrio. Plotando o gráfico da $\ln(K_e)$ versus $1/T$ é possível obter os valores da entalpia e da entropia (Figura 38).

A relação obtida pelo ajuste linear está descrita na Equação 36:

$$\ln(K_e) = -3483,7 \frac{1}{T} + 14,183 \quad (36)$$

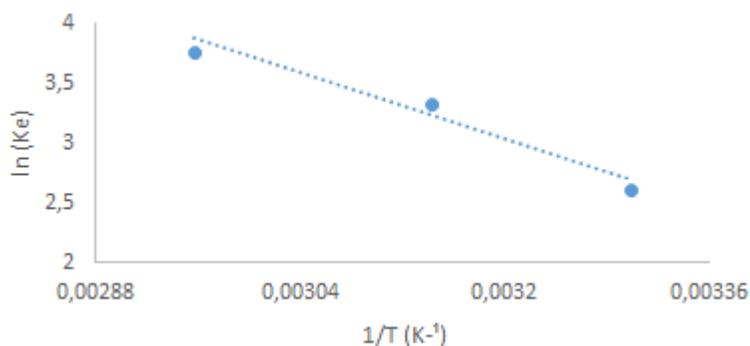


Figura 38 - Gráfico de $\ln(K_e)$ versus $1/T$.

O coeficiente angular da equação acima representa o valor de $-\Delta H/R$. Assim, obtêm-se o valor de ΔH (Equação 37).

$$\Delta H = 3483,7 \cdot (8,314) = 28,963 \cdot 10^3 \frac{J}{mol.K} \quad (37)$$

O coeficiente linear representa o valor de $\Delta S/R$. Assim, obtêm-se o valor de ΔS (Equação 38):

$$\Delta S = 14,183 \cdot (8,314) = 117,92 \frac{J}{mol.K} \quad (38)$$

Tabela 24 - Parâmetros termodinâmicos.

Temperatura (°C)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔS (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
30	-6,39		
45	-9,31	28,963	0,117
65	-10,55		

Conforme é possível observar através da Tabela 24, os valores negativos da energia livre de Gibbs indicam que a reação é espontânea. Os valores em módulo foram crescentes ao longo da temperatura. O valor positivo da entropia de adsorção indicou aumento do grau de desordem na interface do sistema.

O valor da variação da entalpia foi positivo ($\Delta H = 28,963$ kJ.mol⁻¹.K⁻¹), confirmando que a reação de adsorção para remoção do corante Indosol com as algas verdes *Halimeda opuntia* é endotérmica, sendo favorecida em temperaturas mais elevadas. A biomassa obtida ao final do processo pode ser aproveitada em processos de geração de energia, em processos de oxidação controlada. Segundo Buekens e Cen (2011), a oxidação de resíduos tem se tornado cada vez mais necessária diante do grande volume de rejeitos resultantes de processos industriais.

Segundo Sevim *et al.* (2011), a natureza da adsorção em processos endotérmicos é atribuída somente quimiossorção (adsorção química). Nesse tipo de adsorção ocorre a troca de elétrons entre os componentes da reação, podendo esta ser caracterizada como irreversível.

A biomassa final obtida após a adsorção com o material proposto neste trabalho composto por algas *Halimeda opuntia* e por moléculas do corante Indosol escarlate pode ser aproveitado na geração energética em processos futuros.

4.4.3 Modelagem matemática da cinética de adsorção

Neste estudo foi avaliado o comportamento cinético da reação de adsorção do corante têxtil Indosol Escarlate com algas verdes *Halimeda opuntia*. Para avaliar o comportamento de interação entre os componentes, foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A solução das equações numéricas resultantes do balanço de massa foi realizada

em termos dos parâmetros obtidos no estudo do equilíbrio, sendo que a capacidade de adsorção no equilíbrio foi determinada em termos da equação de Langmuir-Freundlich.

A Figura 39 representa o perfil ajustado em termos do modelo de pseudo-segunda ordem. A adsorção foi avaliada em termos do comportamento da concentração do adsorvato e da capacidade adsortiva ao longo do tempo.

