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

P

P

E

Q

Dissertação de Mestrado

Adsorção de Corantes da Industria Têxtil (Indosol) em Resíduos Industriais (Lama Vermelha e Argila Esmectita)

Eveline Haiana Costa de Oliveira

Recife/PE

Novembro/2010

PPEQ - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
CEP. 50740-521 – Cidade Universitária- Recife - PE
Telefax : 0-xx-81- 21267289

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Departamento de Engenharia Química

Adsorção de Corantes da Industria Têxtil (Indosol) em Resíduos Industriais (Lama Vermelha e Argila Esmectita)

Eveline Haiana Costa de Oliveira

Recife – PE
Novembro 2010

Catalogação na fonte
Bibliotecário Marcos Aurélio Soares da Silva, CRB-4 / 1175

O48a Oliveira, Eveline Haiana Costa de.
Adsorção de corantes da indústria têxtil (Indosol) em resíduos industriais (Lama Vermelha e Argila Esmectita) / Eveline Haiana Costa de Oliveira. - Recife: O Autor, 2010.
xii, 73 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Mauricio A. da Motta Sobrinho.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.
Inclui Referências Bibliográficas e Anexos.

1. Engenharia Química. 2.Adsorção. 3.Indosol. 4.Resíduo Industrial. 5.Lama Vermelha. 6.Argila Esmectita. I.Sobrinho, Mauricio A. da Motta

Adsorção de Corantes da Industria Têxtil (Indosol) em Resíduos Industriais (Lama Vermelha e Argila Esmectita)

Eveline Haiana Costa de Oliveira

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

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Maurício A. da Motta Sobrinho
Co-orientadora: Profª. Drª. Joelma Morais Ferreira

Recife – PE
Novembro, 2010

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 24 de novembro de 2010 a Banca Examinadora constituída pelos professores:

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

Profa.Dra. Joelma Morais Ferreira
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof.Dr. Mohand Benachour
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Profa.Dra. Laisse Carvalho de Albuquerque Maranhão
Departamento de Engenharia de Química da UFPE

Prof.Dr. Francisco Suetonio Bastos Mota
Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC

Dedico a realização desse trabalho a Deus, que me deu forças e não me deixou fraquejar.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por ter me dado forças para lutar, coragem para vencer e inteligência para saber até aonde ir.

A minha Tia Zita pelos cuidados, por me entender e encorajar sempre.

A minha prima Aninha, por toda a força e alegria dividida.

Ao meu primo Paulinho, por interromper os joguinhos e me emprestar o computador.

Ao meu André Lucena, pelo companheirismo, compreensão e, pelas horas no laboratório colaborando com a realização da pesquisa.

Aos meus orientadores Joelma Ferreira e Maurício Motta, por toda a confiança depositada e por toda a ajuda que rumaram meu trabalho no caminho certo.

À aluna de IC Erica Tatiane, que esteve comigo sempre que precisei, não só no laboratório como em outros aspectos, sem dúvida uma das grandes amizades que conquistei para a vida.

A minha prima Fernanda, pela revisão dos textos e por ser uma pessoa tão especial.

Ao meu primo Robson pelo incentivo.

Ao pesquisador Osmar Souto Baraúna (ITEP), que gentilmente cedeu a amostra de argila.

Aos técnicos de laboratório Ana Maria (LEAQ) e Marcelo (Laboratório de Engenharia de Minas), pela atenção e ajuda.

Ao aluno de IC Rodrigo, pela colaboração.

Aos colegas do curso de mestrado que dividiram comigo as tristezas, alegrias, ansiedades e vitórias em especial, Pulkra e Tarsila.

Enfim, a todos que estiveram comigo nesta caminhada colaborando para a realização de mais este sonho.

RESUMO

Os efluentes oriundos da indústria têxtil, quando não tratados adequadamente e despejados diretamente nos corpos de água constituem um sério problema do ponto de vista ambiental, uma vez que eles possuem uma alta toxicidade em sua composição. A remoção da cor desses efluentes tem sido tema de muitas pesquisas, mas o desafio consiste em encontrar um método seguro e eficaz capaz de reverter os danos causados, porém, sem ter um custo elevado, fato que inviabilizaria o processo. Nesse trabalho utilizou-se a técnica de adsorção para remoção do corante Indosol empregando como adsorvente, a lama vermelha e a argila esmectita por estarem disponíveis em grandes quantidades e apresentarem um alto poder de remoção de corantes. Os experimentos foram conduzidos em batelada analisando-se, através da técnica de planejamento fatorial, o efeito das principais variáveis influentes no processo: massa do adsorvente, pH e agitação. Também foi realizado o estudo cinético para verificar o tempo em que o processo atinge o equilíbrio. Os resultados mostraram que a lama vermelha e a argila esmectita são bons adsorventes para o corante em estudo. Observou-se que para maiores faixas de concentração da lama, obtêm-se maiores quantidades adsorvidas por unidade de massa. Já para a argila esmectita ocorre o contrário, a adsorção é maior para menores faixas de massa. A agitação não influenciou no processo mas o pH influenciou, sendo que para a lama vermelha observou-se uma maior quantidade de corante adsorvida para faixas maiores de pH e para a argila maior adsorção em faixas menores de pH. Verificou-se através do planejamento experimental fatorial, que o processo de adsorção foi influenciado pela quantidade de massa do adsorvente, pelo pH e pela interação entre as variáveis pH e massa, obtendo assim uma remoção de aproximadamente 0,110 $mg.g^{-1}$ e 0,119 $mg.g^{-1}$ com a lama e a argila respectivamente. Através da cinética foi possível observar que adsorção do Indosol tanto com a lama quanto com a argila alcançou o equilíbrio em um tempo de 1 minuto aproximadamente. Os resultados mostraram que o modelo de Freundlich é o que melhor representa o processo.

Palavras-Chave: adsorção, Indosol, lama vermelha, argila esmectita.

ABSTRACT

The effluents from the textile industry when not properly treated and discharged directly into water bodies are a serious problem from the environmental point of view for the high toxicity found in their composition. There are several studies on color removal of wastewater. However the challenge is to find a safe and effective method capable of reversing the damage caused without a high cost, a fact that impairs the process. In this work it was used the techniques of adsorption to remove these contaminants. The red mud and smectite clay was used as adsorbent. They are available in large quantities and with a high power of removing dye. Initially, the adsorbents were characterized then it was made a study on the ability to remove the dye Direct Indosol in both adsorbents. The experiments were conducted in batch with the technique of factorial design which was evaluated the effect of the major variables in the process: mass of adsorbent, pH and agitation. In addition to these experiments the kinetic study was performed in order to check the time needed for the process to reach equilibrium. The results showed that the red mud and smectite clay are good adsorbents for the dye in the study. It was observed that for higher concentration ranges of the mud, it is obtained larger amounts adsorbed per unit mass. As for the smectite clay is to the contrary, adsorption is greater for smaller ranges of mass. The agitation did not influence the process but the pH did, but for the red mud it was observed a greater amount of dye adsorbed in tracks with higher pH and for clay it was observed a higher adsorption of dyes in lower ranges of pH. It was found by factorial experimental planning that the adsorption process was influenced by the amount of mass of the adsorbent, by the pH and the by interaction between pH and mass, thereby obtaining a removal of approximately 0.110 mg.g-1 and 0.119 $mg.g^{-1}$ with mud and clay respectively. By kinetics it was observed that Indosol adsorption using both mud and clay reached the balance in about 1 minute. The results showed that the model of Freundilch is the one that best represents the process.

Keys Words: Adsorbent, Indosol, red mud, smectite clay.

SUMÁRIO

Capitulo 1	Pág.
1. Introdução	1
1.1. Uma Visão Geral	1
1.2. Justificativa.....	2
1.3. Objetivos.....	3
1.3.1. Objetivo Geral.....	3
1.3.2. Objetivos específicos.....	4
Capitulo 2	
2. Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 - Indústria Têxtil	5
2.2 - Corantes	8
2.3 – Adsorção	11
2.3.1- Adsorção Física.....	11
2.3.2 – Adsorção Química	11
2.3.3 – Modelagem do processo de adsorção	12
2.3.4 Modelos cinéticos.....	13
2.3.5 Isotermas de adsorção	14
2.3.5.1- Isoterma de Henry	15
2.3.5.2. Isoterma de Langmuir.....	16
2.3.5.3- . Isoterma de Freundlich.....	16
2.3.5.4 Isoterma de Langmuir-Freundlich	17
2.3.5.5 Isoterma de Tóth	17
2.3.5.6 Isoterma de Radke e Praunsnitz.....	18
2.3.5.7 Isoterma de Redlich-Peterson	18
2.3.5.8 Isoterma de Sips	18
2.3.5.9 Isotermas obtidas para remoção de corantes	19
2.3.6 Parâmetros que influenciam no mecanismo de adsorção de corantes	20
2.3.6.1 pH	20
2.3.6.2 Temperatura	21
2.3.7 Termodinâmica de Adsorção	22
2.3.7.1 Propriedades Termodinâmicas	22
2.4 Adorventes	23

Pág.

2.4.1 Lama vermelha 24

2.4.2 Argilas esmectitas 25

2.4.3 Caracterização do adsorvente..... 26

2.4.3.1 Caracterização física..... 26

2.4.3.2 Caracterização química..... 27

Capitulo 3

3. Metodologia..... 28

3.1 - 1º Etapa: preperação e caracterização química e mineralógica dos adsorvente..... 28

3.1.2 Métodos..... 29

3.1.2.1 Tratamento preliminar..... 29

3.1.2.2 Análises instrumentais (Caracterização) 29

3.2 - 2º Etapa: avaliação e otimização do processo adsortivo..... 30

3.2.1 Materiais e Equipamentos..... 31

3.2.2 Métodos..... 33

3.2.2.1 Testes Preliminares..... 34

3.2.2.2 Planejamento experimental fatorial..... 34

3.2.2.3 Avaliação Cinética e de Equilíbrio..... 35

Capitulo 4

4. Resultados..... 36

4.1 Caracterização..... 36

4.2 Estudos Preliminares 42

4.2.1 – Remoção do Remazol Red pela Lama vermelha..... 42

4.2.2- Adsorção Corante Solophenyl Red pela Argila Esmectita..... 44

4.2.3 - Corante Solophenyl Red e Lama Vermelha..... 45

4.2.4 – Adsorção do Corante Indosol pela Lama vermelha..... 46

4.2.5 – Indosol e Argila..... 46

4.3 – Planejamento Experimental com o Corante Indosol 47

4.3.1 Corante Indosol e a lama vermelha..... 47

4.3.2 Corante indosol e a argila esmectita..... 52

4.4. Estudo Cinético..... 55

4.5. Estudo de Equilíbrio..... 56

4.5.1 Lama Vermelha..... 56

4.5.2 - Efeito da temperatura na adsorção..... 60
4.5.3 Argila esmectita..... 61
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 62
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 63

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1 - Tipos de isotermas 15

Figura 2 - Estrutura da argila esmectita. 26

Figura 3 – Amostra de argila esmectita 31

Figura 4 – Amostra de lama vermelha 32

Figura 5 – Solução de Corante Indosol a 10,00 mg/L 32

Figura 6– Fotomicrografia eletrônica da lama vermelha calcinada 37

Figura 7 – Fotomicrografia eletrônica da lama vermelha *in natura* 37

Figura 8 – Fotomicrografia eletrônica da lama vermelha após a adsorção do corante 37

Figura 9 – Fotomicrografia eletrônica da argila calcinada 38

Figura 10 – Fotomicrografia eletrônica da argila *in natura* 38

Figura 11 – Fotomicrografia eletrônica da argila após a adsorção do corante 38

Figura 12 – Influência do papel de filtro nos ensaios de adsorção 42

Figura 13 – Variação da concentração final do Remazol Red 43

Figura 14 – Cinética de dessorção da cor da lama vermelha 43

Figura 15 – Varredura do espectro da Lama vermelha (vermelho) e dos corantes Remazol red (azul) e Solophenyl red (verde). 44

Figura 16 – Cinética de adsorção do corante Solophenyl red (Ci = 10 mg/l) pela argila esmectita *in natura* e pela argila esmectita calcinada a 400ºC 45

Figura 17 - Remoção do Indosol em lama vermelha 46

Figura 18 - Remoção do Indosol em argila esmectita 47

Figura 19 - Efeito da velocidade de agitação (A) e pH sobre a quantidade adsorvida do corante Indosol por unidade de massa do adsorvente Lama vermelha 49

Figura 20 – Efeito da quantidade de adsorvente e agitação sobre a quantidade adsorvida do corante Indosol por unidade de massa do adsorvente. 50

Figura 21- Efeito da massa (M) e do pH sobre a quantidade adsorvida do corante Indosol por unidade de massa do adsorvente lama vermelha 51

Figura 22 – Gráfico de Pareto das variáveis que influenciam no processo 51

Figura 23 - Efeito da velocidade de agitação (A) e pH sobre a quantidade adsorvida do corante Indosol por unidade de massa do adsorvente. (Argila). 53

Pág.

Figura 24 – Efeito da quantidade de adsorvente e agitação sobre a quantidade adsorvida do corante Indosol por unidade de massa do adsorvente. (Argila) 54

Figura 25 - Efeito da massa (M) e do pH sobre a quantidade adsorvida do corante Indosol por unidade de massa do adsorvente argila 54

Figura 26 – Gráfico de Pareto das variáveis que influenciam no processo adsortivo 55

Figura 27: Cinética da remoção do Indosol em argila esmectita. (♦) pontos experimentais. pH =4, agitação de 200 rpm, m= 2 g 55

Figura 28 -Linearização do modelo de Langmuhir. 56

Figura 29: Testes de equilíbrio para o Indosol (▲) pontos experimentais, **(—)** Isoterma de Freundlich,(—) Isoterma de Langmuir-Freundlich, (—) Isoterma de Languimir com T= temperatura ambiente (28ºC), pH =8, agitação de 200 rpm, m= 2 g e tempo fixado em 1 minuto. 57

Figura 30: Testes de equilíbrio para o Indosol (■) pontos experimentais, **(---)** Isoterma de Freundlich,(---) Isoterma de Langmuhir-Freundlich, (---) Isoterma de Langmuhir. com T= 30ºC, pH =8, agitação de 200 rpm, m= 2 g e tempo fixado em 1 minuto. 58

Figura 31: Testes de equilíbrio para o Indosol (■) pontos experimentais, **(---)** Isoterma de Freundlich (azul),(---) Isoterma de Langmuhir -Freundlich (verde), (---) Isoterma de Langmuhir (preta). Com T= 50ºC, pH =8, agitação de 200 rpm, m=2 g e tempo fixado em 1 minuto. 59

LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela 1 – Tecnologias de tratamento para remoção de cor envolvendo processos químicos e/ou físicos. 7

Tabela 2 - Comparação entre as caracteristicas das adsorção química e fisica. (Ruthven, 1984) 8

Tabela 3 - Níveis das variáveis do planejamento fatorial completo 2^3 para soluções com corante Indosol. 34

Tabela 4 – Resultados da área específica e do tamanho dos poros (BET). 36

Tabela 5 - Resultado da EDS para a lama vermelha calcinada 39

Tabela 6 - Resultado da EDS para a lama vermelha *in natura* 40

Tabela 7 - Resultado da EDS para a lama vermelha após a adsorção do corante 40

Tabela 8 - Resultado da EDS para a argila *in natura* 41

Tabela 9 - Resultado da EDS para a argila calcinada 41

Tabela 10 - Resultado da EDS para a argila após a adsorção do corante 42

Tabela 11 - Concentrações finais medias do Solophenyl red (*Ci* = 10mg/l) no período de 1 a 50 min 45

Tabela 12 – Matriz de planejamento para um fatorial 2^3 para a lama vermelha 47

Tabela 13 – Avaliação do ajuste dos dados e significância estatística do modelo para a lama vermelha 49

Tabela 14 – Matriz de planejamento para um fatorial 2^3 52

Tabela 15 – Avaliação do ajuste dos dados e significância estatística do modelo para a argila 53

NOMENCLATURA

C_A	Concentração do adsorvato	mg/L
C_{A0}	Concentração inicial do adsorvato	mg/L
C_{eq}	Concentração do adsorvato no equilíbrio	mg/L
q_A	Concentração de adsorvato retido no adsorvente	$mg.g^{-1}$
T	Variável temporal	minuto
Q_A^{SAT}	Concentração de adsorvato retido no adsorvente na saturação (capacidade máxima adsortiva)	$mg.g^{-1}$
θ_A	Fração de sítios ocupados	Adimensional
r_{AD}	Termo cinético adsortivo	$mg.g^{-1}.min^{-1}$
r_D	Termo cinético dessortivo	$mg.g^{-1}.min^{-1}$
r_A	Taxa líquida de adsorção	$mg.g^{-1}.min^{-1}$
k_{AD}	Constante cinética de adsorção	$L.g^{-1}.min^{-1}$
k_D	Constante cinética de dessorção	$mg.g^{-1}.min^{-1}$
K_A	Constante de equilíbrio	$L.mg^{-1}$
V	Volume da solução	L
R^2	Coeficiente de ajuste linear	Adimensional
m_s	Massa de adsorvente	G
K_{1ads}	Constante cinética referente ao modelo de pseudo-primeira ordem	min^{-1}
K_{2ads}	Constante cinética referente ao modelo de pseudo-segunda ordem	$g.mg^{-1}.min^{-1}$
F	Fator da análise de variância	Adimensional
χ	Fator do Qui-quadrado	Adimensional
Qm	Capacidade máxima de adsorção	$mg.g^{-1}$

1. INTRODUÇÃO

1.1. Uma Visão Geral

Os ambientes aquáticos são utilizados em todo o mundo com distintas finalidades, entre as quais se destacam o abastecimento de água, a geração de energia, a irrigação, a navegação, a aqüicultura e a harmonia paisagística. A água representa, sobretudo, o principal constituinte de todos os organismos vivos (SPERLING, 1993).

Sabe-se que 75% da superfície terrestre é formada por oceanos, rios, e lagos. No entanto, somente uma pequena parte dessa água - da ordem de 113 trilhões de m^3, o que corresponde a 0,8% do total, está à disposição da vida na Terra. Apesar de parecer um número muito grande, a Terra corre o risco de não mais dispor de água limpa, o que em última análise significa que a grande máquina viva pode parar (DIAS, 2000).

De acordo com Wrege (2000) a grande crise da água, prevista para o ano de 2020, tem preocupado cientistas das diversas áreas no mundo inteiro, e o caminho que poderá conduzir ao caos hídrico já é trilhado, representando, dentre outros, sério problema de saúde pública.

Com o crescimento das atividades industriais surgiram vários problemas no âmbito ambiental graças à enorme quantidade de resíduos tóxicos proveniente dos subprodutos gerados pela indústria e lançados diretamente nos cursos de água. Os efluentes da indústria têxtil constituem um problema ambiental, uma vez que apresentam elevada quantidade de carga orgânica e de cor. (KOROISHI *et al.* 2000). A remoção dos corantes sintéticos é um grande problema, uma vez que alguns corantes e seus produtos de degradação podem ser tóxicos e afetar as atividades de fotossíntese devido à redução da penetração da luz.

Os métodos para remoção de cor de efluentes industriais têm recebido enorme atenção nos últimos anos. O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento destes rejeitos tem sido objeto de grande interesse devido ao aumento da conscientização e rigidez das regulamentações ambientais (HOLME, 1984; MOTSCHI, 1994).

Por ter um custo elevado e nem sempre a eficiência desejada nos métodos tradicionais de tratamento de efluentes (precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros), surgiu a necessidade de novas técnicas de remediação e tratamento de águas de processos industriais, dentre elas destacam-se as técnicas de adsorção. Os processos de tratamento por adsorção estão baseados na remoção do corante através da passagem da amostra em sólidos porosos com área interna altamente desenvolvida chamados de adsorventes (CAVALCANTI, 2008).

O uso de materiais alternativos de baixo custo e boa eficiência para remoção de corantes tem

sido objeto de estudo nos últimos anos, dentre estes estão resíduos agrícolas (cascas, sementes, etc.), biomassas (bactérias, fungos, macroalgas, microalgas, carapaças de animais, etc.), resíduos de atividades industriais (lama vermelha, resíduos de ferro, etc.) e argilas minerais (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

A lama vermelha é a denominação genérica para o resíduo insolúvel gerado durante a etapa de clarificação do processo Bayer de produção de alumina. A lama vermelha é constituída por partículas muito finas (cerca de 95% < 44 μ, i.e. 325 mesh), tendo como principal característica uma elevada alcalinidade (pH 10-13) e alta área específica (13^{-22} m^2 g^{-1}). A quantidade de resíduo gerada por tonelada de alumina produzida varia em função da qualidade e tipo de bauxita usada, desde 0,3 a 2,5 toneladas por tonelada de alumina (WORLD ALUMINIUM, 2009). Pesquisas anteriores mostraram que a lama vermelha pode ser usada como adsorvente para tratamento de efluentes, dentre eles, efluentes têxteis (SILVA, 2008).

A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso para uma remoção efetiva da cor. O primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e longa vida. Este deve também estar disponível em grandes quantidades, a um baixo custo como é o caso da lama vermelha e da argila esmectita.

1.2. Justificativa

Os efluentes originados dos processos industriais são um dos principais agentes responsáveis pelo aumento de doenças provenientes da contaminação da água, pois geram diferentes tipos de resíduos na forma líquida que, na maioria das vezes, são descartados de maneiras inadequadas. Tais efluentes contêm misturas tóxicas, como pesticidas, metais pesados, produtos industriais, corantes e uma variedade de outras substâncias em que as conseqüências dessas emissões podem levar a sérios problemas que muitas vezes são irreversíveis.

Diante da panorâmica atual, o setor industrial confronta com um grande desafio: usar a escassa água em seus processos produtivos, levando em consideração a crescente contaminação dos mananciais urbanos e a legislação ambiental, que regula o uso prioritário em momento de escassez.

Em função deste fato, a legislação vem se tornando cada vez mais restritiva e a fiscalização, mais presente. Entretanto, relatos de despejos de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares são ainda bastante freqüentes em todo o mundo.

No Brasil, a realidade não é diferente. Segundo o relatório apresentado em 2008 pela Defensoria da água, cerca de 70% dos rios que fazem parte de bacias hidrográficas apresentaram altos índices de contaminação, estando essa água imprópria para consumo.

