



Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”

Programa Interunidades



Mestrado

Engenharia Civil e Ambiental

MAYARA SAKAMOTO LOPES

**REMOÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 19 POR ADSORÇÃO EM
CARVÃO ATIVADO E EM LAMA VERMELHA NAS FORMAS NATURAIS
E TRATADAS POR OZÔNIO**

Bauru
2017

MAYARA SAKAMOTO LOPES

**REMOÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 19 POR ADSORÇÃO EM
CARVÃO ATIVADO E EM LAMA VERMELHA NAS FORMAS NATURAIS
E TRATADAS POR OZÔNIO**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Área de Concentração Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Braga Moruzzi

Bauru
2017



Lopes, Mayara Sakamoto.

Remoção do corante azul reativo 19 por adsorção em carvão ativado e em lama vermelha nas formas naturais e tratadas por ozônio / Mayara Sakamoto Lopes. - Bauru, 2017

128 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Orientador: Rodrigo Braga Moruzzi

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2017

1. Adsorção. 2. Lama vermelha. 3. Ozônio. 4. Corante. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MAYARA SAKAMOTO LOPES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 11 dias do mês de outubro do ano de 2017, às 10:00 horas, no(a) Sala de videoconferência do DEPLAN/IGCE/Rio Claro, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. RODRIGO BRAGA MORUZZI - Orientador(a) do(a) IGCE / UNESP/Rio Claro (SP), Prof^{ra}. Dr^a LUIZA CINTRA CAMPOS do(a) Civil, Environmental & Geomatic Engineering Department / University College London, Prof. Dr. GUSTAVO HENRIQUE RIBEIRO DA SILVA do(a) Departamento de Engenharia Civil e Ambiental / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MAYARA SAKAMOTO LOPES, intitulada **REMOÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 19 POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E EM LAMA VERMELHA NAS FORMAS NATURAIS E ATIVADAS POR OZÔNIO**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. RODRIGO BRAGA MORUZZI

Prof^{ra}. Dr^a LUIZA CINTRA CAMPOS

Prof. Dr. GUSTAVO HENRIQUE RIBEIRO DA SILVA

PROPOSTA DE ALTERAÇÃO DO TÍTULO

A BANCA EXAMINADORA PROPÕE A ALTERAÇÃO DO TÍTULO DO TRABALHO DA ALUNA:
MAYARA SAKAMOTO LOPES

DE: "REMOÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 19 POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E EM LAMA VERMELHA NAS FORMAS NATURAIS E ATIVADAS POR OZÔNIO"

PARA: _ REMOÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 19 POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E EM LAMA VERMELHA NAS FORMAS NATURAIS E **Tratadas** POR OZÔNIO

Bauru, 11 de outubro de 2017.



Prof. Dr. Rodrigo Braga Moruzzi
Orientador

DEDICATÓRIA

Dedico àqueles que torceram pela execução deste trabalho.
Especialmente aos meus pais, meus maiores incentivadores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar forças para superar as dificuldades, pelas oportunidades em minha vida e, sobretudo, pelas graças alcançadas.

Aos meus pais, por sempre estarem ao meu lado, por me apoiarem e acreditarem em mim. Agradeço-os imensamente por todos os ensinamentos e, principalmente, pelo exemplo de vida.

Ao Victor, pela amizade e companheirismo, imprescindíveis para o êxito desse trabalho. Tenho certeza que tudo seria mais difícil sem a sua compreensão e paciência.

À minha querida família Sakamoto, que, com muito amor e carinho, sempre me apoiou e torceu pelo meu sucesso. De modo muito especial, agradeço à avó Ana, à tia Marie e aos meus primos Caroline e Henrique, por sempre estarem presentes.

Ao meu querido orientador, Prof. Dr. Rodrigo, por confiar em meu potencial, incentivar-me e contribuir para meu amadurecimento pessoal e profissional.

A todos os funcionários e técnicos envolvidos na execução desse trabalho, pela disponibilidade, execução de análises e serviços prestados. Em especial, à Ana Carolina Dias de Oliveira (Carol), por toda a ajuda ao longo desses anos.

A todos os professores, pela ajuda e atenção, e pelas inúmeras observações e sugestões. Especialmente à Prof.^a Dr.^a Maria Lúcia Pereira Antunes, ao Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha e ao Prof. Dr. Fabiano Tomazini da Conceição pelas valiosas contribuições a essa pesquisa.

À mestre Mariana Scicia Gabriel da Silva (Mari), pela disponibilidade em me ajudar e por sua companhia no laboratório.

Às minhas amigas Fernanda, Giovanna, Isabella e Tatiana, que, mesmo distante, estão presentes em minha vida. Agradeço-as pela amizade, pelas conversas e pelos bons momentos que passamos juntas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro; e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, pela verba PROAP.

“Você pode encarar um erro como uma besteira a ser esquecida, ou como um resultado que aponta uma nova direção.”

(Steve Jobs)

RESUMO

As indústrias têxteis caracterizam-se pelos elevados volumes de água consumida e de efluente lançado, o qual, por possuir coloração intensa, reduz a penetração da luz solar nos corpos hídricos receptores e afeta a fotossíntese. Nesse trabalho, avaliou-se a adsorção do corante Azul Reativo 19 (RA19) por carvão ativado comercial (CAP), CAP tratado por ozônio (CAP – O₃), lama vermelha (LV) e LV tratada por ozônio (LV – O₃). Os adsorventes foram caracterizados quanto ao pH, condutividade elétrica, número de iodo, índice de azul de metileno, granulometria, composição química, mineralogia e micromorfologia. Investigou-se a influência do pH e da temperatura no processo de adsorção. Além disso, analisou-se a cinética da adsorção de RA19 a diferentes concentrações iniciais (300, 500, 1000, 2000 e 3000 mg/L), por meio dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, difusão intrapartículas e Elovich; e avaliou-se a capacidade de adsorção dos quatro adsorventes, por isothermas de Langmuir e Freundlich. Os resultados indicaram que o tratamento por ozônio não altera significativamente a composição química do CAP e da LV, mas possivelmente reduz o volume de mesoporos do CAP. A eficiência de remoção do RA19 por CAP independe do pH inicial da solução, mas por LV, é favorecida em pH mais baixo (igual a 3). Observou-se que 120 minutos são suficientes para atingir o equilíbrio da reação; e que o aumento da concentração inicial de corante reduz a eficiência de remoção, mas aumenta a capacidade de adsorção. Os dados experimentais ajustaram-se aos modelos de pseudo segunda ordem e de Elovich, indicando que o processo é controlado por quimissorção. Para todos os adsorventes, a adsorção do RA19 é multicamada em superfícies heterogêneas, visto que os dados se ajustaram à isoterma de Freundlich. Os resultados termodinâmicos sugeriram que existe afinidade entre o RA19 e os adsorventes, sendo que a reação ocorre espontaneamente; além disso, a adsorção por CAP e por CAP – O₃ é endotérmica, e a adsorção por LV e por LV – O₃ é exotérmica. A maior (216,4 mg/g) e a menor (138,7 mg/g) capacidade de adsorção foram obtidas pelo CAP e pelo CAP – O₃, respectivamente. Concluiu-se que a ação do ozônio desfavoreceu a adsorção do RA19, em termos de fração residual, quantidade de corante adsorvido, velocidade de reação, e capacidade máxima de adsorção.

Palavras-chave: Corantes; Adsorção; Carvão ativado; Lama vermelha; Ozônio.

ABSTRACT

Textile industries are characterized by high water consumption and by large effluent release, which is strongly colored and therefore reduces sunlight penetration into water and affects photosynthesis. This study evaluated the adsorption of Reactive Blue 19 (RB19) by commercial activated carbon (PAC), PAC treated by ozone (PAC – O₃), red mud (RM) and RM treated by ozone (RM – O₃). The adsorbents were characterized by pH, electric conductivity, iodine number, Methylene Blue index, granulometry, chemical and mineralogical composition and micromorphology. Influence of pH and temperature was investigated. Additionally, the RB19 adsorption kinetics was evaluated at different initial concentrations (300, 500, 1000, 2000 and 3000 mg/L) with the pseudo first order, pseudo second order, intraparticle diffusion and Elovich models; and the adsorptive capacity of the adsorbents was investigated by Langmuir and Freundlich isotherms. The results showed that ozone treatment does not significantly change the chemical composition of PAC and RM, but it possibly reduces PAC's mesopore volume. The initial pH does not influence the efficiency of RB19 removal by PAC, but it influences the removal by RM, being higher at lower pH (equal to 3). The adsorption reached an equilibrium state at about 120 minutes from the beginning of the experiments; and it was observed that increasing initial dye concentration, removal efficiency was reduced, while adsorption capacity was improved. The experimental data fitted well to the pseudo second order and Elovich kinetics models, which indicate that the process is controlled by chemisorption. The RB19 removal obeys the Freundlich isotherm model, showing multilayer adsorption on heterogeneous surface. The thermodynamic studies indicated that RB19 has affinity to the adsorbents, and the reaction occurs spontaneously; furthermore, the adsorption by PAC and PAC – O₃ is endothermic, while the adsorption by RM and RM – O₃ is exothermic. The highest (216.4 mg/g) and the lowest (138.7 mg/g) adsorption capacity were obtained by PAC and PAC – O₃, respectively. It was concluded that ozone negatively affects RB19 adsorption, in terms of residual fraction, amount of dye adsorbed, reaction rate and maximum adsorption capacity.

Keywords: Dye; Adsorption; Activated carbon; Red mud; Ozone.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da antraquinona.....	5
Figura 2. Principais grupos reativos.....	6
Figura 3. Interação de corantes reativos do tipo vinil sulfônicos com a fibra têxtil.....	7
Figura 4. Reatividade dos principais tipos de corantes reativos.....	7
Figura 5. Fórmula estrutural do RA19 ($C_{22}H_{16}N_2O_{11}S_3Na_2$).....	8
Figura 6. Competição entre a formação das formas reativa e hidrolisada do RA19.....	9
Figura 7. Fluxograma do processo produtivo das indústrias têxteis.....	10
Figura 8. Poluentes e resíduos gerados em cada etapa da produção têxtil.....	13
Figura 9. Isotermas de adsorção.....	29
Figura 10. Triângulo para a determinação de classes texturais da LV (USDA).....	48
Figura 11. Difratoograma de raios X da LV e da LV – O ₃	49
Figura 12. MEV do CAP, CAP – O ₃ , LV e LV – O ₃	50
Figura 13. EDS do CAP, CAP – O ₃ , LV e LV – O ₃	51
Figura 14. Espectro de absorvância do RA19 (300 mg/L) em pH 7.....	52
Figura 15. Curva de calibração do espectrofotômetro em pH 3.....	53
Figura 16. Fração residual de RA19 em função do pH, após duas horas de adsorção por CAP e por LV.....	53
Figura 17. Frações residuais de RA19 após adsorção por CAP e por CAP – O ₃ , em diferentes concentrações iniciais de corante.....	55
Figura 18. Frações residuais de RA19 após adsorção por LV e por LV – O ₃ , em diferentes concentrações iniciais de corante.....	57
Figura 19. Quantidade de corante adsorvido por unidade de CAP, em diferentes concentrações iniciais de corante.....	59
Figura 20. Quantidade de corante adsorvido por unidade de CAP – O ₃ , em diferentes concentrações iniciais de corante.....	61
Figura 21. Quantidade de corante adsorvido por unidade de LV, em diferentes concentrações iniciais de corante.....	63
Figura 22. Quantidade de corante adsorvido por unidade de LV – O ₃ , em diferentes concentrações iniciais de corante.....	65
Figura 23. Isotermas de adsorção do RA19.....	73

Figura 24. Capacidade máxima de adsorção experimental.....	74
Figura 25. Capacidade máxima de adsorção por Langmuir.....	75
Figura 26. Parâmetro de energia de adsorção de Langmuir.....	75
Figura 27. Parâmetro de capacidade de adsorção de Freundlich.....	76
Figura 28. Parâmetro de intensidade de adsorção de Freundlich.....	77
Figura 29. Comparação entre os valores experimentais e calculados por cada modelo de isoterma.....	78
Figura 30. Curvas de calibração do RA19 a diferentes temperaturas.....	81
Figura 31. Frações residuais de RA19 após adsorção a diferentes temperaturas.....	82
Figura 32. Quantidade de corante adsorvido por unidade de adsorvente, a diferentes temperaturas.....	82
Figura 33. Gráfico de van't Hoff da adsorção de RA19.....	83
Figura 34. Influência do tratamento por ozônio na quantidade de corante adsorvido por unidade de adsorvente.....	86
Figura 35. Influência do tratamento por ozônio nas isotermas de adsorção.....	88
Figura 36. Comparação entre o carvão ativado e a lama vermelha, em relação à C/C_0	90
Figura 37. Comparação entre o carvão ativado e a lama vermelha, em relação à q_t	91
Figura 38. Comparação entre o carvão ativado e a lama vermelha, em relação às isotermas.....	92
Figura B.1. Produção de ozônio na coluna de ozonização.....	112

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Classificação de corantes.....	4
Quadro 2. Características dos principais adsorventes.....	19
Quadro 3. Ensaios de caracterização dos adsorventes.....	37
Quadro 4. Características das classes texturais.....	39
Quadro 5. Resumo dos modelos cinéticos de melhor ajuste para cada adsorvente, em diferentes concentrações de adsorvato.....	71
Quadro A.1.Tratamentos usuais de efluentes têxteis.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Volumes de despejo em cada etapa de produção de uma indústria de tecidos de raiom-viscose, algodão, poliéster-algodão e poliéster-nylon.....	12
Tabela 2. Parâmetros dos efluentes e consumo de água em cada etapa de produção de indústrias de algodão.....	14
Tabela 3. Composição química da lama vermelha gerada em diferentes países.....	22
Tabela 4. pH e condutividade elétrica dos adsorventes.....	45
Tabela 5. Número de iodo dos adsorventes.....	45
Tabela 6. Índice de Azul de Metileno dos adsorventes.....	46
Tabela 7. Frações granulométricas da Lama Vermelha.....	47
Tabela 8. Composição química das amostras de Lama Vermelha.....	48
Tabela 9. Parâmetros cinéticos da adsorção de RA19 por CAP e CAP – O ₃	68
Tabela 10. Parâmetros cinéticos da adsorção de RA19 por LV e LV – O ₃	69
Tabela 11. Parâmetros das isotermas de adsorção do RA19.....	73
Tabela 12. Fator de separação do modelo de Langmuir.....	75
Tabela 13. Parâmetros da linearização dos modelos de isoterma.....	79
Tabela 14. Comparação das capacidades de adsorção do RA19 por diferentes adsorventes.....	79
Tabela 15. Parâmetros da linearização das curvas de calibração do RA19 a diferentes temperaturas.....	81
Tabela 16. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de RA19.....	83
Tabela 17. Influência do tratamento por ozônio na caracterização dos adsorventes.....	85
Tabela 18. Análise de Variância de q _e	87
Tabela B.1. Parâmetros da linearização das curvas de calibração do ozonizador.....	112

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 GERAL	3
2.2 ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 CORANTES	4
3.1.1 Azul Reativo 19	8
3.2 INDÚSTRIA TÊXTIL	9
3.3 EFLUENTES TÊXTEIS	11
3.3.1 Efeitos Ambientais	14
3.4 TÉCNICAS DE TRATAMENTO	15
3.4.1 Adsorção	16
3.5 ESTUDO DA ADSORÇÃO	25
3.5.1 Cinética da reação de adsorção	25
3.5.2 Isotermas de adsorção	28
3.5.3 Termodinâmica da reação de adsorção	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL	35
4.1.1 Adsorventes	36
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	36
4.2.1 pH e condutividade elétrica	37
4.2.2 Número de iodo	37
4.2.3 Índice de Azul de Metileno	37
4.2.4 Análise granulométrica	38
4.2.5 Análise química	39
4.2.6 Análise mineralógica	39
4.2.7 Análise micromorfológica	40
4.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO	40
4.3.1 Determinação do comprimento de onda de máxima absorbância	40
4.3.2 Construção da curva de calibração do espectrofotômetro	40

4.3.3	Influência do pH	41
4.3.4	Cinética da reação	41
4.3.5	Isotermas de adsorção	43
4.3.6	Influência da temperatura	43
4.3.7	Análise do ajuste dos modelos aos dados experimentais	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	45
5.1.1	pH e condutividade elétrica	45
5.1.2	Número de iodo	45
5.1.3	Índice de Azul de Metileno	46
5.1.4	Análise granulométrica	47
5.1.5	Análise química	48
5.1.6	Análise mineralógica	49
5.1.7	Análise micromorfológica	50
5.2	ESTUDO DE ADSORÇÃO	52
5.2.1	Determinação do comprimento de onda de máxima absorvância	52
5.2.2	Construção da curva de calibração do espectrofotômetro	52
5.2.3	Influência do pH	53
5.2.4	Cinética da reação	54
5.2.5	Isotermas de adsorção	73
5.2.6	Influência da temperatura	81
5.3	INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO POR OZÔNIO	84
5.4	COMPARAÇÃO ENTRE O CARVÃO ATIVADO E A LAMA VERMELHA	89
6.	CONCLUSÕES	93
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
8.	APÊNDICES	106
8.1	APÊNDICE A	106
8.2	APÊNDICE B	112
9.	ANEXO	113
9.1	FICHA DE INFORMAÇÕES DO CAP	113

1. INTRODUÇÃO

Os corantes são substâncias coloridas empregadas em diversas indústrias, como alimentícias, de cosméticos, de papel e celulose, têxteis, entre outras. Estima-se que existem mais de 10 mil corantes disponíveis comercialmente e que, devido à extensa aplicação, sua produção anual ultrapassa 700 mil toneladas (GOMES, NUNES e SIMÕES, 2010; SHARMA e SANGHI, 2012).

No segmento têxtil, utilizam-se normalmente os corantes reativos, por serem capazes de formar ligações fortes com as fibras do tecido (SOUZA, 2006). Um dos mais usados no setor, o Azul Reativo 19, possui eficiência de fixação inferior a 80%, sendo o restante descartado como efluente (WEBER e STICKNEY, 1993).

Dessa forma, os efluentes têxteis caracterizam-se principalmente pela intensa coloração, o que afeta negativamente a estética do corpo d'água receptor, aumenta os custos de tratamento, reduz a penetração de luz e, conseqüentemente, prejudica a ocorrência de fotossíntese no ambiente (SIDDIQUE, FAROOQ e SHAHEEN, 2011; TURHAN e OZTURKCAN, 2013). Outros aspectos a serem considerados é o fato de os corantes possuírem potencial tóxico e carcinogênico (WU, DOAN e UPRETI, 2008; SHARMA e SANGHI, 2012), serem quimicamente estáveis e pouco biodegradáveis (WU e WANG, 2001; TURHAN et al. 2012).

Essas características justificam o fato dos corantes não serem eficientemente removidos em sistemas convencionais de tratamento de efluente. Diante disso, tem-se buscado novos métodos para remover os corantes presentes em efluentes. Os tratamentos mais investigados são adsorção, coagulação/floculação, degradação fotocatalítica, oxidação avançada e ozonização (ADAMS e GORG, 2002).

Dentre essas técnicas, a adsorção tem-se mostrado promissora, visto que é operacionalmente simples e muito eficaz na remoção de diferentes classes de corantes, dependendo principalmente da interação entre o adsorvente e o adsorvato (AL.HADDABI et al., 2015). Assim, é evidente que a escolha do material a ser empregado é de suma importância.

O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, pois é capaz de remover diversos compostos orgânicos e inorgânicos, como por exemplo, os corantes (GÓMEZ, LARRECHI e CALLAO, 2007; DOTTO et al., 2011). Todavia, de modo a

minimizar os custos do tratamento, tem-se investigado a aplicação de resíduos industriais como adsorventes alternativos.

Dentre esses, a lama vermelha gerada na produção de alumina tem se mostrado promissora na adsorção de diferentes compostos, inclusive os corantes (NAMASIVAYAM, YAMUNA e ARASI, 2002; WANG et al., 2005; JESUS, 2011). Sua capacidade de adsorção pode ser potencializada com tratamento prévio (SOUZA, 2012; SMICIKLAS, 2014), que envolve ativação térmica e/ou química, geralmente com ácidos clorídrico e nítrico e com águas marinhas (PICHINELLI, 2015; SILVA, 2015).