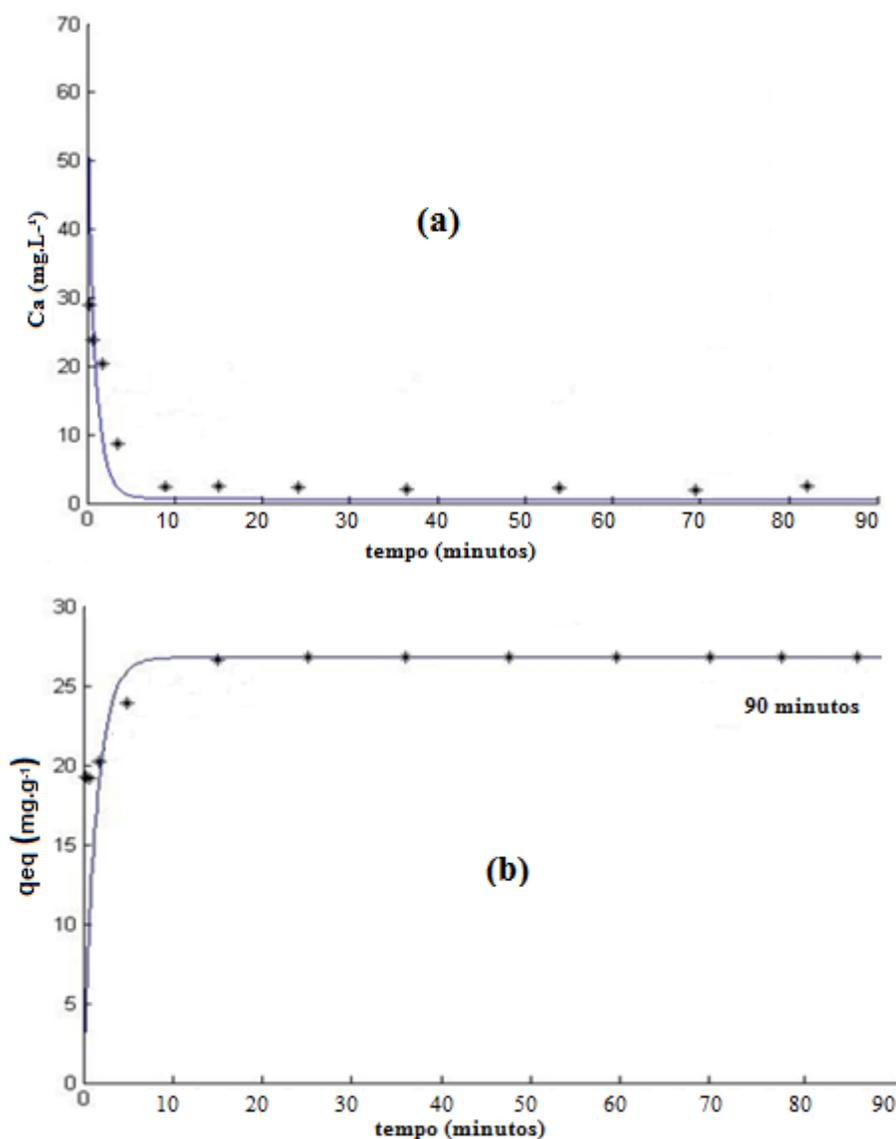


Figura 39 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Algas calcinadas a 1000°C por 3h; dosagem do adsorvente: 2 g.L⁻¹; concentração inicial do corante: 50 mg.L⁻¹; volume da solução: 25mL; (a) Perfil da concentração no tempo (b) Perfil da capacidade adsortiva no tempo.

O perfil da concentração do corante (C_A) foi decrescente ao longo do tempo, acompanhando as tendências da evolução do processo adsorptivo. De forma contrária, o perfil da capacidade de adsorção (q_{eq}) foi crescente ao longo do tempo, demonstrando comportamento favorável. É possível observar na Figura 35 um rápido estabelecimento do equilíbrio. Esse fato confirma o estudo preliminar apresentado no item 4.2.4, o qual mostrou que a adsorção atingiu eficiência de aproximadamente 74% nos primeiros 7 minutos iniciais.

Com base nos coeficientes de correlação ($R^2 = 0,99$), o ajuste dos dados segundo o modelo de pseudo-segunda ordem demonstrou-se satisfatório. Os parâmetros cinéticos estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 - Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, para adsorção de corantes com algas *Halimeda opuntia*.

Modelos Cinéticos	Taxa de adsorção	
Pseudo-segunda ordem	$K_2 = 0,0006 \text{ g.}(\text{mg.min.})^{-1}$	$R^2 = 0,99$

É possível observar que o modelo de pseudo-segunda se ajustou ao processo adsorptivo estudado. Segundo Khataee *et al.* (2013), o modelo de pseudo-segunda ordem se fundamenta na capacidade de adsorção do sólido, de maneira que a natureza das interações no sítio do adsorvente é controlada pela quimiossorção. Resultados semelhantes foram obtidos por Aravindhana *et al.* (2009), através do estudo da aplicação de macroalgas verde (*Caulerpa scalpelliformis*) quimicamente modificada como biossorvente para remoção de fenol. Foi obtido o coeficiente médio de regressão (R^2) igual a 0,996, demonstrando assim satisfatória linearidade entre os dados experimentais e os propostos pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

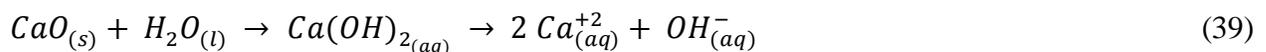
Em seu estudo isotérmico, termodinâmico, cinético e de mecanismo de adsorção do indicador alaranjado de metila por surfactantes modificados, Chen *et al.* (2011) afirmaram que a etapa limitante do processo de adsorção é controlada na superfície do material com pouca ou nenhuma difusão.

4.5 INTERFERÊNCIA DOS ÍONS CÁLCIO NA REMOÇÃO DE COR DAS SOLUÇÕES

Estudos têm sido desenvolvidos no sentido de propor novos materiais para o tratamento de águas residuais e remoção de poluentes. A precipitação química através de cal hidratada é uma das alternativas de tratamento de que vem sendo estudada. Ismail *et al.* (2012) estudaram a combinação entre os processos de coagulação, floculação e sedimentação em unidades de pré-tratamento para o tratamento de efluentes domésticos através da precipitação química com cal hidratada. Outros agentes precipitantes também foram testados, dentre eles o alúmen, sulfato férrico e sulfato ferroso.

Vimonses *et al.* (2010) investigaram o processo de adsorção do vermelho congo através de uma mistura de betonita, caulim, zeólita, e hidróxido de cálcio em excesso. Os resultados experimentais mostraram que a remoção do corante vermelho congo foi governada pela combinação entre os processos de adsorção, troca iônica e precipitação química. A cinética de adsorção estudada foi satisfatória segundo modelo de pseudo-segunda ordem e foi bem descrita pelo modelo de isoterma de Freundlich.

Segundo Birungi e Chirwa (2015), o organismo *Halimeda sp.* é uma alga calcária e é caracterizado pela sua morfologia complexa. Por isso, o aquecimento desse material elimina a matéria orgânica e proporciona a formação de moléculas de óxido de cálcio. As moléculas óxido de cálcio em água por sua vez liberam os íons hidroxila, os quais são responsáveis pelo aumento do potencial hidrogeniônico. Os íons são liberados no meio a partir do hidróxido de cálcio formado pela reação de hidratação da CaO em excesso, segundo a Equação 39.



Nesse sentido, foi realizado um experimento com objetivo de avaliar a interferência da precipitação química na remoção do corante Indosol escarlate com a alga verde *Halimeda opuntia*.

A Figura 40 apresenta o percentual de remoção de cor das soluções devido a precipitação química do corante com os íons cálcio (Ca^{2+}) em função da concentração inicial das soluções de adsorvato. Foi calculada a eficiência de remoção (e) para cada concentração.