Os rejeitos coloridos dos efluentes da indústria têxtil ao diminuir a transparência da água e

impedir a penetração da radiação solar, diminuem a atividade fotossintética e provocam distúrbios na solubilidade dos gases, causando danos nas guelras e brânquias dos organismos aquáticos, além de perturbar seus locais de desova e refúgio. Esses compostos podem permanecer por cerca de 50 anos em ambientes aquáticos, pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu entorno. Os produtos da degradação de grande parte dos corantes nesses ambientes e na saúde da população podem ser ainda mais nocivos que os próprios pigmentos. A informação disponível sobre a toxicidade e o risco dos corantes sintéticos e o impacto dos rejeitos na qualidade da água e em ecossistemas aquáticos é muito pouco difundida, apesar da grande quantidade de resíduos gerada pela indústria em todo o mundo (SILVA, 2008).

A contaminação de natureza inorgânica, oriunda de efluentes contendo corantes e principalmente metais pesados, é um dos mais sérios problemas na área ambiental. Vários métodos físico-químicos têm sido amplamente utilizados para remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais. Estes processos, além de caros, muitas vezes são ineficientes, dependendo da concentração do mesmo no efluente, além de apresentar o problema do resíduo final que será descartado.

Dessa forma, a adsorção desses compostos utilizando adsorventes baratos como resíduos industriais (lama vermelha) e argilas, tem se tornado uma potencial alternativa quando comparada com os métodos tradicionais para o tratamento de efluentes, sendo aplicada com sucesso na remoção de corantes.

Face ao exposto, o presente projeto, ciente das necessidades de implementação de métodos e técnicas capazes de minimizar os impactos ambientais provocados pelo descarte desses resíduos em efluentes líquidos gerados nos processos industriais, bem como sobre o reflexo de suas conseqüências na saúde humana, propõe um tratamento secundário, tecnológico e eficiente, recorrendo aos processamentos adsortivos, aplicando argilas naturais e a lama vermelha como adsorventes, e conseqüentemente garantindo reservas de água para gerações futuras com melhores condições de vida e saúde.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo Geral

Verificar a viabilidade técnica e econômica além de fornecer subsídios concernentes às aplicações de dois adsorventes: lama vermelha e a argila esmectita em processos de tratamento de efluentes de indústrias têxteis, tendo como foco principal a remoção de corantes provenientes desse setor industrial, visando contribuir para uma remoção desses elementos, evitando assim um maior

impacto ao meio ambiente e conseqüentemente favorecer melhores condições de vida e saúde para o homem.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Realizar tratamentos em argilas naturais e na lama vermelha para acentuar as suas propriedades, maximizando a sua capacidade de adsorver íons metálicos e corantes;
- Efetuar a caracterização dos adsorventes citados de maneira a compreender melhor os resultados dos tratamentos promovidos relativos à adsorção e verificar adicionalmente possíveis interações;
- Realizar um planejamento experimental, através do estudo de planejamento fatorial, para selecionar as principais variáveis que irão influenciar no processo de adsorção do corante;
- Avaliar a cinética e o equilíbrio do processo de adsorção do corante em batelada, determinando os parâmetros: tempo para equilíbrio, constante cinética (k) e capacidade máxima de adsorção (q_m) para cada interação monoadsorvato;
- Propor e ajustar modelos matemáticos adequados para o processo de adsorção, com estimação de parâmetros.

1.4. Estrutura da Dissertação

Esta dissertação está divida em cinco capítulos da seguinte maneira:

No primeiro capítulo expõe os problemas provocados pelos resíduos provenientes da indústria têxtil, os riscos provocados pela contaminação, e os meios de descontaminação dos efluentes gerados.

O segundo capítulo mostra a revisão bibliográfica, apresentando os fundamentos nos quais baseou-se este trabalho. Neste estão detalhados os principais processos de adsorção, as características dos adsorvatos (corantes) e dos adsorventes (argila esmectita e lama vermelha), utilizados na adsorção.

No capítulo três, detalha a metodologia utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa. Mostram-se as metodologias das etapas de preparação e caracterização dos adsorventes, e as etapas experimentais realizadas.

No quarto capítulo estão os resultados e discussões das análises realizadas na lama vermelha e na argila. Assim como as análises do equilíbrio e da cinética de adsorção.

O quinto capítulo mostra as conclusões extraídas diante dos resultados experimentais e as sugestões para próximos estudos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A água representa, sobretudo, o principal constituinte de todos os organismos vivos. No entanto, nas últimas décadas, esse precioso recurso vem sendo ameaçado pelas ações indevidas do homem, o que acaba resultando em prejuízo para a própria humanidade.

Um dos problemas da causa da poluição dos corpos de água são os despejos dos resíduos da indústria têxtil.

2.1 - Indústria Têxtil

Segundo Abrahão e Silva (2002), o processo da indústria têxtil pode ser dividido em três etapas de produção: formação de fios, formação de tecidos e acabamento. Ela compreende grupos diversos e fragmentos de estabelecimentos, que produzem e/ou processam artigos relativos à produção têxtil (fibras, fios, tecidos) para, posteriormente, serem transformadas em vestuário, artigos domésticos e bens industriais. As empresas têxteis recebem e preparam fibras, convertem os fios em tecidos, tingem e dão tratamentos especiais a esses materiais em vários estágios de produção. Ainda de acordo com Abrahão e Silva (2002) os segmentos da cadeia de produtividade de uma indústria têxtil divide-se em: fiação, retorção, tinturaria, estamparia, engomagem, malharia e confecção. Os estágios de formação do fio e de formação do tecido pouco contribuem para geração de efluentes líquidos, quando comparados às operações do estágio de processos molhados ou acabamento. Estes acabamentos ou processos molhados são realizados em um tipo especial de indústria do setor têxtil, as lavanderias industriais, que realizam etapas de tingimento e lavagem de vestuário.

Segundo Beltrame (2000), a indústria têxtil é um dos mais significativos consumidores de produtos químicos. Estes são aplicados na fabricação de fibras sintéticas, naturais e como auxiliares no beneficiamento.

De acordo com Silva (2008), esta indústria é uma das maiores geradoras de efluentes líquidos, devido à grande quantidade de água utilizada nos processos de acabamento. A lavagem na indústria têxtil exige quantidades elevadas de água. Para se ter uma idéia, dependendo da máquina, cada quilo de tecido enxaguado pode consumir até 300 litros de água. O efluente líquido final provém de águas de processo, águas de lavagem e águas de resfriamento. As águas de lavagem representam 60% a 70% do total do consumo de água.

Os efluentes provenientes dessas indústrias são complexos, contendo uma ampla variedade

de corantes e outros produtos tais como dispersantes, ácidos, bases, sais, detergentes, umectantes, oxidantes, entre outros. A descarga dos efluentes líquidos das indústrias têxteis contém um alto teor de corantes orgânicos sintéticos, uma grande quantidade de surfactantes, sólidos dissolvidos e, possivelmente, metais pesados como cromo, níquel e cobre (KANNAN E SUNDARAM 2001), que lançados nos rios sem tratamento adequado causam destruição à vida aquática.

Os efluentes têxteis se não tratados adequadamente podem alterar drasticamente a qualidade da água tendo em vista a possibilidade de permanecerem por cerca de 50 anos no ambiente, isto oferece riscos à estabilidade dos ecossistemas aquáticos e consequentemente à saúde publica (BANAT *et al*,. 1996).

Alguns dos corantes sintéticos presentes em efluentes industriais e seus produtos de degradação podem ser carcinogênicos e tóxicos e, conseqüentemente, o seu tratamento não pode depender somente da biodegradação (HAMEED *et al*., 2007a).

De acordo com Andrade (2003) o grande problema de cor intensa nos efluentes têxteis é conseqüência de grande quantidade de corantes não-fixados, ionizados, principalmente os corantes reativos que possuem pequena degradabilidade, tornando sua eliminação difícil tanto pelos processos físico-químicos quanto pelo biológico.

Estima-se que cerca de 1% a 15% dos corantes utilizados pelas indústrias têxteis são perdidos durante o processo de tingimento e liberado no efluente . O lançamento destes efluentes no corpo aquoso pode diminuir a transparência da água e a penetração da radiação solar e, conseqüentemente, a atividade fotossintética provocando danos irreversíveis a fauna e flora ali presentes (RIBEIRO *et al*., 2010).

Antes do descarte nos corpos hídricos, os efluentes provenientes da indústria têxtil devem ser submetidos a um tratamento, devido à sua toxicidade aos ecossistemas aquáticos. Dependendo do tipo de corante e do modo de aplicação requerido, a etapa final da tintura pode contribuir significativamente no lançamento de rejeitos de diversas substâncias químicas com composição variável (corante, umectante, antiespumante, eletrólitos, dispersantes, etc.) utilizadas nas etapas de montagem e fixação. Adicionalmente, alguns problemas envolvendo a classe de corantes diretos é preocupante, principalmente se considerarmos que este grupo de corantes é um dos mais utilizados no Brasil para a tintura de algodão (GUARATINI *et al*., 2000).

A literatura cita vários métodos de remoção de corantes (Tabela 1) e de outros compostos químicos existentes no efluente. Em geral, os processos de tratamento dos efluentes nas indústrias têxteis estão fundamentados na operação de sistemas de tratamento biológico, via sistemas de lodo ativado, seguidos de tratamentos físico-químicos de precipito-coagulação.

Tabela 1 – Tecnologias de tratamento para remoção de cor envolvendo processos químicos e/ou físicos.

Métodos Químicos e/ou Físicos	***Vantagens***	***Desvantagens***
Oxidação	Processo rápido	Alto custo de energia e formação de produtos
Adsorção	Boa remoção de corantes	Requer regeneração ou recolhimento do adsorvente
Técnica de Membrana	Remoção de todos os tipos de corantes	Produção de lodo concentrado
Coagulação/Floculação	Economicamente viável	Alta produção de lodo

Fonte: Oliveira (2003).

Os sistemas de coagulação utilizados pelas indústrias apresentam eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes. Porém, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor de corantes retido é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento (ZAMORA *et al.*, 2002b).

O processo biológico consiste na agitação dos efluentes na presença de microorganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica. Infelizmente, o processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente (choques de concentração), além de produzir um grande volume de lodo (BITTON, 1994). Estes processos apresentam limitações econômicas, além de baixa eficiência de remoção da cor, formação de intermediários tóxicos e, também, o inconveniente de não poderem ser usados com alguns tipos de corantes em altas concentrações (CAMMAROTA *et al*., 2001).

As técnicas de remediação fundamentadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentam elevada eficiência na remoção de material particulado. A remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos, utilizando estes processos, no entanto, mostra-se deficiente (ZAMORA *et al.*, 2002).

Processos de separação molecular, fundamentados na utilização de membranas, podem ser bastante eficientes. Entretanto, a completa remediação deste tipo de efluente implica a utilização de processos de ultra ou nanofiltração, economicamente inviáveis para o tratamento de grandes volumes de efluentes (ZAMORA *et al.*, 2002).

Segundo Rozzi *et al.* (1999), a adsorção é um dos melhores métodos para a remoção de cor. Estudos recentes têm destacado a eficiência do tratamento de efluentes têxteis com adsorção em relação a outras técnicas de tratamento.

Assim, o investimento na procura por metodologias e adsorventes para tratamentos de efluentes mais eficazes para remoção destes produtos é cada vez maior. Para tal é necessário que a

relação custo/eficiência seja baixa para ser economicamente viável.

Portanto, recomenda-se a implantação de um processo de adsorção ao final do tratamento convencional a fim de aumentar a eficiência do conjunto de processos já empregados, melhorando, desta forma, a qualidade da água devolvida à natureza ou reciclada na indústria.

2.2 - Corantes

Corantes são substâncias que possuem a habilidade de absorver a luz visível na faixa de 400 nm a 700 nm e, dessa forma, atribuir cor a diversos materiais (BANAT *et al.*, 1996). São, em geral, moléculas pequenas que contêm dois componentes principais: o cromóforo, responsável pela cor e o grupo funcional que liga o corante à fibra (ZAMORA *et al.*, 2002).

Os corantes podem ser classificados como corantes ou pigmentos. Embora esses termos sejam usados indistintamente, há diferenças conceituais entre eles. Os pigmentos são partículas sólidas orgânicas ou inorgânicas, coloridas, brancas, pretas ou fluorescentes, que são praticamente insolúveis no meio no qual são aplicados, dispersando-se em substâncias auxiliares ou sobre substratos, conservando sua estrutura de partícula cristalina durante o processo de coloração. Os corantes são aplicados a diversos substratos, a partir de um líquido no qual são totalmente, ou pelo menos parcialmente solúveis, devendo possuir uma afinidade específica com o substrato ao qual são aplicados (IMMICH, 2006).

A fixação da molécula do corante às fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de ligações: ligação iônica, de hidrogênio, de van der Waals e covalentes.

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo, etc.) ou de acordo com o método pelo qual é fixado à fibra têxtil. De acordo com Immich (2006) os principais grupos de corantes, classificados pelo modo de fixação, são:

• **Corantes ácidos**: São compostos aniônicos com um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular. São solúveis em água. A afinidade fibra – corante é resultante das ligações iônicas entre a parte sulfônica ácida do corante e os grupos amino básicos presentes nas fibras, que são convertidos em grupos catiônicos pela adição de ácido no processo de tingimento. As cores são, geralmente, brilhantes e o material tingido apresenta resistência de boa a excelente. Corantes ácidos simples apresentam baixas propriedades de solidez. Corantes ácidos metalizados apresentam boas propriedades de solidez. Esta classe de corante inclui os metais: cromo, cobre, estanho e alumínio, e em função de problemas ambientais, seu uso vem decrescendo continuamente.

• **Corantes azóicos** (naftóis): São constituídos de dois compostos quimicamente reativos, que são aplicados à fibra em dois estágios, produzindo pigmento insolúvel dentro da fibra. Produzem tonalidades brilhantes e escuras de amarelo, laranja, vermelho, marrom, preto e azul. O corante apresenta boa solidez à luz e resistência ao peróxido e outros alvejantes. No entanto, seu uso tem declinado nos últimos anos devido aos custos de aplicação e suspeitas quanto à possível presença de naftilaminas carcinogênicas no efluente.

• **Corantes básicos** (catiônicos): São corantes de baixa solubilidade em água. Ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante, e os sítios aniônicos na fibra. São fortemente ligados e não migram facilmente. Produzem cores brilhantes e boa resistência (exceto em fibras naturais), e apresentam uma cartela de cores ilimitada.

• **Corantes à Cuba**: Apresentam uma boa cartela de cores, mas as tonalidades, geralmente, são opacas. São usados, principalmente, no tingimento e estamparia de algodão e fibras celulósicas, ou em produtos que requeiram boa resistência a vários agentes. Apresentam ótima solidez à lavagem, luz e transpiração. São fornecidos tanto na forma reduzida, solúvel em água, quanto na forma oxidada, insolúvel em água e solúvel em meio alcalino, que deve ser reduzida. Na forma reduzida, o corante migra para a fibra; uma vez completa a migração, o substrato é lavado e o corante é re-oxidado à sua forma insolúvel dentro da fibra.

• **Corantes diretos ou substantivos**: São compostos aniônicos, solúveis em água. Produzem cores escuras e brilhantes, que variam enormemente quanto à solidez à luz. A resistência à lavagem é limitada e o uso de fixadores químicos pode aumentar sua resistência à umidade. A estrutura molecular dos corantes diretos é estreita e plana, permitindo que estas moléculas se alinhem com as fibrilas planas da celulose, sendo as moléculas de corante retidas por forças de van de Waals e pontes de hidrogênio. Os corantes são adsorvidos dentro das fibras hidrofílicas na medida em que elas se expandem na solução aquosa. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeitos.

• **Corantes dispersos**: São compostos aniônicos, com solubilidade em água extremamente baixa, comercializados na forma pulverizada e líquida. São aplicados como uma dispersão de particulados muito finos no banho. As fibras de poliéster são tingidas quase exclusivamente com corantes dispersos. São também utilizados para a obtenção de cores claras em poliamidas e acrílicos. Apresentam boa solidez à luz e resistência à transpiração e lavagens a úmido e a seco.

• **Corantes de enxofre**: É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de dionito de sódio que lhes confere a forma solúvel; são reoxidados subseqüentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Estes compostos têm sido utilizados principalmente o tingimento de fibras celulósicas, conferindo cores como preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. O uso destes corantes tem diminuído devido aos resíduos tóxicos contendo sulfetos, gerados nos processos de tingimento.

• **Corantes reativos**: São corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoestilsulfonila como grupos reativos. Nesse tipo de corantes, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose.

• **Corantes pré-metalizados**: são úteis principalmente para tingimento de fibras protéicas e poliamidas. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tingimento explora-se a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras protéicas. A desvantagem ecológica deste tipo de corantes está associada ao alto conteúdo de metal nas águas de rejeito.

• **Corantes branqueadores**: as fibras têxteis no estado bruto, por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda. A diminuição dessa tonalidade tem sido realizada na indústria ou na lavanderia pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes.

Os mais empregados de acordo com Rattee (1995) são os azo e antraquinonas e também os complexados com metais. Uma grande variedade destes corantes pode ser encontrada em efluentes reais. Sendo 9% da quantidade total (450.000 ton/ano) de corantes produzidos no mundo são descartados em efluentes têxteis. Estas perdas chegam a 50 % para corantes reativos em algodão

(PEREIRA *et al.,* 2003).

2.3 – Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual o soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície da segunda fase. O material inicialmente adsorvido é o adsorvato, e o material acontece a remoção, é chamado de adsorvente.

Os processos de separação por adsorção são largamente utilizados na indústria. O conhecimento dos princípios físicos e químicos nos quais os processos adsortivos estão inseridos é fundamental para a interpretação dos fenômenos de adsorção. Os aspectos cinéticos e de equilíbrio de adsorção constituem a base teórica para o entendimento entre os princípios fundamentais e as práticas industriais. Estes parâmetros são, portanto, essenciais à análise e interpretação dos dados experimentais.

Existem dois processos de adsorção que podem ser distinguidos de acordo com as forças envolvidas: a adsorção física e a adsorção química.

2.3.1- Adsorção Física

A adsorção física, também chamada de fisissorção, ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. O calor de adsorção é pequeno, e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. A adsorção física é completamente reversível, podendo o adsorvente ser usado outras vezes (regenerado). Pode acontecer em camadas múltiplas, sendo sempre exotérmica. Na adsorção, há uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, ou seja, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é menor do que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, a variação de entropia (ΔS) é menor do que zero. Como $\Delta G = \Delta H - T(\Delta S)$, a variação de entalpia (ΔH) será negativa, mostrando que a adsorção é também um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984).

2.3.2 – Adsorção Química

Na adsorção química (quimissorção) são formadas ligações químicas entre as moléculas de adsorvente e adsorvato, envolvendo a transferência de elétrons entre estes. A adsorção química somente acontece em uma única camada (monocamada) e, geralmente, é precedida de adsorção

física. A adsorção química é praticamente irreversível, sendo o calor de adsorção da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. A variação de entalpia é positiva, indicando então que o processo é endotérmico, ou seja, um aumento na temperatura favorece a adsorção (YOUSSEF *et al.*, 2004).

A adsorção é um dos processos físicos mais efetivos para a remoção de corantes de efluentes têxteis, não ocorrendo formação de intermediários e sendo dependente apenas de fatores físico-químicos, como as propriedades físicas, no caso área específica do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/adsorvato, pH, temperatura e tempo de contato. Além das condições operacionais, fatores inerentes à própria natureza da adsorção possuem grande influência no mecanismo de retenção do adsorvato. A polaridade relativa é um destes fatores. As polaridades relativas tanto do adsorvente como do adsorvato devem ser próximas (GEANKOPLIS, 1993).

As diferenças entre as propriedades da adsorção física e química são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 : Comparação entre as caracteristicas das adsorção química e física.

Adsorção Física	**Adsorção Química**
Baixo calor de adsorção	Calor na ordem da entalpia de reação
Não específica	Altamente específica
Mono e multicamadas	Monocamada
Moléculas não sofrem dissociação	As moléculas podem ser dissociadas
Ocorre a temperaturas baixas	Ocorre a altas temperaturas
Não precisa de ativação é rapida e reversível	Precisa de ativação e pode ser irreversível
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorvato	Há tranferência de eletrons, formando ligação química

Fonte: Ruthven (1984)

2.3.3 – Modelagem do processo de adsorção

A dinâmica do processo de adsorção pode ser interpretada segundo o mecanismo difusional ou ainda a partir de um tratamento cinético. Estas duas interpretações devem conduzir bem evidentemente a velocidades iguais para o processo.

O processo de fixação do adsortivo à superfície do adsorvente pode ser decomposto em etapas elementares sucessivas, cada uma dessas etapas podendo controlar o fenômeno global dentro das condições dadas (SCHMIDT, 1998).

De acordo com Fogler 1999, considerando uma partícula de adsorvente, supostamente porosa, colocada no seio do fluido, a adsorção do soluto sobre o adsorvente necessita de:

a) Transporte do seio da fase fluida até a vizinhança imediata da superfície externa do adsorvente. Esta transferência resulta de um processo de difusão molecular que ocorre da fase fluida ao exterior da partícula;

b) Transferência do exterior da partícula ao interior dos poros. Esta etapa resulta igualmente de um processo de difusão que pode ser revelado da junção de outros fenômenos (efeito Knudsen, por exemplo). Esta difusão ocorre na fase fluida mais interior dos poros do sólido;

c) Adsorção propriamente dita, que é a fixação na superfície do adsorvente (paredes dos poros). Esta etapa é muito rápida e não influencia o processo global;

d) Transferência sobre a superfície dela mesma, na fase adsorvida, das regiões de concentrações elevadas até a região de fraca concentração. Este processo é uma migração na superfície.

É importante o desenvolvimento de modelos que possam descrever e prever o comportamento do processo estudado, a fim de que sejam determinados os parâmetros necessários para obter as condições de operação do sistema.

2.3.4 Modelos cinéticos

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. A seguir serão apresentados os modelos de pseudo – primeira – ordem e pseudo – segunda – ordem .

Modelo de pseudo – primeira – ordem

Hameed *et al* (2007) descreveram o modelo pseudo-primeira ordem como uma análise simples da cinética de adsorção, representado na Equação 1:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \qquad (1)$$

Sendo K_1 a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem (min-1), q_e e q_t representam a quantidade adsorvida de corante (mg/g) no equilíbrio e no instante de tempo t, respectivamente. Construindo o gráfico $\log(q_e - q_t)$ *versus* t obtém-se a cinética de adsorção pseudo-primeira-ordem. Os valores da constante da taxa de adsorção K_1 são obtidos através do coeficiente linear.