Ainda não existem estudos sobre o uso do ozônio como forma de tratamento químico de adsorventes; contudo, sua capacidade de degradar e descolorir corantes presentes em efluentes já foi reportada (CHU e MA, 2000; ADAMS e GORG, 2002; TURHAN et al., 2012). Dessa forma, acredita-se que esse oxidante tenha potencial para modificar as propriedades dos adsorventes, e, conseqüentemente, alterar a capacidade de adsorção.

Assim, considerando a necessidade dessa investigação, o objetivo dessa pesquisa é comparar a adsorção do corante Azul Reativo 19 por carvão ativado e lama vermelha, nas formas naturais e tratadas por ozônio.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Comparar o desempenho do carvão ativado e da lama vermelha, nas formas naturais e tratadas por ozônio, na adsorção do corante Azul Reativo 19.

2.2 Específicos

- Determinar e comparar as características físicas e químicas do CAP, CAP – O₃, LV e LV – O₃;
- Avaliar o efeito do tempo nas frações residuais de corante;
- Analisar os modelos cinéticos e de isoterma do CAP, CAP – O₃, LV e LV – O₃;
- Investigar a influência da temperatura na remoção do RA19;
- Analisar o efeito do tratamento químico por ozônio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes

Estima-se que existem mais de 10 mil tipos de corantes e pigmentos disponíveis no mercado (KUNZ et al., 2002; RATNAMALA, SHETTY e SRINIKETHAN, 2012), os quais podem ser utilizados em diferentes indústrias, como por exemplo, alimentícia, cosmética, couro, farmacêutica, fotográfica, papel e celulose, plástico, têxtil, entre outras (HE et al., 2008; MOUSSAVI e MAHMOUDI, 2009; TRUJILLO-REYES et al., 2010; SEN, AFROZE e ANG, 2011; YAGUB, SEN e ANG, 2012; DAWOOD, SEN e PHAN, 2013; GAO et al., 2014).

Diante das inúmeras aplicações existentes, consome-se, anualmente, mais de 700 mil toneladas de corante no mundo, sendo que, somente no Brasil, são consumidas 26.500 toneladas, representando cerca de 4% do consumo mundial (KUNZ et al., 2002; GOMES, NUNES e SIMÕES, 2010).

Os corantes são compostos orgânicos constituídos de grupos cromóforo e auxocromos, responsáveis pela cor e pela intensificação da cor, respectivamente (SHARMA e SANGHI, 2012; CHRISTIE, 2015). A força da ligação química entre os átomos desses grupos determina a estabilidade de sua molécula (KIMURA et al., 1999), e a suscetibilidade à degradação é influenciada por sua estrutura química, sendo maior na presença de grupos hidroxila, amina, acetamida ou nitro grupos ligados ao anel (DELLAMATRICE, 2005).

São classificados em função da estrutura química, da dissociação em solução aquosa e do método de aplicação à fibra têxtil (Quadro 1).

Quadro 1. Classificação de corantes

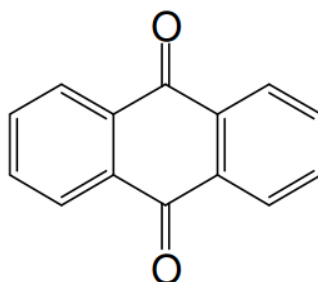
Sistema de classificação	Classes	Referências
Estrutura química	Azo, antraquinona, ftalocianina, indigoide, nitroso, nitro, trifenilmetano, etc..	Moussavi e Mahmoudi (2009); Marco (2015); Souza (2015).
Dissociação em solução aquosa	Aniônica, catiônica, não iônica.	Hadi, Samarghandi e McKay (2011); Siddique, Farooq e Shaheen (2011).
Aplicação à fibra têxtil	Ácido, azóico, básico, branqueador, a cuba, direto, disperso, ao enxofre, mordente, pré-metalizado, reativo, sulfuroso.	Guaratini e Zanoni (2000); Jesus (2011); Asgher (2012); Gomes (2015).

Fonte: O autor (2017).

Em função do grupo cromóforo, existem cerca de 30 classes diferentes de corantes, sendo que os azo e os antraquinona são os principais, correspondendo a 70% e 15% dos corantes, respectivamente (MOUSSAVI e MAHMOUDI, 2009).

Os corantes antraquinona apresentam quinona como grupo cromóforo e, como grupos auxocromos, geralmente possuem hidroxilas e aminas (ISENMANN, 2013). A fórmula molecular básica do cromóforo das antraquinonas pode ser vista na Figura 1.

Figura 1. Estrutura química da antraquinona



Fonte: Extraído de Isenmann (2013).

Devido à estrutura aromática fundida, os corantes antraquinona são mais resistentes à biodegradação, quando comparados aos corantes azo (FANCHIANG e TSENG, 2009b; SIDDIQUE, FAROOQ e SHAHEEN, 2011).

Os corantes aniônicos abrangem os corantes ácidos, diretos e reativos; os catiônicos representam os básicos e os não iônicos são os dispersos (HADI, SAMARGHANDI e MCKAY, 2011; SIDDIQUE, FAROOQ e SHAHEEN, 2011).

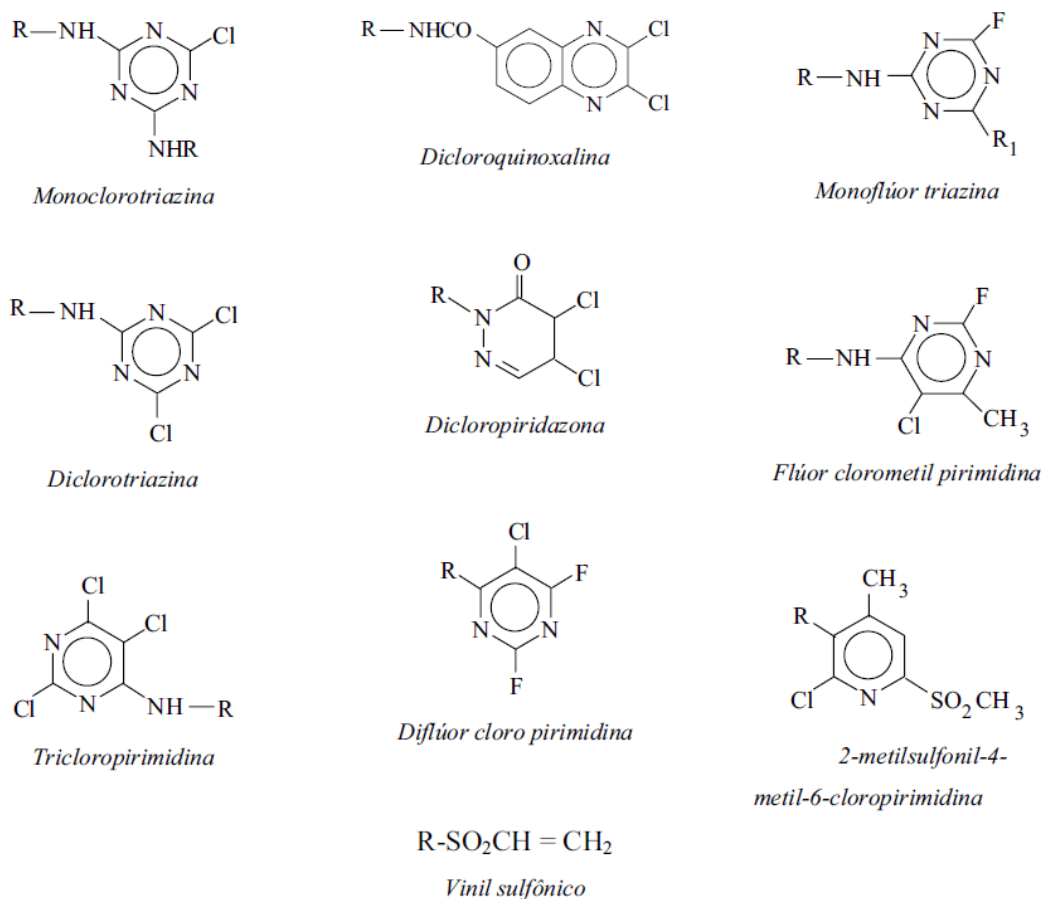
Os corantes reativos são amplamente utilizados, sobretudo nas indústrias têxteis, para o tingimento de fibras celulósicas, tais como algodão e rayon, seda, lã, nylon e couro (YANG e MCGARRAHAN, 2005). Isso se deve à intensa coloração, durabilidade e estabilidade química que apresentam, além de possuírem aplicação simples, com baixo consumo de energia (SIDDIQUE, FAROOQ e SHAHEEN, 2011; FAGUNDES-KLEN et al., 2012).

Suas moléculas possuem um grupo cromóforo, responsável pela coloração, um grupo sulfonado, responsável pela solubilidade e caráter aniônico, e um grupo reativo, responsável pela formação da ligação covalente com a fibra têxtil (BEZERRA, 2015), o que confere maior estabilidade à cor do tecido.

O grupo cromóforo geralmente é azo ou antraquinona, e o grupo reativo pode ser um heterociclo – clorotriazina, tricloropirimidina ou diflúor cloro pirimidina,

etc. – ou uma ligação dupla ativada, como a vinilsulfona (ASGHER, 2012). Os principais grupos reativos estão apresentados na Figura 2.

Figura 2. Principais grupos reativos

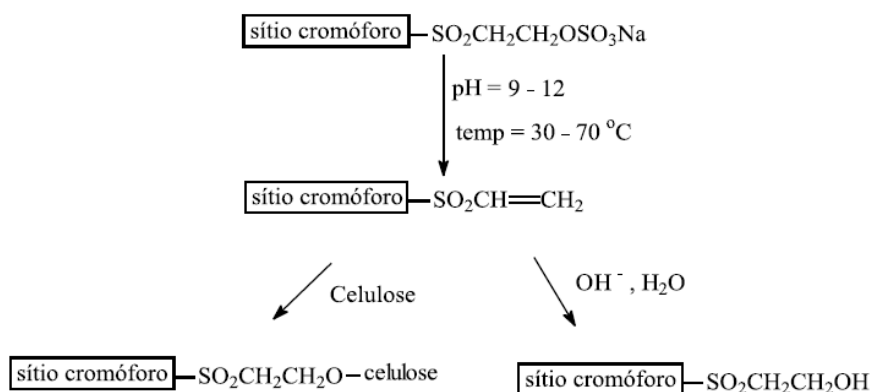


Fonte: Extraído de Beltrame (2006).

Embora o grupo reativo vinil sulfônico seja, na verdade, $-\text{SO}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$, normalmente não são encontrados dessa forma em moléculas de corante; geralmente, estão presentes na forma $-\text{SO}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OSO}_3^-$ (H^+ ou Na^+), sendo que a presença dos íons H^+ e Na^+ depende do pH da solução (BELTRAME, 2006).

Na Figura 3, é possível observar como os corantes reativos vinil sulfônicos interagem com a fibra têxtil.

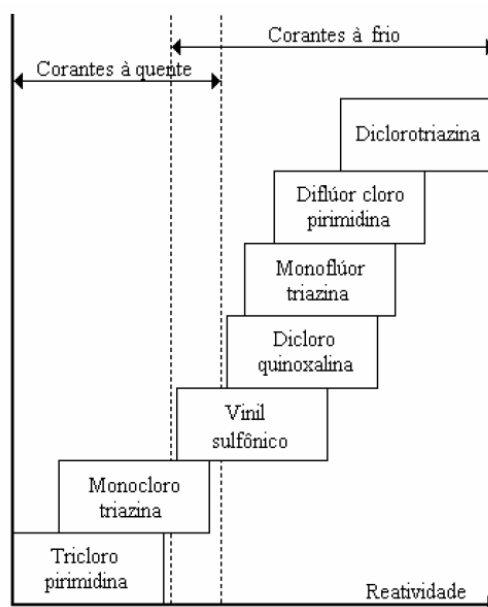
Figura 3. Interação de corantes reativos do tipo vinil sulfônicos com a fibra têxtil



Fonte: Extraído de Kunz et al. (2002).

A reatividade do corante, dada pela velocidade da reação, depende da concentração de álcali e da temperatura que o corante necessita para reagir, sendo que quanto maior a concentração alcalina ou a temperatura, menor sua reatividade, e maior a susceptibilidade à hidrólise (BEZERRA, 2015). A reatividade dos principais tipos de corantes reativos está ilustrada na Figura 4.

Figura 4. Reatividade dos principais tipos de corantes reativos



Fonte: Extraído de Beltrame (2006).

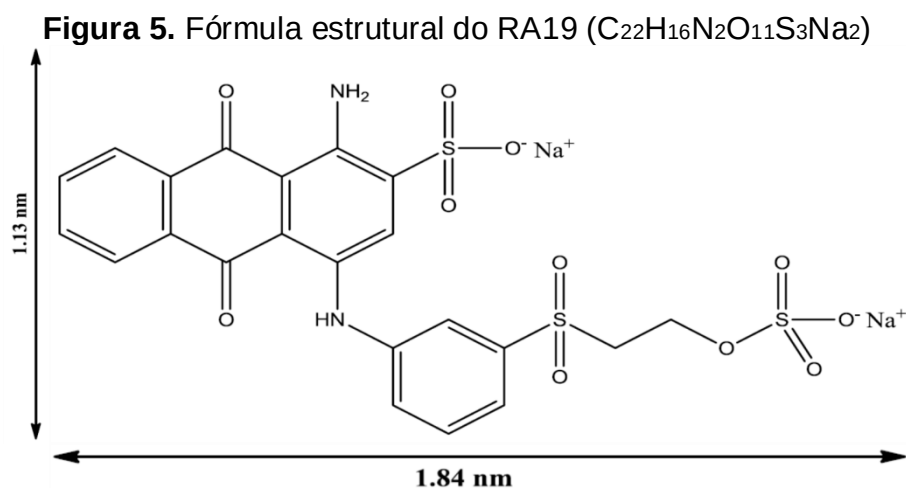
Apesar de formarem ligações covalentes com a fibra têxtil, os corantes reativos são altamente solúveis em água e podem ser hidrolisados, fazendo com que parte da molécula não seja fixada à fibra (BELTRAME, 2006). Como consequência, aproximadamente 15% do corante são descartados como efluente,

tornando-se biodisponível e poluindo os recursos hídricos (SIDDIQUE et al., 2011; ASGHER, 2012).

3.1.1 Azul Reativo 19

O *Remazol Brilliant Blue R* (RBBR), comumente conhecido como corante Azul Reativo 19 (RA19), é um corante aniônico amplamente empregado no tingimento de fibras celulósicas (p.e. algodão e viscose), devido sua tonalidade azul brilhante e excelente resistência à luz (ESTEVES e SILVA, 2004; HO, CHEN e YANG, 2011).

A fórmula estrutural do RA19 é apresentada na Figura 5.



Fonte: Silva et al. (2016).

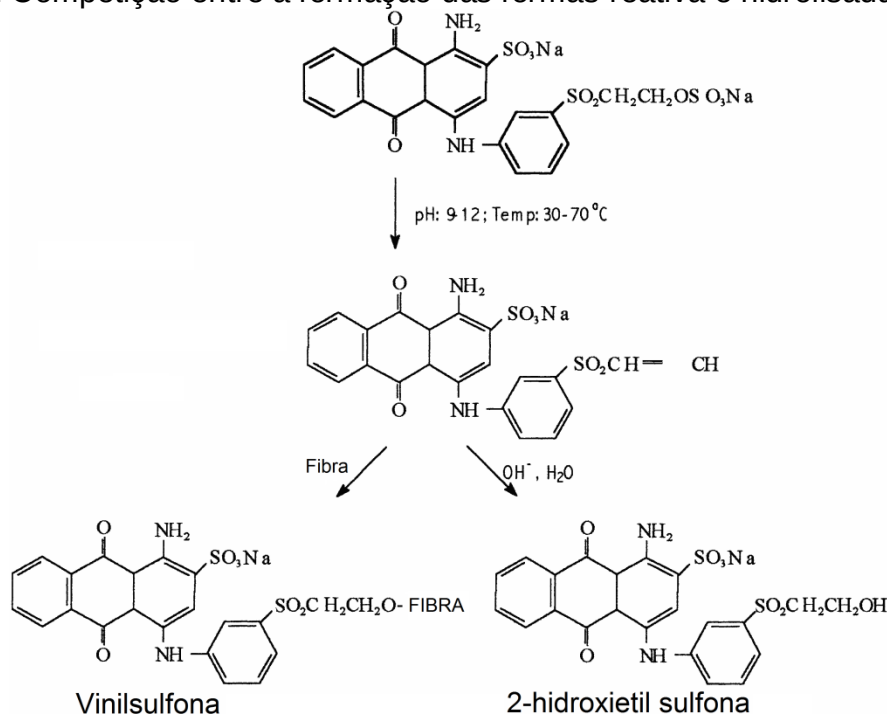
Apresenta como grupo reativo a vinilsulfona e como grupo cromóforo a antraquinona (WEBER e STICKNEY, 1993; JESUS, 2011; SIDDIQUE, FAROOQ e SHAHEEN, 2011; VASCONCELOS, 2015).

Pertencente ao grupo reativo, o RA19 é capaz de fixar-se às fibras têxteis por meio de ligações covalentes, devido à reação de adição nucleofílica da vinilsulfona ao grupo hidroxilo da celulose (WEBER e STICKNEY, 1993; GUARATINI e ZANONI, 2000; ESTEVES e SILVA, 2004; HO, CHEN e YANG, 2011), conferindo alta estabilidade à cor.

Apesar disso, apresenta eficiência de fixação média (75-80%), devido à competição entre a formação da sua forma reativa (RA19-vinilsulfona) e a formação de 2-hidroxietil sulfona (RA19-OH), o qual não se fixa à fibra, sendo descartado no efluente (WEBER e STICKNEY, 1993).

A competição entre a formação das formas reativa e hidrolisada do RA19 está ilustrada na Figura 6.

Figura 6. Competição entre a formação das formas reativa e hidrolisada do RA19



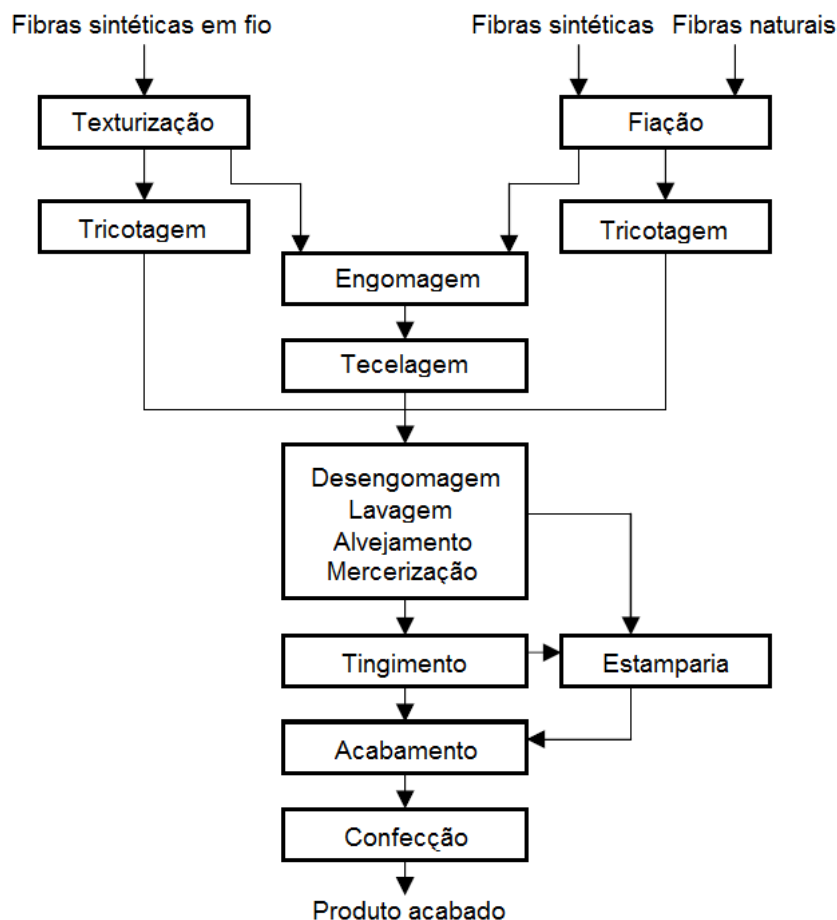
Fonte: Traduzido de Siddique, Farooq e Shaheen (2011).