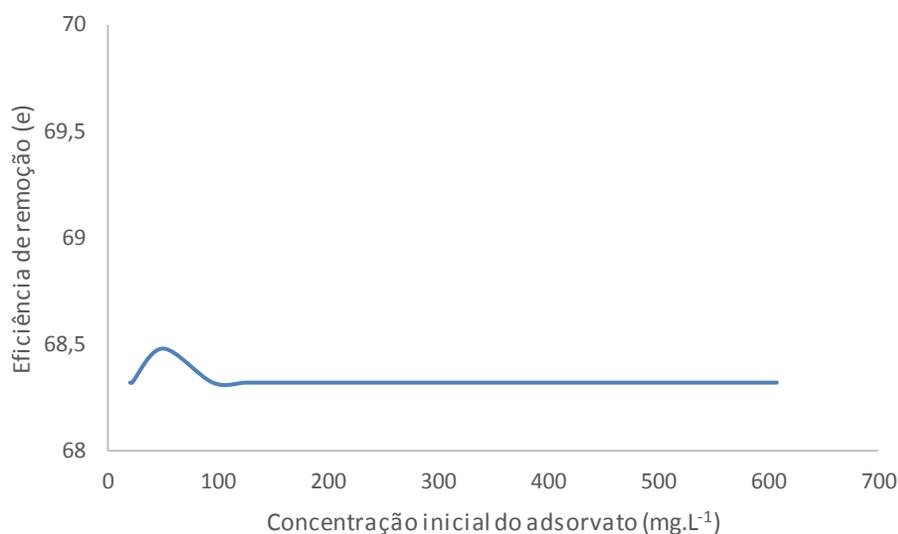


Figura 40 - Eficiência de remoção (%) do corante Indosol escarlate por precipitação química dos íons cálcio.

Dentro da faixa de concentração investigada, a remoção média do corante Indosol escarlate foi de 68,34%. A remoção máxima foi de 68,48%, quando a concentração do corante Indosol foi de 50 mg.L⁻¹. Ferreira *et al.* (2014) obtiveram uma eficiência remoção de 100% na remoção dos corantes têxteis ácido cloranílico, azul índigo e sudão III com a utilização de descargas aquosas pelo uso de sistemas bifásicos aquosos à base de líquido iônico (ATPS). Os resultados indicaram que a remoção dos corantes foi controlada por dois mecanismos principais: adsorção física e precipitação química entre as espécies envolvidas, sendo a precipitação química, provavelmente o mecanismo predominante na remoção de cor das soluções.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

Após a realização do trabalho e análise dos resultados obtidos, as seguintes considerações podem ser obtidas:

A caracterização da macroalga verde *Halimeda opuntia* pertencente à ordem *Bryopsidales* (*Chlorophyta*) por difração de raios-X confirmou a natureza carbonácea do material pela identificação cristalográfica através da presença do carbonato de cálcio (sob a forma de aragonita e calcita) e do óxido de cálcio (CaO).

A análise de superfície específica e porosidade (BET) evidenciou aumento percentual de 103,92% na área superficial do material adsorvente após este ser calcinado à temperatura de 1000°C por 10 horas. A alga revelou possuir área superficial grande (127 m².g⁻¹) se comparado com outros organismos.

As micrografias (MEV) demonstraram a eficácia do tratamento com ácido sulfúrico (H₂SO₄ 1N), proporcionando uma melhor compactação entre as partículas, resultando em maiores áreas superficiais contribuindo, assim, com o processo adsorptivo.

Estudos preliminares sobre o efeito da relação entre a massa de adsorvente e o volume inicial da solução do adsorvato mostraram que o ponto de interseção entre gráficos da capacidade adsorptiva e da eficiência de remoção (ponto de melhor relação massa/volume) ocorreu aproximadamente no ponto 3,4 g.L⁻¹. Dessa forma, em um volume fixo de 25 mL de solução de adsorvato, a massa ideal de adsorvente para realização dos experimentos foi de aproximadamente 0,085 gramas. O estudo do perfil cinético sugeriu que o ponto de equilíbrio cinético fora atingido aos 120 minutos.

Estudos preliminares sobre o efeito do aquecimento e perda de massa de adsorvente revelaram que a faixa de temperatura compreendida entre 600 e 1000°C é a principal faixa de decomposição do material adsorvente. A determinação do ponto de carga zero (PCZ) pelo “Método dos 11 Pontos” revelou efeito tampão forte no pH igual a 7, com variação percentual nos valores do pH antes e depois do procedimento igual a 0%.

Pelos métodos de planejamentos experimentais conclui-se que, com 95% de confiança, as variáveis velocidade de agitação (rpm) e granulometria apresentaram influência no processo de remoção do corante têxtil Indosol escarlate por adsorção com algas verdes (*Halimeda opuntia*).

Da mesma forma, também foi demonstrado que as variáveis temperatura de calcinação do adsorvente (°C) e o efeito da interação entre a temperatura de calcinação e a granulometria do adsorvente também foram significativos ao processo. Nas avaliações estatísticas dos dados experimentais foi observado que os pontos principais e as duplicatas apresentaram variâncias equivalentes, em um nível de 95% de confiança.

A capacidade adsortiva máxima ($q_{max} = 43,49 \text{ mg.g}^{-1}$) é obtida em regiões em que o material adsorvente com granulometria 149 μm foi calcinado à 1000°C e em velocidades de agitação próximas a 400 rpm.

No estudo do equilíbrio, foram testados os modelos das Isotermas de Langmuir, de Freundlich e de Sips (Langmuir-Freundlich). Foi observado que os valores da constante de equilíbrio de adsorção (K_A) e da capacidade adsortiva ($q_{m\acute{a}x}$) cresceram com o fornecimento de calor ao sistema, indicando caráter endotérmico ($\Delta H > 0$).

O estudo termodinâmico mostrou que o processo adsortivo é espontâneo, com valor encontrado para a variação da energia de Gibbs negativo ($\Delta G < 0$). Confirmando o que fora observado pelos perfis das isotermas de adsorção, os resultados dos cálculos para obtenção da variação da entalpia indicaram que a reação é endotérmica ($\Delta H = 28,963 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), com capacidade adsortiva máxima ($q_{m\acute{a}x}$) à 65°C igual a 145,67 mg.g^{-1} .

No estudo da cinética, o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou ao processo adsortivo estudado, com coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,99.

Esta pesquisa demonstra em seus resultados que as macroalgas verdes *Halimeda opuntia* possuem um grande potencial na remoção do corante têxtil Indosol escarlata por processos adsortivos. Após o processo adsortivo, podem ser realizados estudos de regeneração do material adsorvente em trabalhos futuros.