Modelo de pseudo – segunda – ordem

Hameed *et al*. (2007) descreveram o modelo de pseudo-segunda-ordem pela Equação (2) apresentada a seguir:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \qquad (2)$$

Sendo K_2 a constante da taxa de adsorção de pseudo – segunda – ordem (min.g/mg), q_e a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ($mg.g^{-1}$) e q_t a quantidade adsorvida no instante t. Construindo o gráfico t/q_t *versus* t obtêm-se os valores de q_e , e pelo coeficiente linear pode-se calcular K_2.

2.3.5 Isotermas de adsorção

Na concepção do projeto de sistemas de tratamento de efluentes pelo processo de adsorção em colunas ou sistemas bateladas, a primeira etapa requer a seleção do sólido adsorvente, cuja análise é realizada a partir do desempenho do adsorvente na remoção do contaminante de interesse. A eficiência do adsorvente é avaliada a partir da obtenção dos dados de equilíbrio, denominada de isotermas de adsorção. Elas mostram a capacidade de adsorção de um adsorvente. Desta forma, o processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente por meio das isotermas. Além disso, para um bom desempenho de um sistema de adsorção para remoção de corantes é importante descrever os dados de equilíbrio por meio de um modelo matemático e avaliar os fatores que influenciam nessa adsorção. Dentre os principais fatores que influenciam o processo de adsorção pode-se destacar o pH, temperatura e concentração da solução, além das características físico químicas do adsorvente e do adsorvato.

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. A isoterma de adsorção é a maneira pela qual se expressa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente. O procedimento experimental é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Enquanto o processo de adsorção acontece, ocorre uma distribuição do soluto entre as duas fases, que pode ser medida em função da concentração e natureza do soluto e da solução, como função da concentração de soluto remanescente na solução de equilíbrio . Normalmente, a quantidade de material adsorvido para a massa unitária de adsorvente aumenta com o aumento de concentração, embora não diretamente (MISSEN, 1999).

Algumas formas mais comuns de isotermas estão apresentadas na Figura 1, em que a concentração de equilíbrio em solução (C_A) é dada em mg/l e a quantidade de material retido (q_A) é apresentada em mg/g.

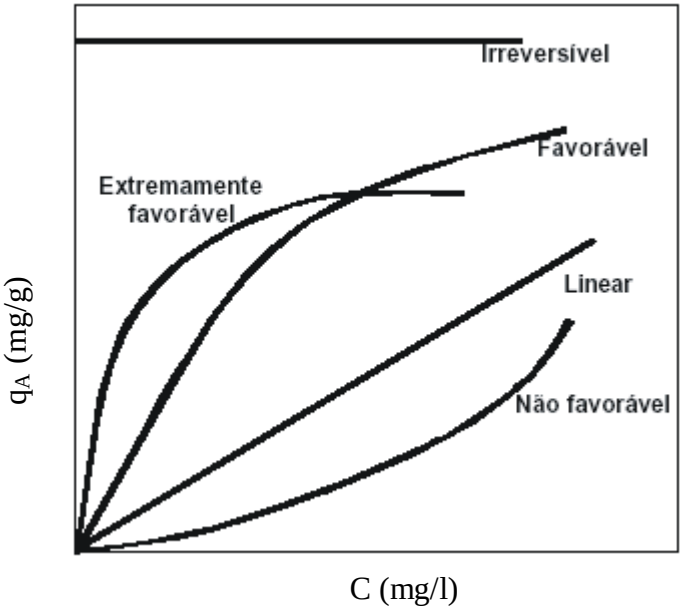

Figura 1 - Tipos de isotermas: q_A é quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e C_e é a concentração de equilíbrio (MCCABE *et al*., 2001)

Uma das técnicas mais utilizadas para determinação do equilíbrio de adsorção em fase líquida é o método do banho finito, que calcula a quantidade adsorvida por meio de um balanço de massa em fase líquida que deve estar numa quantidade suficiente para ser amostrada. Em processos industriais que utilizam fase líquida, o sistema opera com o adsorvente saturado ou muito próximo da sua capacidade de saturação (Ruthven & Goddard, 1986).

As funções mais utilizadas para descrever o comportamento de uma isoterma são: Langmuir, Freundlich (aplicável à adsorção química e física); Brunauer-Emmett -Teller, BET (aplicável à adsorção física multicamadas).

2.3.5.1- Isoterma de Henry

O tipo mais simples de isoterma é o modelo descrito por Henry. Neste, a concentração do soluto é baixa, não há interação das moléculas do adsorvato umas com as outras e não há completa adsorção dos sítios. A relação entre a concentração na fase fluida e na fase sólida pode ser descrita de forma linear pela Equação 3:

$$q_A = KC_A \qquad (3)$$

onde, q_A e C_A são as concentrações de equilíbrio do adsorvato na fase sólida e na fase fluida, respectivamente.

2.3.5.2. Isoterma de Langmuir

O Modelo de Langmuir é o primeiro modelo de isoterma que assume cobertura da monocamada na superfície do adsorvente. Este é o comportamento esperado para quimissorção e contém várias considerações importantes (LEVENSPIEL, 1988).

- Todas as moléculas são adsorvidas em sítios definidos na superfície do adsorvente;
- Cada sítio pode ser ocupado por uma única molécula;
- A energia de adsorção é igual em todos os sítios;
- Quando as moléculas adsorvidas ocupam sítios vizinhos, estas não interagem entre si.

A isoterma de Langmuir pode ser expressa da seguinte forma representada na Equação 4:

$$\frac{q_A}{q_A^{sat}} = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \qquad (4)$$

sendo: q_A a capacidade de adsorção em $mg.g^{-1}$; C_A a concentração de soluto no equilíbrio em $mg.L^{-1}$; q_A^{sat} a capacidade de adsorção de saturação na monocamada em $mg.g^{-1}$; K_A a constante de equilíbrio da adsorção

A Equação da Isoterma de Langmuir, já linearizada, apresenta a seguinte forma:

$$\frac{1}{q_A} = \left(\frac{1}{K_A q_A^{sat}}\right)\frac{1}{C_A} + \frac{1}{q_A^{sat}} \qquad (5)$$

A eficiente utilização de um adsorvente requer que as condições de operação sejam tais que pelo menos faça o uso completo da capacidade de equilíbrio, caso não seja possível utilizar o total da capacidade limite.

2.3.5.3. Isoterma de Freundlich

Em relação ao modelo de Freundlich, pode-se dizer que a equação é uma das melhores descrições matemáticas conhecidas do equilíbrio de adsorção. Os sistemas reais podem ser

representados por este tipo de isoterma que pode ser expressa pelas Equações 6 ou 7:

$$q = KC^n \quad (6)$$

$$\log q = \log C + \log K \quad (7)$$

Sendo que q e C têm os mesmos significados já definidos para isoterma de Langmuir e K e n não são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam, respectivamente, com a distribuição da capacidade de adsorção dos sítios ativos e a do adsorvente (CAVALCANTE JR., 1998).

2.3.5.4 Isoterma de Langmuir-Freundlich

Já o modelo de Modelo de Langmuir-Freundlich une a equação de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich, para tentar representar da melhor forma os dados experimentais.

A interação contaminante/adsorvente pode ser descrita pela Equação 8 abaixo:

$$\frac{q_A}{q_A^{sat}} = \frac{K_A C_A^n}{1 + K_A C_A^n} \quad (8)$$

onde: q_A a capacidade de adsorção em $mg.g^{-1}$ e C_A a concentração de contaminante no meio em $mg.L^{-1}$; q_A^{sat} a capacidade de adsorção de saturação em $mg.g^{-1}$; K_A a constante de equilíbrio da adsorção e n a ordem do sistema.

Linearizando-se a equação 8 de equilíbrio, obtém-se:

$$\frac{1}{q_A} = \left(\frac{1}{K_A q_A^{sat}}\right)\frac{1}{C_A^n} + \frac{1}{q_A^{sat}} \quad (9)$$

Então, plotando o gráfico de $1/q_A$ *versus* $1/C_A$, obtém-se o valor de $1/q_A^{sat}$ e o valor de $1/K_A q_A^{sat}$ será dado pela inclinação da curva.

2.3.5.5 Isoterma de Tóth

Tóth modificou a equação de Langmuir com o intuito de melhorar o ajuste do modelo aos

dados experimentais. Esta equação fornece melhores resultados quando aplicada a adsorção em multicamadas, assim como a isoterma de BET (KHAN *et al.*, 1997).

A isoterma de Tóth é representada pela seguinte Equação:

$$q_A = \frac{q_{\max} C_A}{\left(\frac{1}{K} + C_A^{\,n}\right)^{\frac{1}{n}}} \qquad (10)$$

2.3.5.6 Isoterma de Radke e Praunsnitz

Radke e Prausnitz (1972) citados por Khan *et al*, (1997), propuseram uma modificação na equação de Langmuir, introduzindo um outro coeficiente para melhorar o ajuste dos dados experimentais. A isoterma de Radke e Prausnitz é dada pela seguinte equação:

$$q_A = \frac{q_{\max} K C_A}{\left(1 + K C_A^{\,n}\right)^{n}} \qquad (11)$$

2.3.5.7 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson, representada pela Equação 12 é empírica e têm três parâmetros ajustáveis. O parâmetro n assume valores entre 0 e 1, sendo que para n igual a 1 a equação se converte para a Isoterma de Langmuir (DONMEZ *et al*, 1998).

$$q_A = \frac{q_{\max} K C_A}{\left(1 + K C_A^{\,n}\right)} \qquad (12)$$

2.3.5.8 Isoterma de Sips

O modelo de Sips, representado pela Equação (08) é outro modelo empírico para representar os dados de equilíbrio de adsorção. É uma combinação da isoterma de Langmuir e Freundlich (AL-ASHEH *et al.*, 2000).

$$q_A = \frac{q_{\max} K C_A^{\,n}}{\left(1 + K C_A^{\,n}\right)} \qquad (13)$$

2.3.5.9 Isotermas obtidas para remoção de corantes

Os dados de equilíbrio para adsorção de corantes geralmente são determinados por estudos em sistemas batelada. Nestes casos, são utilizados diferentes modelos de isotermas para a determinação dos parâmetros associados à adsorção de solutos. Estes modelos fornecem dados quantitativos do processo de adsorção.

Özacar *et al.,* (2005), Tan *et al* (2007) e Al-Qodah (2000) investigaram a remoção do corante reativo Azul Drim KBL em xisto retortado e concluíram que foi melhor representada pelo modelo de Langmuir, pois, além de exibir um coeficiente de correlação próximo de um, observou-se que o aumento da concentração fez com que a quantidade de corante retida no adsorvente tendesse a um valor máximo.

Oliveira (2003) estudou a remoção do corante Remazol Black B por adsorção utilizando como adsorventes bagaço de cana-de-açúcar e carvão ativado em reator batelada. Os dados de equilíbrio foram melhor representados pelo modelo de Langmuir, indicando adsorção irreverssível do corante, com o carvão ativado apresentando uma melhor capacidade de adsorção.

Pereira *et al* (2003) investigaram a remoção de diferentes corantes e constataram claramente a tendência de um platô para todos os dados de equilíbrio, para todos os corantes e carvões analisados. Isto indica que a máxima capacidade de adsorção do corante no carvão foi alcançada, ou seja, independentemente do aumento da concentração de alimentação, a quantidade de corante retida por massa de adsorvente foi a mesma.

Carvalho (2010) estudou a remoção do corante Reativo Laranja 16 por adsorção utilizando como adsorvente zeólita sintética. Os dados mostraram melhor adequação ao modelo de Langmuir.

Schimmel (2008) estudou a remoção dos corantes azul 5G e azul turquesa QG em Carvão Ativado Comercial e verificou que os modelos de isoterma de Sips, Tóth e Redlich-Peterson foram os que melhor representaram os dados de equilíbrio para ambos corantes.

Cunico (2009) estudou a remoção do corante reativo remoção de Reativo Preto 5 (RP5) em Cinzas Leves de Carvão. A equação da isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados de adsorção.

Peternele (2006) estudou a adsorção do corante corante 5 G em materiais lignocelulósicos (bagaço de cana-de-açúcar e sabugo de milho) o modelo matemático de Freundlich mostrou-se mais favorável a todos os adsorventes, indicando heterogeneidade da camada de adsorção, mostrando que apresentou tendência de multicamadas.

Silva (2008) estudou a adsorção do corante Solophenyl Turquesa BRLE em argilas esmectitas. A equação da isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados da adsorção.

A quantidade máxima de corante removida pode variar drasticamente e irá depender das

características químicas e físicas dos adsorventes, pois tais propriedades estão diretamente relacionadas com os processos de quimissorção e fisissorção do adsorvato.

As características de cada corante também não podem ser desprezadas no processo de adsorção. O tamanho destas moléculas possibilita uma difusão apenas parcial, principalmente em adsorventes com elevada microporosidade (HODA *et al.*, 2006).

2.3.6 Parâmetros que influenciam no mecanismo de adsorção de corantes

2.3.6.1 pH

O pH da solução afeta a carga superficial do adsorvente e o grau de ionização de diferentes poluentes. Os íons hidrogênio e hidroxila são adsorvidos fortemente e a adsorção de outros íons é afetada pelo pH da solução. Mudanças no pH afetam o processo adsortivo por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente (MALL *et al.*, 2006). Estes autores estudaram a adsorção de um corante ácido (aniônico) em um resíduo da indústria açucareira (bagaço da cana) e notaram que a adsorção era máxima em pH ácido (pH 3 e 4) e diminuía com o aumento do pH. Em solução aquosa, o corante é primeiramente dissolvido e os grupos sulfonato ($DeSO_3Na$) são dissociados e convertidos a íons aniônicos do corante. Para pH abaixo de 4, existe uma alta atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada do adsorvente e o corante aniônico. Com o aumento do pH do sistema, o número de sítios negativamente carregados aumenta e o número de sítios positivamente carregados diminui. A superfície negativamente carregada do adsorvente não favorece a adsorção de ânions devido à repulsão eletrostática. Em altos valores de pH existe, também, a competição entre OH- e íons coloridos por sítios positivamente carregados. Neste sentido, devem-se determinar as propriedades eletroquímicas dos adsorventes. Para tanto, torna-se necessário identificar o ponto de carga zero (PCZ) e o ponto isoelétrico. Os métodos se diferenciam, principalmente, pela capacidade de determinação das cargas das superfícies. Enquanto que o ponto isoelétrico determina a carga da superfície externa das partículas do adsorvente em solução, o pH do ponto de carga zero (PCZ) – pHPCZ – nos dá o valor total, ou seja, a carga tanto da superfície interna quanto da superfície externa (MENÉNDEZ *et al.*, 1995). O ponto de carga zero pode ser definido como sendo o pH do adsorvente no qual o balanço entre cargas positivas e negativas é nulo. O procedimento experimental para determinação do PCZ é bem mais simples que o do ponto isoelétrico e foi descrito por Regalbuto e Robles (2004), conhecido como "experimento dos 11 pontos".

Por ser um fator de grande influência na adsorção de compostos orgânicos e, principalmente, de corantes, o pH da solução, juntamente com o pHPZC do adsorvente, permitem prever a carga

superficial deste, ou seja, a carga será positiva, se pH < pHPCZ, ou negativa, se pH > pHPCZ (PEREIRA *et al*., 2003). Quando o adsorvato é um corante, este pode, em meio aquoso ter um caráter ácido ou básico. Desta forma, conhecer pelo menos os grupos funcionais do corante é de grande importância para prever o pH do meio e, consequentemente, a eficiência na adsorção. Como exemplo, cita-se o trabalho de Pereira *et al*. (2001), no qual carvões básicos (8,4 < pHPCZ < 10) foram postos em contato com soluções de pH 2, pH 7 e pH 12 de corantes reativos aniônicos. Para as soluções de pH ácido, o adsorvente reteve o corante mais eficientemente. Por outro lado, em pH básico, a adsorção foi prejudicada, pois, neste caso, existem forças de repulsão eletrostáticas entre o corante e a superfície negativa do carvão. A maioria dos corantes possuem cargas negativas oriundas principalmente de grupos sulfônicos, as atrações eletrostáticas devem dar uma contribuição considerável para as interações. Além disso, interações dispersivas e interações com hidrogênio podem também ocorrer (HODA *et al*., 2006).

2.3.6.2 Temperatura

A temperatura tem uma grande influência nas relações de equilíbrio, pois em nível microscópico a temperatura afeta a agitação molecular do sistema e também interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas na fase fluida e também entre o adsorvato e o adsorvente. Wang e Zhu (2006) mostraram que o aumento na temperatura proporcionou o aumento da quantidade de corantes básicos adsorvida, indicando que a adsorção dos corantes utilizados é um processo endotérmico. Notaram também que a influência da temperatura sobre a quantidade adsorvida foi maior nos corantes com moléculas maiores.

Altas temperaturas possivelmente aumentam de maneira significativa a mobilidade dos grandes íons formados pela hidrólise do corante (PEREIRA *et al.*, 2003), facilitando o acesso à superfície e aos poros do adsorvente. Qada *et al.* (2006) também observaram que o aumento da temperatura promove a maior adsorção de corantes em carvão. No entanto, dependendo do tipo de adsorvente, podem ser observados processos de remoção de corante que são influenciados positiva ou negativamente pelo aumento da temperatura. Como exemplo de influência positiva, cita-se o trabalho de Hameed *et al*. (2007). Neste caso, o aumento da eficiência do processo de adsorção é o resultado da maior mobilidade do corante com a temperatura. Segundo estes autores, o aumento da temperatura propiciou, por um lado, o aumento da mobilidade do corante além da possibilidade de mais moléculas atingirem o patamar energético necessário para a interação com o sítio ativo. Por outro lado, o aumento da temperatura promoveu um efeito de intumescimento dos canais do carvão tendo, como conseqüência, a diminuição das resistências difusionais da molécula de corante.

Iqbal *et al*. (2007) estudaram a remoção de diversos corantes em carvão ativado e dentre

eles, destacam-se as isotermas obtidas para o corante violeta de metila em diferentes temperaturas. Observou-se que o aumento de temperatura prejudicou a adsorção deste corante. Os autores concordam com Hameed *et al*. (2007) em relação ao fato de que a solubilidade do corante aumenta com a temperatura. Porém, neste caso específico, as interações adsorvente-adsorvato decresceram. Desta forma pode-se concluir que a influência da temperatura deve ser estudada para cada caso em particular. Não há uma regra que possa explicar, sem exceções, o mecanismo de retenção de corantes uma vez que outros fatores, tais como o pH, a solubilidade e tamanho do corante bem como as próprias características texturais e químicas da superfície adsorvente são influenciadas pela temperatura.

A temperatura é um parâmetro importante e pode ser utilizada para identificar o mecanismo predominante no processo de adsorção. Para fazer esta análise é necessário dispor de dados de equilíbrio da adsorção em diferentes temperaturas e obter as propriedades termodinâmicas (ΔG, ΔH, ΔS).

2.3.7 Termodinâmica de Adsorção

O estudo da termodinâmica de adsorção consiste na determinação das grandezas ΔH^0, ΔS^0 e ΔG^0. Essas grandezas indicam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico. Além disso, análises dos valores obtidos em função da cobertura do adsorvato sobre o adsorvente pode dar informações sobre a heterogeneidade do adsorvente.

2.3.7.1 Propriedades Termodinâmicas

Parâmetros termodinâmicos como entropia e energia livre de Gibbs podem ser consideradas para a determinação da espontaneidade da reação, sendo que, valores negativos da Energia Livre de Gibbs indicam espontaneidade no processo adsortivo. A adsorção de íons pode ser resumida como processo reversível num sistema heterogêneo.

A constante de equilíbrio de adsorção, neste caso pode ser definida pela seguinte expressão (HAN *et al*., 2005):

$$K = \frac{C_0 - C_A}{C_A} . \frac{V}{m_c} \qquad (14)$$

onde: C_A é a concentração de íons do corante no equilíbrio , C_0 a concentração inicial em mg/L, V o volume em litro e m_c a massa utilizada. Os valores experimentais da constante *K* são obtidos em baixas concentrações.

Determinado o valor da constante de equilíbrio de adsorção *K* pode-se determinar o valor de ΔG^0 pela Equação 15 apresentada a seguir (HAN *et al*., 2005):

$$\Delta G^0 = -RT \ln Kc \qquad (15)$$

Quando são conhecidos os valores da constante de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas pode-se construir o gráfico ΔG^0 *versus* ΔT, e, desta forma, pode-se determinar os valores de ΔH^0 e ΔS^0, pela inclinação e pela interseção da reta com o eixo das ordenadas conforme a Equação 16 (HAN *et al*., 2005):

$$\Delta G^o = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (16)$$

Wang & Zhu (2006) promoveram o estudo termodinâmico para a sorção de corantes em carvão ativado. Valores negativos encontrados para ΔG^o indicaram que a adsorção dos corantes foi espontânea e, ainda, valores positivos de ΔH^o mostraram a natureza endotérmica da adsorção. O aumento da temperatura, portanto, promove adsorções mais espontâneas. A entropia é positiva, isto indica um aumento na desordem do sistema na interface sólido/líquido durante a adsorção do corante. O trabalho de Wang & Zhu (2006) é um exemplo típico dos valores encontrados em relação aos parâmetros termodinâmicos. Observa-se, portanto, que, em muitos casos, a adsorção é um processo espontâneo, endotérmico e com aumento da desordem do sistema. Quanto à entropia, há grande coincidência dos autores com relação aos valores positivos e, consequentemente, sobre o aumento da desordem devido ao aumento da aleatoriedade adsorvente/adsorvato. O mesmo ocorre com os valores negativos de energia livre de Gibbs atestando a espontaneidade do processo de adsorção de corante (TAN *et al*., 2007) independentemente do tipo de adsorvente (GUPTA *et al*., 2007; MITTAL *et al*., 2006). Processos endotérmicos têm como justificativa a barreira energética necessária para a formação do complexo ativado adsorvente/adsorvato (HAMEED *et al*., 2007). Processos exotérmicos são menos comuns e ocorrem quando há a diminuição da interação adsorvente/adsorvato (IQBAL *et al*., 2007).

2.4 Adorventes

Para estudos de adsorção atualmente, são pesquisados materiais adsorventes com alta capacidade de adsorção e baixo custo. Dentre eles destaca-se a lama vermelha e as argilas esmectitas.