O RA19 possui massa molecular igual a 626,5 g/mol, é quimicamente estável, apresenta alta solubilidade em água (100 g/L), baixa biodegradabilidade e meia vida elevada – de 46 anos, a 25 °C e pH 7 (WEBER e STICKNEY, 1993; CHU e MA, 2000; MOUSSAVI e MAHMOUDI, 2009; SIDDIQUE, FAROOQ e SHAHEEN, 2011; JESUS et al., 2014; VASCONCELOS, 2015).

3.2 Indústria Têxtil

O Brasil é o quinto maior produtor têxtil do mundo, depois da China, Índia, Estados Unidos e Paquistão. Esse setor representa cerca de 6% da produção da indústria nacional, gerando mais de R\$ 125 bilhões e 1,6 milhão de empregos ao ano, principalmente na região Sudeste (IEMI, 2015; DEPEC – BRADESCO, 2016).

O processo produtivo das indústrias têxteis é subdividido em diferentes etapas, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7. Fluxograma do processo produtivo das indústrias têxteis

Fonte: Extraído de Santos (2009).

De maneira geral, o processo produtivo pode ser simplificado aos processos de fiação, tecelagem e acabamento. As fibras naturais ou sintéticas são transformadas em fios no processo de fiação, os quais são, posteriormente, revestidos por substâncias adesivas (gomas) na etapa de engomagem, de modo a aumentar sua resistência e a reduzir o atrito, para, então, serem transformados em tecidos durante a tecelagem (BEZERRA, 2015; MORAIS, 2015; MAURO, 2016).

O processo de acabamento visa modificar as características do tecido, como, por exemplo, aparência, durabilidade, resistência e capacidade de absorção de água. Engloba diferentes etapas de pré-tratamento (desengomagem, lavagem, alvejamento, mercerização), tingimento, estamparia e o acabamento final propriamente dito, com a adição de fibras poliméricas não solúveis, ácidos graxos, bactericidas, anti mofo, etc. (SILVA, 2011; KLASSEN, 2012).

A goma previamente aplicada aos fios é removida no processo de desengomagem, tornando o substrato têxtil mais absorvente; a lavagem remove as

ceras naturais e os óleos lubrificantes da matriz têxtil, facilitando a penetração da água; o alvejamento remove os possíveis corantes naturais; e a mercerização aumenta a interação do corante com a matriz têxtil, aumenta o brilho e a resistência do tecido (KLASSEN, 2012; BEZERRA, 2015).

O tingimento consiste em colorir uniformemente o material têxtil, e é subdividido em montagem, fixação e tratamento final, sendo finalizado com lavagem em banhos correntes, para retirar o corante em excesso e o corante hidrolisado não fixado à fibra (GUARATINI e ZANONI, 2000). A estamparia consiste na aplicação parcial de pigmentos ou corantes, em forma de desenhos, sobre os substratos têxteis (KLASSEN, 2012).

As indústrias têxteis possuem um elevado potencial poluente, por gerarem resíduos sólidos, emitirem gases, odores e ruídos, e, sobretudo, por consumirem elevados volumes de água e por lançarem efluentes com compostos químicos tóxicos e recalcitrantes.

Possuem a maior demanda de água (160 a 680 m³/t tecido) dentro do processo produtivo, quando comparado a outras indústrias, como, por exemplo, petroquímica (150 a 300 m³/t), siderúrgica (50 a 200 m³/t aço), de papel e celulose (25 a 216 m³/t), usinas de açúcar e álcool (15 a 32 m³/t cana) e química (0,3 a 11 m³/t) (ROCHA et al., 2012).

A água é empregada tanto como meio de transporte para os produtos químicos que entram no processo quanto para remover as substâncias indesejáveis para o substrato têxtil. Nos processos de lavagem, tingimento e amaciamento, seu uso é direto, enquanto que, para aquecimento e resfriamento nos processos de beneficiamento, é utilizada indiretamente (TWARDOKUS, 2004).

O volume consumido depende de diversos fatores, como, por exemplo, porte da indústria, maquinários, reagentes utilizados e tipo de fio e tecido (SILVA, 2006; SANTOS, 2009). Por exemplo, para tingir tecido de seda e viscose, são gastos 100 L água/kg de tecido produzido, enquanto que, para fios acrílicos, nylon e algodão, são gastos 180 L/kg (HART, 1994).

3.3 Efluentes têxteis

Estima-se que cerca de 90% da água utilizada é descartada como efluentes (SILVA, 2006). O volume descartado provém, principalmente, da etapa de acabamento, visto que o processo de fiação ocorre a seco e não gera efluente, e a

tecelagem pouco contribui para o volume final (SCHIMMEL, 2008; SILVA, 2011). Na Tabela 1, estão apresentados os volumes de despejo em cada etapa de produção.

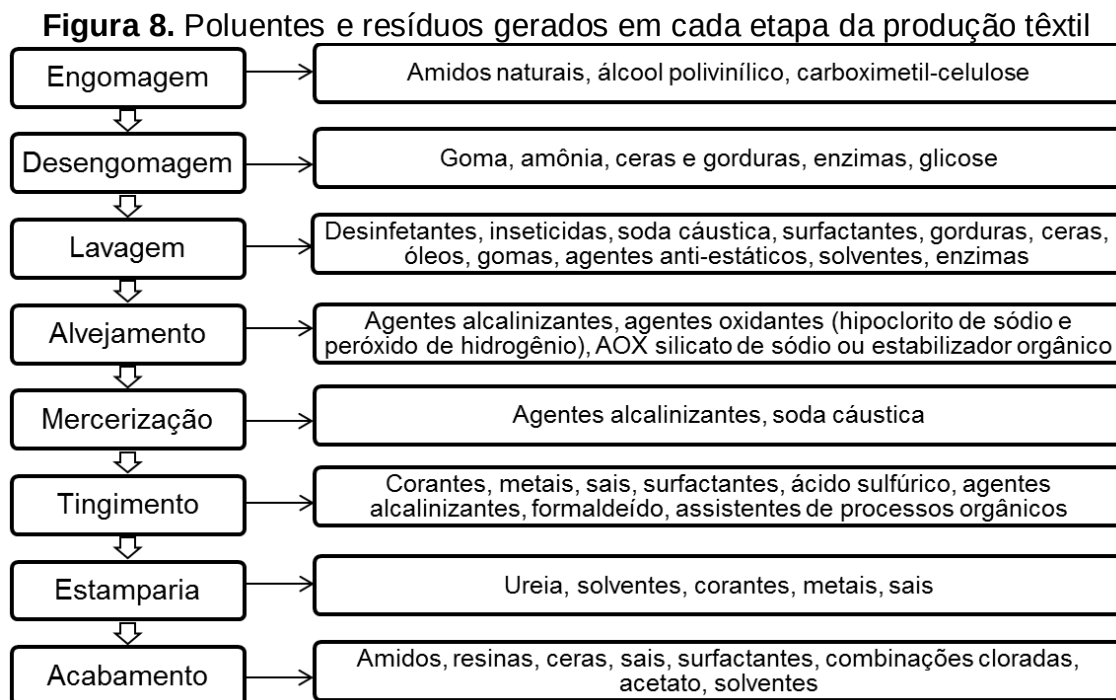
Tabela 1. Volumes de despejo em cada etapa de produção de uma indústria de tecidos de raiom-viscose, algodão, poliéster-algodão e poliéster-nylon

Processo	Volume despejo (L/m tecido processado)
Engomagem	4
Desengomagem e lavagem	864
Purga e lavagem	1200
Alvejamento e lavagem	1728
Mercerização e lavagem	1037
Tingimento de fios	80
Tinturaria	37
Estamparia	549
Lavagem (ensaboadeira)	1350

Fonte: Modificado de Beltrame (2000).

Os sólidos presentes no efluente advêm das impurezas inerentes à matéria-prima processada e, principalmente, dos produtos químicos adicionados durante o processo produtivo (TWARDOKUS, 2004).

Dentre os compostos químicos utilizados, e, portanto, presentes no efluente têxtil, podem-se citar amônia, amido, ceras, corantes, desinfetantes, emolientes, emulsões polietilênicas, enzimas, formol, glicose, gomas, gorduras, graxas, inseticidas, metais, óleos, sais, soda cáustica, surfactantes, ureia, carbonatos, clorito de sódio, hidróxido de sódio, hipoclorito de sódio, hidrossulfito de sódio, peróxido de sódio, peróxido de hidrogênio, sulfatos, etc. (BELTRAME, 2000; MORAIS, 2015). Os compostos comumente descartados em cada etapa da produção têxtil estão apresentados na Figura 8.



Fonte: Modificado de Soares (1998) e Silva (2006).

De um modo geral, esses poluentes podem ser agrupados em matéria orgânica recalcitrante, orgânicos perigosos, metais pesados, sais e sólidos sedimentáveis.

A matéria orgânica recalcitrante engloba os agentes dispersantes e isolantes, os surfactantes e também os corantes, que são encontrados no efluente em concentrações de 10 a 200 mg/L (SILVA, 2006; MOUSSAVI e MAHMOUDI, 2009). Os orgânicos perigosos correspondem aos solventes e aos compostos orgânicos halogenados (AOX), comumente utilizados na estamparia e no alvejamento, respectivamente (SILVA, 2006; ALVARENGA, 2009).

Os metais pesados (p.e. cobre, cádmio, cromo, níquel, chumbo e zinco), geralmente em concentrações de 1 a 10 mg/L, podem advir da própria fibra ou dos produtos químicos utilizados durante o processo produtivo. Por exemplo, os corantes utilizados na etapa de tingimento podem conter cromo (corantes ácidos) ou cobre (corantes direto) como grupo funcional, e os bronzes metálicos usados durante a estamparia são derivados de cobre e zinco (BELTRAME, 2000; SILVA, 2006).

Os sais, por sua vez, são adicionados às fibras, visando melhorar a fixação do corante ao tecido; como consequência, os efluentes têxteis podem apresentar concentrações de sais iguais a 3000 mg/L (SILVA, 2006). A presença de sólidos

sedimentáveis, normalmente inferior a 50 mg/L, depende da fibra, do tecido, do acabamento, do tratamento aplicado, etc. (SILVA, 2006; ALVARENGA, 2009).

Os efluentes têxteis são caracterizados pelas flutuações e pelos extremos de temperatura e pH, alta condutividade elétrica (presença de sais), e principalmente pela elevada coloração, ocasionada pela presença de corantes não fixados à fibra (WU e WANG, 2001; CISNEROS, ESPINOZA e LITTER, 2002; SEVIMLI e SARIKAYA, 2002; MONDAL, 2008; ALVARENGA, 2009; LOW et al., 2011; SEN, AFROZE e ANG, 2011).

Possuem elevadas Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), além de alta concentração de sólidos (SEVIMLI e SARIKAYA, 2002; CAVALCANTI, 2009). Na Tabela 2, são apresentadas as características dos efluentes gerados e o consumo de água em cada etapa de produção.

Tabela 2. Parâmetros dos efluentes e consumo de água em cada etapa de produção de indústrias de algodão

Processo	pH	DBO (mg/L)	ST (mg/L)	Uso de água (L/kg produzido)	Carga DBO (mg/kg)
Engomagem	7,0 – 9,5	620 – 2500	8500 – 22600	0,5 – 7,8	310 – 19500
Desengomagem	6,0 – 8,0	1700 – 5200	16000 – 32000	2,5 – 20,8	4250 – 108160
Lavagem	*	50 – 110	*	19,2 – 42,5	960 – 4675
Alvejamento	8,5 – 9,6	90 – 1700	2300 – 14400	2,5 – 124,3	225 – 211310
Mercerização	5,5 – 9,5	45 – 65	600 – 1900	232,7 – 308,2	10471,5 – 20033
Tingimento e Estamparia	5,0 – 10,0	11 – 1800	500 – 14100	8,0 – 300,0	88 – 540000
Acabamento	6,0 – 8,0	20 – 500	*	12,5	250 – 6250

Notas: ST significa Sólidos Totais; * Dados não disponíveis.

Fonte: Modificado de Soares (1998), Beltrame (2000) e Pagan (2011).

Observa-se que o maior consumo de água decorre, principalmente, das etapas de mercerização, tingimento e estamparia, e que a carga de matéria orgânica deve ser atribuída principalmente ao processo de tingimento e estamparia.

3.3.1 Efeitos Ambientais

Os corantes podem ser visualmente detectados em efluentes mesmo quando presentes em baixas concentrações (inferior a 1 mg/L) (GUARATINI e

ZANONI, 2000; ALMEIDA et al., 2004; SILVA, 2006; HADI, SAMARGHANDI e MCKAY, 2011; GAO et al., 2014).

A coloração dos corpos hídricos, além de ocasionar condições estéticas negativas, dificulta a penetração dos raios solares na água, reduzindo os processos fotossintéticos e a atividade biológica dos organismos existentes. Consequentemente, há redução na concentração de oxigênio dissolvido, alteração no pH do meio e perturbação na vida aquática, podendo impactar toda a cadeia alimentar (RAGHUVANSHI et al., 2005; TURHAN e OZTURKCAN, 2013; AHMAD, AHMAD e BELLO, 2014; GEÇGEL, KOCABIYIK e ÜNER, 2015; TREVIZANI, 2015).

Ademais, os corantes possuem potencial carcinogênico, mutagênico e tóxico (NILRATNISAKORN, THIRAVETYAN e NAKBANPOTE, 2007; HE et al., 2008; WU, DOAN e UPRETI, 2008; GOMES, NUNES e SIMÕES, 2010; AHMAD, AHMAD e BELLO, 2014). No processo de degradação e descolorização, pode haver a formação de compostos intermediários mais tóxicos que o composto original, como, por exemplo, as aminas produzidas pela ação das enzimas azo-redutases, durante a degradação dos corantes azo (DELLAMATRICE, 2005; BELTRAME, 2006).

Os maiores riscos aos humanos ocorrem quando os corantes são ingeridos ou inalados, podendo ocasionar disfunções no cérebro, no fígado, nos rins, nos sistemas reprodutivo e nervoso central (RAGHUVANSHI et al., 2005; SIDDIQUE, FAROOQ e SHAHEEN, 2011). Além disso, os corantes presentes no tecido, quando em contato com a pele, podem ocasionar dermatites e sintomas de asma e rinites alérgicas (SILVA, 2006).

3.4 Técnicas de tratamento

Visto que os corantes são altamente solúveis, quimicamente estáveis e pouco biodegradáveis, os processos convencionais de tratamento de efluentes não são capazes de removê-los (CHU e MA, 2000; DELLAMATRICE, 2005; SEN, AFROZE e ANG, 2011; ASGHER, 2012).

Dessa forma, estima-se que 90% da concentração inicial de corante não sofrem alterações nas estações de tratamento, e, consequentemente, são lançados em corpos d'água, podendo permanecer no ambiente por até cinquenta anos (BELTRAME, 2006; ROYER, 2008; SOUZA, ANTUNES e CONCEIÇÃO, 2013).

Diante disso, outros métodos de tratamento vêm sendo investigados para degradar e descolorir os corantes presentes em efluentes têxteis. As principais

técnicas empregadas estão apresentadas resumidamente no Apêndice A, bem como suas características principais, vantagens e limitações.

Os métodos apresentados (Apêndice A) são aplicados no tratamento de diversos corantes, inclusive o RA19. Como exemplo, podem-se citar os estudos de Siddique et al. (2011) com processos eletroquímicos, os quais obtiveram eficiências de 90% e 56% na remoção da cor e do Carbono Orgânico Total (COT), respectivamente; e os de Fanchiang e Tseng (2009a), que degradaram 83% e descoloriram 97% do RA19, após 10 minutos de ozonização.

A eficiência de cada tratamento depende das características físicas e químicas do efluente, tais como composição, concentração e tipo de corante. Visto que todos os processos apresentam limitações, a combinação de tecnologias distintas é uma alternativa viável para aumentar a degradação e descolorização. Geralmente, os processos biológicos são combinados com os físico-químicos, tais como adsorção, floculação, processos oxidativos avançados e oxidação eletroquímica (KUNZ et al., 2002). Arslan-Alaton (2003), por exemplo, constatou que o processo biológico isolado era capaz de remover de 20 a 30% da DQO de corantes reativos hidrolisados, e que, ao ser combinado com a ozonização, a eficiência passou a ser de 70%.

Além da composição do efluente têxtil, a escolha da tecnologia a ser adotada é influenciada por diversos fatores, tais como tipo de fibra processada, disponibilidade de área, aspectos econômicos, eficiência desejada e por fatores operacionais, como dosagem de produtos químicos, pH, temperatura, tempo de tratamento, vazão, etc. (BELTRAME, 2006; JESUS, 2011; MARCO, 2015).

3.4.1 Adsorção

Uma das técnicas comumente empregadas no tratamento de efluente têxtil é a adsorção. Possui como vantagens menor área requerida (até 75% inferior ao sistema biológico), simplicidade de construção do sistema, flexibilidade de design e operação, baixa sensibilidade à variação de vazão e concentração do efluente, insensibilidade a substâncias tóxicas e não formação de intermediários e subprodutos (RAGHUVANSHI et al., 2005; YAGUB, SEN e ANG, 2012; AL.HADDABI et al., 2015).

A adsorção é um processo de transferência de massa, na qual os componentes de um fluido, denominado adsorvato, são transferidos (adsorvidos)

seletivamente para a superfície de um sólido, denominado adsorvente (SCHIMMEL, 2008). A migração dos componentes ocorre devido à diferença de concentração entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, e, por isso, um aumento da concentração do fluido pode acelerar o processo (PIETROBELLI, 2007; SCHIMMEL, 2008; CLARK, 2010).

O processo envolve o transporte do adsorvato, por advecção e difusão, para a interface líquido/sólido, a difusão do adsorvato para os sítios ativos nos microporos do adsorvente e a formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato (CAVALCANTI, 2009; PICHINELLI, 2015). A adsorção pode ser física ou química: i) a fisissorção envolve forças de van der Waals e interações eletrostáticas; nesse caso, as reações são exotérmicas, rápidas e reversíveis, e a estrutura química do adsorvato é mantida, visto que nenhuma ligação é feita ou quebrada (SILVA, 2012; REALI, PAZ e DANIEL, 2013); e ii) a quimissorção ocorre quando há reação entre o adsorvato e o sítio ativo do adsorvente; nesse caso, as reações são endotérmicas e praticamente irreversíveis (SCHIMMEL, 2008; REALI, PAZ e DANIEL, 2013).

O potencial de adsorção de um material é determinado pelas características do adsorvente, tais como distribuição granulométrica, teor de cinzas, grupos funcionais, e principalmente pela área superficial específica e pela porosidade, por influenciarem na quantidade e na dimensão das moléculas que podem ser adsorvidas (SCHIMMEL, 2008; NIEDERSBERG, 2012; MARCO, 2015).

A área superficial específica e a porosidade normalmente correlacionam-se inversamente, ou seja, quanto menor o tamanho dos poros, maior a área superficial disponível para a adsorção (CRITTENDEN et al., 2012). Tchobanoglous, Burton e Stensel (2003) afirmam que as quantidades de material adsorvido nos macro e mesoporos geralmente podem ser negligenciadas, pois as respectivas áreas superficiais são muito inferiores à dos microporos.

Ademais, o processo de adsorção é influenciado também pelo adsorvato e pelas condições operacionais. As principais características que determinam o comportamento do adsorvato são acidez ou basicidade, hidrofobicidade, peso molecular, polaridade, solubilidade e tamanho da molécula (TCHOBANOGLIOUS, BURTON e STENSEL, 2003; NUNES, 2009).

A intensidade da adsorção possui relação inversa à solubilidade do adsorvato no meio fluido (CRITTENDEN et al., 2012) e ao tamanho das partículas,

pois partículas menores atingem o interior dos poros de adsorção mais facilmente (BHATNAGAR e JAIN, 2005).