O desenvolvimento de novos materiais adsorventes é importante na melhoria dos processos industriais, por meio da reutilização dos efluentes gerados, reduzindo assim a poluição dos recursos naturais.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir serão abordados alguns temas, através dos quais podem ser obtidos resultados relevantes sob o ponto de vista do desenvolvimento científico em trabalhos futuros.

- Estudo da aplicação da alga verde *Halimeda opuntia* na remoção de outros corantes têxteis;
- Estudo e pesquisa por outras espécies de algas marinhas com potencial adsorptivo no tratamento de efluentes;
- Estudo da viabilidade para o desenvolvimento de locais de cultivos de algas para aplicação no tratamento de efluentes industriais;
- Aprofundar o estudo dos mecanismos que governam o processo de precipitação química, no qual a presença de íons Ca^{+2} torna o pH mais elevado, interagindo assim com as moléculas de corante.
- Realizar estudo de regeneração do material adsorvente e avaliação econômica comercial em processos industriais.
- Estudo da aplicação da biomassa resultante da adsorção como combustível em processos de geração energética.

REFERÊNCIAS

ADAMS, C. D.; FUSCO, W.; KANZELMEYER, T. Ozone, hydrogen peroxide/ozone and UV/ozone treatment of chromium and copper complex dyes: decolourization and metal release. **Ozone Science Engineering**. v. 17, p. 149-161, 1995.

AGUILERA-MORALES, M.; CASAS-VALDEZ, M.; CARRILLO-DOMINGUEZ, S.; GONZALEZ-ACOSTA, B.; PEREZ-GIL, F.; Chemical composition and microbiological assays of marine algae *Enteromorpha spp.* as a potential food source. **Journal Food Comp. Anal.** v. 18, p.79-88, 2005.

AKBARI, A.; REMIGY, J. C.; APTEL, P. Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. **Chemical Engineering Process**, v. 41, p. 601-609, 2002.

AKSU, Z.; TEZER, S.; Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**. v. 40, Issue, 3-4, p. 1347-1361, 2005.

ANGELOVA, R.; BALDIKOVA, E.; POSPISKOVA, K.; MADEROVA, Z.; SAFARIKOVA, M.; SAFARIK, I.; Magnetically modified *Sargassum horneri* biomass as an adsorbent for organic dye removal. *Journal of Cleaner Production*. v. 137, p. 189-194, 2016.

ARAVINDHAN, R.; RAO, J. R.; NAIR, B. U.; Application of a chemically modified green macro alga as a biosorbent for phenol removal. **Journal of Environmental Management**. v. 90, p. 1877-1883, 2009.

ARDEJANI, F. D.; BADI, K. H.; LIMAE, N. Y.; SHAFAEI, S. Z.; MIRHABIBI, A. R. Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: effect of pH, initial concentration and shell type. **Chemical Engineering Process**, v. 151, p. 730-737, 2008.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dye house effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. **Dyes Pigments**, v. 47, p. 207-218, 2000.

ASSIS FILHO, R. B. **Uso do resíduos de malacocultura como adsorvente de corantes têxteis**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2014.

ASSIS, R. B. F.; DANIELSKI, L.; CARVALHO, F. R.; STRAGEVITCH, L. Recovery of carbon dioxide from sugarcane fermentation broth in the ethanol industry. **Food and Bioproducts Processing**. v.9, Issue 3, p. 287-291, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14725-4**. FISPQ, Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Indosol Azul Turquesa FBL p. Clariant, 2013.

BAO, W.; YOU, H. Y.; Comparison of four supports for adsorption of reactive dyes by immobilized *Aspergillus fumigatus* beads. **Journal of Environmental Sciences**. v. 19, p. 451-457, 2007.

BELAID, K. D.; KACHA, S.; KAMECHE, M.; DERRICHE, Z. Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 1, Issue 3, p. 496-503, 2013.

BIRUNGI, Z. S.; CHIRWA, E. M. N. The adsorption potential and recovery of thallium using green micro-algae from eutrophic water sources. **Journal of Hazardous Materials**. v.299, p. 67-77, 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

BRITO, S. M. O.; ANDRADE, H. M. C.; SOARES, L. F.; AZEVEDO, R. P.; Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**. v.174, p. 84-92, 2010.

BUEKENS, A.; CEN, K.; Waste incineration, PVC, and dioxins. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. v.13, p. 190-197, 2011.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; BACH, M. V.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.; CALVETE, T.; Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**. v. 241-242, p. 146-153, 2012.

CARVALHO, V. F.; CARVALHO, M. F. O.; PEDROSA, M. E. B.; PEREIRA, S. M. B. Benthic chlorophytes from a coastal island in the Oriental Northeast of Brazil. **Brazilian Journal of Botany**. v. 36, p. 203-210, 2013.

ÇELEKLI, A.; GEYIK, F. Artificial neural networks (ANN) approach for modeling of removal of Lanaset Red G on *Chara contraria*. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 5634-5638, 2011.

CHAARI, I; FEKI, M.; MEDHIOUB, M.; BOUZID, J.; FAKH FAKH, E.; JAMOSSI, F.; Adsorption of a textile dye "*Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)*" from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock. **Journal of Hazardous Materials**. v.172, p. 1623-1628, 2009.

CHAKRABORTY, S. S.; DE, S.; BASU, J. K.; DASGUPTA, S. Treatment of a textile effluent: application of a combination method involving adsorption and nanofiltration. **Desalination**, v. 174, p. 73-85, 2005.

CHEN, H.; ZHAO, J.; WU, J.; DAI, G. Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae. **Journal of Hazardous Materials**. v.192, p. 246-254. 2011.

CIARDELLI, G.; RANIERI, N. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. **Water Research**. v. 35, p. 567-572, 2001.

CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, G.; LITTER, M. I.; Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**. v. 48, p. 393-399, 2002.

CORAL, Reef Ecology: Virtual Books, 2014. Disponível em: < <http://coralreefecology.ucsd.edu/2010/11/14/the-underappreciated-reef-algae/> >. Acesso em: 27 de nov. 2014.

DOGAR, Ç.; GURSES, A.; AÇIKIILDIZ, M.; OZKAN, E.; Thermodynamics and kinetic studies of biosorption of a basic dye from aqueous solution using green algae *Ulothrix* sp.. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. v. 76, p. 279-285, 2010.