2.4.1 Lama vermelha

O resíduo insolúvel gerado durante a etapa de clarificação do processo Bayer de produção de alumina é denominado lama vermelha. Ele é constituído por partículas muito finas (cerca de 95% < 44 μ, i.e. 325 mesh), tendo como principal característica uma elevada alcalinidade (pH 10-13) e área específica na faixa de 13-22 $m^2.g^{-1}$. De acordo com Silva Filho (2008) a composição química da lama vermelha varia e depende da natureza da bauxita assim como da técnica empregada no processo Bayer em cada planta industrial. Normalmente, a lama vermelha retém todo ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino, combinado com sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica. Além destes elementos, podem estar presentes como elementos-traço os óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr, Nb, (PRADHAN *et al*, 1996). As fases minerais mais comuns são a hematita (α-Fe_2O_3), a goetita (α-FeOOH), a magnetita (Fe_3O_4), a boemita (γ-AlOOH), o quartzo(SiO_2), a sodalita ($Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$) e a gipsita ($CaSO_4$), com menor presença de calcita ($CaCO_3$) e gibisita [$Al(OH)_3$]. A quantidade de resíduo gerada por tonelada de alumina produzida varia em função da qualidade e do tipo da bauxita usada, desde 0,3 a 2,5 toneladas por tonelada de alumina (WORLD ALUMINIUM, 2009)

Segundo dados da Associação Brasileira do Alumínio (ABAL) foram produzidos em 2007, 7.077.600 toneladas de alumina, portanto em uma estimativa foram geradas no mínimo 2.123.280 toneladas de lama vermelha.

A grande produção de lama vermelha na indústria de beneficiamento da alumina constitui um sério problema ambiental (NUNN, 1998). Uma disposição não adequada pode acarretar em: contaminação da água de superfície e subterrânea por soda caustica, ferro, alumínio ou outro agente químico. O vento pode carrear pó dos depósitos de lama vermelha seca, formando nuvens de poeira alcalina e corrosiva.

Os processos de tratamento da lama vermelha normalmente incluem um processo de deságüe (adensadores, filtros a vácuo e filtros hiperbáricos). A disposição final da lama vermelha atualmente é feita em lagoas devidamente impermeabilizadas. Alguns métodos utilizam o plantio de vegetais para recuperar a área. Entretanto, ao final da vida útil de uma lagoa, é necessário novo investimento na aquisição e preparação de uma nova área para receber a lama vermelha. Portanto, faz-se necessária a busca de novas alternativas para a disposição da lama vermelha ou que possibilitem o aumento da vida útil dos métodos atuais

Salopek *et al.*, (1993) relatam alguns casos de acidentes ambientais provocados pela disposição da lama vermelha ocorridos na Iugoslávia. Durante o funcionamento das instalações em Kidricevo, onde o meio de disposição eram lagoas, registrou-se 5 g/L Na_2O e 3 g/L Al_2O_3 nas águas

residuárias, poluição sistemática das águas subterrâneas registrando-se variação de pH entre 11,5 e 8, condutividade elétrica 4982 e 924 μS/cm a distâncias de até 2 km das lagoas onde a lama vermelha era depositada. Após o fechamento das instalações o grau de poluição não sofreu mudanças significativas.

Com o encerramento das atividades e o fim do depósito da lama vermelha outro problema é gerado, a lagoa seca e os ventos carreiam as partículas formando nuvens de poeira. Tal problema ocorreu nos antigas lagoas antigas das instalações de Mostar, gerando problemas com fazendeiros.

Além dos riscos ao meio ambiente representa também um risco a saúde pública, um exemplo que foi o ocorrido na Jamaica em que houve a contaminação da água subterrânea, resultando em aumento na incidência de hipertensão (IBC, 1993).

Pesquisas têm buscando desenvolver aplicações da lama vermelha. Segundo Sujana *et al*. (1996), a lama vermelha após ser calcinada a 400 °C aumenta sua área específica de 3 a 4 vezes, tornando-se um excelente adsorvente. Pressionada pelos altos custos da aquisição de novas áreas para a disposição da lama vermelha, e que não resolveriam o problema em definitivo, a Kaiser Aluminium & Chemical Company, desde 1995, têm desenvolvido pesquisas para encontrar aplicações econômicas para a lama vermelha, tendo pesquisado suas propriedades adsorventes para vários substâncias (KIRKPATRICK, 1996).

A lama vermelha quando comparada a outros materiais adsorventes, tais como a vermiculita, apresenta a vantagem de sofrer expansão a uma temperatura muito menor. Outra vantagem da lama vermelha é não apresentar custos de extração. Por se tratar de um subproduto até aqui, sem um fim comercial adequado, os custos de extração da bauxita são transferidos a integralmente para a alumina, o produto nobre obtido do processo Bayer.

2.4.2 Argilas esmectitas

As argilas esmectitas são filossilicatos constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica unidas entre si por oxigênio comuns às folhas (SOUZA SANTOS, 1992), sendo compostas por tetraedros contendo um átomo de silício circundado por quatro átomos de oxigênio; as folhas octaédricas são compostas de octaedros contendo um átomo de alumínio, e/ou magnésio e/ou ferro, circundado por seis grupos de hidroxilas, como mostra a Figura 2.

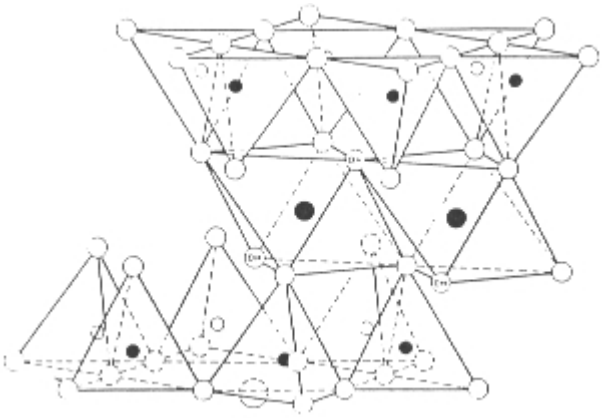

Figura 2 : Estrutura da argila esmectita (Fonte: Custodio, 2005)

Os primeiros estudos sobre argila esmectitas na região Nordeste do Brasil foram realizados em amostras de afloramentos localizados no distrito de Boa Vista, município de Campina Grande, Estado da Paraíba/Brasil. Souza Santos (1992) realizou a identificação mineralógica qualitativa por análise térmica diferencial e por difração de raios-X, tendo detectado presença de argilominerais de grupo das esmectitas nas amostras. Estudos realizados mostraram que a argila esmectita da região do Araripe (PE) destaca-se por sua alta capacidade de adsorção (SILVA, 2005).

2.4.3 Caracterização do adsorvente

A capacidade de adsorção de um adsorvente é determinada principalmente pela sua área específica . Por outro lado, a química da superfície de um adsorvente é igualmente importante para sua capacidade adsortiva, particularmente na adsorção de soluções (YOUSSEF *et al.*, 2004). Desta forma, a caracterização dos adsorventes torna-se importante, uma vez que sua aplicação industrial se baseia tanto em suas características texturais, quanto em sua estrutura química.

2.4.3.1 Caracterização física

Existem várias técnicas para caracterizar a estrutura porosa dos adsorventes. As mais utilizadas são a adsorção física de gases e vapores. Geralmente, utiliza-se a adsorção de N_2, porém, CO_2 também pode ser utilizado (SCHNEIDER, 2006). O método de adsorção de N_2 baseia-se na teoria das multicamadas, na qual se considera que a adsorção sobre camadas com um número de moléculas, que podem variar entre zero e infinito, seja equivalente à condensação do adsorvato líquido sobre a superfície. As quantidades de gás adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio (GREGG *et al.*, 1982). Para a determinação da área específica geralmente

emprega-se N_2 e os dados de equilíbrio da pressão de vapor são ajustados pelo modelo de BET (Brunauer, Emmett, Teller) (GREGG *et al.*, 1982). Para melhor caracterizar materiais microporosos recomenda-se a determinação do volume de poros (RODRÍGUEZ-REINOSO & MOLINASABIO, 2000).

2.4.3.2 Caracterização química

A caracterização química da superfície dos adsorventes visa, principalmente, à determinação da quantidade de heteroátomos, seus tipos de ligação e a natureza dos grupos de superfície.

3. METODOLOGIA

A metodologia foi desenvolvida em duas etapas, constituídas por etapas sucessivas e dependentes. A primeira fase compreendeu todos os ensaios de preparação e caracterização da argila e da lama vermelha, que foram desenvolvidos no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia de Minas. A segunda fase constituiu na avaliação do processo de corante nos efluentes líquidos, envolvendo todos os experimentos em batelada que foram realizados no Laboratório de Processos Adsortivos (LPA) pertencente ao Grupo de Processos e Tecnologias Ambientais (GPTA) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Foram estudadas, para efeito de comparação de resultados obtidos, amostras de lama vermelha coletada após a digestão industrial da bauxita da planta industrial da Alumina do Norte S/A (ALUNORTE) e a argila natural extraída da bancada de mineração da gipsita localizada na Região do Araripe, estado de PE, doada pelo Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP).

3.1 - 1º Etapa: preparação e caracterização química e mineralógica dos adsorventes

Os estudos dessa etapa permitiram determinar os sítios ativos para uma melhor compreensão de como ocorre o fenômeno de adsorção.

Na primeira etapa experimental os equipamentos utilizados para a preparação do material (redução para possibilitar a aplicação como adsorvente) e para a realização da caracterização, disponibilizados pelo Laboratório de Materiais do Instituto Tecnológico de Pernambuco (ITEP) excetuando-se a análise de Área Superficial, realizada no Laboratório de Processos Catalíticos do DEQ/UFPE e a Microscopia Eletrônica com EDS que foi realizada na ALCOA (unidade Itapissuma/PE), foram os seguintes:

- Estufa com circulação de ar;
- Triturador;
- Moinho de discos;
- Peneira (325 mesh);
- Difratômetro de raios X, marca Rigaku;
- Medidor de área específica específica, marca Micromeritics;
- Microscópio eletrônico de varredura com EDS, marca Jeol;

3.1.1 – Métodos

3.1.1.1 – Tratamento preliminar

Com as amostras coletadas por canal de amostragem, foi formada, mediante composição proporcional ponderal, uma amostra composta. No caso de existir mais de um canal de amostragem, as amostras relativas a cada canal, por composição ponderal, uma amostra representativa de todo o perfil.

O tratamento preliminar da amostra composta de cada adsorvente para ensaios tecnológicos compreendeu as seguintes operações: quarteamento, secagem, moagem e peneiramento.

- Quarteamento - a preparação da amostra seguiu as recomendações de homogeneização de argilas por quarteação para formação de amostra, sugeridas por Souza Santos (1992).
- Secagem - a amostra foi seca ao ar e, posteriormente, em estufa com circulação de ar a uma temperatura de 70°C. Visando acelerar e intensificar o processo de retirada da água de hidratação superficial, sendo fragmentada e britada em um britador de mandíbulas até a menor abertura possível.
- Moagem - a amostra foi passada num moinho de disco, até cominuição máxima e passagem total em peneira ABNT Nº 325.
- Peneiramento - Com o intuito de retirar materiais que não fazem parte da composição da argila como, por exemplo, silicatos e restos de plantas e animais, o adsorvente inicialmente que foi triturado foi submetido a um peneiramento em peneira ABNT 325 mesh.

Completada essas etapas, parte desta amostra foi submetida a um tratamento térmico a 300ºC com o objetivo de aumentar a área específica do material.

3.1.1.2 – Análises instrumentais (Caracterização)

A análise mineralógica qualitativa por difração de raios X objetivou, não só a determinação da assembléia mineral presente, como também a influência da troca iônica no comportamento estrutural pela expansão da reflexão d_{001}. A análise de superfície específica permitiu uma avaliação do incremento da área específica ativa, pela ação dos tratamentos químicos. As análises de TG-ATD e TG-DSC forneceu informações adicionais às obtidas por difratometria de raios X, como, por

exemplo, presença de substâncias orgânicas, de sistemas não cristalinos, de baixos teores de gibsita e a verificação do número de sítios ativos existentes na lama vermelha e na argila. A determinação da área superficial, do volume poroso e do tamanho médio dos poros, objetivou a aferição da capacidade em adsorver o corante. A microscopia eletrônica de varredura possibilitou o imageamento dos constituintes, suas relações temporais, bem como a identificação de constituintes químicos menores e traços através do EDS.

a) Análise mineralógica dos adsorventes por difração de raios-X

Segundo Souza Santos (1992), a análise mineralógica por difração de raios-X, pelo método do pó, requer prévia preparação da amostra com passagem em peneira ABNT nº 200; a amostra deve ser colocada em lâmina de vidro.

O equipamento utilizado, um difratômetro, operou sob tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, utilizando a radiação K-alfa do cobre; fendas de difusão DS 1º, de recebimento RS 0,6 ºe de espalhamento SS 1º; velocidade do goniômetro de 2º (2θ) por minuto e constante do tempo igual a 2.

A difração de raios-X foi realizada percorrendo a região entre 2θ = 2º e 2θ = 75º, uma vez que há interesse em identificar, além dos grupos de minerais, outros possíveis integrantes da associação mineral.

b) Avaliação da superfície específica e volume de poros

As superfícies específicas das amostras da lama vermelha e da argila foram avaliadas através do método BET (Braunauer-Emmett-Teller) o qual mede a adsorção isotérmica do N_2 baseada na equação BET. O método utilizado proporciona igualmente a determinação do volume poroso.

c) Microscopia eletrônica de varredura e EDS

Este sistema com detectores de elétrons secundários (SEM) e elétrons primários retroespalhados (BSE), sistema de microssonda de energia dispersada (EDS) foi utilizado para o imageamento dos constituintes, bem como a identificação de elementos químicos constituintes das argilas através do EDS.

3.2 - 2º Etapa: avaliação e otimização do processo adsortivo

A segunda etapa do projeto compreendeu duas fases de atividades técnicas. Essas fases reuniram atividades relativas à avaliação dos parâmetros operacionais de troca catiônica e

adsortivos fazendo uso da técnica de planejamento experimental fatorial visando à proposição de modelos estatísticos capazes de predizer adequadamente melhores condições para o processo. Também nessa etapa foi estudada a capacidade de adsorção do corante Indosol pela lama vermelha e pela argila, através de estudos cinéticos e de equilíbrio.

3.2.1 – Materiais e Equipamentos

a) Materiais

Adsorventes

- Argila esmectita *in natura* (Figura 3) coletada na bancada de mineração da gipsita localizada na Região do Araripe, município de Ipubi, estado de Pernambuco.

Figura 3 – Amostra de argila esmectita

- Lama vermelha (Figura 4), coletada após a digestão industrial da bauxita da planta industrial da Alumina do norte S/A (Alunorte) do estado de Pará.

Figura 4 – Amostra de lama vermelha

Adsorvato

Foram testados inicialmente os corantes Remazol Red **e** Solophenyl Red e o corante direto Indosol (Figura 5), fabricados e cedidos pela Clariant, por serem corantes bastante representativo nos processos de tingimento nas indústrias têxteis.

Figura 5 – Solução de Corante Indosol a 10,00 mg/L

Preparação do Adsorvente

Para os ensaios experimentais a lama vermelha foi submetida a um tratamento térmico a 400ºC, o qual ficou comprovado pelos testes de caracterização desse adsorvente que após a calcinação observou-se um aumento na sua área superficial. Já a argila foi usada na sua forma *in*

natura, por observar em testes anteriores que a mesma apresenta uma maior área específica nesta forma.

b) Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados na realização dos ensaios laboratoriais nesta fase experimental:

- Mesa Agitadora Quimis modelo Q-225M
- Mesa Agitadora com aquecimento MARCONI
- Espectrofotômetro UV-Visível Thermo modelo Genesys 10
- Medidor de pH digital PHTEK – phs - 3b
- Balança Analítica
- Centrífuga QUÍMIS modelo

3.2.2 - Métodos

Metodologia analítica dos corantes

As soluções de corantes utilizadas foram preparadas a partir do corante Indosol produzido pela Clariant. A determinação da concentração dos corantes nas amostras foi realizada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), utilizando-se o equipamento Espectrofotômetro UV-Visível Thermo modelo Genesys 10. O fundamento da técnica espectrofotométrica é a absorção de radiação eletromagnética na região do visível por parte dos compostos coloridos de interesse; para este fim, utiliza-se radiação com comprimentos de onda na faixa de 350 a 1000 nm.

O primeiro passo é a determinação do comprimento de onda no qual o composto a ser quantificado absorve o máximo de radiação; isto é feito mediante uma varredura ao longo da faixa espectral de interesse. Uma vez determinado o comprimento de onda ideal para a quantificação, a variável absorbância (Abs) é relacionada com a concentração de corante de forma linear, segundo a lei de Beer, em determinadas faixas de concentração. Desta forma, fez-se a curva de calibração do aparelho utilizando-se soluções com concentrações conhecidas, variando-as na faixa de 10 a 100 mg/l, no comprimento de onda no qual a absorção foi maior.

No desenvolvimento experimental foram preparados efluentes sintéticos a partir de soluções de corantes Indosol, Solophenil Red e Remazol Red, na concentração de 10 mg/l..

3.2.2.1 Testes Preliminares

Inicialmente foram realizados testes preliminares para avaliar a capacidade de remoção dos corantes, através do processo de adsorção em banho finito, utilizando primeiramente a argila em suas formas *in natura* e ativada termicamente e numa segunda etapa também trabalhou-se com a lama vermelha nos dois estados (*in natura* e ativada). As concentrações do corante foram determinadas por espectrofotômetria UV-Visível que forneceu com precisão os valores das concentrações finais de cada um dos compostos.

3.2.2.2 – Planejamento experimental fatorial

Como a adsorção depende de vários fatores para a eficiência do processo, nessa fase foi realizado um estudo para verificar a influência das variáveis: pH (P), quantidade de adsorvente (M) e velocidade de agitação (A) aplicando a técnica de planejamento experimental fatorial 2^3.

Foram elaboradas matrizes de planejamento experimental para cada tipo de corante e para cada tipo de adsorvente (argila e lama vermelha). As variáveis de entrada das matrizes foram: pH (P), quantidade de adsorvente (M) e velocidade de agitação (A). Nesse estudo foram escolhidos os níveis para cada variável, conforme os critérios encontrados na literatura (COSTA *et al.*, 2008). Os níveis utilizados para as matrizes de planejamento estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Níveis das variáveis do planejamento fatorial completo 2^3 para soluções com corante Indosol.

Variáveis	**Nível (-1)**	**Ponto central (0)**	**Nível (+1)**
pH	4	6	8
Quantidade de adsorvente (g)	2	4	6
Velocidade de agitação (rpm)	200	300	400

Para ajuste do pH utilizou-se uma solução tampão de acido cítrico e fosfato dissodico.

A variável resposta é a quantidade adsorvida (q) de corante pelos adsorventes, sendo realizada uma série experimental para cada tipo de adsorvato.

3.2.2.3 - Avaliação Cinética e de Equilíbrio

Este estudo foi realizado em Erlenmeyers de 250 ml contendo 25 ml de soluções do adsorvato mais o material adsorvente especificado. Os Erlenmeyers foram mantidos em uma mesa agitadora, sob agitação constante (200 rpm) por um período determinado e numa temperatura de aproximadamente 28°C (temperatura ambiente). As amostras foram também submetidas a variações de temperatura. Foi feito o procedimento descrito anteriormente para as seguintes temperaturas: 30°, 50° e 70 ºC. Ao término da agitação as amostras foram centrifugadas e filtradas em papel de filtro qualitativo. A quantidade adsorvida foi calculada de acordo com a Equação 17.

$$q = \frac{(Ci - Cf)}{M} \times V \qquad (17)$$

Onde: q é a capacidade máxima de adsorção, C*i* é a concentração inicial, C*f* a concentração final, M a massa do adsorvente e V o volume do adsorvato.

Para verificar a eficiência da remoção em porcentagem utilizou-se a Equação (18);

$$e = \frac{(Ci - Cf)}{Ci} x100 \qquad (18)$$

Onde: *e* é a eficiência do processo, C*i* é a concentração inicial, C*f* a concentração final.

A metodologia descrita acima foi adotada inicialmente para cada tipo de adsorvente com cada adsorvato separadamente.

4. RESULTADOS

4.1 Caracterização

O volume e tamanho dos poros foram determinados através da técnica de BET, e observou-se que ocorreu um aumento na área e volume dos poros após o processo de calcinação da lama vermelha e após a adsorção do corante ocorreu uma diminuição. Já para a argila verificou-se que após a calcinação ocorreu uma diminuição da área específica e o volume dos poros. Esse fenômeno pode ser explicado pela "quebra" dos poros à temperatura na qual foi submetida. Após a adsorção do corante a área específica e o volume dos poros diminuiram drasticamente. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos pela técnica de BET da área específica e do volume de poros para os dois adsorventes estudados.

Tabela 4 – Resultados da área específica e do tamanho dos poros (BET).

Amostra	Área Superficial ($m^2.g^{-1}$)	Volume dos Poros ($cc.g^{-1}$)
Lama *in natura*	40,35	1.596 e-2
Lama calcinada	42,99	1.546 e-2
Lama com corante	12,76	4.579 e-3
Argila *in natura*	97,73	4.104 e-2
Argila Calcinada	78,82	3.356 e-2
Argila com Corante	34,41	1.514 e-2

Conforme pode ser observado pela Tabela 4, a calcinação aumenta um pouco (6,5%) a área específica da lama ativada, enquanto que o mesmo tratamento reduz em 19,3% a área específica da argila. Pode-se também constatar nesta tabela que o adsorvato ocupou 70,3% da área específica da lama vermelha e 56,3% da área específica da argila.

Foram realizadas análises microscópicas dos materiais, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura com EDS para se observar a morfologia e possíveis alterações com os tratamentos. As Figuras 5 a 10 apresentam as fotomicrografias eletrônica da lama vermelha e da argila nas formas *in natura* (Figuras 5 e 9), calcinada (Figuras 6 e 8) e com corante (Figuras 7 e 10).