Dentre os principais parâmetros operacionais, podem-se citar concentração de adsorvato e adsorvente, força iônica, pH, presença de outras substâncias, taxa de transferência de massa, temperatura, tempo de contato, velocidade de agitação, etc. (CAVALCANTI, 2009; SANTOS, 2009; NIEDERSBERG, 2012).

Salleh et al. (2011) afirmam que a eficiência da adsorção depende principalmente da concentração inicial de adsorvato, pois influencia na interação entre as moléculas a serem adsorvidas e os sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente.

Conforme Crittenden et al. (2012), o pH afeta a carga do adsorvente, podendo facilitar a remoção dos compostos orgânicos, os quais são, em sua maioria, carregados negativamente. O tempo de contato, por sua vez, está relacionado à energia de ligação entre o adsorvente e o adsorvato, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre as moléculas do adsorvato e as forças de campo de moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

Assim, é evidente que a eficiência do tratamento está intimamente ligada à interação entre o adsorvente e o adsorvato, e, por isso, a escolha do adsorvente deve ser criteriosa.

O material sólido a ser utilizado deve ser poroso (volume de poros superior a 50% do volume total), possuir elevada área superficial específica, alta afinidade e seletividade com o adsorvato. Além disso, deve possuir capacidade de regeneração, elevada resistência mecânica, baixo poder de aglomeração e baixo custo (GEANKOPLIS, 1993; MARCO, 2015; PICHINELLI, 2015; SOUZA, 2015).

No Quadro 2 são apresentados os adsorventes comumente utilizados no tratamento de efluente têxtil, suas características e aplicações principais.

Quadro 2. Características dos principais adsorventes

Adsorvente	Forma de obtenção	Área superficial específica (m²/g)	Diâmetro médio poro (Å)	Principais aplicações
Alumina	Ativação por aquecimento de óxido de alumínio hidratado	150 - 500	20 – 140	Secagem de gases e líquidos
Carvão ativado	Decomposição térmica de material carbonáceo (madeira, cascas, etc.)	300 – 1200	10 – 60	Remoção de compostos orgânicos
Polímeros sintéticos	Polimerização de dois monômeros	*	*	Remoção de compostos orgânicos
Sílica gel	Tratamento ácido de solução de silicato de sódio	600 - 800	20 – 200	Desidratação de gases e líquidos; fracionamento de hidrocarbonetos
Zeólitas	Consistem em um arranjo tridimensional de aluminossilicatos cristalinos porosos	400	3 – 10	Secagem e separação de hidrocarbonetos; remoção de metais pesados

Nota: * Dados não disponíveis.

Fonte: Geankoplis (1993) e Alves (2005).

Embora esses adsorventes sejam capazes de remover eficientemente diferentes tipos de corantes, apresentam como desvantagens a baixa capacidade de regeneração e o custo elevado de aquisição. Diante disso, adsorventes alternativos, tais como biossorventes (pó de serra, quitina, quitosana, turfa, etc.), resíduos agrícolas (cana de açúcar, cascas vegetais, cereais, milho, etc.) e subprodutos industriais (cinzas volantes, escória, lama vermelha, etc.), têm sido investigados de modo a viabilizar o tratamento (BELTRAME, 2006; JESUS, 2011; RATNAMALA, SHETTY e SRINIKETHAN, 2012; GHOSH e REDDY, 2013).

Visto que o carvão ativado e a lama vermelha constituem objeto de estudo, ambos os adsorventes são descritos nos itens a seguir.

3.4.1.1 Carvão Ativado

O carvão ativado é comumente utilizado no tratamento de água e de efluentes, pois é capaz de eliminar cor, odor e sabor e de remover compostos orgânicos e inorgânicos. Por isso, é empregado em diferentes indústrias, tais como alimentícias, farmacêuticas, de mineração, de papel e celulose, petrolíferas,

químicas, têxteis, etc. (YANG e MCGARRAHAN, 2005; JESUS, 2011; NIEDERSBERG, 2012; YAGUB, SEN e ANG, 2012; DAWOOD, SEN e PHAN, 2013).

É muito usado como adsorvente, inclusive para a remoção de corantes presentes em efluentes. O carvão ativado comercial foi aplicado, por exemplo, na remoção dos corantes Vermelho Ácido 97, Laranja Ácido 61, Marrom Ácido 425 (GÓMEZ, LARRECHI e CALLAO, 2007), Azul Brilhante, Amarelo Crepúsculo e Amarelo Tartrazina (DOTTO et al., 2011).

O processo de produção do carvão ativado envolve a decomposição térmica de matéria carbonácea (p.e. carvão mineral, casca de nozes, madeira, etc.) e a ativação do material carbonizado. Durante a pirólise, ocorre a carbonização da matéria orgânica e o desprendimento de produtos voláteis (CO , CO_2 , H_2 e CH_4), gerando um esqueleto carbonizado com estrutura porosa rudimentar e pequena área superficial específica (algumas dezenas de m^2/g) (FERNANDES, 2008).

O material carbonizado pode ser ativado física ou quimicamente, de modo a aumentar a quantidade e o tamanho dos poros, aumentar a área superficial e a criar novos grupos funcionais na superfície do adsorvente (ALVES, 2005; SCHIMMEL, 2008). A ativação física baseia-se nas propriedades oxidantes de gases (vapor d'água, CO_2 , etc.) e ocorre a temperaturas elevadas (superior a $800\text{ }^\circ\text{C}$), enquanto que a ativação química consiste no uso de compostos químicos (ZnCl_2 , hidróxidos de metais alcalinos, H_2PO_4 , H_2SO_4 , etc.) a temperaturas moderadas ($400 - 600\text{ }^\circ\text{C}$) (FERNANDES, 2008).

Dessa forma, o carvão ativado é constituído por uma estrutura porosa – composta por microporos ($< 2\text{nm}$), mesoporos ($2 - 50\text{ nm}$) e macroporos ($> 50\text{ nm}$) – e por uma base grafítica, na qual os vértices e as bordas podem acomodar elementos (H, O, N, etc.) que se apresentam como grupos funcionais (COUTO, 2009). Tanto a diversidade de tamanhos e formas de poros quanto a presença de impurezas e diferentes grupos funcionais contribuem para a heterogeneidade superficial do carvão ativado, resultando, conseqüentemente, em melhores propriedades adsorptivas (DABROWSKI, 2005).

Além disso, sua capacidade de adsorção é maximizada pela estrutura porosa bem desenvolvida e pela elevada área superficial específica (BALDISSARELLI, 2006; NIEDERSBERG, 2012). As propriedades do carvão ativado estão relacionadas também à matéria prima utilizada para sua produção, ao

processo de ativação, à granulometria e à densidade (SCHIMMEL, 2008; NUNES, 2009).

Esse adsorvente tem superfície não polar, e por isso possui propriedades hidrofóbicas e organofílicas, as quais possibilitam que os compostos orgânicos presentes em solução aquosa sejam eficientemente adsorvidos (SOARES, 1998; ALVES, 2005). De acordo com Lee et al. (2006), o potencial de adsorção do carvão ativado é maior quando o corante a ser adsorvido possui alta aromaticidade, elevado tamanho molecular, baixa polaridade e baixa solubilidade.

Apesar de o carvão ativado remover eficientemente diversos compostos orgânicos, sua aplicação apresenta algumas desvantagens, como, por exemplo, não seletividade, ineficiência em remover certos adsorvatos, baixa capacidade de regeneração (perdas de até 15% do adsorvente) e, principalmente, alto custo, associado à produção, tratamento e disposição final do adsorvente (ÖZCAN e ÖZCAN, 2004; ROYER, 2008; MOUSSAVI e MAHMOUDI, 2009; NUNES, 2009; DAWOOD, SEN e PHAN, 2013; GAO et al., 2014). Ademais, a superfície química do carvão ativado é positiva, limitando, dessa forma, a adsorção de corantes catiônicos (KUNZ et al., 2002; DELLAMATRICE, 2005; PAGAN, 2011).

3.4.1.2 Lama Vermelha

A lama vermelha é um resíduo semissólido (45% líquido e 55% sólido) gerado na etapa de clarificação da produção de alumina (Al_2O_3) pelo processo Bayer (WANG, ANG e TADÉ, 2008; COSTA, 2010). É composta principalmente por partículas finas ($< 10 \mu\text{m}$) de ferro (20 – 60%), alumínio (10 – 30%), sílica (2 – 20%), titânio (traço – 28%) e cálcio (2 – 8%) (PARAMGURU, RATH e MISRA, 2005; MERCURY et al., 2010; PALMER et al., 2010; RATNAMALA, SHETTY e SRINIKETHAN, 2012).

As fases minerais mais comuns são a hematita ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$), a goethita ($\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$), a magnetita (Fe_3O_4), a boemita ($\gamma - \text{AlO}(\text{OH})$), o quartzo (SiO_2), a sodalita ($\text{Na}_4(\text{SiAlO}_4)_3\text{Cl}$) e a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com menor presença de calcita (CaCO_3), vevelita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (SILVA FILHO et al., 2008; WANG, ANG e TADÉ, 2008; JESUS, 2011).

Sua composição química, e, conseqüentemente, suas características físicas e químicas, estão intimamente ligadas à natureza da bauxita e ao processo de refino

e neutralização empregados. Na Tabela 3 é apresentada a composição química, em porcentagem, da lama vermelha gerada em diferentes países.

Tabela 3. Composição química da lama vermelha gerada em diferentes países

País	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	Na ₂ O
Alemanha	38,75	20,00	13,00	5,50	⁽¹⁾	8,16
Austrália	34,05	25,45	17,06	4,90	3,69	2,74
	40,50	27,70	19,90	3,50	⁽¹⁾	1,00 – 2,00
Brasil	27,40	22,80	19,20	3,00	2,20	7,90
	46,60	14,36	16,57	4,34	2,62	2,43
	49,50	17,50	9,50	5,00	3,00	2,70
China	6,85	7,29	13,89	2,45	⁽¹⁾	2,73
	9,46	7,17	17,75	2,41	38,69	3,23
	14,17	28,72	5,81	4,09	⁽²⁾	2,70
Estados Unidos	30,40	16,20	11,14	10,11	⁽¹⁾	2,00
	50,54	11,13	2,56	Traços	⁽¹⁾	9,00
	55,60	12,15	4,50	4,50	⁽¹⁾	1,50 – 5,00
Grécia	40,80	19,95	6,80	5,80	12,60	2,70
	45,58	15,65	6,96	7,07	14,84	3,26
Guiné	48,40	26,60	5,50	2,80	1,20	⁽²⁾
Hungria	38,45	15,20	10,15	4,60	⁽¹⁾	8,12
Índia	20,26	19,60	6,74	28,00	⁽¹⁾	8,09
	35,46	23,00	5,00	17,20	⁽¹⁾	4,85
	52,39	14,73	8,44	3,30	⁽¹⁾	4,00
Jamaica	50,90	14,20	3,40	6,87	⁽¹⁾	3,18
	52,60	19,10	1,00	9,00	4,10	0,40
	54,40	4,10	2,00	9,40	23,10	1,10

Notas: ⁽¹⁾ Dados não disponíveis; ⁽²⁾ Perdas por ignição

Fonte: Silva Filho, Alves e Da Motta (2007); Wang, Ang e Tadé (2008) e Souza et al. (2013).

Além dos principais constituintes apresentados, pode haver a presença de elementos traço, como, por exemplo, óxidos de cromo, fósforo, gálio, magnésio, manganês, níquel, potássio, sódio, vanádio, zinco, entre outros (SILVA FILHO, ALVES e DA MOTTA, 2007; WANG, ANG e TADÉ, 2008; JESUS, 2011).

A lama vermelha possui propriedades tixotrópicas, superfície porosa, alta alcalinidade (pH 10 – 13), densidade real de 3300 kg/m³ e área superficial específica que varia de 10 a 25 m²/g (PARAMGURU, RATH E MISRA, 2005; SILVA FILHO, ALVES e DA MOTTA, 2007; SILVA FILHO et al., 2008; WANG, ANG e TADÉ, 2008).

A quantidade de lama vermelha gerada depende do tipo e da qualidade da bauxita, sendo que pode variar de 0,3 a 2,5 toneladas de lama vermelha seca por tonelada de alumina produzida (KOMNITSAS, BARTZAS e PASPALIARIS, 2004). Assim, estima-se que 90 milhões de toneladas de lama vermelha são geradas anualmente no mundo, e que o Brasil representa mais de 10% dessa produção (WANG, ANG e TADÉ, 2008; JESUS, 2014).

Esses resíduos normalmente são despejados em lagoas de disposição, as quais ocupam extensas áreas (40 a 90 ha em média) e devem ser adequadamente impermeabilizadas (PICHINELLI, 2015). Dessa forma, o custo de disposição representa 5% do custo da produção de alumina (KUMAR, KUMAR e BANDOPADHYAY, 2006).

Embora a lama vermelha seja classificada como não tóxica pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), pode impactar negativamente o meio ambiente e as comunidades vizinhas, principalmente devido à presença de elevados teores de cálcio e hidróxido de sódio (SILVA FILHO et al., 2008; WANG, ANG e TADÉ, 2008).

Os principais impactos associados à disposição inadequada desse resíduo são: contaminação de solo e corpos hídricos (por NaOH, ferro, alumínio, etc.), corrosão de equipamentos metálicos, danos à flora e à fauna, formação de chuvas cáusticas e de nuvens de poeira alcalina, impacto visual devido às extensas áreas utilizadas e ocorrência de acidentes, como os ocorridos em Barcarena (PA), São Paulo (SP) e Ajka (Hungria), em 2003, 2004 e 2010, respectivamente (SILVA FILHO, ALVES e DA MOTTA, 2007; COSTA, 2010; PICHINELLI, 2015; SILVA, 2015).

Diante dos altos custos e riscos socioambientais associados à disposição final, tem-se desenvolvido pesquisas visando ao reaproveitamento desse resíduo. Como exemplo, podem-se citar a recuperação de metal (p.e. alumínio, ferro, titânio, etc.), a aplicação na agricultura (auxiliar no aumento da retenção de fósforo, correção de solos ácidos, enriquecimento de solos pobres em ferro, imobilização de metais pesados), na construção civil (pavimentação, produção de cimento, recobrimento de aterros), na indústria cerâmica (produção de isolantes, revestimentos cerâmicos, telhas, tijolos, etc.), na indústria química (catalisador na remoção de enxofre presente em querosene, degradação de cloreto de polivinila, de compostos orgânicos voláteis e de organoclorados, uso em pigmentos de tintas anticorrosivas) e no tratamento de superfícies (melhoria das características

termoplásticas de polímeros e proteção do aço contra corrosão) (SILVA FILHO, ALVES e DA MOTTA, 2007; SOUZA, 2012; PICHINELLI, 2015; SILVA, 2015).

Ademais, possui aplicação na área ambiental, tanto para remediação de áreas contaminadas, quanto para o tratamento de água e de efluentes (SILVA FILHO, ALVES e DA MOTTA, 2007; SOUZA, 2012; PICHINELLI, 2015), sobretudo por mostrar-se promissora no uso como adsorvente de baixo custo.

Contudo, é necessário tratá-la previamente, de modo a reduzir sua alcalinidade e a melhorar suas propriedades adsorptivas. Conforme Smiciklas (2014), o processo de neutralização libera os cátions de sódio que estavam quimicamente adsorvidos e neutraliza os minerais alcalinos tamponantes, resultando, dessa forma, em um adsorvente com menos impureza e com maior área superficial.

Os tratamentos de neutralização mais comuns são lavagem simples com água, ativação térmica e ativação química com ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃), nitrato de cálcio (Ca(NO₃)₂), águas ricas em íons de Mg⁺² (água marinha ou salina), gás carbônico (CO₂), entre outros (SILVA FILHO et al., 2008; PICHINELLI, 2015; SILVA, 2015).

Diante disso, vêm-se investigando o potencial da lama vermelha em adsorver ânions orgânicos e inorgânicos, bactérias e vírus, corantes, fluoretos, fosfatos, fósforo, metais pesados, nitrogênio, pesticidas, radioisótopos, etc. (SILVA FILHO, ALVES e DA MOTTA, 2007; RATNAMALA, SHETTY e SRINIKETHAN, 2012; PICHINELLI, 2015; SILVA, 2015).

Existem diversos estudos reportando a capacidade da lama vermelha, com diferentes tratamentos, em adsorver corantes. Namasivayam, Yamuna e Arasi (2002), por exemplo, estudaram a remoção do corante Laranja Procion por lama vermelha natural. Wang et al. (2005) degradaram Azul de Metileno por lama vermelha natural, ativada termicamente a 800 °C e ativada com ácido nítrico. Tor e Cengeloglu (2006) e Norouzi, Badii e Ardejani (2010) fizeram a ativação com ácido clorídrico para a remoção do corante Vermelho Congo e Azul Ácido 92, respectivamente.

A associação das ativações térmica e química com peróxido de hidrogênio foi investigada por Gupta et al. (2004) para a adsorção de Rodamina-B, Verde Rápido e Azul de Metileno e por Souza, Antunes e Conceição (2013) para a remoção do RA19. Souza et al. (2013) removeram o RA19 por lama ativada com água do mar, à temperatura ambiente, a 400 e 500 °C e Jesus et al. (2014)

compararam a adsorção do RA19 por lama vermelha natural e ativada termicamente a 500 °C.

Conforme visto, diversos métodos de ativação da lama vermelha já foram investigados; entretanto, ainda não existem estudos utilizando o ozônio. Acredita-se que a capacidade de adsorção e as propriedades da lama vermelha sejam modificadas após o tratamento com ozônio, dada sua capacidade de degradar e descolorir corantes presentes em efluentes (CHU e MA, 2000; ADAMS e GORG, 2002; TURHAN et al., 2012).

3.5 Estudo da adsorção

3.5.1 Cinética da reação de adsorção

A cinética é fundamental para avaliar as taxas de reação, a velocidade de remoção do adsorvato e para prever o tempo de saturação do adsorvente (tempo de equilíbrio) (PICHINELLI, 2015; MELO, 2016). Dessa forma, obtêm-se informações sobre o comportamento do adsorvato e do adsorvente e sobre os mecanismos que controlam o processo (p.e. controle de difusão, reação química, transferência de massa) (SEN, AFROZE e ANG, 2011; GAO et al., 2014; AL.HADDABI et al., 2015).

Os estudos cinéticos envolvem o monitoramento das condições experimentais que influenciam a velocidade da reação química e a aplicação desses dados em modelos matemáticos que descrevem as interações existentes (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

Os modelos cinéticos mais utilizados são descritos a seguir.

3.5.1.1 Modelo de pseudo primeira ordem

A equação de pseudo primeira ordem de Lagergren descreve a adsorção em sistema líquido-sólido, baseada na capacidade de adsorção do sólido (CHEUNG, PORTER e MCKAY, 2000; RATNAMALA, SHETTY e SRINIKETHAN, 2012).

Assume-se que a velocidade da adsorção é diretamente proporcional à diferença entre as concentrações da fase sólida no tempo de equilíbrio e no tempo t (SOUZA, ANTUNES e CONCEIÇÃO, 2013; PICHINELLI, 2015).

A equação diferencial é expressa pela Equação 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{Equação 1})$$

Integrando a Equação 1 nos limites de $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtém-se a forma linear do modelo de pseudo primeira ordem (Equação 2).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (\text{Equação 2})$$

Em que: q_t e q_e são as quantidades de adsorvato por unidade de adsorvente no tempo t e no equilíbrio, respectivamente (mg/g); k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}); t é o tempo de contato (min).

Os termos q_e e k_1 podem ser determinados a partir do intercepto e da inclinação da reta do gráfico $\log(q_e - q_t)$ *versus* t , respectivamente.

Apesar de ser o modelo mais utilizado, não é adequado para todos os tempos de contato, sendo recomendada a aplicação apenas nos estágios iniciais (20 a 30 minutos) do processo de adsorção (SILVA, 2015; MELO, 2016).