DOTTO, G. L.; LIMA, E. C.; PINTO, L. A.A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology**. v. 103, p. 123-130, 2012.

EBRAHIMI, A.; HASHEMI, S.; AKBARZADEH, S.; RAMAVANDI, B. Modification of green algae harvested from the Persian Gulf by L-cysteine for enhancing copper adsorption from wastewater: Experimental data. **Chemical Data Collections**. v. 2, p. 36-42, 2016.

EL BOUJAADY, H.; EL RHILASSI, A.; BENNANI-ZIATNI, M.; EL HAMRI, R.; TAITAI, A.; LACOUT, J. L. Removal of a textile dye by adsorption on synthetic calcium phosphates. **Desalination**. v. 275, Issues 1-3, p. 10-16, 2011.

ERSWELL, A.; BROUCHAERT, C. J.; BUCKLEY, C. A. The reuse of reactive dye liquors using charged ultrafiltration membrane technology. **Desalination**. v. 70, p. 157-167, 1998.

FERREIRA, A. B. H. Mini Aurélio: **O Dicionário da Língua Portuguesa**. Editora Positivo. 8ª Edição revista, atualizada e ampliada, 2011. 76p.

FERREIRA, A. M.; COUTINHO, J. A. P.; FERNANDES, A. M.; FREIRE, M. G. Complete removal of textile dyes from aqueous media using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems. **Separation and Purification Technology**. v. 128, n. 1, p. 58-66, 2014.

FORGAS, E.; CSERHATI, T.; OROS, G.; Removal of synthetic dyes from wastewater: a Review. **Environment International**. v. 30, p. 953-971, 2004.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B.; **Princípios das Operações Unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982, 670p.

GAEHR, F.; HERMANUTZ, F.; OPPERMAN, W. Ozonation: An important technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment. **Water Science Technology**. v. 30, p. 255-263, 1994.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A.; Photochemical and photocatalytic degradation of an indigolid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). **Journal of Photochemistry and Photobiology Chemistry**. v. 141, p. 47-56, 2011.

GHAYENI, S. B.; BEATSON, P. J.; SCHNEIDER, R. P.; FANE, A. G. Water reclamation from municipal wastewater using combined microfiltration-reverse osmosis (MERO): Preliminary performance data and microbiological aspects of system operation. **Desalination**. v. 116, p. 65-80, 1998.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B.; Corantes Têxteis. Departamento de Química Analítica (UNESP) - SP. **Química Nova**. v. 23, n. 1, 2000.

GÜMÜS, D.; AKBAL, F. Photocatalytic degradation of textile dye and wastewater. **Water Air & Soil Pollution**, v. 216, p. 117–124, 2011.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016.

HUANG, Q.; CHMAISSEM, O.; CAPONI, J. J. CHAILOUT, C.; MAREZIO, M.; THOLENCE, J. L; SANTORO, M. Neutron powder diffraction study of the crystal structure of $\text{HgBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{12+\delta}$ at room temperature and at 10 K. **Physica C: superconductivity**. v.227, issue, 1-2, p. 1-9, 1994.

HUDSON, J. H.; Seasonal growth rates and carbonate production in *Halimeda opuntia* at Marquesas Keys, Florida. **American Association of Petroleum Geologists**. v. 68, Issue 4, p. 489-498, 1984.

ISMAIL, I. M.; FAWZY, A. S.; ABDEL-MONEM, N. M.; MAHMOUD, M. H.; ELHALWANY, M. A. Combined coagulation flocculation pre treatment unit for municipal wastewater. **Journal of Advanced Research**. v. 3, p.331-336, 2012.

JAYAKUMAR, R.; RAJASIMMAN, M., KARTHIKEYAN, C. Optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies on the sorption of Cu (II) from an aqueous solution using marine green algae: *Halimeda gracilis*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 121, p. 199-210, 2015.

JAYAKUMAR, R.; RAJASIMMAN, M., KARTHIKEYAN, C. Sorption of hexavalent chromium from aqueous solution using marine green algae *Halimeda gracilis*: Optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 2, p. 1261-1274, 2014.

JORNAL DO COMÉRCIO, 2011. Disponível em: <
http://www2.uol.com.br/JC/sites/alinhavando/um_selo_verde_para_o_rio_sair_do_azul.html >.
Acesso em: 30 de nov. 2016.

- KHANDARE, R. V.; GOVINDWAR, S. P. Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects. **Biotechnology Advances**. v. 33, p. 1697-1714, 2015.
- KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K.; Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. **Journal of Environmental Management**. v. 128, p. 949-963, 2013.
- KHATAEE, A. R.; VAFAEI, F.; JANNATKHAH, M.; Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green algal *Spirogyra* sp.: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 83, p. 33-40, 2013.
- KOLYA, H.; TRIPATHY, T.; Hydroxyethyl Starch-g-Poly-(N,N dimethylacrylamidecoacrylic acid): An efficient dye removing agent. **European Polymer Journal**. v.49, p. 4265-4275, 2013.
- KONTOLEONTOS, F.; TSAKIRIDIS, P.; MARINOS, A.; KATSIOTIS, N.; KALOIDAS, V.; KATSIOTI, M. Dry-grinded Ultrafine Cements Hydration. Physicochemical and Microstructural Characterization. **Materials Research**. v. 16, p. 404-416, 2013.
- KYZAS, G. Z.; FU, J.; MATIS, K. A. The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in Treatment of Dyeing Wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**. v. 6, p. 5131-5158, 2013.
- LATAYE, D. H.; MISHRA, I. M.; MALL, I. D.; Pyridine sorption from aqueous solution by rice husk ash (RHA) and granular activated carbon (GAC): Parametric, kinetic, equilibrium and thermodynamic aspects. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 858-870, 2008.
- LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M.; ZYLLA, R. Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. **Journal Biotechnology**, 89:175-184, 2001.
- LELIAERT, F.; SMITH, D.R.; MOREAU, H.; HERRON M.D.; VERBRUGGEN, H.; DELELWICHE, C.F.; DE CLERCK, O. Phylogeny and Molecular Evolution of the Green Algae. **Critical Reviews in Plant Sciences**, v. 31, p.1-46, 2012.
- LIN, S. H.; CHEN, M. L. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. **Water Research**. v. 31, p. 868- 876, 1997.
- LIN, S. H.; PENG, F. C.; Treatment of textile wastewater by electrochemical method. **Water Research**. v. 28, p. 277-282, 1994.
- MACCABE, W. L; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. **MacGraw Hill International**. Ed., 6th ed., 2011.
- MEDEIROS, M. T. S.; ASSIS FILHO, R. B.; MOTTA, M. A.; Adsorção do corante indosol azul turquesa em conchas de mariscos *Brachidontes solisianus* calcinadas. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales**, v. 7, p. 283-296, 2014.
- MENÉNDEZ, J. A.; ILLÁN-GOMEZ, M. J.; LEÓN Y LEÓN, C. A. On the difference between isoelectric point and the point of zero charge of carbons. **Carbon**. v. 33, p. 1655-1659, 1995.