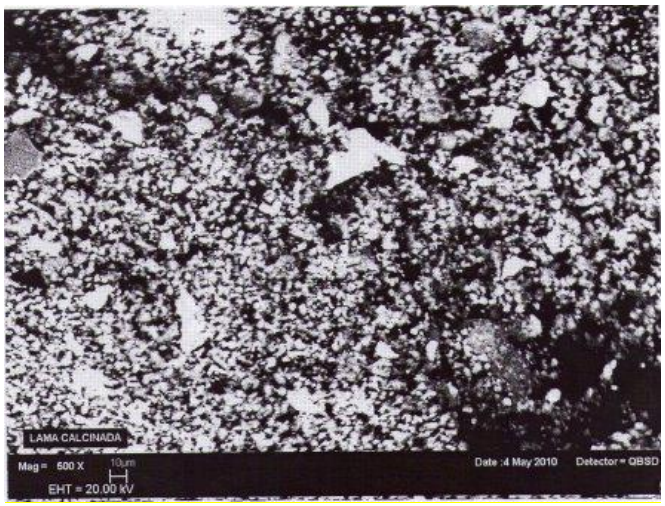

Figura 6 – Fotomicrografia eletrônica da lama vermelha calcinada

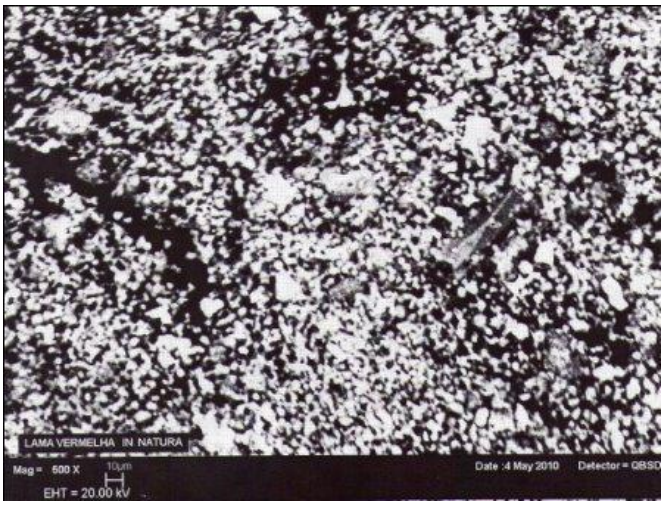

Figura 7 – Fotomicrografia eletrônica da lama vermelha *in natura*

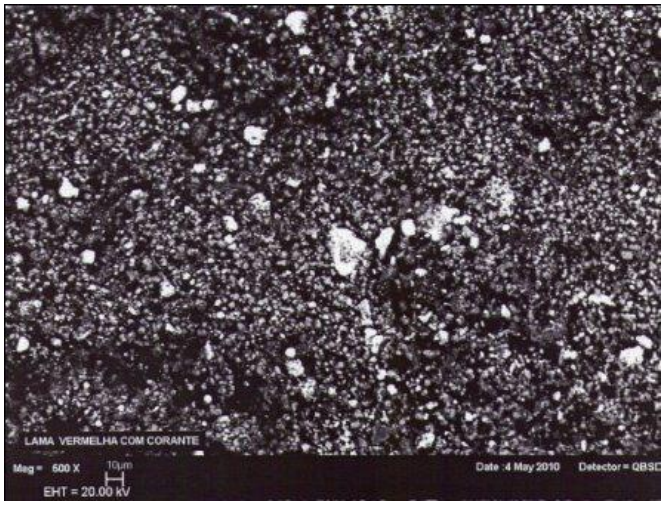

Figura 8 – Fotomicrografia eletrônica da lama vermelha após a adsorção do corante

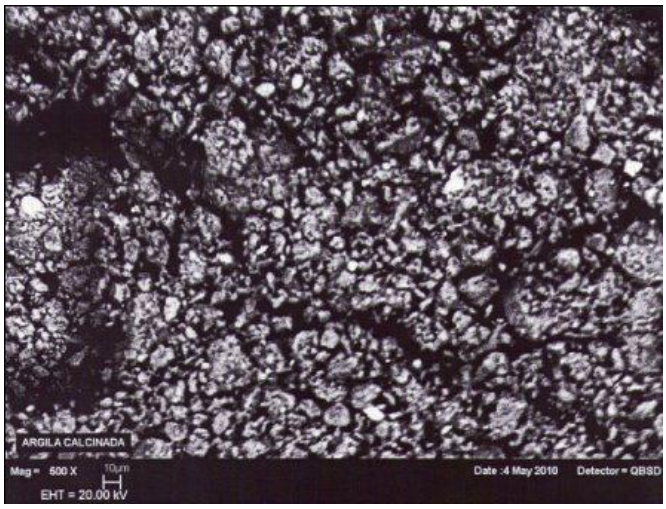

Figura 9 – Fotomicrografia eletrônica da argila calcinada

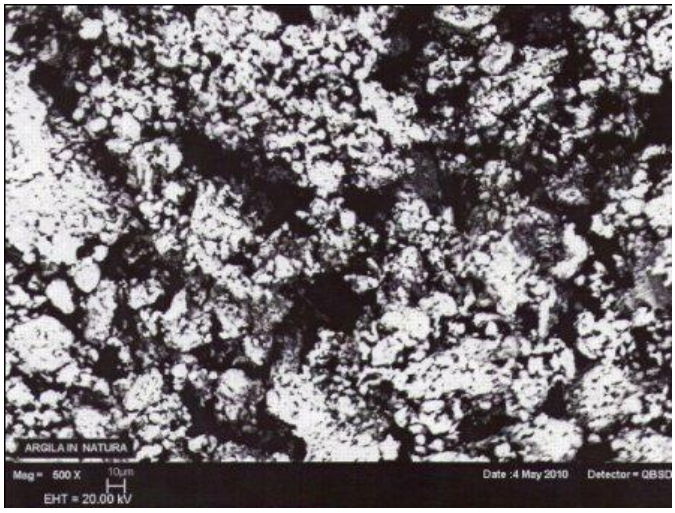

Figura 10 – Fotomicrografia eletrônica da argila *in natura*

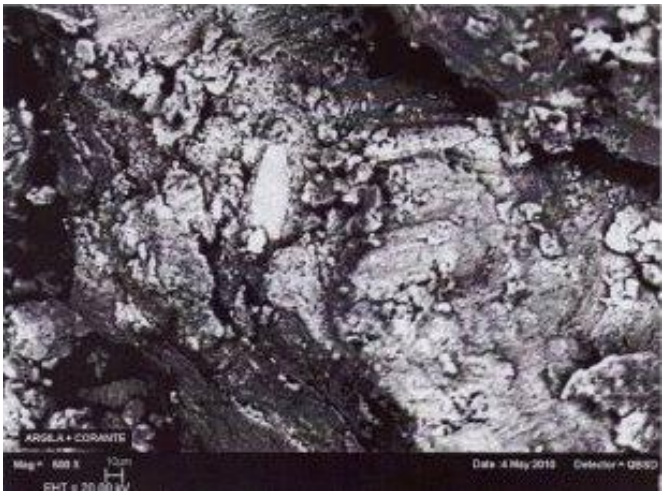

Figura 11 – Fotomicrografia eletrônica da argila após a adsorção do corante

Através das Figuras 5 a 10 pode-se observar que a variação de tamanho de grãos do material não é tão importante (não há partículas com tamanhos muito maiores que as outras). Outro fato observado é a aglomeração da argila após a adsorção do corante, devido o contato com o líquido. Esta informação é importante para o processo de dessorção que venha a ser realizado em futuros trabalhos. Neste caso será necessário secar e peneirar o material para separar os grãos e facilitar a transferência de massa no sistema.

Com a Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), Tabelas 5 a 10, foi possível avaliar a composição do material, apoiada nas imagens obtidas microscopia eletrônica.

Tabela 5 - Resultado da EDS para a lama vermelha calcinada

SPOT-1			SPOT-2		
Elemento	**Espectr. Element. %**	**Atômico %**	**Elemento**	**Espectr. Element. %**	**Atômico %**
O	2,09	6,76	O	38,24	52,19
Na	0,6	1,36	Na	8,05	7,65
Al	0,87	1,68	Al	22,51	18,22
Si	0,62	1,14	Si	24,00	18,65
Ti	1,49	1,61	S	0,54	0,37
Fe	94,33	87,46	Cl	0,34	0,21
			Ca	1,13	0,62
			Ti	1,14	0,52
			Fe	4,03	1,58
Total	100,00	100,00	Total	100,00	100,00

Tabela 6 - Resultado da EDS para a lama vermelha *in natura*

SPOT-1			SPOT-2		
Elemento	Espectr. Element. %	Atômico %	Elemento	Espectr. Element. %	Atômico %
O	6,86	19,48	O	14,57	30,86
Al	2,98	5,02	Na	5,74	8,46
Si	2,30	3,72	Al	9,93	12,47
Ca	0,29	0,33	Si	8,77	10,58
Ti	1,86	1,76	Ca	1,02	0,87
Fe	85,71	69,70	Ti	3,62	2,56
			Fe	56,35	34,19
Total	100,00	100,00	Total	100,00	100,00

Tabela 7 - Resultado da EDS para a lama vermelha após a adsorção do corante

SPOT-1			SPOT-2		
Elemento	Espectr. Element. %	Atômico %	Elemento	Espectr. Element. %	Atômico %
O	21,77	48,48	O	29,56	48,34
Na	4,54	6,46	Na	9,61	10,94
Al	6,34	7,69	Al	12,18	11,81
Si	2,14	2,49	Si	10,97	10,22
P	0,92	0,97	P	1,29	1,09
Ca	0,39	0,32	Ca	1,08	0,71
Ti	2,07	1,41	Ti	4,42	2,41
Fe	61,82	36,18	Fe	30,89	14,47
Total	100,00	100,00	Total	100,00	100,00

Analisando-se cada uma das Tabelas acima, pode-se observar a heterogeneidade da composição da lama vermelha, uma vez para uma mesma amostra tem-se diferenças de concentrações de compostos com valores acima de 40%. Destes compostos apresentados, apenas o sódio é adicionado ao minério original (a bauxita) durante o processo de extração da alumina. Comparando-se as Tabelas 5 e 6 com a 7, verifica-se apenas a entrada do fósforo, oriundo da solução tampão para controle do pH.

Também para as Tabelas 8 a 10, referentes à argila, verifica-se uma grande variabilidade na sua composição. Da mesma forma que para a lama vermelha, verifica-se que a calcinação não insere elementos novos no material adsorvente, todavia na lama houve a entrada no fósforo (P) devido ao tampão, necessário para estabilizar o pH, o qual não foi necessário quando do uso da argila (através do monitoramento do pH, constatou-se que o mesmo não variava ao longo do

experimento.

Tabela 8 - Resultado da EDS para a argila *in natura*

SPOT-1			SPOT-2		
Elemento	**Espectr. Element. %**	**Atômico %**	**Elemento**	**Espectr. Element. %**	**Atômico %**
O	6,86	19,48	O	14,57	30,86
Al	2,98	5,02	Al	5,74	8,46
Si	2,30	3,72	Si	9,93	12,47
S	0,29	0,33	K	8,77	10,58
K	1,86	1,76	Ca	1,02	0,87
Ca	85,71	69,70	Ti	3,62	2,56
Ti			Fe	56,35	34,19
Fe					
Total	100,00	100,00	Total	100,00	100,00

Tabela 9 - Resultado da EDS para a argila calcinada

SPOT-1			SPOT-2		
Elemento	**Espectr. Element. %**	**Atômico %**	**Elemento**	**Espectr. Element. %**	**Atômico %**
O	27,31	47,93	O	31,78	49,23
Mg	0,35	0,4	Mg	0,45	0,46
Al	7,05	7,34	Al	10,67	9,80
Si	22,2	22,19	Si	30,23	26,68
K	1,40	1,00	K	6,09	3,86
Ca	0,86	0,60	Ca	3,89	2,41
Fe	40,83	20,53	Ti	0,84	0,43
			Fe	16,06	7,13
Total	100,00	100,00	Total	100,00	100,00

Tabela 10 - Resultado da EDS para a argila após a adsorção do corante

SPOT-1			SPOT-2		
Elemento	Espectr. Element. %	Atômico %	Elemento	Espectr. Element. %	Atômico %
C	6,75	11,27	C	2,23	4,32
O	47,00	58,92	O	41,70	60,59
Na	1,45	1,26	Na	0,44	0,45
Mg	0,47	0,39	Al	3,13	2,7
Al	8,89	6,61	Si	7,54	6,24
Si	21,15	15,10	K	1,19	0,7
K	2,62	1,34	Ca	41,43	24,03
Ca	6,44	3,22	Fe	2,34	0,97
Fe	5,23	1,88			
Total	100,00	100,00	Total	100,00	100,00

4.2 Estudos Preliminares

Na fase inicial do trabalho, procurou-se verificar a viabilidade da lama vermelha e da argila esmectita como adsorvente, para isso testou-se esta característica no estudo de remoção de alguns corantes (Remazol Red, Solophenyl Red, Indosol).

4.2.1 – Remoção do Remazol Red pela Lama vermelha

Primeiramente foram realizados testes com o corante Remazol Red. Observou-se por ocasião um detalhe do procedimento que muitas vezes passa despercebido. Após a adsorção, é comum filtrar-se a amostra para se realizar a leitura no espectrofotômetro. Todavia, ressalta-se que os filtros podem adsorver o adsorvato e indicar assim falsos resultados. Neste caso deve-se fazer um branco filtrando-se a amostra que passou um tempo na mesa agitadora sem o adsorvente. A Figura 6 mostra o resultado deste experimento. Observou-se que o simples fato de filtrar já reduz a concentração de forma substancial (66,5% para 1 mg/l, por exemplo).

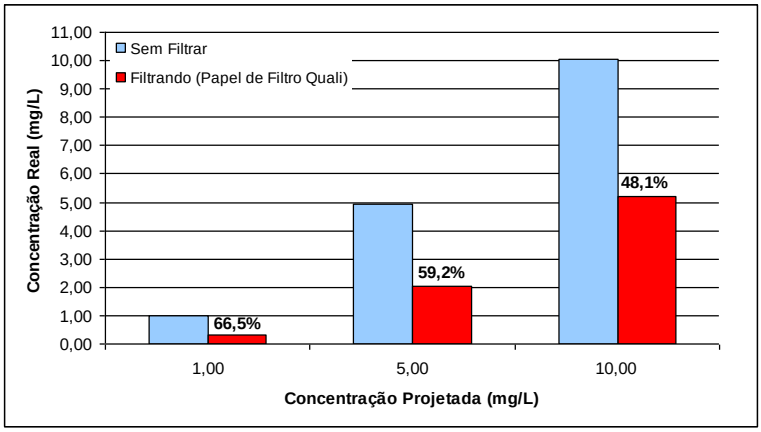

Figura 12 – Influência do papel de filtro nos ensaios de adsorção

Desta forma, recomenda-se utilizar a centrifugação como método de separação do adsorvente da solução tratada. Pode-se pensar ainda em fazer uma correlação entre a concentração com e sem filtração e corrigir os resultados. Ressalta-se, porém, que a torta formada no filtro pode fazer variar esta correlação e testes já realizados indicam erros elevados para baixas concentrações.

Os experimentos iniciais de adsorção do corante Remazol Red com a lama vermelha não foram satisfatórios. Os resultados (em vermelho na Figura 12) mostram valores de concentração superiores à concentração inicial. O que ocorreu foi que a lama vermelha liberou uma coloração (Figura 13), cujo pico (λ=514 nm) ainda está na faixa de comprimento de onda deste corante (ver Figura 14)

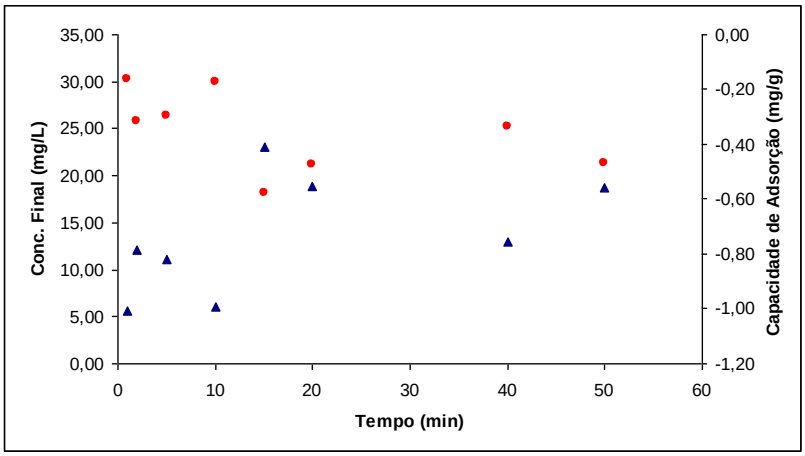

Figura 13 – Variação da concentração final do Remazol Red (●) e da capacidade de adsorção da lama vermelha(▲) em função do tempo. (A=300 rpm, Massa=2g, Co=10 mg/l)

Estes valores elevados de concentração final induzem à valores de q (capacidade de adsorção) negativos (dessorção).

A Figura 13 mostra a variação de cor liberada, quando posta em contato com a água a 400 rpm nos diversos tempos estudados.

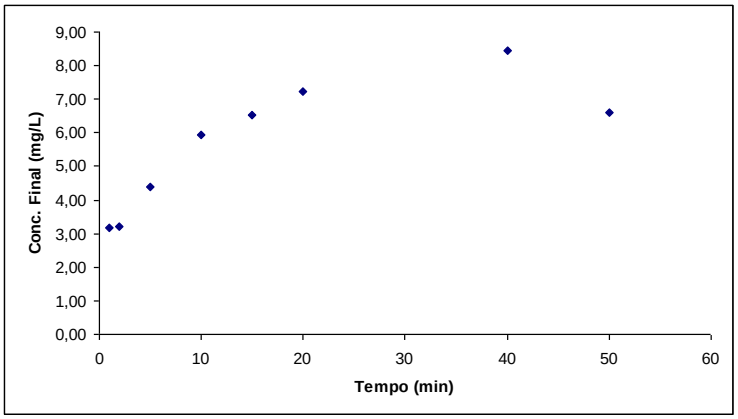

Figura 14 – Cinética de dessorção da cor da lama vermelha

Através da Figura 14 pode-se observar em azul o pico do Remazol Red (514 nm, curva em azul) e que neste comprimento há muitos interferentes liberados pela lama vermelha (curva em vermelho).

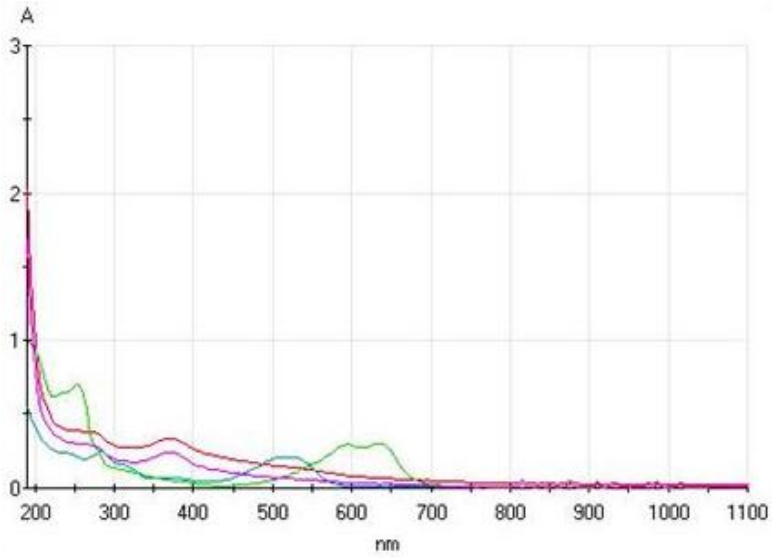

Figura 15 – Varredura do espectro da Lama vermelha (vermelho) e dos corantes Remazol red (azul) e Solophenyl red (verde).

Como os resultados obtidos não foram satisfatório decidiu-se não continuar os estudos desse corante com a lama vermelha. Como o objetivo do trabalho também era comparar a eficiência dos dois adsorventes estudados não foram feitos testes com a argila esmectita. O estudo seguinte se deu com o corante Solophenyl Red.

4.2.2- Adsorção Corante Solophenyl Red pela Argila Esmectita

A Tabela 11 mostra os valores da concentração final do corante (Cf) para a cinética de adsorção, a partir de uma solução de 10 mg/l no intervalo de 1 a 50min.

Tabela 11 - Concentrações finais medias do Solophenyl red (*Ci* = 10 mg/l) no período de 1 a 50 min

Tempo de contato (min)	Concentração final (mg/l)	
	argila esmectita *in natura*	argila esmectita calcinada
1	3,713	2,829
2	2,310	2,719
5	2,997	2,187
10	2,175	1,333
15	7,347	1,239
20	8,128	1,043
50	5,254	0,752

A Figura 16 apresenta a variação da quantidade adsorvida do corante pela argila em função do tempo de contato, para fins de comprovação da eficiência de remoção foram feitos testes com a argila *in natura* e a argila calcinada:

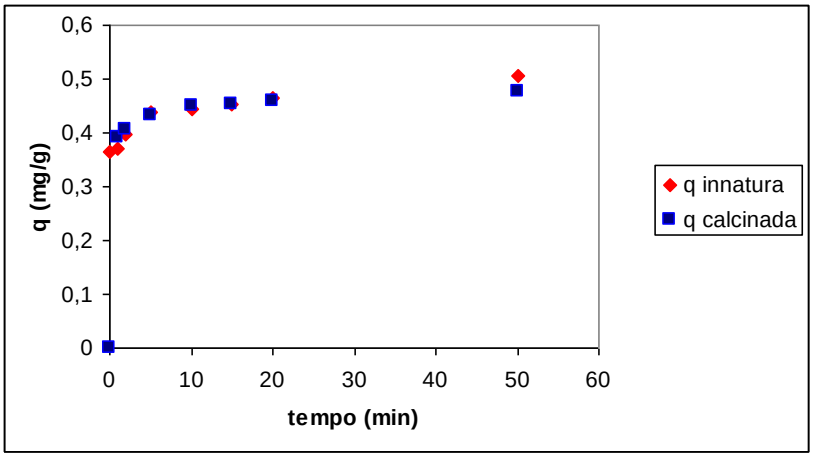

Figura 16 – Cinética de adsorção do corante Solophenyl Red (Ci = 10 mg/l) pela argila esmectita *in natura* e pela argila esmectita calcinada a 400ºC

Observa-se pela Figura 15 que é necessário um tempo de contato razoavelmente curto, de aproximadamente 4 minutos, para alcançar o equilíbrio utilizando tanto a argila *in natura* quanto a argila tratada termicamente.

4.2.3 - Corante Solophenyl Red e Lama Vermelha

Com a lama vermelha e o corante Solophenil Red ocorreu o mesmo problema abordado para ela e o Corante Remazol Red no item 4.2.2.1. Como se pretende comparar os dois adsorventes, partiu-se então para a escolha de outro corante.

4.2.4 – Adsorção do Corante Indosol pela Lama vermelha

O corante Indosol apresentou uma rápida adsorção na lama vermelha, indicando que a constante cinética é elevada. Devido a esta rápida adsorção e redução na concentração de cerca de 90% em menos de 5 minutos (Figura 17), partiu-se para testar este corante com a argila.