3.5.1.2 Modelo de pseudo segunda ordem

O modelo cinético de pseudo segunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção do adsorvente (RATNAMALA, SHETTY e SRINIKETHAN, 2012), mas a velocidade do processo é controlada principalmente pela adsorção química, devido à interação entre grupos funcionais polares presentes na superfície do adsorvente e no adsorvato (GHOSH e REDDY, 2013; SALLEH et al., 2011; SILVA, 2015).

Assume-se que a velocidade da adsorção é diretamente proporcional ao quadrado da diferença entre as concentrações da fase sólida no tempo de equilíbrio e no tempo t (PICHINELLI, 2015; MELO, 2016).

A equação diferencial é expressa pela Equação 3.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 3})$$

Integrando a Equação 3 nos limites de $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtém-se a forma linear do modelo de pseudo segunda ordem (Equação 4).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (\text{Equação 4})$$

Em que: q_t e q_e são as quantidades de adsorvato por unidade de adsorvente no tempo t e no equilíbrio, respectivamente (mg/g); k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$); t é o tempo de contato (min).

Os termos q_e e k_2 podem ser determinados a partir da inclinação e do intercepto da reta do gráfico $\frac{t}{q_t}$ *versus* t , respectivamente.

De acordo com Salleh et al. (2011), esse modelo geralmente é o que melhor descreve a cinética de adsorção de corantes aniônicos e catiônicos.

3.5.1.3 Modelo de difusão intrapartículas

A taxa de adsorção pode ser controlada por vários fatores, como (1) difusão do soluto para o filme que envolve a partícula (difusão no *bulk*); (2) difusão do filme para a superfície da partícula (difusão externa) e (3) difusão da superfície para os sítios internos de adsorção (difusão intrapartícula) (RATNAMALA, SHETTY e SRINIKETHAN, 2012).

No modelo cinético de difusão intrapartículas, proposto por Weber e Moris, considera-se que a difusão do filme líquido é desprezível e que o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartículas (PICHINELLI, 2015). Isso geralmente ocorre em sistemas com alta concentração de adsorvato, boa mistura, adsorvente com partículas de tamanho grande e baixa afinidade entre o adsorvente e o adsorvato (LORENC-GRABOWSKA e RUTKOWSKI, 2014).

Assume-se que a quantidade de adsorção é diretamente proporcional ao tempo de semi-adsorção ($t^{0,5}$), e não com o tempo de contato t (DAWOOD, SEN e PHAN, 2013; MELO, 2016), conforme a Equação 5.

$$q_t = k_i \cdot t^{0,5} + C \quad (\text{Equação 5})$$

Em que: q_t é a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente no tempo t (mg/g); k_i é a constante de velocidade de difusão intrapartículas (mg/g·min^{0,5}); t é o tempo de contato (min); C reflete o efeito da camada limite (mg/g).

Os termos C e k_i podem ser determinados a partir do intercepto e da inclinação da reta do gráfico q_t versus $t^{0,5}$, respectivamente.

Por meio da análise desse gráfico, é possível concluir se a difusão intrapartículas é o único fator limitante da velocidade da reação, ou se existem outros mecanismos que também controlam o processo de adsorção. Segundo Özcan e Özcan (2004) e Chowdhury et al. (2011), se a reta cruzar a origem, ocorre apenas a difusão intrapartículas; caso contrário, é possível que a adsorção esteja ocorrendo também na superfície do adsorvente.

3.5.1.4 Modelo de Elovich

O modelo de Elovich, utilizado para descrever a cinética de quimissorção, considera que a dessorção e as interações entre as moléculas adsorvidas não afetam a cinética de adsorção, e, portanto, os sítios ativos na superfície do sólido adsorvente são energeticamente heterogêneos (RUDZINSKI e PANCZYK, 2002; ÖNAL, 2006).

Assume-se que a taxa de adsorção diminui exponencialmente com o aumento da quantidade adsorvida. A equação diferencial é expressa pela Equação 6.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta q_t} \quad (\text{Equação 6})$$

Integrando a Equação 6 nos limites de $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtém-se a Equação 7.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t + t_0) - \frac{1}{\beta} \ln t_0 \quad (\text{Equação 7})$$

$$\text{Sendo: } t_0 = \frac{1}{\alpha\beta}$$

Se t for muito maior que t_0 , o modelo cinético de Elovich pode ser simplificado (Equação 8).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{Equação 8})$$

Em que: q_t é a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente no tempo t (mg/g); α é a taxa inicial de adsorção (mg/g·min); β é o parâmetro relacionado à extensão da superfície do adsorvente e à energia de ativação para quimissorção (g/mg); t é o tempo de contato (min).

Os termos α e β podem ser determinados a partir do intercepto e da inclinação da reta do gráfico q_t versus $\ln t$, respectivamente.

De acordo com Önal (2006), o parâmetro β é um indicativo do número de sítios ativos disponíveis para o processo de adsorção.

3.5.2 Isotermas de adsorção

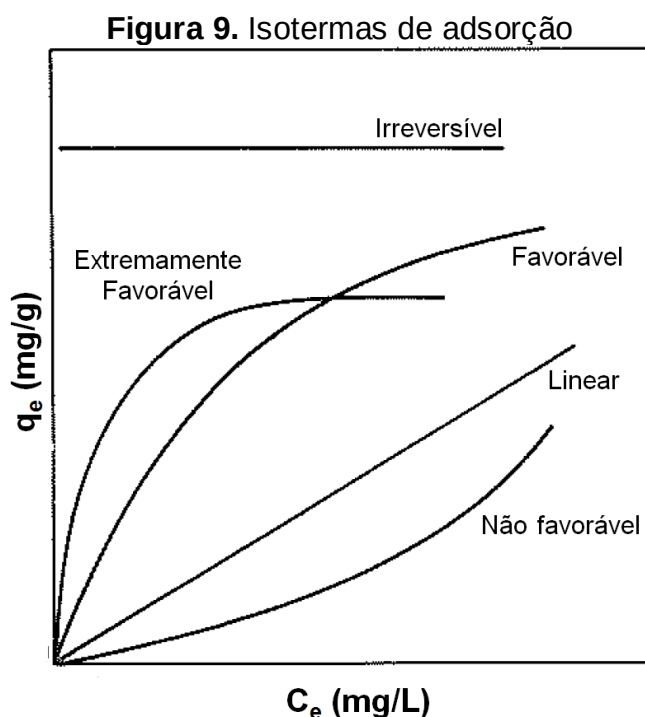
As isotermas de adsorção indicam uma relação termodinâmica de equilíbrio entre a quantidade adsorvida e a concentração remanescente na solução, à temperatura constante (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993; CRITTENDEN et al., 2012; RATNAMALA, SHETTY e SRINIKETHAN, 2012).

São fundamentais para o design e otimização do sistema de adsorção, pois, por meio delas, é possível obter informações sobre o processo, como, por exemplo, afinidade e interação entre adsorvente e adsorvato e distribuição das moléculas do adsorvato entre as fases líquida e sólida, no tempo de equilíbrio (CRITTENDEN et al., 2012; RATNAMALA, SHETTY e SRINIKETHAN, 2012; GEÇGEL, KOCABIYIK e ÜNER, 2015).

De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), as isotermas são afetadas principalmente pela área superficial dos poros, pela distribuição de tamanhos dos poros, e pelas características químicas da superfície do adsorvente.

As isotermas são obtidas submetendo-se uma quantidade conhecida de adsorvato, em um volume fixo de líquido, a doses variadas de adsorvente, por período de tempo suficiente para atingir o equilíbrio. Decorrido esse tempo, mede-se a concentração de adsorvato remanescente na solução e calcula-se a concentração de adsorvato no adsorvente (TCHOBANOGLOUS, BURTON e STENSEL, 2003; CRITTENDEN et al., 2012). O experimento também pode ser realizado mantendo-se fixa a quantidade de adsorvente e variando as concentrações do adsorvato (PICHINELLI, 2015).

Podem ser classificadas conforme suas curvas características, apresentadas na Figura 9.



Fonte: Traduzido de McCabe, Smith e Harriott (1993).

As isotermas classificadas como linear caracterizam-se por uma reta que passa pela origem, e nesse caso, a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. As isotermas convexas para cima são favoráveis, pois é possível adsorver grandes cargas de sólido mesmo com baixas concentrações de soluto. Por outro lado, as isotermas côncavas para cima são não favoráveis, pois a

quantidade adsorvida é reduzida, mesmo com elevada concentração de soluto (MCCABE, SMITH E HARRIOTT, 1993).

A isoterma extremamente favorável possui três partes características: (1) semelhante a uma reta inclinada, em que a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio, indicando a presença de sítios ativos livres na superfície do adsorvente; (2) curva central, correspondente aos diferentes graus de adsorção na superfície do adsorvente; e (3) semelhante a uma reta horizontal, indicando que o adsorvente está próximo à saturação (FÁVERE, 1994). A adsorção irreversível corresponde ao limitante de uma isoterma muito favorável; sendo que, nesse caso, a quantidade adsorvida independe da concentração do soluto (MCCABE, SMITH E HARRIOTT, 1993).

Os modelos de isoterma mais utilizados são Langmuir e Freundlich, descritos a seguir.

3.5.2.1 Langmuir

A isoterma de Langmuir descreve a adsorção monocamada em superfícies homogêneas (YAGUB, SEN e ANG, 2012; GAO et al., 2014). Esse modelo considera que a adsorção é reversível e que existe um número limitado de sítios ativos de adsorção, os quais são equivalentes, ou seja, possuem mesma afinidade e energia, e, por isso, não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas (TCHOBANOGLOUS, BURTON e STENSEL, 2003; ASGHER, 2012; GHOSH e REDDY, 2013; MELO, 2016).

As moléculas são adsorvidas até todos os sítios ativos estarem ocupados, formando, assim, uma monocamada (SOUZA, ANTUNES e CONCEIÇÃO, 2013; SILVA, 2015). A adsorção máxima ocorre quando (1) uma monocamada saturada de moléculas de soluto está presente na superfície do adsorvente, (2) a energia de adsorção é constante, e (3) não há migração de moléculas adsorvidas no plano da superfície (RATNAMALA, SHETTY e SRINIKETHAN, 2012).

A taxa de adsorção é proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida em determinada concentração e a quantidade que pode ser adsorvida na mesma concentração, sendo que, na concentração de equilíbrio, essa diferença é zero (TCHOBANOGLOUS, BURTON e STENSEL, 2003).

A quantidade de adsorvato relaciona-se à concentração do adsorvato no equilíbrio conforme a Equação 9.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (\text{Equa\c{c}\~ao 9})$$

Na Equa\c{c}\~ao 10, est\~a apresentada a equa\c{c}\~ao linearizada da isoterma de Langmuir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L \cdot q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \cdot C_e \quad (\text{Equa\c{c}\~ao 10})$$

Em que: q_e \c{e} a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente no equil\~brio (mg/g); $q_{m\acute{a}x}$ \c{e} a capacidade m\~axima de adsor\c{c}\~ao (mg/g); k_L \c{e} a constante de adsor\c{c}\~ao de Langmuir (L/mg); C_e \c{e} a concentra\c{c}\~ao do adsorvato no equil\~brio (mg/L).

A constante k_L indica a energia de adsor\c{c}\~ao e pode ser determinada pelo intercepto do gr\~afico $\frac{C_e}{q_e}$ *versus* C_e , e o termo $q_{m\acute{a}x}$ pode ser determinado a partir da inclina\c{c}\~ao da reta.

A viabilidade do processo de adsor\c{c}\~ao pode ser investigada por meio do fator de separa\c{c}\~ao (R_L) (DAWOOD, SEN E PHAN, 2013; GE\c{C}GEL, KOCABIYIK e \c{U}NER, 2015), definido pela Equa\c{c}\~ao 11.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_0} \quad (\text{Equa\c{c}\~ao 11})$$

Em que: R_L \c{e} o fator de separa\c{c}\~ao; k_L \c{e} a constante de adsor\c{c}\~ao de Langmuir (L/mg); C_0 \c{e} concentra\c{c}\~ao inicial do adsorvato (mg/L).

A adsor\c{c}\~ao ser\~a irrevers\~ivel quando R_L for igual a 0 e ser\~a linear quando R_L for igual a 1. Quando o valor de R_L estiver situado entre 0 e 1, a adsor\c{c}\~ao \c{e} favor\u00e1vel, e, caso seja superior a 1, \c{e} desfavor\u00e1vel (RATNAMALA, SHETTY e SRINIKETHAN, 2012; GE\c{C}GEL, KOCABIYIK e \c{U}NER, 2015).

3.5.2.2 Freundlich

A isoterma de Freundlich \c{e} uma equa\c{c}\~ao emp\~rica utilizada para descrever a adsor\c{c}\~ao multicamada em superf\~cies heterog\~neas (p.e. carv\~o ativado) (CRITTENDEN et al., 2012; GAO et al., 2014). A heterogeneidade depende de v\u00e1rios fatores, como, por exemplo, da carga da superf\~cie, da presen\c{c}a de arestas de cristais e do grau de cristalinidade (RATNAMALA, SHETTY e SRINIKETHAN, 2012).

Esse modelo considera a n\~ao uniformidade das superf\~cies reais e assume que os s\~itos de adsor\c{c}\~ao possuem afinidades e energias de adsor\c{c}\~ao diferentes (ASGHER, 2012; YAGUB, SEN e ANG, 2012; GE\c{C}GEL, KOCABIYIK e \c{U}NER, 2015). Os locais com maior for\c{c}a de liga\c{c}\~ao s\~ao ocupados primeiro, e, \u00e0 medida que

o grau de ocupação dos sítios ativos aumenta, essa força diminui (KHAMBHATY et al., 2009).

A isoterma de Freundlich é descrita pela Equação 12 e pela forma linearizada (Equação 13).

$$q_e = k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Equação 12})$$

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação 13})$$

Em que: q_e é a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg/g); k_F é o parâmetro de capacidade de adsorção de Freundlich ((mg/g)·(L/mg)^{1/n}); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L); $\frac{1}{n}$ é o parâmetro de intensidade de adsorção de Freundlich.

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), o parâmetro k_F está relacionado à capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, e $\frac{1}{n}$ depende das características da adsorção.

O parâmetro n é empírico e varia com a heterogeneidade do material, sendo que adsorventes com estrutura porosa homogênea possuem valor de $\frac{1}{n}$ igual a 1, e valores inferiores à unidade indicam adsorvente heterogêneo com ampla distribuição dos sítios de adsorção (GEÇGEL, KOCABIYIK e ÜNER, 2015; ARAÚJO, 2017). De acordo com Ratnamala, Shetty e Srinikethan (2012), esse parâmetro indica a distribuição relativa dos sítios de energia e depende da natureza e da força do processo de adsorção.

Para valores fixos de C_e e de $\frac{1}{n}$, quanto maior o valor de k_F , maior será o valor de q_e ; para valores fixos de k_F e de C_e , quanto menor o valor de $\frac{1}{n}$, mais forte a ligação da adsorção (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Quando a ligação na adsorção for fraca (valores de $\frac{1}{n}$ muito elevados), o valor de q_e varia muito para pequenas variações de C_e . Por outro lado, quando a força da ligação é muito elevada (valores de $\frac{1}{n}$ muito pequenos), a capacidade de adsorção independe da concentração do adsorvato no equilíbrio (q_e praticamente constante), fazendo com que a isoterma seja irreversível. Na saturação, q_e torna-se constante, independentemente do aumento de C_e , fazendo com que a equação de Freundlich não possa mais ser aplicada (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Os termos k_F e $\frac{1}{n}$ podem ser determinados a partir do intercepto e da inclinação da reta do gráfico $\log q_e$ versus $\log C_e$, respectivamente.

3.5.3 Termodinâmica da reação de adsorção

A temperatura é um parâmetro operacional de suma importância, pois afeta a agitação das moléculas, a força de atração e repulsão entre o adsorvato e o adsorvente, a solubilidade do adsorvato e o potencial químico do adsorvente (RAGHUVANSHI et al., 2005; PICHINELLI, 2015).

Os principais parâmetros termodinâmicos são a variação da entalpia, da entropia e da energia livre de Gibbs, descritos a seguir.

A variação de entalpia (ΔH^0) é definida como a quantidade de calor absorvido ou liberado por um sistema, sob pressão constante. Esse parâmetro é utilizado para indicar a natureza do processo, ou seja, endotérmica (ΔH^0 positivo) ou exotérmica (ΔH^0 negativo) (DAWOOD, SEN e PHAN, 2013).

A variação de entropia (ΔS^0) indica o grau de desordem das partículas de um sistema. Se existe afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, ΔS^0 assume valores positivos; caso contrário, valores negativos (ÖNAL, 2006).

As variações de entalpia (ΔH^0) e de entropia (ΔS^0) podem ser obtidas pela equação de van't Hoff (Equação 14), a partir da inclinação e do intercepto da reta do gráfico $\ln K_c$ versus $\frac{1}{T}$, respectivamente.

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{Equação 14})$$

Em que: K_c é a constante de equilíbrio; ΔH^0 é a variação de entalpia (J/mol); ΔS^0 é a variação de entropia (J/mol·K); R é a constante universal de gases perfeitos, igual a 8,31 J/mol·K; T é a temperatura (K).

Sendo que a constante de equilíbrio K_c é dada pela Equação 15.

$$K_c = \frac{C_A}{C_S} \quad (\text{Equação 15})$$

Em que: K_c é a constante de equilíbrio; C_A é a concentração de corante adsorvida no tempo de equilíbrio (mg/L); C_S é a concentração de corante na solução no tempo de equilíbrio (mg/L).

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0) é a quantidade total de energia disponível para realização de trabalho útil, sob temperatura e pressão constantes. Pode ser calculada pela Equação 16.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (\text{Equação 16})$$

Em que: ΔG^0 é a variação da energia livre de Gibbs (J/mol); K_c é a constante de equilíbrio; R é a constante universal de gases perfeitos, igual a 8,31 J/mol·K; T é a temperatura (K).

Esse parâmetro é utilizado para avaliar se a reação ocorre espontaneamente ou não, sendo que é espontânea para ΔG^0 negativo e não espontânea para ΔG^0 positivo.

positivo (RATNAMALA, SHETTY e SRINIKETHAN, 2012). Além disso, é um indicativo da natureza da adsorção, visto que a adsorção física normalmente apresenta valores de ΔG^0 entre -20 e 0 kJ/mol, e a quimissorção entre -400 e -80 kJ/mol (VIMONSES et al., 2009).

A magnitude da energia de ativação (A) indica qual o tipo de adsorção; se A é inferior a 42 kJ/mol, o processo geralmente é controlado por processos difusivos¹, mas se é superior a 42 kJ/mol, o controle é por processos químicos (EL-LATIF, IBRAHIM e EL-KADY, 2010). Esse parâmetro pode ser calculado pela Equação 17.

$$A = \Delta H^0 + RT \quad (\text{Equação 17})$$

Em que: A é a energia de ativação (J/mol); ΔH^0 é a variação de entalpia (J/mol); R é a constante universal de gases perfeitos, igual a 8,31 J/mol·K; T é a temperatura (K).

¹ O processo de difusão refere-se ao movimento do soluto para a superfície externa do adsorvente, e não à difusividade do material ao longo dos microporos da partícula.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instalação experimental

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Geoquímica Ambiental (LAGEA) e no Laboratório de Tratamento e Reúso de Água e Efluentes (LATARE), ambos pertencentes ao Departamento de Planejamento Territorial e Geoprocessamento (DEPLAN), localizado no Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) da Unesp Rio Claro.

O corante foi doado por uma empresa revendedora de corantes; o carvão ativado em pó (P.A.) de origem vegetal é da *Labsynth Produtos para Laboratório Ltda.* (Diadema, São Paulo, Brasil)²; a lama vermelha provém da Companhia Brasileira de Alumínio (CBA), localizada em Alumínio (São Paulo, Brasil); a água Milli-Q (18,2 MΩ cm) é produzida pelo sistema de purificação de água da *Merck Millipore* (Darmstadt, Darmstadt, Alemanha); o ozônio é produzido a partir de oxigênio puro pelo Gerador de Ozônio 1.5 RM da *Ozone & Life* (São José dos Campos, São Paulo, Brasil), o qual foi calibrado (Apêndice B) em estudos prévios (LOPES, 2016; TUHA, 2017). Utilizou-se a mesa agitadora Orbital SL 180 (*Solab*, Piracicaba, São Paulo, Brasil), a centrífuga Excelsa II 206 BL (*Fanem*, Guarulhos, São Paulo, Brasil) e a estufa incubadora Microprocessada para B.O.D. Q315M 15/25 (*Quimis*, Diadema, São Paulo, Brasil).