- MEZOHEGYI, G.; VAN DER ZEE, F. P.; FONT, J.; FORTUNY, A.; FABREGAT, A. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. **Journal of Environmental Management**. v. 102, p. 148-164, 2012.
- MIYITTAH, M. K.; TSYAWO, F. W.; KUMAH, K. K.; STANLEY, C. D.; RECHCIGL, J. E. Suitability of Two Methods for Determination of Point of Zero Charge (PZC) of Adsorbents in Soils. **Journal Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v. 47, p. 101-111, 2015.
- NCIBI, M. C.; HAMISSA, A. M. B.; FATHALLAH, A.; KORTAS.; M.H.; BAKLOUTI, T.; MAHJOUB, B.; SEFFEN, M.; Biosorptive uptake of methylene blue using Mediterranean green alga *Enteromorpha spp.*. **Journal of Hazardous Materials**. v. 170, p. 1050-1055, 2009.
- OLIVEIRA, E. H. C.; GUIMARAES, H. B.; BAPTISTTELLA, A. M. S.; CARVALHO, M. N.; GHISLANDI, M. G.; MOTTA SOBRINHO, M. A.; Environmentally sustainable strategy: Use of graphene for the removal of textile dyes. 22nd International Sustainable Development Research Society Conference, 2016, Lisboa. Anais do 22nd International Sustainable Development Research Society Conference, 2016.
- OLIVEIRA, E. H. C.; MENDONÇA, ÉRICA T. R.; BARAUNA, OSMAR S.; FERREIRA, JOELMA M.; DA MOTTA SOBRINHO, MAURÍCIO A.; Study of variables for optimization of the dye indosol adsorption process using red mud and clay as adsorbents. **Adsorption**. v. 22, p. 59-69, 2015.
- OGUNLAJA, O. O.; AEMERE, O. Evaluating the efficiency of a textile wastewater treatment plant located in Oshodi, Lagos. **African Journal of Pure and Applied Chemistry**. v. 3, p. 189-196, 2009.
- OSIBANJO, O.; ADIE, G. U. Impact of effluent from Bodija abattoir on the physico-chemical parameters of Oshunkaye Stream Ibadan City, Nigeria. **African Journal of Biotechnology**. v. 6(15), p. 1806-1811, 2014.
- PAIVA, T. M. N. **Remoção de corante têxtil ácido por adsorção utilizando conchas de amêijoia**. Dissertação de Mestrado. Recife. PE: Universidade Federal de Pernambuco, 2011.
- PAIVA, T. M. N. **Estudo de remoção de corantes aniônicos em conchas de moluscos bivalves**. Tese de Doutorado. Recife. PE: Universidade Federal de Pernambuco, 2015
- PALA, A.; TOKAT, E. Colour removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives. **Water Research**. v. 36, p. 2920-2925, 2002.
- PATEL, Y. N.; PATEL, M. P. Adsorption of azo dyes from water by new poly (3-acrylamidopropyl)-trimethylammoniumchloride-co-N,N-dimethylacrylamide super adsorbent hydrogel - Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.1, p. 1368-1374, 2013.

PEDROSA, M. E. B.; PEREIRA, S. M. B.; OLIVEIRA, E. C. Taxonomy and distribution of the green algal genus *Halimeda* (Bryopsidales, Chlorophyta) in Brazil. **Brazilian Journal of Botany**. v.27, n. 2, p. 363-377, 2004.

RÊGO, T. V.; CADAVAL JR, T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Statistical optimization, interaction analysis and desorption studies for the azo dyes adsorption onto chitosan films. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 411, p. 27-33, 2013.

ROTT, U.; MINKE, R. Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry. **Water Science Technology**. v. 40, p. 37-144, 1999.

RUBIN, E.; Rodriguez, P.; Herrero, R.; Cremades, J.; Barbara, I.; Vicente, M. S. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions using as biosorbent *Sargassum muticum*: an invasive macroalga in Europe. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v.80, p. 291-298, 2005.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces: On the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models. **Applied Surface Science**. v.253, p. 5827-5840, 2007.

SALIMA, A., BENAOUA, B., NOUREDDINE, B., DUCLAUX, L.; Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents. **SciVerse: Water Research**. v. 47, Issue. 10, p. 3375-3388, 2013.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1992.

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. Integrated chemical and biological oxidation processes for water treatment, review and recommendations. **Environmental Progress e Sustainable Energy**. v. 14, p. 88-103, 1995.

SEKOMO, C. B.; ROUSSEAU, D. P. L.; SALEH, S. A.; LENS, P. N. L. Heavy metal removal in duckweed and algae ponds as a polishing step for textile wastewater treatment. **Ecological Engineering**. v. 44, p. 102-110, 2012.

SERRANO, A.; GUAN, D.; DUARTE, R.; PAAVOLA, J. Virtual Water Flows in the EU27. A Consumption-based Approach. **Journal of Industrial Ecology**. v. 20, n. 3, p. 554-556, 2016.

SEVIM, A. M.; HOJIYEV, R.; GÜL, A.; ÇELİK, M. S.; An investigation of kinetics and thermodynamics of the adsorption of a cationic cobalt porphyrine onto sepiolite. **Dyes and Pigments**. v.88, p.25-38, 2011.