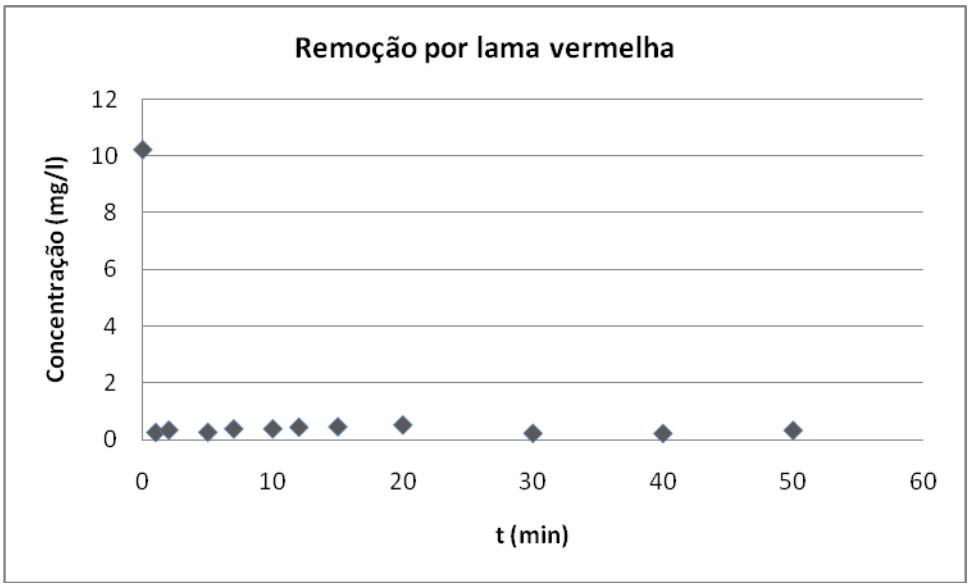

Figura 17: Remoção do Indosol em lama vermelha

4.2.5 – Indosol e Argila

De acordo com a figura 18, observa-se na argila o mesmo comportamento da lama vermelha em relação ao corante Indosol. Desta forma este foi selecionado e partiu-se então para a otimização do processo através de um planejamento experimental.

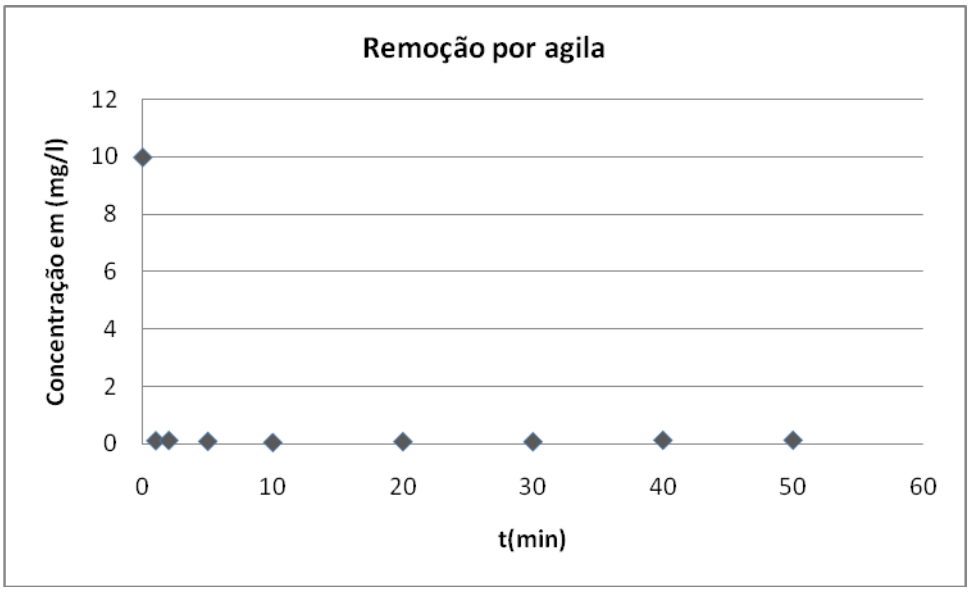

Figura 18: Remoção do Indosol em argila esmectita

Além da otimização o planejamento permitirá verificar da influência de variáveis dependentes no processo de adsorção.

4.3 – Planejamento Experimental com o Corante Indosol

Com a utilização do planejamento experimental fatorial foi possível fazer um estudo mais abrangente das variáveis independentes, realizando de maneira mais organizada uma quantidade mínima de experimentos (BOX *et al.*, 1978; BARROS NETO *et al.*, 1995).

4.3.1 Corante Indosol e a lama vermelha

A Tabela 12 apresenta a matriz de planejamento com a média dos resultados obtidos da variável resposta (Qm) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada, referente aos ensaios utilizando a lama vermelha como adsorvente na remoção do corante Indosol.

Tabela 12 – Matriz de planejamento para um fatorial 2^3 para a lama vermelha

Ensaios com lama vermelha	M (g)	pH	A (rpm)	Q_m ($mg.g^{-1}$)
1	+	+	+	0,039
2	+	+	-	0,039
3	+	-	+	0,021
4	+	-	-	0,028
5	-	+	+	0,115

6	-	+	-	0,110
7	-	-	+	0,047
8	-	-	-	0,068
9	0	0	0	0,054
10	0	0	0	0,054
11	0	0	0	0,054

A Equação 19 apresenta o modelo empírico com os parâmetros estatisticamente significativos obtido pela regressão linear dos dados experimentais da Tabela 12.

$$Qm = 0,055 + 0,017\ pH - 0,027\ M - 0,01\ pH\ M + 0,005\ pH\ A \qquad (19)$$

Observa-se pela Equação 19 que o segundo termo representou uma influência positiva do pH sobre a quantidade adsorvida, ou seja, a medida que se aumenta o pH obtém-se uma elevado valor de Q. Enquanto que no terceiro termo da Equação 19, a variável massa do adsorvente (M) apresentou uma influência negativa, ou seja, quando houver um aumento da massa haverá uma redução no valor da variável de saída Q. O efeito negativo dos fatores pH e massa (M) combinados expressado no terceiro termo indica um decréscimo da quantidade adsorvida, quando a agitação for constante. Verificou-se também a influência positiva do efeito da interação entre as variáveis pH e agitação (A).

A Tabela 13 mostra a avaliação do modelo pela metodologia da análise de variância (ANOVA) a qual indica que o modelo é estatisticamente significativo e preditivo segundo Barros Neto *et al* 2001, pois ao serem comparados os valores dos testes F calculado e o tabelado obtém uma razão de 7,88 para a regressão e 25,84 para falta de ajuste, e quando essas razões é maior que 1 e maiores que 5 respectivamente, o modelo é estatisticamente significativo e preditivo. Além desta análise a ANOVA apresenta o coeficiente de correlação R^2 o qual quanto mais próximo da unidade mais ajustado são os dados experimentais ao modelo, e as variâncias explicáveis simples e máximas que quanto mais próximas de 100% menos erros estarão sendo adicionados ao modelo, devido a falta de ajuste, a erros experimentais etc.

Tabela 13 – Avaliação do ajuste dos dados e significância estatística do modelo para a lama vermelha

TABELA ANOVA _ Aglomerados			
Fonte de Variação	Soma Quadrática	Números de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	74,62572	6	12,4376
Resíduos	5,62233	11	0,5111
Falta de Ajuste	5,44958	4	1,3624
Erro Puro	0,17275	11	0,0157
Total	80,25	21	
Ftabelado REG	**3,09**	Fc/Ftab	**7,88**
Ftabela da F.Aj	**3,3567**	Fc/Ftab	**25,84**
%Mx. Explicada	92,99		
%Mx. Explicável	99,78		
R^2	**0,93**		

As Figuras 19, 20 e 21 apresentam as superfícies de resposta do planejamento realizado para o corante Indosol, geradas com auxílio do software Statistica para Windons 5.0.

De acordo com a Figura 18 observa-se que com o aumento do pH, há um aumento na quantidade de corante adsorvida (Q) para toda faixa de agitação (A) estudada.

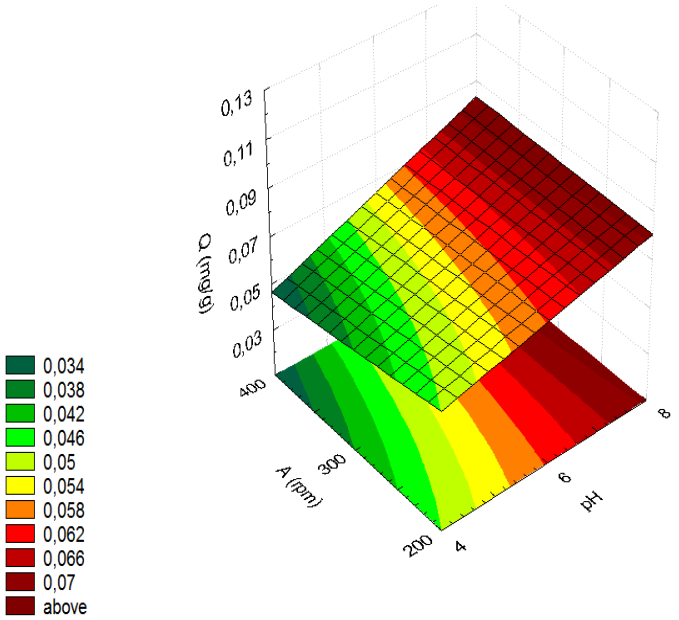

Figura 19 - Efeito da velocidade de agitação (A) e pH sobre a quantidade adsorvida do corante Indosol por unidade de massa do adsorvente lama vermelha

Na investigação das variáveis agitação (A) e quantidade de adsorvente (M) em função da capacidade adsortiva (Q), ilustrado na Figura 19, observa-se que maiores valores de Q encontram-se quando há um decréscimo na quantidade de massa (M) para qualquer faixa de agitação estudada.

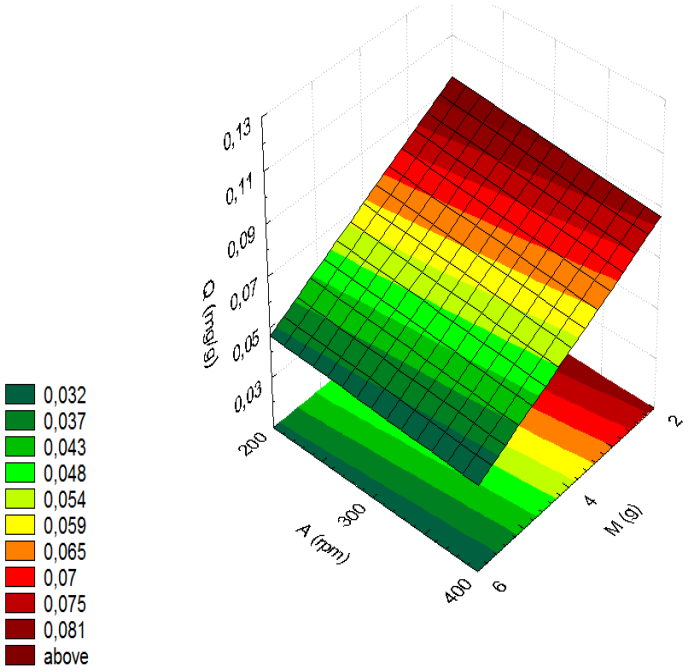

Figura 20 – Efeito da quantidade de adsorvente e agitação sobre a quantidade adsorvida do corante Indosol por unidade de massa do adsorvente.

Na Figura 20 comprova-se a influência significativa dos efeitos das variáveis massa (M) e pH já apresentados na Equação 19. Com o aumento do pH e o decréscimo da massa obteve-se o valor máximo da quantidade adsorvida de aproximadamente 0,11 mg. g^{-1}.

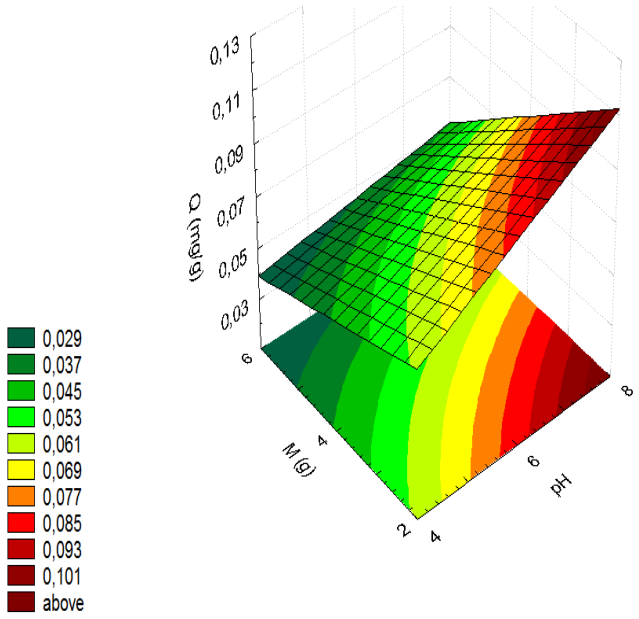

Figura 21 - Efeito da massa (M) e do pH sobre a quantidade adsorvida do corante Indosol por unidade de massa do adsorvente lama vermelha.

A influência dos efeitos significativos no modelo foi representada graficamente pelo gráfico de Pareto exposto na Figura 22, o qual comprova mais uma vez, que a variável de maior influência neste processo adsortivo foi a quantidade de adsorvente (M), seguida da variável pH e depois o efeito da interação entre massa (M) e pH.

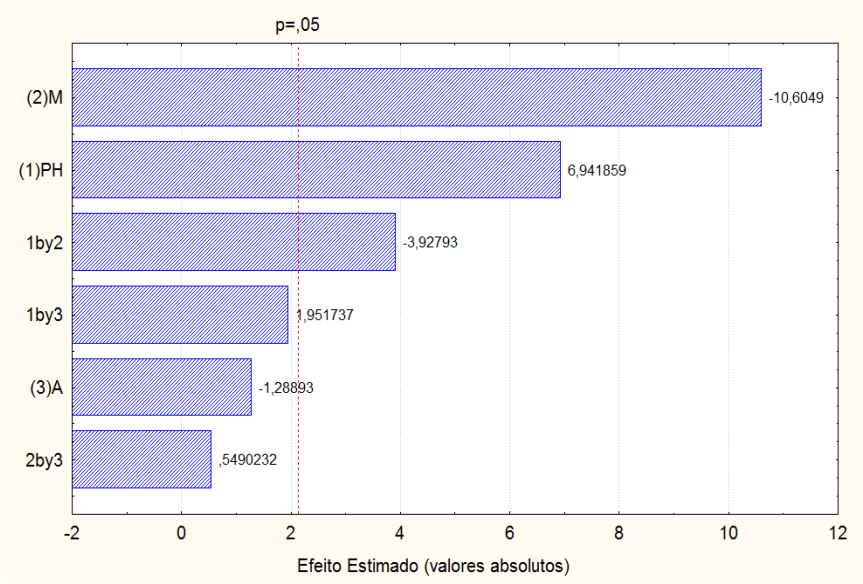

Figura 22 – Gráfico de Pareto das variáveis que influenciam no processo

4.3.2 Corante indosol e a argila esmectita

Para a argila esmectita, assim como feito anteriormente para a lama vermelha, elaborou-se uma matriz de planejamento e observou-se as variáveis dependentes do processo pela técnica do planejamento fatorial. Na Tabela 14 estão apresentados as possíveis combinações das variáveis, assim como também o valor médio da quantidade adsorvida obtida em cada ensaio experimental.

Tabela 14 – Matriz de planejamento para um fatorial 2^3

Ensaios com Argila	M (g)	pH	A (rpm)	Q_M ($mg.g^{-1}$)
1	+	+	+	0,029
2	+	+	-	0,027
3	+	-	+	0,038
4	+	-	-	0,039
5	-	+	+	0,088
6	-	+	-	0,090
7	-	-	+	0,116
8	-	-	-	0,119
9	0	0	0	0,044
10	0	0	0	0,043
11	0	0	0	0,043

A Equação 20 apresenta o modelo empírico com os parâmetros estatisticamente significativos obtido pela regressão dos dados experimentais da Tabela 14.

$$Qm = 7,052 – 0,889\ pH – 0,203\ M \qquad (20)$$

Observa-se pela Equação 20 que o pH representou uma influência negativa sobre a quantidade adsorvida, ou seja, a medida que se aumentou o pH obteve-e uma diminuição da quantidade adsorvida do corante pela argila. No terceiro termo da Equação 20 verifica-se que a variável massa do adsorvente (M) apresentou também influência negativa, ou seja, com um aumento da massa haverá uma redução no valor da variável de saída Qm.

A Tabela 15 mostra a avaliação do modelo pela metodologia da análise de variância (ANOVA) a qual indica que o modelo é estatisticamente significativo, pois ao serem comparados os valores dos testes F calculado e o tabelado obtém uma razão de 1,83 para a regressão, e segundo Barros Neto *et al* 2001 quando esta razão é maior que 1 o modelo é estatisticamente significativo.

Além desta análise a ANOVA apresenta o coeficiente de correlação R^2 o qual quanto mais próximo da unidade mais ajustado são os dados experimentais ao modelo, e as variâncias explicáveis simples e máximas que quanto mais próximas de 100% menos erros estarão sendo adicionados ao modelo, devido a falta de ajuste, a erros experimentais, etc.

Tabela 15 – Avaliação do ajuste dos dados e significância estatística do modelo para a argila

TABELA ANOVA _ Aglomerados			
Fonte de Variação	Soma Quadrática	Números de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	13,773	6	2,2955
Resíduos	4,477	11	0,4070
Falta de Ajuste	3,87400	4	0,9685
Erro Puro	0,60300	11	0,0548
Total	18,25	21	
Ftabelado REG	**3,09**	Fc/Ftab	**1,83**
Ftabela da F.Aj	**3,3567**	Fc/Ftab	**5,26**
%Mx. Explicada	75,47		
%Mx. Explicável	96,70		
R^2	**0,755**		

As Figuras 23e 24 apresentam as superfícies de resposta do planejamento realizado para adsorção do corante Indosol através da argila, geradas com auxílio do software Statistica for Windons 5.0.

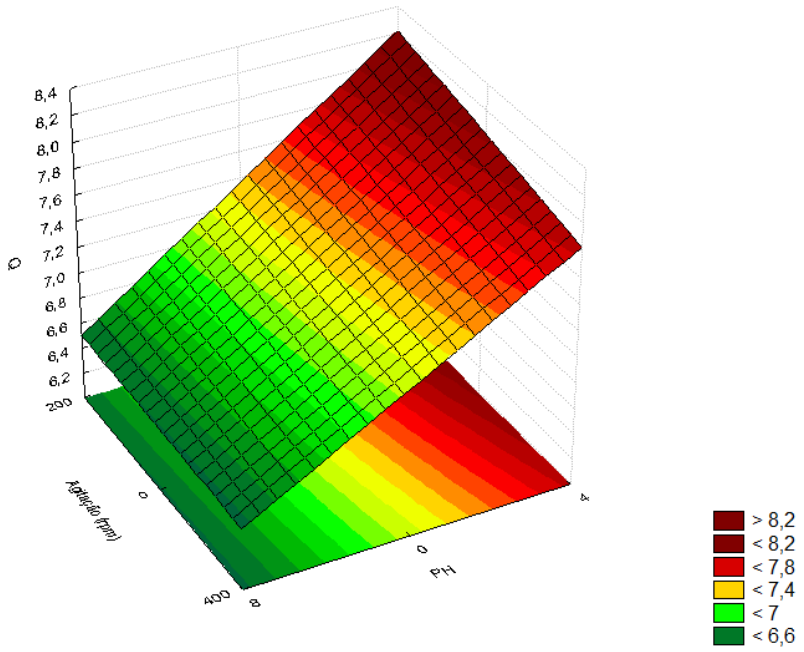

Figura 23 - Efeito da velocidade de agitação (A) e pH sobre a quantidade adsorvida do corante Indosol por unidade de massa do adsorvente argila.

De acordo com a Figura 21 observa-se que com o aumento do pH, há uma diminuição na quantidade de corante adsorvida (Q) para toda faixa de agitação (A) estudada.

Na Figura 22 comprova-se a influência dos efeitos das variáveis massa (M) e pH (pH). Com o decréscimo da massa e do pH obteve-se o máximo da quantidade adsorvida de aproximadamente 0,119 mg. g^{-1} .

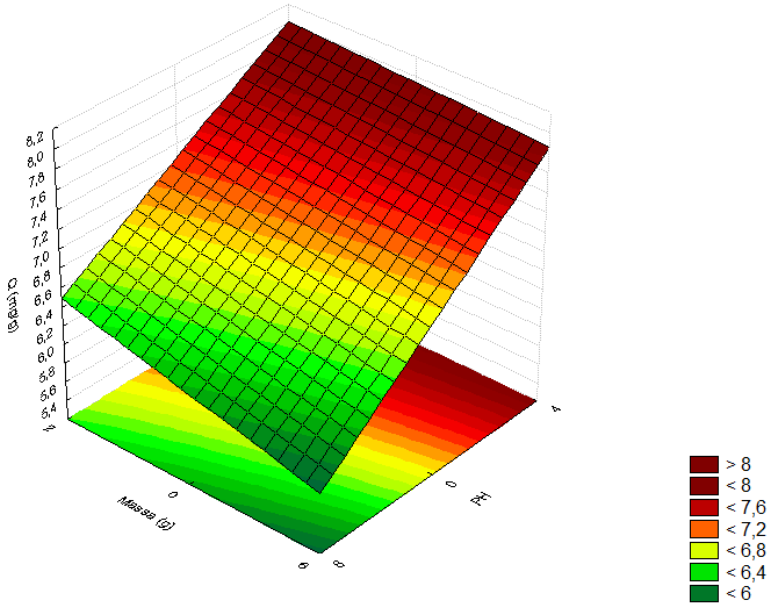

Figura 24 – Efeito da massa (M) e do pH sobre a quantidade adsorvida do corante Indosol por unidade de massa do adsorvente argila

A influência dos efeitos significativos da quantidade de adsorvente (M), da variável pH (pH) e da interação entre massa (M) e pH (pH) no modelo foi representada graficamente pelo gráfico de Pareto exposto na Figura 25.