O pH das amostras foi ajustado com solução de hidróxido de sódio (1 M) e ácido clorídrico (1 M) e foi mensurado por pHmetro Orion 710 Aplus (*Thermo Electron Corporation*, Waltham, Massachusetts, Estados Unidos); o eletrodo foi calibrado com padrões de alta pureza a pH 4,00 ($4,00 \pm 0,01$ a $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e 7,00 ($7,00 \pm 0,01$ a $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

A condutividade elétrica foi mensurada por condutivímetro MCA – 150P (*Tecnopon*, Piracicaba, São Paulo, Brasil); o condutivímetro foi calibrado com solução padrão de KCl (1 M) de condutividade igual a 146,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (25 $^{\circ}\text{C}$).

As absorbâncias foram determinadas pelo Espectrofotômetro DR 2800 (*Hach Company*, Loveland, Colorado, Estados Unidos).

Os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados foram expressos em função da média aritmética. O desvio padrão das triplicatas está representado nos gráficos por barras de flutuação.

² No Anexo A são fornecidas informações sobre o CAP utilizado, de acordo com o fabricante.

4.1.1 Adsorventes

Os ensaios de adsorção do corante RA19 foram executados com os seguintes adsorventes: (1) carvão ativado em pó, denominado de CAP; (2) carvão ativado em pó com tratamento químico por ozônio (20 mg/mL), denominado de CAP – O₃; (3) lama vermelha natural, denominada de LV e (4) lama vermelha tratada quimicamente por ozônio (20 mg/mL), denominada de LV – O₃.

Primeiramente, o CAP e a LV foram secos a 60 °C durante 24 horas e, após esse procedimento, a LV foi passada na peneira com abertura de 150 µm. Em seguida, o CAP e a LV foram tratados quimicamente com 20 mg O₃/mL, conforme descrito no item 4.1.1.1.

4.1.1.1 Tratamento dos adsorventes

Apenas a lama vermelha necessita ser tratada previamente, porém, para fins de comparação entre ambos os adsorventes, o mesmo procedimento foi adotado para o CAP e para a LV.

Dessa forma, 10 g de adsorvente (CAP seco e LV seca) foram colocados em um *erlenmeyer* de 250 mL e misturados a 80 mL de água. A solução foi homogeneizada e submetida à ozonização durante 4 horas (0,06 L O₂/min. e produção de 0,4 g O₃/h) e, então, foi filtrada com o auxílio de bomba a vácuo. Ao término da ozonização, a concentração era de 20 mg O₃/mL.

Embora os potenciais de oxidação sejam diferentes, essa dose foi adotada com base no estudo de Souza, Antunes e Conceição (2013) realizado com peróxido de hidrogênio, visto que não existem referências de tratamento da lama vermelha com ozônio.

O tratamento dos adsorventes por ozônio foi proposto considerando sua capacidade de degradar e descolorir corantes presentes em efluentes (WU e WANG, 2001; TURHAN e OZTURKCAN, 2013). Acredita-se que, por ser um forte agente oxidante, tenha potencial para modificar as propriedades (p.e. composição química, mineralogia, morfologia e porosidade) dos adsorventes e, consequentemente, alterar a capacidade de adsorção.

4.2 Caracterização dos adsorventes

Os adsorventes foram caracterizados por meio das análises do pH, da condutividade elétrica, do número de iodo, do Índice Azul de Metileno (IAM),

granulométrica, química (FRX), mineralógica (DRX), micromorfológica (MEV), conforme o Quadro 3.

Quadro 3. Ensaios de caracterização dos adsorventes

Análise	CAP	CAP – O ₃	LV	LV – O ₃
pH	X	X	X	X
Condutividade elétrica	X	X	X	X
Número de iodo	X	X		
Índice Azul de Metileno	X	X	X	X
Granulométrica			X	
Química (FRX)			X	X
Mineralógica (DRX)			X	X
Micromorfológica (MEV)	X	X	X	X

4.2.1 pH e condutividade elétrica

Os valores de pH e de condutividade elétrica foram determinados para o CAP, o CAP – O₃, a LV e a LV – O₃, na proporção 1:25 (g de adsorvente/mL de água), conforme descrito por Souza (2012), Pichinelli (2015) e Silva (2015).

4.2.2 Número de iodo

O número de iodo foi determinado conforme a NBR 12073 (ABNT, 1991) somente para as amostras de CAP e CAP – O₃, pois a metodologia não é aplicável ao adsorvente lama vermelha.

O método baseia-se na obtenção da quantidade de iodo adsorvido por 1,0 g de carvão ativado pulverizado, quando a concentração do filtrado residual é 0,02 N. Essa análise é utilizada para estimar a capacidade de adsorção de moléculas de baixa massa molecular, visto que o número de iodo se relaciona à quantidade de microporos (< 2 nm) existentes.

4.2.3 Índice de Azul de Metileno

O IAM do CAP, CAP – O₃, LV e LV – O₃ foi determinado conforme a norma *Japanese Industrial Standard (JIS) K 1474* (JIS, 2014).

Esse índice é calculado a partir da isoterma de adsorção, que avalia a capacidade de diferentes massas de adsorvente em adsorver o corante Azul de Metileno (AM). Essa análise indica a capacidade de adsorção de moléculas com dimensões na faixa de mesoporos (2 – 50 nm), similares às do AM (1,70 x 0,76 x 0,33 nm).

Utilizaram-se massas de 0,25 a 4 g de adsorvente, de acordo com ensaios preliminares. Essas amostras foram mantidas em contato com 25,0 mL de solução de AM (1,2³ g/L) e agitadas (160 rpm) durante 30 minutos. Em seguida, foram filtradas por gravidade, utilizando papel filtro qualitativo (80 g/m², 150 mm).

A concentração residual de AM foi determinada pela absorbância das amostras filtradas (665 nm), com base em curva de calibração construída previamente (0,24 – 2,4 mg AM/L). Utilizou-se como referência a solução tampão de fosfato (pH 7).

A massa de AM adsorvido por massa de adsorvente foi calculada pela Equação 18, e o IAM foi determinado conforme a Equação 19, para uma concentração residual de AM igual a 0,24 mg/L.

$$A_M = \frac{(1200-C) \cdot 0,025}{M} \quad (\text{Equação 18})$$

Em que: A_M é a quantidade de AM adsorvida por massa de adsorvente (mg/g); C é a concentração residual de AM (mg/L); M é a massa de adsorvente (g); 1200 é a concentração inicial da solução de AM (mg/L); 0,025 é o volume da solução de AM (L).

$$IAM = \frac{Q}{1,2} \quad (\text{Equação 19})$$

Em que: IAM é o desempenho da adsorção de AM (mg/g); Q é a quantidade de AM adsorvida para uma concentração residual de 0,24 mg/L (mg/g); 1,2 é a concentração da solução de AM (g/L).

4.2.4 Análise granulométrica

A análise granulométrica da amostra de LV foi feita de acordo com o método da pipeta, descrito no Boletim Técnico nº 106 do Instituto Agronômico de Campinas (CAMARGO et al., 2009).

A granulometria é de suma importância na descrição, identificação e classificação da textura de um material. Por meio dessa análise, tem-se conhecimento sobre a distribuição percentual das partículas primárias, e consequentemente, de suas propriedades físicas e químicas (CAMARGO et al., 2009; JESUS, 2011).

No Quadro 4 são apresentadas as principais características das classes texturais.

³ Convertido em massa seca.

Quadro 4. Características das classes texturais

Características	Cascalho	Areia					Silte	Argila
		muito grossa	Grossa	média	fina	muito fina		
Dimensão (mm)	> 2	1 a 2	0,5 a 1	0,25 a 0,5	0,1 a 0,25	0,05 a 0,1	0,002 a 0,05	< 0,002
Coesão	Não coeso, mesmo quando molhado	Não coeso quando seco; com umidade, as partículas aderem umas às outras devido à tensão superficial do filme de água envolvente					Coeso, mesmo a seco	Extremamente coeso, mesmo a seco
Porosidade	Alta	Média					Baixa	Alta
Permeabilidade	Alta	Alta					Baixa	Extremamente baixa
Plasticidade	Nula	Nula					Alguma	Elevada
Capacidade de adsorção	Nula	Extremamente reduzida					Alguma	Elevada

Fonte: Modificado de Dias (2004) e Camargo et al. (2009).

4.2.5 Análise química

A análise química das amostras de LV e LV – O₃ foi executada no Laboratório de Geoquímica (LABOGEO) do Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM), localizado no IGCE da Unesp Rio Claro.

As determinações dos elementos maiores foram realizadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), no equipamento PW 2400 (*Philips*, Holanda), empregando amostras fundidas em matriz de Borato.

4.2.6 Análise mineralógica

A análise mineralógica das amostras de LV e LV – O₃ foi realizada no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) do IGCE da Unesp Rio Claro.

Foram realizadas em difratômetro D5000 (*Siemens*, Alemanha), medidas com radiação de Cu ($WL = 1,542 \text{ \AA}$) e filtro de Ni. A velocidade do goniômetro foi definida com 3 graus por minuto e tempo de exposição de 1s por cada passo de 0,05°.

A análise de difração de Raios X (DRX) é uma das técnicas mais utilizadas para identificar e estimar quantitativamente os minerais presentes na amostra. Por meio dessa análise, tem-se conhecimento sobre as propriedades físicas e químicas dos solos (CAMARGO et al., 2009).

4.2.7 Análise micromorfológica

A análise micromorfológica das amostras de CAP, CAP – O₃, LV e LV – O₃ foi executada no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da Unesp Sorocaba.

As micrografias foram obtidas por meio de elétrons secundários (SE), utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JSM-6010LA (Jeol, Estados Unidos).

A análise elementar foi feita por Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS) acoplado ao MEV, pelo qual foram analisados de três a cinco pontos de cada amostra. As amostras foram fixadas no suporte com o auxílio de uma fita de carbono e foram recobertas por um filme fino de ouro e platina, por meio do equipamento Desk V (Denton Vacuum, Moorestown, New Jersey, Estados Unidos) para evitar a perda de qualidade da imagem.

4.3 Estudo de Adsorção

4.3.1 Determinação do comprimento de onda de máxima absorbância

O comprimento de onda de máxima absorbância do corante RA19 foi determinado por meio da leitura de uma amostra de 300 mg/L a pH 7, na faixa de comprimento de onda variável de 340 a 740 nm.

4.3.2 Construção da curva de calibração do espectrofotômetro

A eficiência do processo de adsorção é dada em função da diferença entre as concentrações de corante antes e após o tratamento. As concentrações são determinadas indiretamente pela absorbância da amostra, seguindo a Lei de Beer-Lambert (Equação 20).

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (\text{Equação 20})$$

Em que: A é a absorbância; ε é o coeficiente de absortividade molar (L/cm·mg); b é o comprimento do percurso óptico (cm); C é a concentração da espécie absorvente (mg/L).

A curva de calibração (absorbância *versus* concentração) foi construída por meio da leitura em espectrofotômetro (592 nm) das amostras de RA19 a diferentes concentrações (2,5; 5; 10; 20; 25; 40; 100; 150; 200; 250 e 300 mg/L) a pH 3.

4.3.3 Influência do pH

Visto que o pH é um dos parâmetros operacionais mais importantes, investigou-se a eficiência de remoção do corante RA19 em diferentes pH iniciais, de modo a estabelecer a melhor condição para a execução dos ensaios posteriores.

Os pH iniciais a serem investigados foram escolhidos com base nos resultados obtidos por Jesus (2011) e por Souza (2012). Os ensaios foram executados conforme metodologia descrita em Souza (2012), Silva (2015) e Pichinelli (2015).

Adicionaram-se 50 mL de solução de corante (500 mg/L) em 0,2 g de adsorvente (CAP e LV) e ajustou-se o pH em 3, 5 e 7. As amostras foram colocadas na mesa agitadora a 135 rpm durante duas horas; após esse período, permaneceram em repouso por 10 minutos. O sobrenadante de cada amostra foi retirado e levado à centrífuga (3000 rpm) durante 20 minutos, de modo a decantar o adsorvente. A fração líquida de cada amostra foi transferida para tubos de ensaio e, então, tiveram suas absorbâncias lidas no espectrofotômetro (592 nm).

As frações residuais (C/C_0) de RA19 após a adsorção foram determinadas pela curva de calibração do espectrofotômetro. O pH que proporcionou a menor concentração final de corante foi escolhido como o pH ideal.

4.3.4 Cinética da reação

Para os ensaios de cinética, adicionaram-se 125 mL de solução de corante (300; 500; 1000; 2000 e 3000 mg/L) em 0,5 g de adsorvente (CAP, CAP – O₃, LV e LV – O₃) e ajustou-se o pH em 3. As amostras foram colocadas em mesa agitadora a 135 rpm durante duas horas. Nos tempos de 0, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos, uma alíquota de cada amostra foi retirada e centrifugada a 3000 rpm durante 20 minutos. A fração líquida de cada amostra foi transferida para tubos de ensaio e, então, tiveram suas absorbâncias lidas no espectrofotômetro (592 nm).

4.3.4.1 Frações residuais

As concentrações de RA19 ao longo do tempo foram calculadas em função das absorbâncias lidas no espectrofotômetro (592 nm). As frações residuais foram então determinadas pelo quociente da concentração final por concentração inicial de corante (C/C_0).

4.3.4.2 Modelos cinéticos

A quantidade de corante adsorvido por unidade de adsorvente foi calculada para cada tempo investigado a partir dos dados experimentais, conforme a Equação 21.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{M} \quad (\text{Equação 21})$$

Em que: q_t é a quantidade de corante adsorvido por unidade de adsorvente no tempo t , de acordo com os dados experimentais (mg/g); C_0 é a concentração inicial da solução de corante (mg/L); C_t é a concentração da solução de corante no tempo t (mg/L); V é o volume da solução de corante (L); M é a massa de adsorvente (g).

Os dados obtidos foram ajustados nos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, de pseudo segunda ordem, de difusão intrapartículas e de Elovich, conforme as Equações 2, 4, 5 e 8, respectivamente.

A previsão de q_t de acordo com os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, de pseudo segunda ordem, de difusão intrapartículas e de Elovich foi feita a partir dos parâmetros obtidos (Equações 2, 4, 5 e 8), conforme as Equações 22, 23, 24 e 25, respectivamente.

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (\text{Equação 22})$$

Em que: q_t e q_e são as quantidades de corante adsorvido por unidade de adsorvente no tempo t e no equilíbrio, respectivamente, de acordo com o modelo de pseudo primeira ordem (mg/g); k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}); t é o tempo de contato (min).

$$q_t = \frac{k_2 \cdot t \cdot q_e^2}{1 + k_2 \cdot t \cdot q_e} \quad (\text{Equação 23})$$

Em que: q_t e q_e são as quantidades de corante adsorvido por unidade de adsorvente no tempo t e no equilíbrio, respectivamente, de acordo com o modelo de pseudo segunda ordem (mg/g); k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$); t é o tempo de contato (min).

$$q_t = k_i \cdot t^{0,5} + C \quad (\text{Equação 24})$$

Em que: q_t é a quantidade de corante adsorvido por unidade de adsorvente no tempo t , de acordo com o modelo de difusão intrapartículas (mg/g); k_i é a constante de velocidade de difusão intrapartículas ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0,5}$); t é o tempo de contato (min); C é o intercepto da reta (mg/g).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \beta t + 1) \quad (\text{Equação 25})$$

Em que: q_t é a quantidade de corante adsorvido por unidade de adsorvente no tempo t , de acordo com o modelo de Elovich (mg/g); α é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg/g} \cdot \text{min}$); β é o parâmetro relacionado à extensão da superfície do adsorvente e à energia de ativação para quimissorção (g/mg); t é o tempo de contato (min).

4.3.5 Isotermas de adsorção

A partir dos dados obtidos nos ensaios de cinética, calculou-se a quantidade de corante adsorvido no tempo de equilíbrio, conforme a Equação 26.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{M} \quad (\text{Equação 26})$$

Em que: q_e é a quantidade de corante adsorvido por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg/g); C_0 é a concentração inicial da solução de corante (mg/L); C_e é a concentração final da solução de corante no tempo de equilíbrio (mg/L); V é o volume da solução de corante (L); M é a massa de adsorvente (g).

Esses dados foram ajustados nos modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich, conforme as Equações 10 e 13, respectivamente.

A previsão de q_e de acordo com os modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich foi feita a partir dos parâmetros obtidos, conforme as Equações 9 e 12, respectivamente.

4.3.6 Influência da temperatura

De modo a investigar a influência da temperatura no processo de adsorção do corante RA19, construíram-se, primeiramente, curvas de calibração para as diferentes temperaturas.

Soluções de corante a diferentes concentrações (50; 100; 200; 300; 500 mg/L) e a pH 3 foram colocados na incubadora durante duas horas, à temperatura controlada, de modo que as temperaturas das amostras fossem 20 °C, 30 °C e 40 °C. A curva de calibração (absorbância *versus* concentração) foi construída por meio da leitura dessas amostras em espectrofotômetro (592 nm).

Para os ensaios de adsorção térmica, adicionaram-se 50 mL de solução de corante (500 mg/L) em 0,2 g de adsorvente (CAP, CAP – O₃, LV e LV – O₃) e ajustou-se o pH em 3. As amostras foram colocadas na incubadora (20 °C, 30 °C e 40 °C), sob agitação magnética contínua, durante duas horas; após esse período, permaneceram em repouso por 10 minutos. O sobrenadante de cada amostra foi retirado e levado à centrífuga (3000 rpm) durante 20 minutos. A fração líquida de cada amostra foi transferida para tubos de ensaio e, então, tiveram suas absorbâncias lidas no espectrofotômetro (592 nm).

As concentrações de RA19 após a adsorção foram calculadas em função das absorbâncias e as frações residuais foram calculadas pela relação C/C_0 . A partir

dos dados obtidos, estabeleceram-se as variações de entalpia (ΔH°) (Equação 14), entropia (ΔS°) (Equação 14) e de energia livre de Gibbs (ΔG°) (Equação 16).

Ressalta-se que a variação da temperatura foi investigada apenas para avaliar a termodinâmica da reação.

4.3.7 Análise do ajuste dos modelos aos dados experimentais

Como mencionado anteriormente, os parâmetros das equações 2, 4, 5, 8, 10 e 13 foram obtidos por meio da regressão linear dos dados experimentais.

O ajuste dos modelos (cinéticos e de isotermas) aos dados experimentais foi analisado por meio do Erro Relativo Médio (ERM), conforme a Equação 27.

$$\text{ERM} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ calc}}}{q_{e \text{ exp}}} \right)_i \quad (\text{Equação 27})$$

Em que: $q_{e \text{ exp}}$ é a quantidade de corante adsorvido por unidade de adsorvente no tempo de equilíbrio, de acordo com os dados experimentais (mg/g); $q_{e \text{ calc}}$ é a quantidade de corante adsorvido por unidade de adsorvente no tempo de equilíbrio, de acordo com os modelos (mg/g); N é o número de medições.

O ERM pode assumir valores positivos e negativos, indicando, respectivamente, subestimação e superestimação do modelo em relação aos dados experimentais. Valores absolutos de ERM próximos a 0 indicam que a estimativa feita pelo modelo condiz aos valores experimentais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos adsorventes

5.1.1 pH e condutividade elétrica

Os resultados da medição de pH e da condutividade elétrica estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. pH e condutividade elétrica dos adsorventes

Adsorvente	pH	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
CAP	10,5	415,4 ⁽¹⁾
CAP – O ₃	9,0	69,5 ⁽²⁾
LV	10,5	1641,0 ⁽¹⁾
LV – O ₃	10,0	188,8 ⁽²⁾

Notas: ⁽¹⁾ Condutividade elétrica medida a 21,8 °C, ⁽²⁾ Condutividade elétrica medida a 26,2 °C.