SILVA, E. M. S.; FABIAN, J. M.; CARMARGO, M.; SANTOS, M. R.; HÜBNER, M. sustentabilidade e responsabilidade socioambiental: o uso indiscriminado de água. **Revista Maiêutica, Indaial**. v. 4, n. 1, p. 57-66, 2016.

SLIMANI, R.; OUAHABI, I.; ABIDI, F.; HADDAD, M.; REGTI, A.; LAAMARI, M. R.; ANTRI, S.; LAZAR, S.; Calcined eggshells as a new biosorbent to remove basic dye from aqueous

solutions: Thermodynamics, kinetics, isotherms and error analysis; **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 45, p. 1578-1587, 2014.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Descolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. **Journal of Environmental Management**. v. 91, p. 1915-1929, 2010.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H.; Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**. v.154, p. 337-346, 2008.

TANG, C.; CHEN, V. Nanofiltration of textile wastewater for water reuse. **Desalination**. v. 143, p. 11-20, 2002.

TIAN, Z.; Q. YIN.; ZHOU, J.; ZHAO, X.; CAI, J. The direct carbonization of algae biomass to hierarchical porous carbons and CO₂ adsorption properties. **Materials Letters**. v.180, p. 162-165, 2016.

TORBATI, S.; KHATAEE, A. R.; MOVAFEGHI, A. Application of watercress (*Nasturtium officinale* R. Br.) for biotreatment of a textile dye: Investigation of some physiological responses and effects of operational parameters. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 92, p. 1934-1941, 2014.

VALENZUELA, F.; BASUALTO, C.; SAPAG, J.; IDE, V.; LUIS, N.; NARVAÉZ, N.; YAÑEZ, S.; BORRMANN, T. Adsorption of pollutant ions from residual aqueous solutions onto nano-structured calcium silicate. **Journal of the Chilean Chemical Society**. v. 58, p. 1744-1749, 2013.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. Chemical modification and immobilization of *Corynebacterium glutamicum* for biosorption of reactive black 5 from aqueous solution. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 608-617, 2007.

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R.; Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour. **Journal of Hazard Materials**. v. 147, p. 120-132, 2007.

VIMONSES, V.; JIN, B.; CHOW. C. W. K. Insight into removal kinetic and mechanisms of anionic dye by calcined clay materials and lime. **Journal of Hazardous Materials**. v. 177, p. 420-427, 2010.

WATTERS, J. C.; BIAGTAN, E.; SENER, O. Ultrafiltration of textile plant effluent. **Desalination**. v. 26, p. 1295-1313, 1991.

XU, B.; PODUSKA, K. M. Linking crystal structure with temperature sensitive vibrational modes in calcium carbonate minerals. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 34, p. 17634-17639, 2014.

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

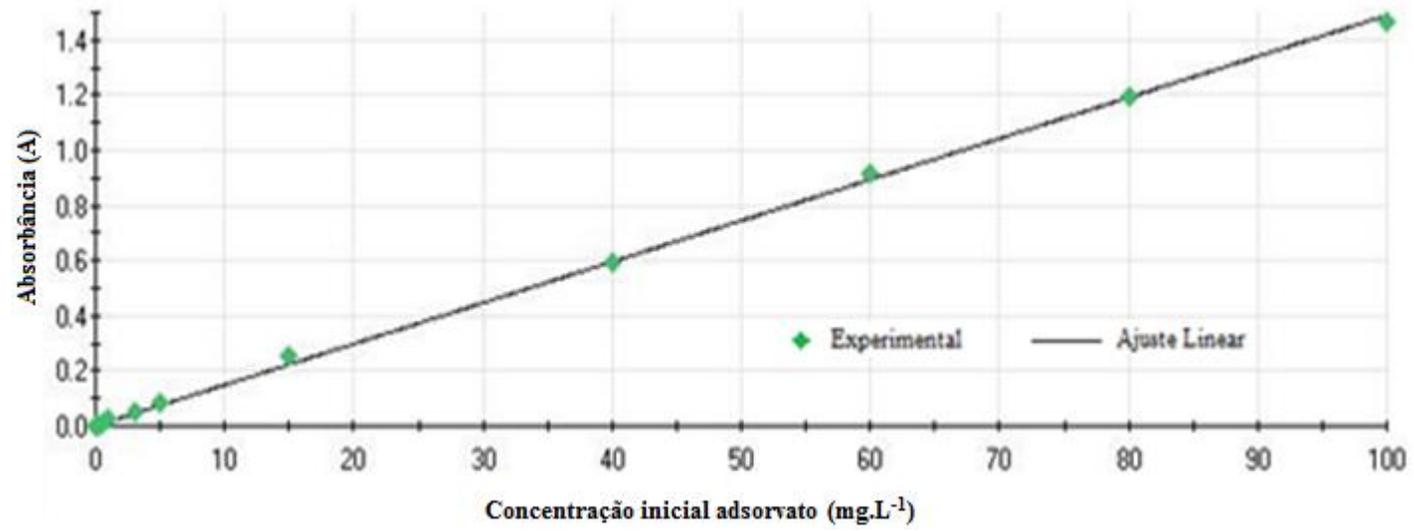
YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M.; Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 209, p. 172-184, 2014.

YAO, B.; XI, B.; HU, C.; HUO, S.; SU, J.; LIU, H.; A model and experimental study of phosphate uptake kinetics in algae: Considering surface adsorption and P-stress. **Journal of Environmental Sciences**. v. 23, Issue. 2, p. 189-198, 2011.

ZERAATKAR, A. K.; AHMADZADEH, H.; TALEBI, A. F.; MOHEIMANI, N. R.; McHENRY, M. P.; Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. **Journal of Environmental Management**. v. 181, p. 817-831, 2016.

ZOU, H.; LI, N.; WANG, L.; YU, P.; YAN, X. Equilibrium and Kinetic Studies of Cd²⁺ Biosorption by the Brown Algae *Sargassum fusiforme*. **Journal PLoS ONE**. v. 9, Issue. 4, p. 1-9, 2014.