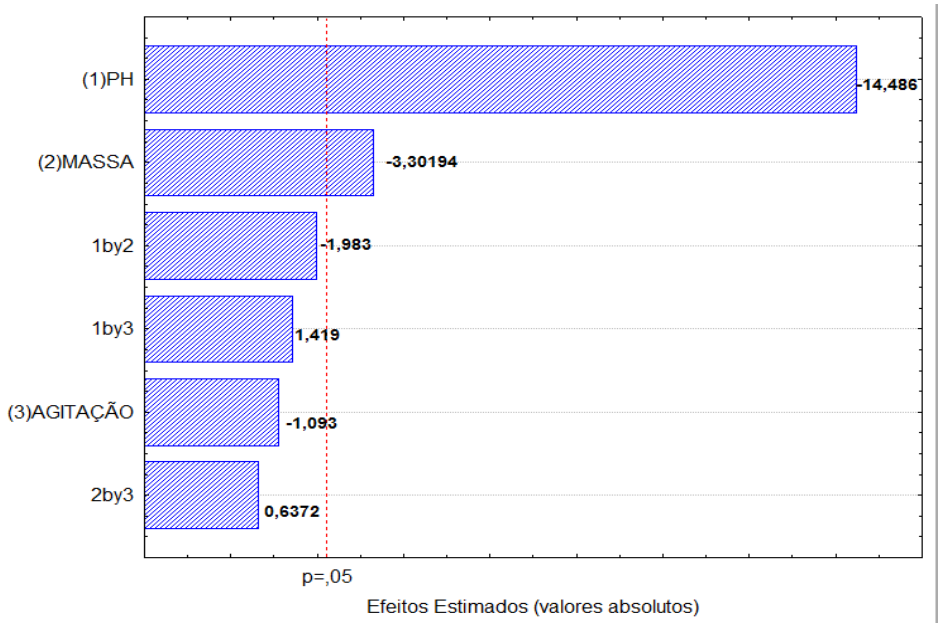

Figura 25 – Gráfico de Pareto das variáveis que influenciam no processo.

4.4. Estudo Cinético

O estudo cinético teve como objetivo determinar o tempo de equilíbrio entre as fases líquida e sólida durante o processo de remoção do corante pelos adsorventes argila e lama vermelha.

Para o corante Indosol, em ambos adsorventes a capacidade máxima de adsorção ocorreu em aproximadamente 1 mim, mostrando que o equilíbrio é alcançado em um tempo de contato muito curto, conforme representado nas Figuras 26 e 27:

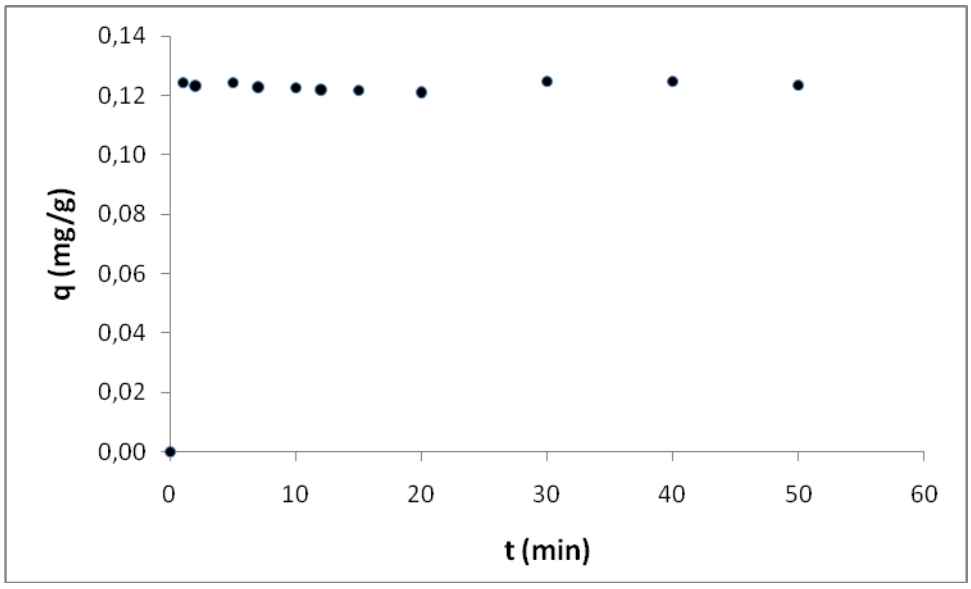

Figura 26: Cinética da remoção do Indosol em lama vermelha. (♦) pontos experimentais. pH =8, agitação de 200 rpm, m= 2 g

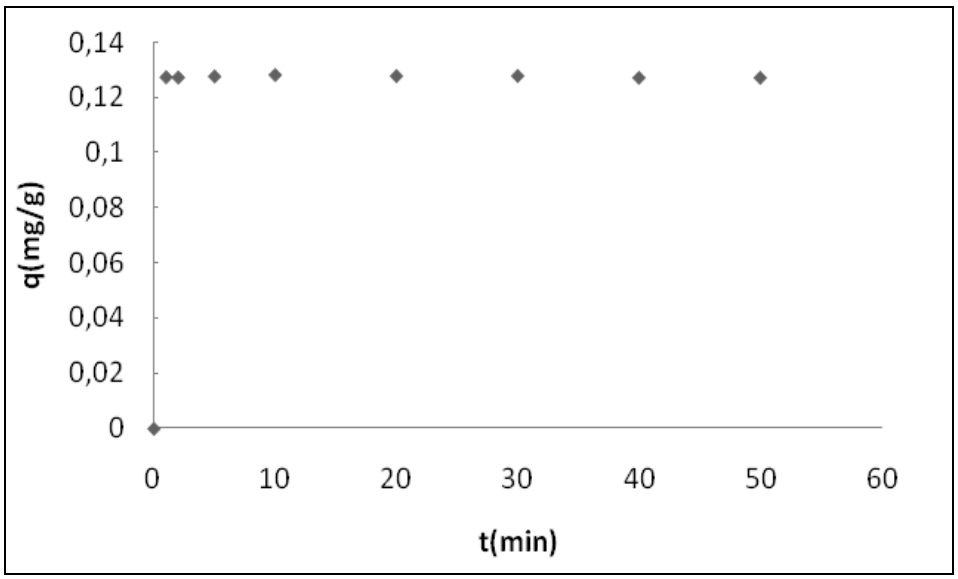

Figura 27: Cinética da remoção do Indosol em argila esmectita. (♦) pontos experimentais. pH =4, agitação de 200 rpm, m= 2 g

A adsorção de corantes em lama vermelha e argila nessas condições ocorreu rapidamente, foi necessário apenas um curto tempo inicial de contato e então estagnou com o aumento do tempo de contato. De acordo com Schimmel (2008), em geral, o mecanismo para adsorção de corantes envolve os passos seguintes: (1) migração das moléculas de corante da solução para a superfície do adsorvente, (2) difusão do corante pela camada limite para a superfície do adsorvente, (3) adsorção do corante em um sítio ativo na superfície do adsorvente, e (4) difusão intrapartícula do corante no interior dos poros do adsorvente. Uma possível causa para explicar esse fato está ligada ao tamanho da molécula.

4.5. Estudo de Equilíbrio

A partir dos dados cinéticos, foram realizados ensaios de equilíbrio para o corante Indosol em ambos os adsorventes, objetivando-se obter as capacidades máximas de adsorção. O estudo do equilíbrio foi realizado tanto para temperatura constante como para temperatura variável (ambiente (27^{o}C, 30^{o}C e 50^{o}C), aplicando essa metodologia para os dois adsorventes. O tempo empregado foi de 1 min, pH 8 para a lama e pH 4 para a argila, com agitação de 200 rpm.

4.5.1 Lama Vermelha

Para a lama vermelha conforme mostra a Figura 28, para temperatura ambiente, não houve um bom ajuste na linearização do modelo de Langmuir. Ao se aplicar o modelo de Freundlich, obteve-se um valor de n=0,5554, indicando que o modelo de Langmuhir não é o mais indicado.

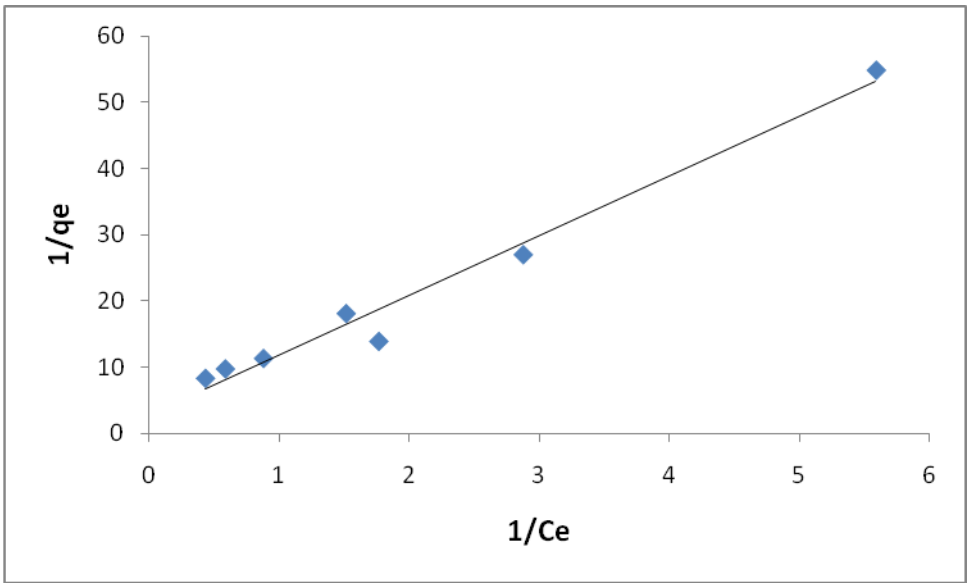

Figura 28 -Linearização do modelo de Langmuhir.

A Figura 29 apresenta os modelos obtidos a partir das equações de Langmuhir, Freundlich e de Langmuhir-Freundlich junto com os pontos experimentais para a temperatura ambiente (27^{o}C).

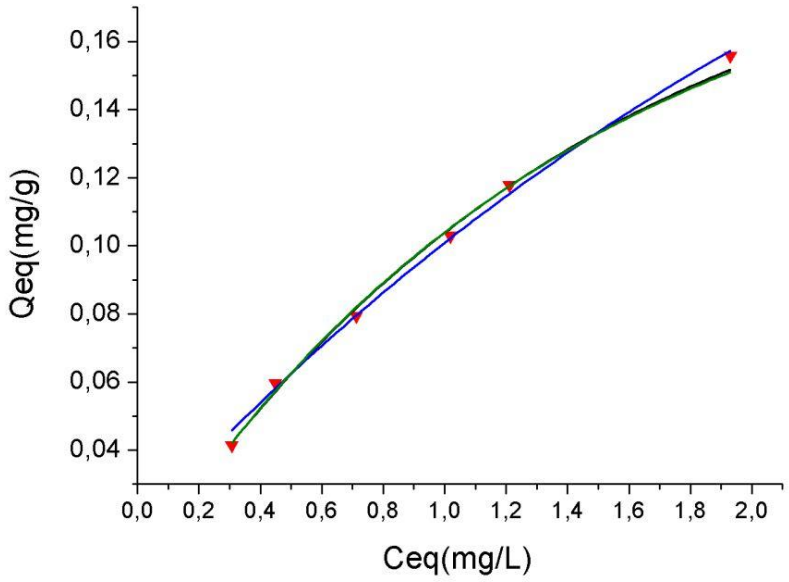

Figura 29: Testes de equilíbrio para o Indosol (▲) pontos experimentais, **(—)** Isoterma de Freundlich,(—) Isoterma de Langmuir-Freundlich, (—) Isoterma de Languimir com T= temperatura ambiente (28ºC), pH =8, agitação de 200 rpm, m= 2 g e tempo fixado em 1 minuto.

De acordo com os dados da Tabela 20, observa-se que o modelo de Freundlich é o que melhor representa o comportamento da adsorção do Indosol na lama vermelha a 28 ^{o}C.

Tabela 20 - Comparação entre os dados experimentais e os modelos obtidos para a adsorção do corante Indosol na lama vermelha a T= 28ºC, pH =8, agitação de 200 rpm, m= 6 g e tempo fixado em 1 minuto.

Freundlich			Langmuir-Freundlich			Langmuir		
Q modelo	Q experimental	esvio padrão	Q modelo	Q experimental	esvio padrão	C modelo	Q experimental	d esvio padrão
0,048	0,036 8	0,233	0,0374	0,036 8	-0,0160	0,044	0,036 8	-0,1598
0,0603	0,055 5	0,080	0,0652	0,055 5	-0,1488	0,060	0,055 5	-0,0765
0,0582	0,072 2	,241	0,0592	0,072 2	0,2196	0,057	0,072 2	0, 2600
0,085	0,088 7	,044	0,0936	0,088 7	-0,0524	0,091	0,088 7	-0,0285
0,1039	0,103 3	0,006	0,1056	0,103 3	-0,0218	0,111	0,103 3	-0,0694
0,1232	0,121 3	0,015	0,1115	0,121 3	0,0879	0,129	0,121 3	-0,0597
			Parâmetros do modelo					

n	0,5554	n	1,861	K eq	0,02827
K eq	0,0756	Ke q	2,543	C SAT	0,23104
		QS AT	0,1203		

Para a temperatura de 30ºC, observa-se um comportamento muito próximo do resultado a 50°C, como será verificado mais adiante. Todavia há uma maior discrepância em relação a 28°C. Este fato pode ser também devido a mudança do sistema de agitação (mesa agitadora com agitação e mesa agitadora com agitação e temperatura).

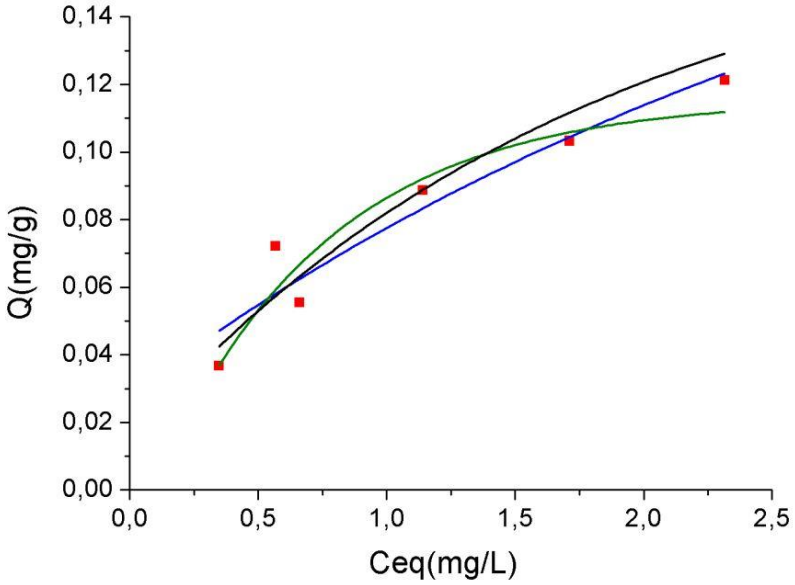

Figura 30: Testes de equilíbrio para o Indosol (■) pontos experimentais, **(---)** Isoterma de Freundlich,(---) Isoterma de Langmuhir-Freundlich, (---) Isoterma de Langmuhir. com T= 30ºC, pH =8, agitação de 200 rpm, m= 2 g e tempo fixado em 1 minuto.

Tabela 21 - Comparação entre os dados experimentais e os modelos obtidos para a adsorção do corante Indosol na lama vermelha a T= 30ºC, pH =8, agitação de 200 rpm, m= 6 g e tempo fixado em 1 minuto.

Freundlich			Langmuir-Freundlich			Langmuir		
Q modelo	Q experimental	esvio padrão	Q modelo	Q experimental	esvio padrão	Q modelo	Q experimental	d esvio padrão
0	0,041		0,0	0,041	-	0,	0,04	-
,0452	4	0,084	418	4	0,0096	042	14	0,0096
0	0,059		0,0	0,059	0	0,	0,05	0,
,0585	7	,021	576	7	,0365	057	97	0386
0	0,079		0,0	0,079	-	0,	0,07	-
,0801	4	0,009	822	4	0,0341	082	94	0,0317
0	0,102		0,1	0,102	-	0,	0,10	-
,1021	9	,008	052	9	0,0219	105	29	0,0209
0	0,117		0,1	0,117	0	0,	0,11	0,
,1148	8	,026	172	8	,0051	1172	78	0051
0	0,155		0,1	0,155	0	0,	0,15	0,
,1575	8	0,011	511	8	,0311	15188	58	0258
			Parâmetros do modelo					
n = 0,6787	n= 0,6787		n	1,018		K eq	0,52 2	
K eq=0,1008	Keq= 0,1008		Ke q	0,564		Q SAT	0,30 2	
			QS AT	0,288 2				

Para a lama vermelha, conforme mostra a Figura 31, em 50ºC observa-se uma maior curvatura de equilíbrio para as concentrações mais elevadas. Pela Tabela 22, constata-se que o modelo que mais se ajusta é o de Freundlich.

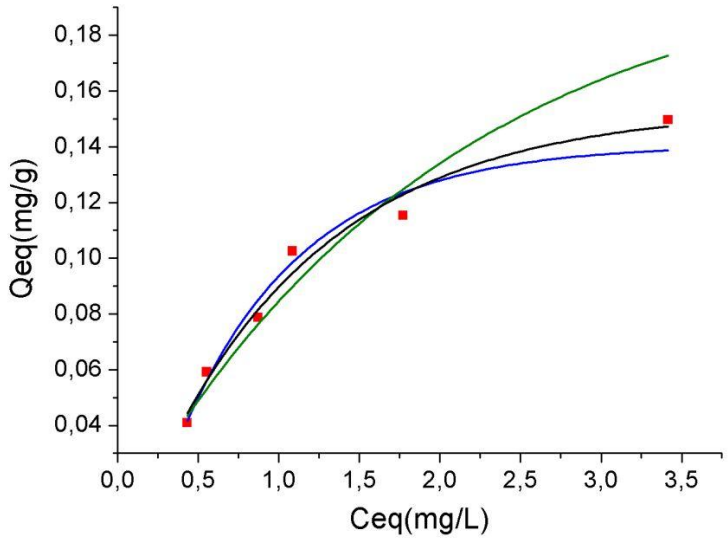

Figura 31: Testes de equilíbrio para o Indosol (■) pontos experimentais, **(---)** Isoterma de Freundlich (azul),(---) Isoterma de Langmuhir -Freundlich (verde), (---) Isoterma de Langmuhir (preta). Com T= 50ºC, pH =8, agitação de 200 rpm, m=2 g e tempo fixado em 1 minuto.

Tabela 22 - Comparação entre os dados experimentais e os modelos obtidos para a adsorção do corante Indosol na lama vermelha a T= 50ºC, pH =8, agitação de 200 rpm, m= 2 g e tempo fixado em 1 minuto.

Freundlich			Langmuir-Freundlich			Langmuir		
Q modelo	Q experimental	desvio padrão	Q modelo	Q experimental	desvio padrão	Q modelo	Q experimental	desvio padrão
0,0548	0,0409	-0,254	0,0416	0,0409	-0,017	0,043	0,0409	-0,049
0,0621	0,0592	-0,047	0,0559	0,0592	0,059	0,053	0,0592	0,117
0,0781	0,0788	0,009	0,0854	0,0788	-0,077	0,077	0,0788	0,023
0,0871	0,1026	0,178	0,0988	0,1026	0,038	0,09	0,1026	0,140
0,1116	0,1154	0,034	0,1226	0,1154	-0,059	0,124	0,1154	-0,069
0,1554	0,1497	-0,037	0,139	0,1497	0,077	0,173	0,1497	-0,135
			Parâmetros do modelo					
n	0,5038		n	1,7817		Keq	0,389	
Keq	0,0837		Keq	1,7450		Q^{SAT}	0,304	
			Q^{SAT}	0,1479				

4.5.2 - Efeito da temperatura na adsorção

Com o aumento da temperatura houve uma redução da quantidade adsorvida. Isso porque, o aumento da temperatura dificulta a formação do complexo de adsorção acarretando um decréscimo na quantidade adsorvida.

Segundo Coates (1969) as moléculas de corante têm uma tendência a se auto-associar (agregar) em soluções aquosas, fato que pode explicar o decréscimo da adsorção com o aumento da temperatura. Os corantes iniciam a formação de dímeros em concentrações muito baixas. A aglomeração só se completa depois de outras agregações,quando não existe mais possibilidade de ligações entre as moléculas (WALKER, 2001). A formação de dímeros é afetada pela concentração do corante, temperatura e tipo do solvente utilizado. Lambrecht (2007) concluiu que a adsorção do corante enfrentará resistências difusionais adicionais oriundas do efeito de agregação do corante em diversas concentrações, o que demonstra a complexidade do mecanismo de adsorção deste tipo de molécula.

A temperatura na adsorção de corantes, normalmente tem dois efeitos principais no processo de adsorção. O aumento da temperatura é conhecido por aumentar a taxa de difusão das moléculas do corante através da superfície estendendo-se pelas camadas e nos poros internos do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Além disso, mudanças na temperatura mudam a capacidade de equilíbrio do adsorvente por um adsorvato. Nos processos endotérmicos o aumento da temperatura resultará numa adsorção mais alta, enquanto que nos processos exotérmicos a

adsorção aumenta com o decréscimo da temperatura. A temperatura tem um efeito relevante na adsorção do corante, isto provavelmente é devido ao tamanho das moléculas do corante (Wang & Shu, 2006).

Os resultados da capacidade máxima adsortiva *(Q_A^{SAT})* e da constante de equilíbrio adsortivo *(K_A)* foram determinados utilizando-se os dados obtidos experimentalmente ajustados na transformação do modelo de Freundlich. Os valores estão expressos na Tabela 23.

Tabela 23 - Capacidade máxima adsortiva e constante de equilíbrio para diferentes temperaturas

T	**Capacidade Máxima Adsortiva** (Q_A^{SAT}) ($mg.L^{-1}$)	**Constante de Equilíbrio** (K_{eq}) ($L.mg^{-1}$)
30 °C	0,302	0,522
50 °C	0,304	0,389

Os resultados calculados de K_{eq} permitem uma **prévia avaliação** da ordem de grandeza do calor de adsorção Indosol-lama vermelha ΔH_{ADS} (kJ.mol^{-1}), através da Equação de Van't Hoff, descrita pela Equação 20.

$$\ln\left(\frac{k_{A2}}{k_{A1}}\right) = -\frac{\Delta H_{ADS}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (20)$$

Através da aplicação da Equação 20, determinou-se que calor de adsorção do processo Indosol- lama vermelha (ΔH_{ADS}) foi da ordem de - 11,96 kJ.mol^{-1}.