Os dados da Tabela 4 indicam que todos os adsorventes apresentam alcalinidade elevada; no caso da LV, o pH elevado pode ser atribuído à presença de hidróxido de sódio (NaOH) oriundo do Processo Bayer. Verifica-se que, embora o pH dos adsorventes seja levemente menor após o tratamento por ozônio, isso não é suficiente para neutralizá-los.

De acordo com Smiciklas (2014), a condutividade elétrica é a medida da concentração total de cátions e ânions, e pode ser usada para estimar a força iônica do adsorvato em contato com o adsorvente. Observa-se que, após o tratamento dos adsorventes por ozônio, a condutividade elétrica diminuiu, indicando que a maioria das fases minerais solúveis em água foi eliminada.

5.1.2 Número de iodo

Os resultados da determinação do número de iodo estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Número de iodo dos adsorventes

Adsorvente	Número de iodo ($\text{mg I}_2/\text{g}$)
CAP	743,9
CAP – O ₃	757,5

A NBR 11834 (ABNT, 1991) estipula que, no processo de tratamento de água para abastecimento público, o carvão ativado pulverizado a ser empregado na

adsorção de impurezas deve apresentar número de iodo igual ou superior a 600 mg I₂/g. Na Tabela 5, observa-se que tanto o CAP quanto o CAP – O₃ respeitam o limite estabelecido, e, portanto, podem ser utilizados para adsorver impurezas.

Os números de iodo de ambos os adsorventes são superiores aos dos carvões granulares à base de linhito, hulha betuminosa e casca de macadâmia; mas são inferiores ao do carvão pulverizado à base de pinus (ARAÚJO, 2017).

Por meio da análise de número de iodo, é possível obter informações sobre a superfície interna do adsorvente, principalmente sobre a área de microporos disponíveis para a adsorção (NOSZKÓ et al., 1984; HADI, 2011). Isso decorre do fato de que a molécula de iodo é adsorvida principalmente nos microporos (BAÇAOUÍ et al., 2001), devido seu tamanho de aproximadamente 0,27 nm (GÁLVEZ et al., 2013).

Na Tabela 5, verifica-se que o número de iodo do CAP – O₃ é levemente superior ao do CAP, indicando que o volume de microporos possivelmente aumenta após o tratamento por ozônio.

Além de ser indicativo do volume de microporos, o número de iodo pode ser utilizado para estimar a área superficial medida por BET, sendo que 1 mg de iodo adsorvido equivale a 1 m² (NOSZKÓ et al., 1984). Dessa forma, adsorventes com número de iodo elevado geralmente possuem área superficial específica também elevada, sendo, portanto, capazes de adsorver pequenos compostos.

5.1.3 Índice de Azul de Metileno

Observou-se experimentalmente que a LV e a LV – O₃ possuem baixa capacidade de adsorção do AM, não sendo possível determinar o IAM para esses adsorventes. Assim, na Tabela 6 são apresentados apenas os IAM do CAP e do CAP – O₃.

Tabela 6. Índice de Azul de Metileno dos adsorventes

Adsorvente	IAM (mg AM/g)
CAP	42,1
CAP – O ₃	33,9

Araújo (2017) relata que não existe regulamentação estabelecendo um limite adequado para o IAM; porém, sabe-se que esse parâmetro se relaciona diretamente à capacidade de adsorção.

Na Tabela 6, verifica-se que o IAM do CAP – O₃ é inferior ao do CAP, indicando menor capacidade de adsorção após o tratamento por ozônio. Valdés et al. (2002) também constataram que a quantidade de AM adsorvido reduz com a ozonização do carvão ativado, devido à redução na área superficial e ao aumento do oxigênio quimissorvido na superfície do adsorvente. De acordo com os autores, o oxigênio retira elétrons da banda π do carvão ativado, minimizando a interação entre o corante e o adsorvente.

Os IAM de ambos os adsorventes são superiores ao do carvão granular à base de casca de macadâmia, mas são inferiores aos do carvão granular à base de linhito e ao carvão pulverizado à base de pinus (ARAÚJO, 2017). O IAM do CAP – O₃ é semelhante ao obtido por Araújo (2017) para carvão granular à base de hulha betuminosa.

Além de indicar a capacidade de adsorção, o IAM é comumente utilizado para estudar os mesoporos. A molécula de AM tem o tamanho de 1,70 x 0,76 x 0,33 nm (UEMURA, SHINOHARA e SCHOONHEYDT, 2009), adentrando poros com diâmetro de no mínimo 1,3 nm (BAÇAOUI et al., 2001). Por isso, a adsorção desse corante ocorre apenas nos maiores microporos (< 2 nm) e, principalmente, nos mesoporos (2 – 50 nm) do carvão ativado (WARHURST, MCCONNACHIE e POLLARD, 1997).

Os dados da Tabela 6 sugerem que, possivelmente, o volume de mesoporos do CAP é superior ao do CAP – O₃. Assim, o tratamento por ozônio pode reduzir a capacidade de adsorção do RA19, visto que a adsorção desse corante ocorre principalmente nos mesoporos do carvão ativado, devido ao tamanho de sua molécula – 1,84 x 1,13 nm (SILVA et al., 2016).

5.1.4 Análise granulométrica

As porcentagens das frações granulométricas da Lama Vermelha estão apresentadas na Tabela 7.

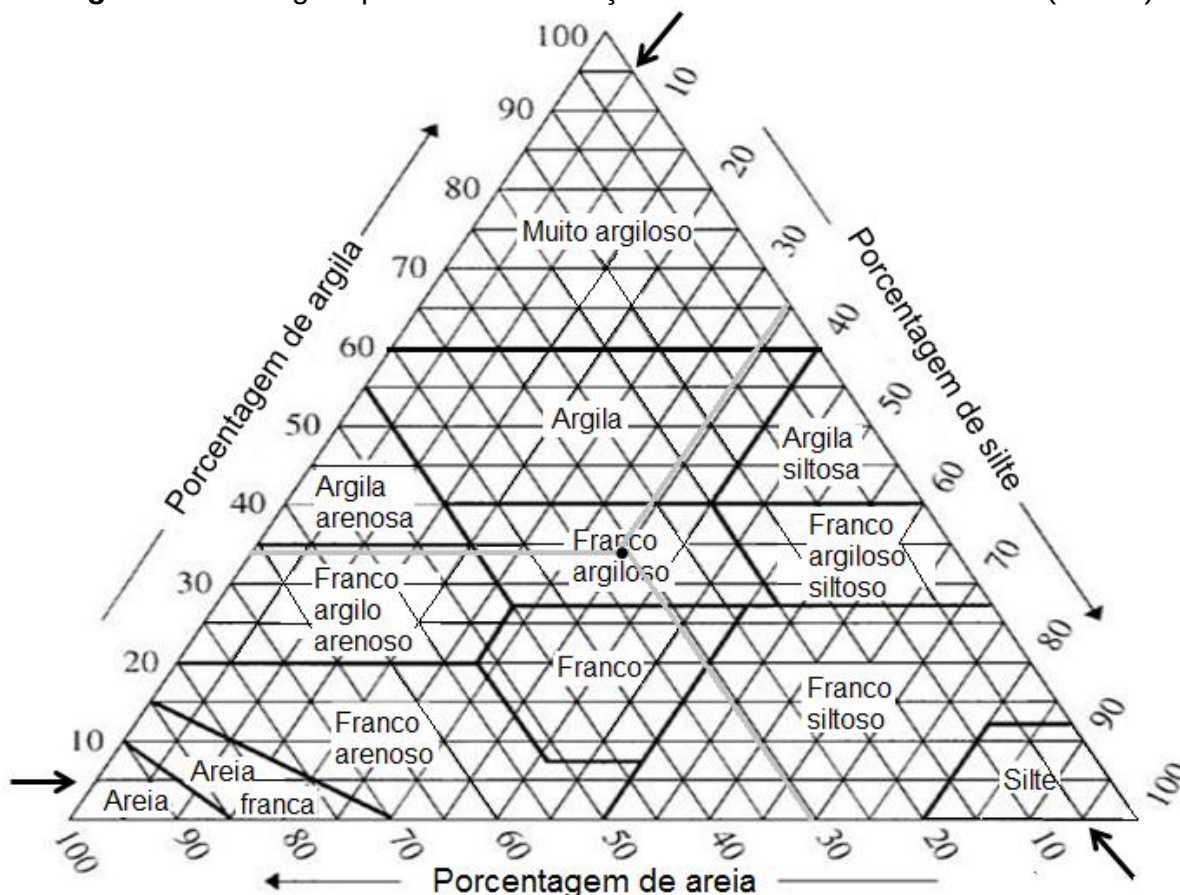
Tabela 7. Frações granulométricas da Lama Vermelha

Fração granulométrica (%)	
Argila	33,5
Silte	34,8
Areia	31,8

Notas: Areia fina (18,0%); Areia grossa (13,8%).

A partir das porcentagens das frações granulométricas (Tabela 7), há indicativos sobre a capacidade de adsorção da lama vermelha (Quadro 4), e a classe textural (Figura 10) pode ser determinada conforme o triângulo proposto pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) (CAMARGO et al., 2009).

Figura 10. Triângulo para a determinação de classes texturais da LV (USDA)



Fonte: Baseado em Camargo et al. (2009).

Analisando a Figura 10, conclui-se que a Lama Vermelha utilizada nesse estudo pertence à classe “franco argiloso”.

5.1.5 Análise química

As composições químicas elementares das amostras de LV e LV-O₃ obtidas por FRX estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Composição química das amostras de Lama Vermelha

	Fração mássica (%)										
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	K ₂ O	MgO	MnO	LOI
LV	28,19	19,00	14,69	9,65	7,20	4,02	1,79	0,75	0,39	0,30	14,20
LV - O ₃	29,26	20,69	14,95	7,09	6,94	4,19	2,46	0,59	0,39	0,31	13,15

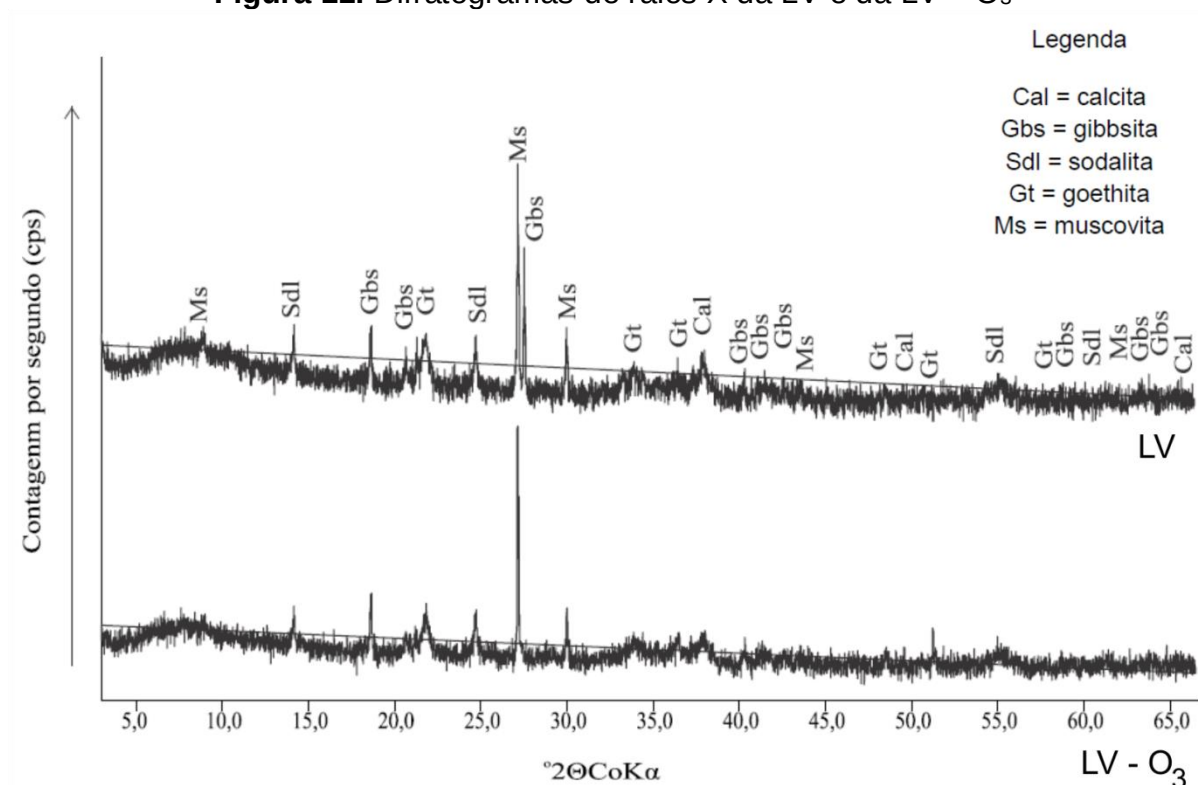
Notas: LOI significa perda por ignição (loss on ignition).

Na Tabela 8, pode-se notar que o tratamento por ozônio praticamente não altera a composição química da lama vermelha, visto que ambas as amostras são constituídas majoritariamente por óxidos de ferro, alumínio e sílica. Esses compostos estão presentes na amostra por comporem a bauxita, e, por isso, a análise química reportada nesse estudo assemelha-se às da lama vermelha geradas em diferentes países (Tabela 3).

5.1.6 Análise mineralógica

Os difratogramas da LV e da LV – O₃ (Figura 11) foram analisados considerando a ausência, presença e intensidade de picos, que se referem a determinados minerais.

Figura 11. Difratogramas de raios X da LV e da LV – O₃



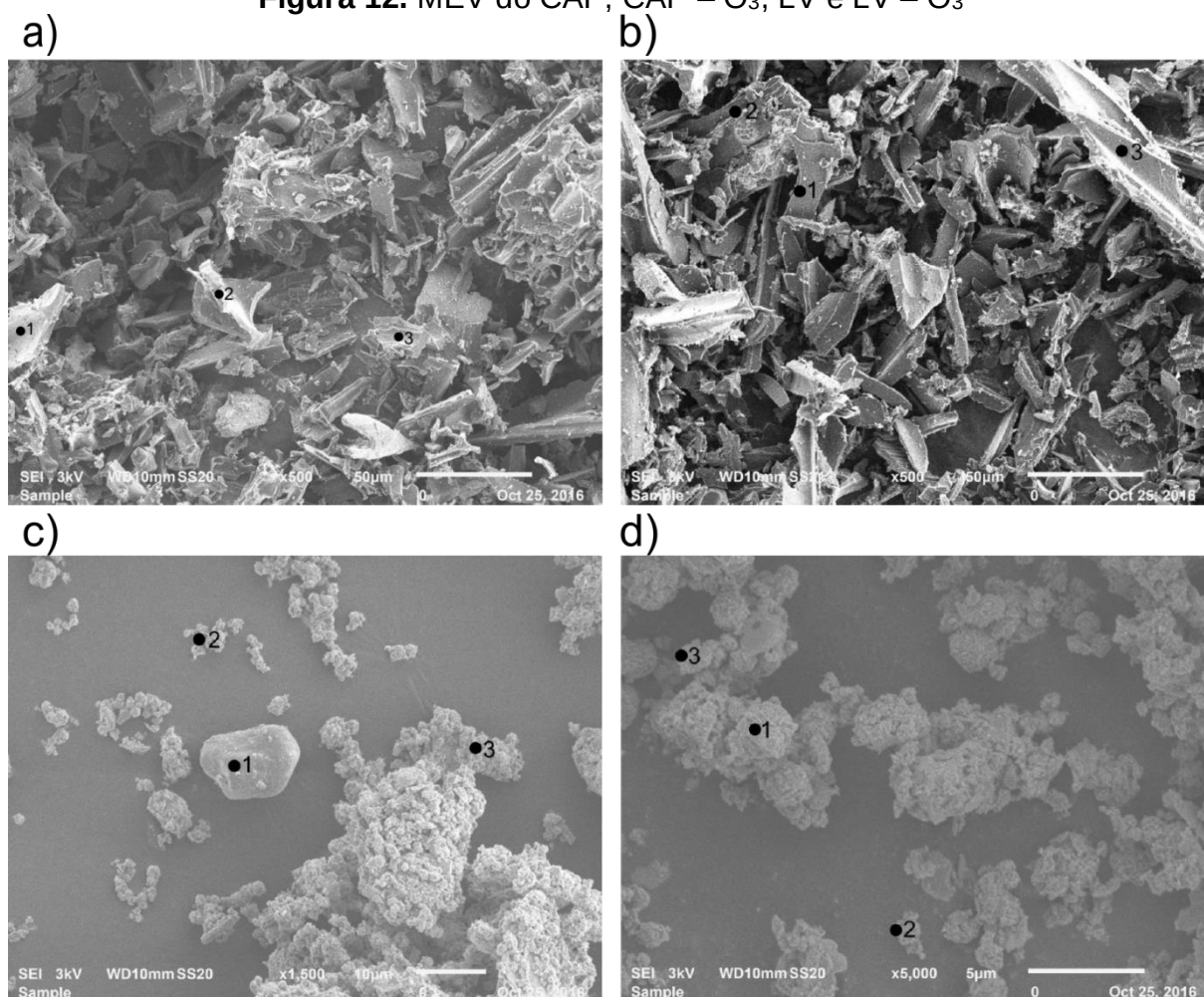
Na Figura 11, verifica-se que a composição mineral de ambas as amostras é semelhante, sendo que os minerais presentes são muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), goethita ($\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$), sodalita ($\text{Na}_4(\text{SiAlO}_4)_3\text{Cl}$) e calcita (CaCO_3). Esses minerais explicam a presença de óxidos de ferro, alumínio, silício, sódio e cálcio observados na análise química (Tabela 8).

Além disso, nota-se que no difratograma da LV – O₃, o pico de gibbsita é menor. Essa redução pode ser atribuída a uma possível reação entre a gibbsita e o ozônio.

5.1.7 Análise micromorfológica

Na Figura 12, são apresentadas as imagens obtidas por MEV.

Figura 12. MEV do CAP, CAP – O₃, LV e LV – O₃



Notas: a) CAP (ampliação de 500 vezes); b) CAP – O₃ (ampliação de 500 vezes); c) LV (ampliação de 1500 vezes); d) LV – O₃ (ampliação de 5000 vezes).

Analisando a Figura 12, nota-se que, nas condições investigadas, a morfologia do carvão ativado e da lama vermelha foi pouco alterada pelo tratamento por ozônio, o que pode indicar que o oxidante provavelmente interagiu pouco com a superfície do adsorvente.