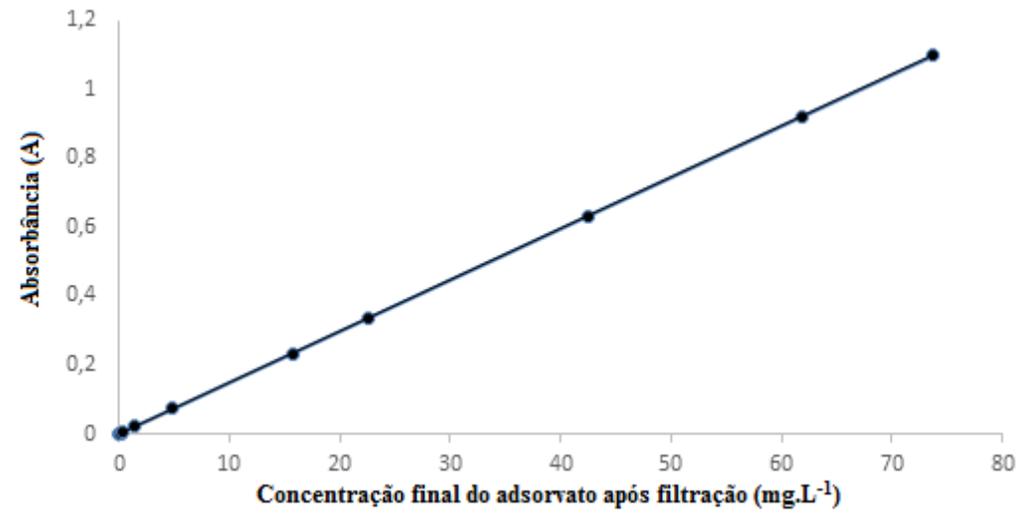
APÊNCICES

APÊNDICE A - Gráfico da curva analítica para o corante Indosol Escarlate

$$y = 0,37498.x$$

$$R^2 = 0,99$$

(1)

APÊNDICE B – Gráfico de correlação sobre a influência da filtração na leitura final

$$y = 0,0149x + 0,0001234$$

(2)

$$R^2 = 0,99$$

APÊNDICE C – Tabela de condições operacionais do método de caracterização da alga *Halimeda sp.* pelo método BET

Condição Operacional	
Horário Inicial	4:24:46PM
Horário Final	8:17:23PM
Relatório	9:26:19AM
Massa da amostra	0.1668 g
Espaço livre (frio)	45.0000 cm ³
Análise adsortiva	N2
Temperatura de análise	-195,85 °C
Espaço livre (quente)	16.0000 cm ³
Intervalo de equilíbrio	5 s

ANEXOS

ANEXO A - Teste F (Teste de Hipóteses para as variâncias de duas populações)

Estatística		
$F \leq 1$	Formulação das hipóteses	$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$ $H_1: \sigma_1^2 < \sigma_2^2$
$F > 1$	Formulação das hipóteses	$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$ $H_1: \sigma_1^2 > \sigma_2^2$
$P(F \leq f) = \alpha_d$	Nível descritivo	$\alpha_d < \alpha \rightarrow$ <i>rejeição de H_0</i> $\alpha_d < \alpha \rightarrow$ <i>rejeição de H_0</i>
F e $F_{crítico}$	Resultado do teste: Unicaudal à esquerda	$F > F_{crítico} \rightarrow$ <i>Rejeição de H_0</i> $F < F_{crítico} \rightarrow$ <i>Não rejeição de H_0</i>
F e $F_{crítico}$	Resultado do teste: Unicaudal à direita	$F < F_{crítico} \rightarrow$ <i>Rejeição de H_0</i> $F > F_{crítico} \rightarrow$ <i>Não rejeição de H_0</i>

Segundo a tabela acima, quando o teste F é maior que um ($F > 1$), as formulações de hipóteses serão dadas pelas Equações 1 e 2:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 \tag{1}$$

$$H_1: \sigma_1^2 > \sigma_2^2 \quad (2)$$

Segundo a tabela acima, quando o teste F é menor ou igual a um ($F \leq 1$), as formulações de hipóteses serão dadas pelas Equações 3 e 4:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 \quad (3)$$

$$H_1: \sigma_1^2 < \sigma_2^2 \quad (4)$$

ANEXO B – Tabela do teste t de *Student* (Teste de Hipóteses para as médias de duas populações independentes e com variâncias iguais)

Estatística		
Stat $t < 0$	Formulação das hipóteses	$H_0: \mu_1 = \mu_0$ $H_1: \mu_1 < \mu_0$
Stat $t > 0$	Formulação das Hipóteses	$H_0: \mu_1 = \mu_0$ $H_1: \mu_1 > \mu_0$
-	Formulação das Hipóteses	$H_0: \mu_1 = \mu_0$ $H_1: \mu_1 \neq \mu_0$
$P(T \leq t) = \alpha_d$	Nível descritivo	$\alpha_d < \alpha \rightarrow$ <i>Rejeição de H_0</i> $\alpha_d > \alpha \rightarrow$ <i>Rejeição de H_0</i>
$P(T \leq t) = \alpha_d$	Resultado do teste: Unicaudal à esquerda	$-t < -t_{crítico} \rightarrow$ <i>Rejeição de H_0</i> $-t > -t_{crítico} \rightarrow$ <i>Não rejeição de H_0</i>
Stat $t \geq t_{crítico}$	Resultado do teste: Unicaudal à direita	$t > t_{crítico} \rightarrow$ <i>Rejeição de H_0</i> $t < t_{crítico} \rightarrow$ <i>Não rejeição de H_0</i>
Stat $t \geq t_{crítico}$	Resultado do teste: Bicaudal	$-t < -t_{crítico}$ ou $t > t_{crítico} \rightarrow$ <i>Rejeição de H_0</i> $-t_{crítico} < t < t_{crítico} \rightarrow$ <i>Não rejeição de H_0</i>

Segundo a tabela acima, quando o teste t de *Student* é maior que zero ($\text{Stat } t > 0$), as formulações de hipóteses serão dadas pelas Equações 5 e 6:

$$H_0: \mu_1 = \mu_0 \quad (5)$$

$$H_0: \mu_1 > \mu_0 \quad (6)$$

Segundo a tabela acima, quando o teste t de *Student* é maior que zero ($\text{Stat } t < 0$), as formulações de hipóteses serão dadas pelas Equações 7 e 8:

$$H_0: \mu_1 = \mu_0 \quad (7)$$

$$H_0: \mu_1 < \mu_0 \quad (8)$$