4.5.3 Argila esmectita

Em relação aos modelos da argila não foi possível linearizar os modelos. Por que o coeficiente linear foi negativo para todas as temperaturas. Ou seja, os modelos não tiveram significado físico.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1. CONCLUSÕES

A lama vermelha e a argila esmectita apresentaram uma boa capacidade de remoção do corante Indosol e uma viável alternativa nos tratamentos de efluentes com esse tipo de corante, pois trata-se de um adsorvente de baixo custo e alta disponibilidade.

A quantidade adsorvida do corante pela lama vermelha e para a argila, foi influenciada pelo efeito das variáveis pH e concentração do adsorvente (M).

O valor máximo da quantidade adsorvida pela lama vermelha (0,110 mg.g-1) foi obtido em situações de baixa concentração de massa do adsorvente e elevadas faixas de pH, para a argila o valor máximo (0,119 mg.g-1)foi obtido em baixa concentração de massa e baixa faixa de pH.

A avaliação pela metodologia ANOVA indicou que o modelo apresentou bom ajuste e é preditivo podendo ser usado na simulação do tratamento de efluentes de indústrias têxteis contaminados com o corante Indosol, dentre da faixa das variáveis estudadas.

Estudos mostraram que a Isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais para a lama vermelha.

Para a argila não foi possível linearizar os modelos, o coeficiente linear foi negativo para todas as temperaturas, os modelos não tiveram significado físico.

5.2. PERSPECTIVAS

- Avaliar o comportamento da argila, que apesar de remover os corantes não se ajusta aos modelos.

- Investigar métodos (peletização, imobilização em suporte e sinterização) para aumentar a granulometria dos adsorventes e viabilizar emprego em colunas de leito fixo;

- Utilizar efluente real e realizar sua caracterização, comparando os resultados com o efluente sintético para uma futura e possível aplicação industrial;

- Analisar o efeito da presença de outros contaminantes do efluente real na remoção do corante;

-Utilizar outros adsorventes, especialmente, provenientes de rejeitos industriais;

-Avaliar a regeneração do adsorvente utilizado (adsorção/dessorção)

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHÃO, A. J., SILVA, G. A. **"Influência de alguns contaminantes na toxicidade aguda de efluentes da indústria têxtil"**. *Revista Química Têxtil* 67, pp. 8-34. 2002

ANDRADE

AL-QODAH, Z. **"Adsorption of dyes using shale oil ash"**. *Water Research* 17, pp. 4295-4303. 2000.

AL-ASHEH, S.; BANAT, F. **Adsorption of zinc and copper ions by the solid waste of the**

olive oil industry, Adsorp. Sci. Techno. 19, 117-129. 2000

BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SING, D. & MARHANT, R., **Microbiol decolorization of textile dye containing effluents: a review**, Bioresource Technology. 1996.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, J.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**, Campinas : Editora. Unicamp, 2001.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal – RN. 2000.

CAMMAROTA, M. C., COELHO, M. A. "**Tratamento enzimático para remoção de cor de efluentes da indústria têxtil"**. *Revista Química têxtil* 65, pp. 40-48. 2001.

CAVALCANTI, J. V.F. L. **Preparação e utilização de uma argila organofílica como adsorvente de Fenol** . Dissertação de Mestrado. UFPE , Recife, 2008.

COATES, E. **"Aggregation of dyes in aquous solution"** J. Soc. Dyers and Clorists, 1969

COSTA, M.G., OLIVEIRA, E. H. C., FERREIRA, J. M. , SOBRINHO, M. A. M., BARAÚNA, O. S. **Influência do pH e da concentração da lama vermelha na adsorção do íon metálico níquel em soluções aquosas.** Anais do 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Campina Grande PB, 2008

CUSTÓDIO L., VIEIRA, C., DA SILVA, G. L., DA SILVA, M. G. C., SILVA, V. L. **Avaliação da Remoção de Cor em Efluentes de Lavanderias Industriais de Jeans, Utilizando o Processo de Adsorção em Argilas Esmectitas em Leito Fixo.** Anais do VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Campinas 2005.

DIAS, E. R. A. **Preservação da água - questão de sobrevivência.** Jornal da Agricultura Orgânica. Julho 2000.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3rd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1999.

GEANKOPLIS, C. J. **"Transport process and unit operations"** PTR Prentice Hall, 4rd ed., USA, 1993.

GREGG, S. I. e SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area And Porosity**. Academy Press Inc., 2ª ed., 1982.

GUARATINI, C. C. I. e ZANONI, M. V. B. "**Corantes Têxteis**", *Química Nova* 23, pp. 1-21. 2000.

GUPTA, V. K., JAIN, R., VARSHNEY, S., SAINI, V.K. "**Removal of React fix Navy Blue 2 GFN from aqueous solutions using adsorption techniques"**. *Journal of Colloid and Interface Science* 307, pp. 326-332.2007.

HAN, R., ZHANG J., ZOU W., SHI J., LIU H., **Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff,** Journal of Hazardous Materials B125, p. 266–271, 2005.

HAMEED, B.H., AHMAD, A.A., AZIZ, N. "**Isotherms, kinetics and thermodynamic of acid dye adsorption on activated palm ash"**. *Chemical Engineering Journal*, *in press* 2007.

HAMEED, B.H., AHMAD, A.L., LATIFF, K.N.A. **Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust**, Dyes and Pigments 75, 143-149, 2007b.

HODA, N., BAYRAM, E., AYRANCI, E., "**Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth"**. *Journal of Hazardous Materials*, B137, pp. 344-351, 2006.

HOLME, **J. Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes**. J. Griffiths Ed., Blackwell Scent. Publ., Oxford, 1984.

IBC International Country Risk Guide, Jamaica, 1993.

IMMICH, A.P. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *azadirachta indica* como adsorvente,** Dissertação de Mestrado. UFSC. Florianópolis 2006.

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

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W. H.; BABEL, S. – "**Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals**." Science of the Total Environment. 2006,a.

LAMBRECHT, R. **"Adsorção do corante azul 5g em carvão ativado e em xisto retortado."** Paraná: Dept. de Engenharia Química, universidade estadual de Maringá, 2007.

MALL , I. D., SRIVASTAVA, V. C., AGARWAL, N. K**. "Removal of Orange-G and Methyl Violets dye by adsorption onto bagasse fly ash – kinectic study and equilibrium isotherm analyses".**Yes and Pigments, 2006.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C. & HARRIOT, P. "**Unit Operations of Chemical Engenieering**", McGraw-Hill, 1985.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Enginnering.** McGraw Hill International Ed., 6th ed., 2001.

MENÉNDEZ, J. A., ILLÁN-GOMEZ, M. J., LÉON Y LÉON, C. A. "**On the difference between the isoeletric point and the point of zero charge of carbons**" *Carbon* 33, pp. 1655-1659. 1995.

MOTSCHI, H.; **Chemical Safety.** M. Richardson Ed.; V. C. H. Publ., 1994.

NUNN, R. F. – **Advances in red mud dewatering and disposal technologies**. The Minerals, Metals & Materials Society . 1998.

OLIVEIRA, C. C. N., **Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção decorante textile "Remazol Black B" sobre bagaço de cana-de-açucar in natura e carvãoativado.** Pernambuco: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal dePernambuco, 2003. Tese (Mestrado).

ÖZACAR, M., SENGIL, Đ.A., **"Adsorption of metal compelx dyes from aqueous solutions by pine sawdust**". *Bioresource Technology* 96, pp. 791-795. 2005.

PEREIRA, M. F. R.; SOARES S.F.; ÓRFÃO J.J.M. & FIGUEIREDO J.L., **Adsorption of dyes on active carbouns: ifluence of surface chemical groups**, Carbon, 41, p.811-821, 2003.

PETERNELE W. S., COSTA A. C. S, SALLO F. S., **Remoção do corante reativo azul 5G por**

adsorção em diferentes materiais lignocelulósicos, Biomassa & Energia, v. 3,n.1, p. 49-56, 2006

PRADHAN, J.; DAS, S. N.; DAS, J.; RAO, S. B.; THAKUR, R.S.; **Light Met**. 1996.

QADA, E.N.E., ALLEN, S.J., WALKER, G.M., **"Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm"**. *Chemical Engineering Journal* 124, pp. 103-110. 2006.

RATTE, I.D., **Technology couloring of textiles**, in: Chemistry of the Textiles Industry, C. M. CARR (ed). **Balckie Academic e Professional**. Glasgow, UK, p. 276-332, 1995.

REGALBUTO, J. R. e ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois, Chicago. 2004.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Cárbon activado: estructura, preparación y aplicaciones. In: Catalizadores y adsorbentes iberoamericanos para la remoción de metales pesados de efluentes indrustriales**, FUENTES, G. R. GARCIA, P. A. (Eds.). Ed. CYTED, pp. 25-44, Madri. 2000.

SCHIMMEL, D**. Adsorção dos corantes reativos Azul 5g E Azul Turquesa Qg em carvão ativado comercial.** Dissertação de mestrado. UNIOESTE, Toledo – PR 2008.

ROZZI, A., MALPEI, F., BONOMO, L. *et al.* **"Textile wastewater reuse in northern** Italy". Water Science Technology 39, 5, pp. 121-128. 1999.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and desorption processes**. New York. John Wiley & Sons. 1984.

RUTHEVEN, D.M. & GODDARD, **Sorption and diffusion of Aromatic Hydrocarbons in Faujasite Type Zeolites**. Equilibrium Isotherms and Separation Factors-Zeolits, 6, 275-282, 1986

SILVA, T. C., **Avaliação do resíduo argiloso proveniente da indústria do alumínio como adsorvente de corantes têxteis**, Dissertação de Mestrado. UFPE, Recife, 2008.

SILVA, G.L. **Redução de corantes em efluentes de processos de tingimentos de lavanderias industriais por adsorção em argila**. Tese de doutorado em Engenharia Química, Universidade de Campinas. Campinas SP. 2005.

SCHNEIDER, R. M. **"Adsorção de cromo (III) em carvão ativado".** *Dissertação de mestrado,*

UEM, Maringá, 2006.

SPERLING, E. V. **Considerações sobre a saúde de ambientes aquáticos**. Bio 1993;2(3):53-6.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2 ed. Edgard Blucher, v. 1. São Paulo, 1992

SUJANA, M. G.; THAKUR, R. S.; ACHARYA, B.C., DAS, S.N. e RAO, S.B. – **Effect of calcination and physico-chemical properties of red mud**. The Minerals, Metals & Materials Society, 1996.

TAN, I.A.W., HAMEED,B.H., AHAMED, A.L. **"Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon"**. Chemical Engineering Journal, 127, pp. 111-119. 2007

WORLD ALUMINIUM, 2009 http://www.world-aluminium.org Acessado em 28/09/09

WREGE, M. **A ética da água**. InformANDES (96):12.2000

YOUSSEF, A. M., El-NABARAWY Th. SAMRA, S. E. **"Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions".** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 235, p. 153. 2004.

ZAMORA, P.P. DURAN N. **Novas Tendências No Tratamento De Efluentes Têxteis** Quim. Nova, Vol. 25, No. 1, 78-82, 2002

ANEXOS

Algoritmo para Isotermas

Algoritmo para Freundlich (exemplo Lama Vermelha 30 graus)

```
% DADOS PARA Equilibrio da lama vermelha monocomponente
% ESTIMAÇAO DOS PARAMETROS NO MODELO
dados_equilibrio=xlsread('Lama Vermelha Temperatura de 30 graus.xls');
vetor_Qeq=dados_equilibrio(19:1:24,2);
vetor_Ceq=dados_equilibrio(19:1:24,3);
zica=[vetor_Qeq vetor_Ceq]
dados_experimentais=[vetor_Ceq vetor_Qeq];
% ESTIMAÇAO DOS PARAMETROS NO MODELO
% y=alfa*(x)/((beta-x^n)^1/n)
%chute inicial alfa=0.55 , beta=0.069 e n=1;
```

```
% programa principal
% estimação dos parâmetros
clear all
close all
global dados_experimentais
global icont
% carregar dados experimentais
dados
%numero de pontos
n_pontos=size(dados_experimentais,1);
% chute inicial para os parametros
x_par_0=[5 5]; % na ordem alfa e beta e n
%resolvendo a otimização
icont=1
options=optimset('LargeScale','off');
x_par_final=fminunc('est_par_0',x_par_0,options);
function fob=est_part_0(x)
global dados_experimentais
global icont
%parametros
Keq=x(1);
n=x(2);
% dados experimentais
y_exp=dados_experimentais(:,2);
x_exp=dados_experimentais(:,1);
y_mod=Keq*(x_exp).^n;
%funcão objetivo
fob=sum((y_mod-y_exp).^2);
icont=icont+1;
% programa principal
% estimação dos parâmetros
clear all
close all
global dados_experimentais
global icont vetor_Qeq vetor_Ceq
% carregar dados experimentais
dados
%numero de pontos
n_pontos=size(dados_experimentais,1);
% chute inicial para os parametros
x_par_0=[5 2]; % na ordem alfa e beta e n
%resolvendo a otimização
icont=1;
options=optimset('LargeScale','off');
```

```
x_par_final=fminunc('est_part_0',x_par_0,options);
%verificação do resultado
Keq=x_par_final(1);
n=x_par_final(2);
y_exp=dados_experimentais(:,2);
x_exp=dados_experimentais(:,1);
y_mod=Keq*(x_exp).^n;
z=length(x_exp);
% Q do modelo e Q experimenral
QM=Keq*(vetor_Ceq.^n);
n_Linhas=length(QM);
Qmod=QM(1:n_Linhas,1);
Z(:,1)=Qmod;
Z(:,2)=vetor_Qeq;
%Qmod
S=1:1:100;
n_Linhas3=length(S);
Cest(:,1)=S;
QM2=Keq*(Cest.^n);
n_Linhas2=length(QM2);
Qest=QM2(1:n_Linhas2,1);
B=Keq*(Cest.^n);
B2=B(1:n_Linhas2,1);
figure % grafico ESPERADO
plot(Cest,B2)
xlabel('Ceq (mg de Indosol/L)')
ylabel('Qmod (mg de Indosol/g de Lama Vermelha)')
% Q exp
Ceq=vetor_Ceq;
Qeq=vetor_Qeq;
t=Ceq(z,1);
f=Ceq(1,1);
C2=f:0.1:t;
Qmod=Keq*(C2.^n);
figure % grafico REAL
plot(Ceq,Qeq,'D',C2,Qmod,'k')
xlabel('Ceq (mg de Indosol/L)')
ylabel('Qeq (mg de Indosol/g de Lama Vermelha)')
legend('Experimental',0)
figure %grafico do erro
desvio=(y_exp-y_mod)./y_mod;
s=f:0.1:t;
d=t+1;
S2=0:0.1:d;
e=S2.*0;
plot(Ceq,desvio,'o',S2,e,'k')
xlabel('Ceq (mg de Indosol/L)')
ylabel('desvio padrão')
Qeq
y_mod
Keq
n
```

Algoritmo para Henry (exemplo Lama Vermelha 30 graus)

```
% programa principal
% estimação dos parâmetros
clear all
close all
global dados_experimentais
global icont
% carregar dados experimentais
dados
%numero de pontos
n_pontos=size(dados_experimentais,1);
```

```
% chute inicial para os parametros
x_par_0=[5 5]; % na ordem alfa e beta e n
%resolvendo a otimização
icont=1
options=optimset('LargeScale','off');
x_par_final=fminunc('est_par_0',x_par_0,options);
% DADOS PARA Equilibrio do Benzeno monocomponente
% ESTIMAÇAO DOS PARAMETROS NO MODELO
dados_equilibrio=xlsread('Lama Vermelha Temperatura de 30 graus.xls');
vetor_Qeq=dados_equilibrio(19:1:24,2);
vetor_Ceq=dados_equilibrio(19:1:24,3);
zica=[vetor_Qeq vetor_Ceq]
dados_experimentais=[vetor_Ceq vetor_Qeq];
% ESTIMAÇAO DOS PARAMETROS NO MODELO
% y=alfa*(x)/((beta-x^n)^1/n)
%chute inicial alfa=0.55 , beta=0.069 e n=1;
function fob=est_part_0(x)
global dados_experimentais
global icont
%parametros
Keq=x(1);
% dados experimentais
y_exp=dados_experimentais(:,2);
x_exp=dados_experimentais(:,1);
y_mod=Keq*(x_exp);
%funcão objetivo
fob=sum((y_mod-y_exp).^2);
icont=icont+1;
% programa principal
% estimação dos parâmetros
clear all
close all
global dados_experimentais
global icont vetor_Qeq vetor_Ceq
% carregar dados experimentais
dados
%numero de pontos
n_pontos=size(dados_experimentais,1);
% chute inicial para os parametros
x_par_0=[5 2]; % na ordem alfa e beta e n
%resolvendo a otimização
icont=1;
options=optimset('LargeScale','off');
x_par_final=fminunc('est_part_0',x_par_0,options);
%verificação do resultado
Keq=x_par_final(1);
y_exp=dados_experimentais(:,2);
x_exp=dados_experimentais(:,1);
y_mod=Keq*(x_exp);
z=length(x_exp);
% Q do modelo e Q experimenral
QM=Keq*(vetor_Ceq);
n_Linhas=length(QM);
Qmod=QM(1:n_Linhas,1);
Z(:,1)=Qmod;
Z(:,2)=vetor_Qeq;
%Qmod
S=1:1:100;
n_Linhas3=length(S);
Cest(:,1)=S;
QM2=Keq*(Cest);
n_Linhas2=length(QM2);
Qest=QM2(1:n_Linhas2,1);
```

```
B=Keq*(Cest);
B2=B(1:n_Linhas2,1);
figure % grafico ESPERADO
plot(Cest,B2)
xlabel('Ceq (mg de Indosol/L)')
ylabel('Qmod (mg de Indosol/g de Lama Vermelha)')
% Q exp
Ceq=vetor_Ceq;
Qeq=vetor_Qeq;
t=Ceq(z,1);
f=Ceq(1,1);
C2=f:0.1:t;
Qmod=Keq*(C2);
figure % grafico REAL
plot(Ceq,Qeq,'D',C2,Qmod,'k')
xlabel('Ceq (mg de Indosol/L)')
ylabel('Qeq (mg de Indosol/g de Lama Vermelha)')
legend('Experimental',0)
figure %grafico do erro
erro=y_exp-y_mod;
s=f:0.1:t;
d=t+1;
S2=0:0.1:d;
e=S2.*0;
plot(Ceq,erro,'o',S2,e,'k')
Keq
```

Algoritmo para Langmuir - Freundlich (exemplo Lama Vermelha 30 graus)

```
% programa principal
% estimação dos parâmetros
clear all
close all
global dados_experimentais
global icont
% carregar dados experimentais
dados
%numero de pontos
n_pontos=size(dados_experimentais,1);
% chute inicial para os parametros
x_par_0=[5 5 1]; % na ordem alfa e beta e n
%resolvendo a otimização
icont=1
options=optimset('LargeScale','off');
x_par_final=fminunc('est_par_0',x_par_0,options);
% DADOS PARA Equilibrio do Benzeno monocomponente
% ESTIMAÇAO DOS PARAMETROS NO MODELO
dados_equilibrio=xlsread('Lama Vermelha Temperatura de 30 graus.xls');
vetor_Qeq=dados_equilibrio(19:1:24,2);
vetor_Ceq=dados_equilibrio(19:1:24,3);
zica=[vetor_Qeq vetor_Ceq]
vetor_inv_Qeq=vetor_Qeq.^(-1);
vetor_inv_Ceq=vetor_Ceq.^(-1);
dados_experimentais=[vetor_inv_Ceq vetor_inv_Qeq];
% ESTIMAÇAO DOS PARAMETROS NO MODELO
% y=alfa*(x^n) + beta
%chute inicial alfa=0.55 , beta=0.069 e n=1;
function fob=est_part_0(x)
global dados_experimentais
global icont
%parametros
alfa=x(1);
beta=x(2);
n=x(3);
% dados experimentais
```

```
y_exp=dados_experimentais(:,2);
x_exp=dados_experimentais(:,1);
y_mod=alfa*x_exp.^n + beta;
%funcão objetivo
fob=sum((y_mod-y_exp).^2);
icont=icont+1;
% programa principal
% estimação dos parâmetros
clear all
close all
global dados_experimentais
global icont vetor_Qeq vetor_Ceq
% carregar dados experimentais
dados
%numero de pontos
n_pontos=size(dados_experimentais,1);
% chute inicial para os parametros
x_par_0=[5 2 1]; % na ordem alfa e beta e n
%resolvendo a otimização
icont=1;
options=optimset('LargeScale','off');
x_par_final=fminunc('est_part_0',x_par_0,options);
%verificação do resultado
alfa=x_par_final(1);
beta=x_par_final(2);
n=x_par_final(3);
y_exp=dados_experimentais(:,2);
x_exp=dados_experimentais(:,1);
y_mod=alfa*x_exp.^n + beta;
Q_SAT=1/beta;
Keq=1/(alfa*Q_SAT);
z=length(x_exp);
% Q do modelo e Q experimenral
QM=(Q_SAT*Keq*(vetor_Ceq.^n))./(1+Keq*vetor_Ceq.^n);
n_Linhas=length(QM);
Qmod=QM(1:n_Linhas,1);
Z(:,1)=Qmod;
Z(:,2)=vetor_Qeq;
%Qmod
S=1:1:100;
n_Linhas3=length(S);
Cest(:,1)=S;
QM2=((Q_SAT*Keq)*(Cest.^n))./(1+Keq*Cest.^n);
n_Linhas2=length(QM2);
Qest=QM2(1:n_Linhas2,1);
B=(Q_SAT*Keq*(Cest.^(n)))./(1+Keq*(Cest.^n));
B2=B(1:n_Linhas2,1);
figure % grafico ESPERADO
plot(Cest,B2)
xlabel('Ceq (mg de Indosol/L)')
ylabel('Qmod (mg de Indosol/g de Lama Vermelha)')
% Q exp
Ceq=vetor_Ceq;
Qeq=vetor_Qeq;
t=Ceq(z,1);
f=Ceq(1,1);
C2=f:0.1:t;
Qmod=((Q_SAT*Keq)*(C2.^n))./(1+Keq*C2.^n);
figure % grafico REAL
plot(Ceq,Qeq,'D',C2,Qmod,'k')
xlabel('Ceq (mg de Indosol/L)')
ylabel('Qeq (mg de Indosol/g de Lama Vermelha)')
legend('Experimental',0)
```

```
figure %grafico do erro
erro=(QM-Qeq)./QM;
s=f:0.1:t;
d=t+1;
S2=0:0.1:d;
e=S2.*0;
plot(Ceq,erro,'o',S2,e)
Q_SAT
Keq
n
QM
Qeq
```