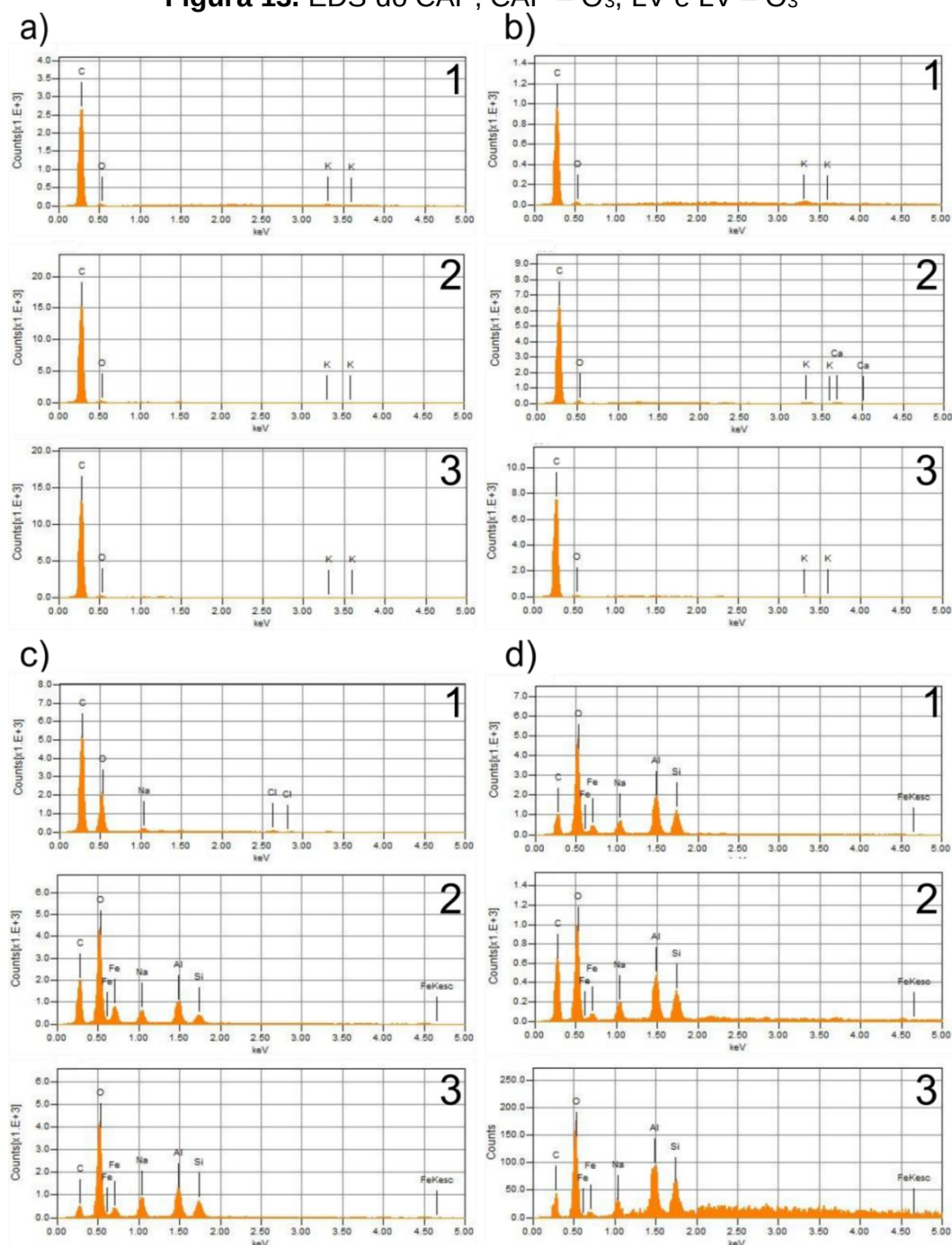
Por outro lado, Lota et al. (2016) submeteram leito de carvão ativado à fluxo constante de 0,45 L O₃/min. e verificaram que o ozônio decompõe o carbono,

diminuindo o tamanho das moléculas e, conseqüentemente, alterando a morfologia do carvão ativado.

Por meio da Figura 12, também é possível constatar que a LV e a LV – O₃ possuem uma composição diversificada. Da mesma forma que no estudo de Pichinelli (2015), observaram-se grãos de diferentes formas, texturas e tamanhos.

A composição química das amostras (pontos 1, 2 e 3) pôde ser determinada por meio de EDS (Figura 13).

Figura 13. EDS do CAP, CAP – O₃, LV e LV – O₃



Notas: a) CAP; b) CAP – O₃; c) LV; d) LV – O₃.

Por meio da análise conjunta de MEV e EDS (Figuras 12 e 13), conclui-se que o CAP e o CAP – O₃ são constituídos majoritariamente por moléculas de carbono; e que a LV e a LV – O₃ são constituídas principalmente por sodalita.

Por meio da Figura 13, é possível confirmar que a morfologia do adsorvente não é significativamente alterada pela ação do ozônio, com exceção da molécula de carbono presente na LV (Figuras 12c e 13c, ponto 1) e ausente na LV – O₃.

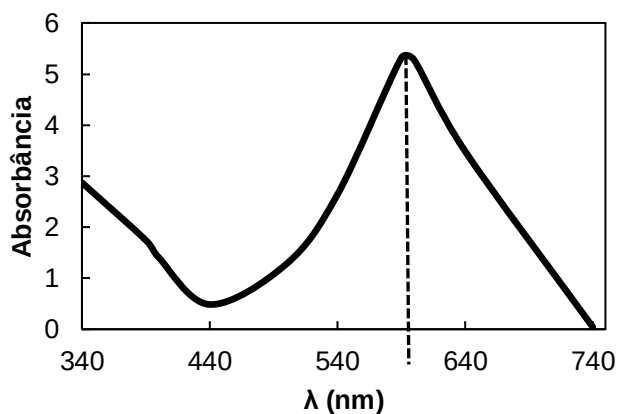
Contudo, cabe ressaltar que a análise de MEV-EDS é qualitativa sem representação amostral, e, portanto, é sujeita a interpretações menos precisas. Dessa forma, para conclusões mais sistemáticas, é preciso realizar análises mais extensas, não contempladas no presente trabalho.

5.2 Estudo de Adsorção

5.2.1 Determinação do comprimento de onda de máxima absorbância

A maior absorbância do RA19 ocorre no comprimento de onda de 592 nm, conforme o espectro de absorbância apresentado na Figura 14.

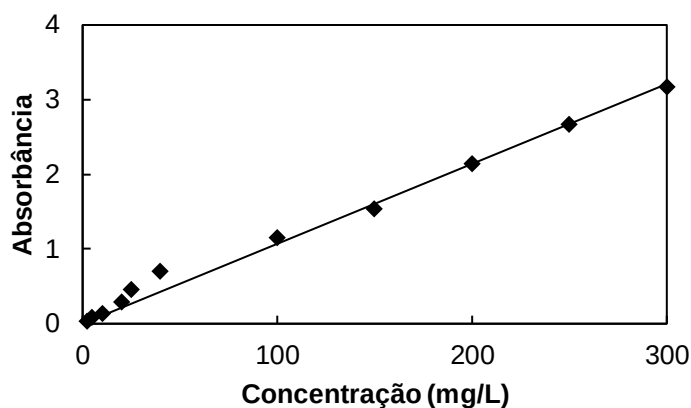
Figura 14. Espectro de absorbância do RA19 (300 mg/L) em pH 7



De acordo com Fanchiang e Tseng (2009b), esse corante possui duas bandas características de absorbância, uma na região UV (310 nm) e outra na região visível (592 nm), que caracterizam os componentes cromóforos (antraquinona) e a coloração azul, respectivamente.

5.2.2 Construção da curva de calibração do espectrofotômetro

A curva de calibração do espectrofotômetro DR2800, construída em comprimento de onda fixo de 592 nm, está apresentada na Figura 15.

Figura 15. Curva de calibração do espectrofotômetro em pH 3

Os dados foram ajustados a uma reta com interceptação no zero, visto que, de acordo com a Lei de Beer-Lambert, a absorbância relaciona-se linearmente com a concentração da amostra. Essa relação pode ser bem descrita pela equação de regressão linear obtida (Equação 28), cujo coeficiente de explicação (R^2) é igual a 0,99.

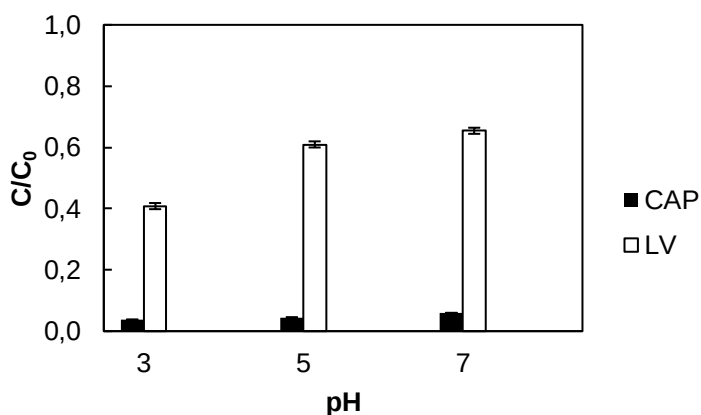
$$A = 0,0107 \cdot C \quad (\text{Equação 28})$$

Em que: A é a absorbância; C é a concentração de RA19 (mg/L).

5.2.3 Influência do pH

Verificou-se que após as duas horas de adsorção, o pH final da solução era maior que o pH inicial em aproximadamente 6% e 15% para o CAP e para a LV, respectivamente. Esse aumento pode ser atribuído à alta alcalinidade dos adsorventes, sobretudo da LV.

A fração residual (C/C_0) de RA19 em função do pH inicial está apresentada na Figura 16.

Figura 16. Fração residual de RA19 em função do pH, após duas horas de adsorção por CAP e por LV

Observa-se que, nas condições investigadas, o CAP é capaz de adsorver aproximadamente 95% do RA19, independentemente do pH inicial da solução. Contudo, a adsorção por LV é significativamente influenciada pelo pH, visto que o percentual de corante removido decresceu de 60 para 35% quando o pH aumentou de 3 para 7.

Esse fato pode ser explicado pela atração eletrostática existente entre a superfície positiva do adsorvente (decorrente do pH baixo) e o RA19 (corante aniônico) (SALLEH et al., 2011; ABKENAR, MALEK e MAZAHARI, 2015). Nesse caso, a superfície externa do adsorvente associa-se aos íons Cl^- (decorrentes do ajuste de pH), os quais são posteriormente trocados com os ânions do corante. À medida que o pH da solução aumenta, o adsorvente tende a ficar carregado negativamente, associando-se, então, aos íons positivos presentes na solução, e não mais aos ânions (RATNAMALA, SHETTY e SRINIKETHAN, 2012).

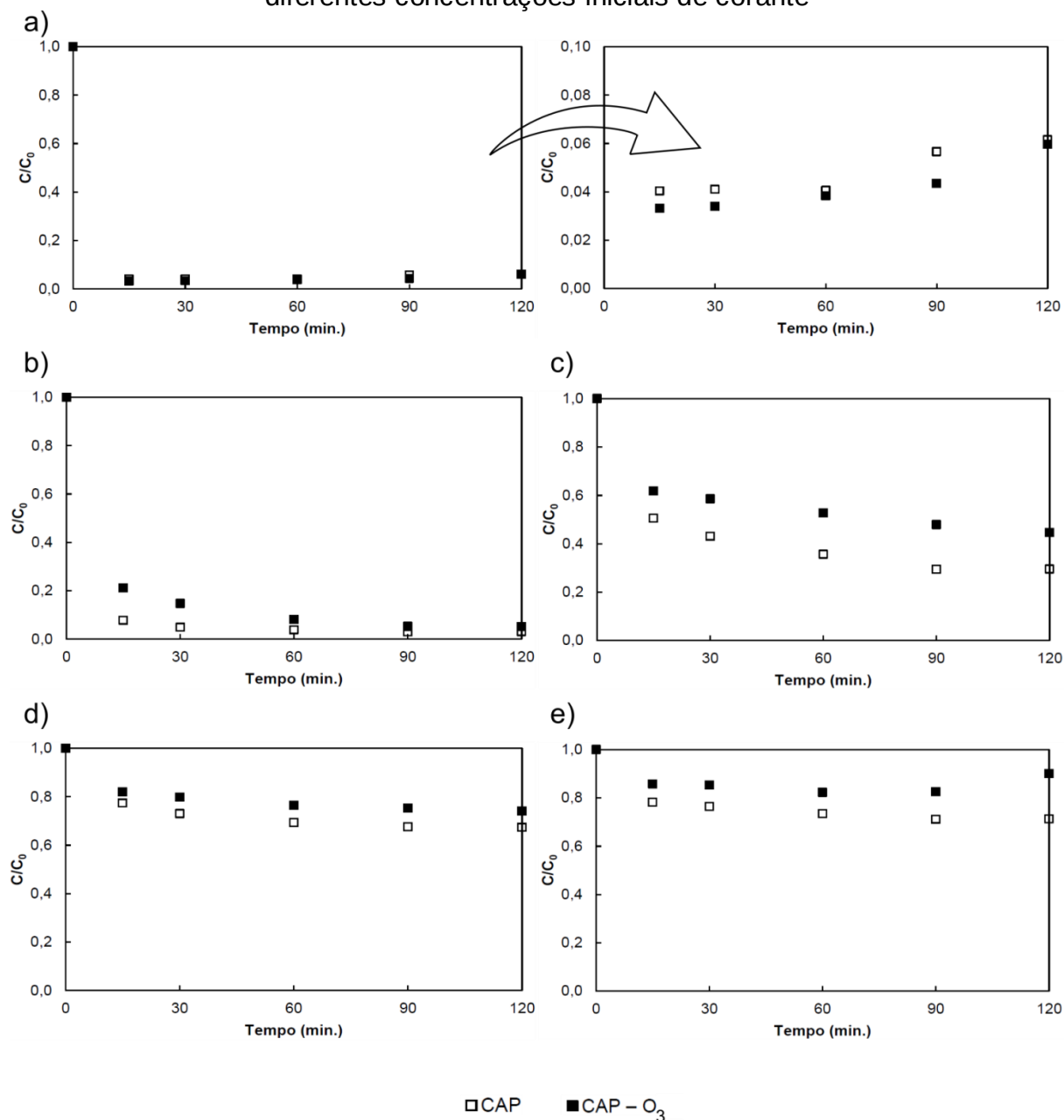
Souza, Antunes e Conceição (2013), Souza et al. (2013) e Jesus et al. (2014) também constataram que o RA19 é mais eficientemente removido em meio ácido (pH entre 2 e 4), ao investigarem sua adsorção por lama vermelha ativada com peróxido de hidrogênio, com água do mar e com ativação térmica a 500 °C, respectivamente.

5.2.4 Cinética da reação

5.2.4.1 Frações residuais

Na Figura 17 são apresentadas as frações residuais (C/C_0) de RA19 após a adsorção com CAP e com CAP – O_3 , para as concentrações iniciais de corante de 300, 500, 1000, 2000 e 3000 mg/L.

Figura 17. Frações residuais de RA19 após adsorção por CAP e por CAP – O₃, em diferentes concentrações iniciais de corante



Notas: **a)** C_0 igual a 300 mg/L, sendo que o gráfico à direita corresponde à ampliação da escala do gráfico à esquerda; **b)** C_0 igual a 500 mg/L; **c)** C_0 igual a 1000 mg/L; **d)** C_0 igual a 2000 mg/L; **e)** C_0 igual a 3000 mg/L.

Nota-se que, em concentração inicial igual a 300 mg/L (Figura 17a), o tratamento do CAP por ozônio foi favorável à adsorção do RA19. Contudo, em concentrações iniciais mais elevadas (Figura 17b, 17c, 17d, 17e), observa-se que a remoção do corante reduziu quando se utilizou o CAP – O₃ como adsorvente.

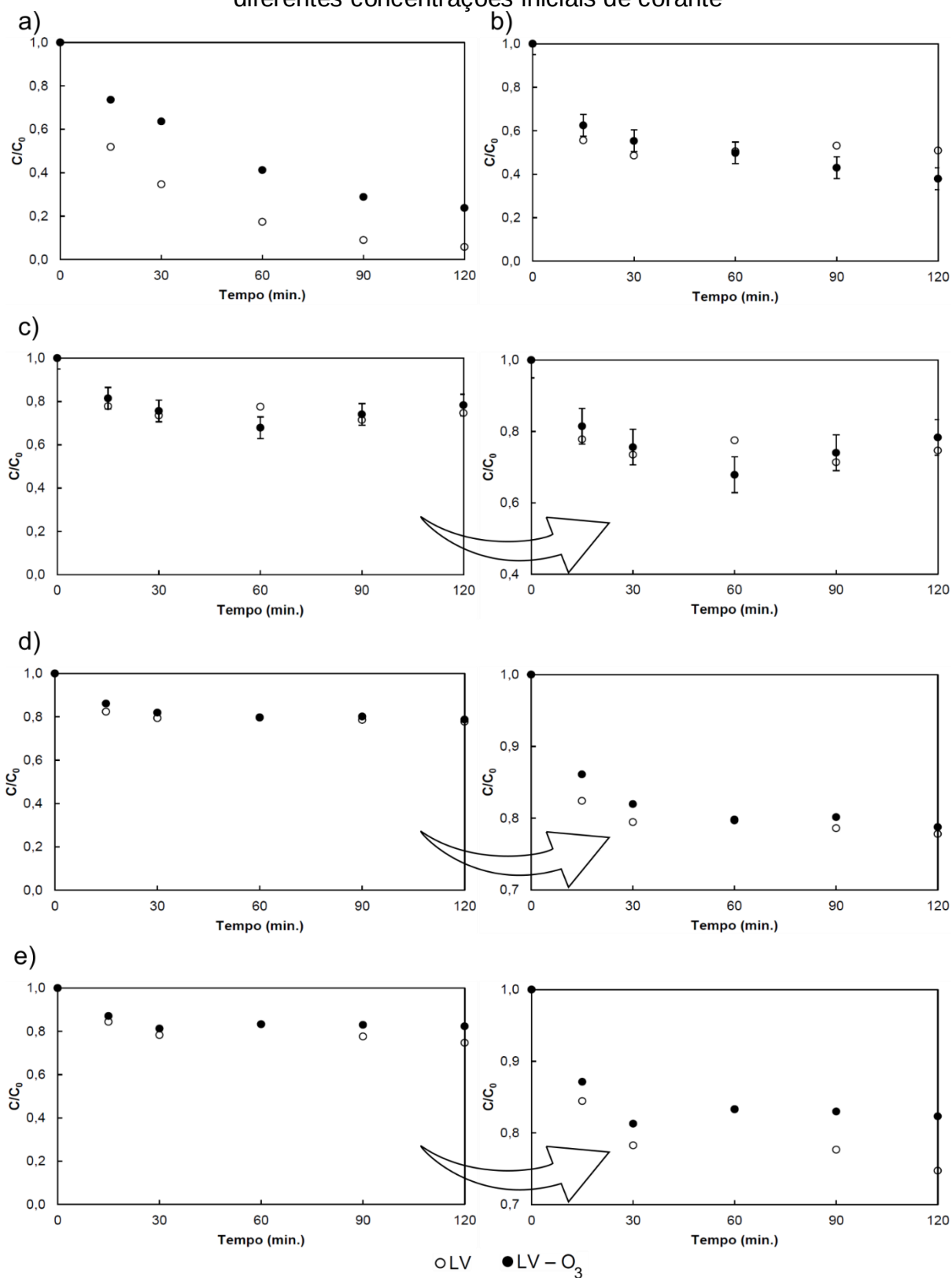
Verifica-se que, quando as concentrações iniciais de corante são iguais a 500 (Figura 17b), 1000 (Figura 17c), 2000 (Figura 17d) e 3000 mg/L (Figura 17e), a eficiência de adsorção por CAP atinge o equilíbrio em 90 minutos. Na condição de

C_0 igual a 300 mg/L (Figura 17a), observa-se uma variação sutil no comportamento experimental, com a eficiência de remoção oscilando em torno do valor de equilíbrio (95%).

Ao adsorver o RA19 por CAP – O_3 , observa-se que em C_0 igual a 300 mg/L (Figura 17a) e a 500 mg/L (Figura 17b), a variação da fração residual é semelhante à observada na adsorção por CAP nas mesmas concentrações, divergindo apenas nos valores de C/C_0 . Ao aumentar a concentração inicial para 1000 mg/L (Figura 17c), nota-se que o equilíbrio da eficiência de remoção não é atingido no período investigado; quando C_0 é igual a 2000 mg/L (Figura 17d), existe uma tendência ao equilíbrio desde os 60 minutos de reação; e, em C_0 igual a 3000 mg/L (Figura 17e), ocorre uma variação no comportamento experimental.

Na Figura 18 são apresentadas as frações residuais (C/C_0) de RA19 após a adsorção com LV e com LV – O_3 , para as concentrações iniciais de corante de 300, 500, 1000, 2000 e 3000 mg/L.

Figura 18. Frações residuais de RA19 após adsorção por LV e por LV – O₃, em diferentes concentrações iniciais de corante



Notas: a) C_0 igual a 300 mg/L; b) C_0 igual a 500 mg/L; c) C_0 igual a 1000 mg/L; d) C_0 igual a 2000 mg/L; e) C_0 igual a 3000 mg/L. Os gráficos c), d) e) à direita correspondem à ampliação da escala dos respectivos gráficos à esquerda.

Analisando a Figura 18, observa-se que, de maneira geral, o tratamento da LV reduziu a remoção do RA19. O ozônio favoreceu a adsorção do corante apenas quando a concentração inicial era de 500 mg/L, após uma hora de reação.

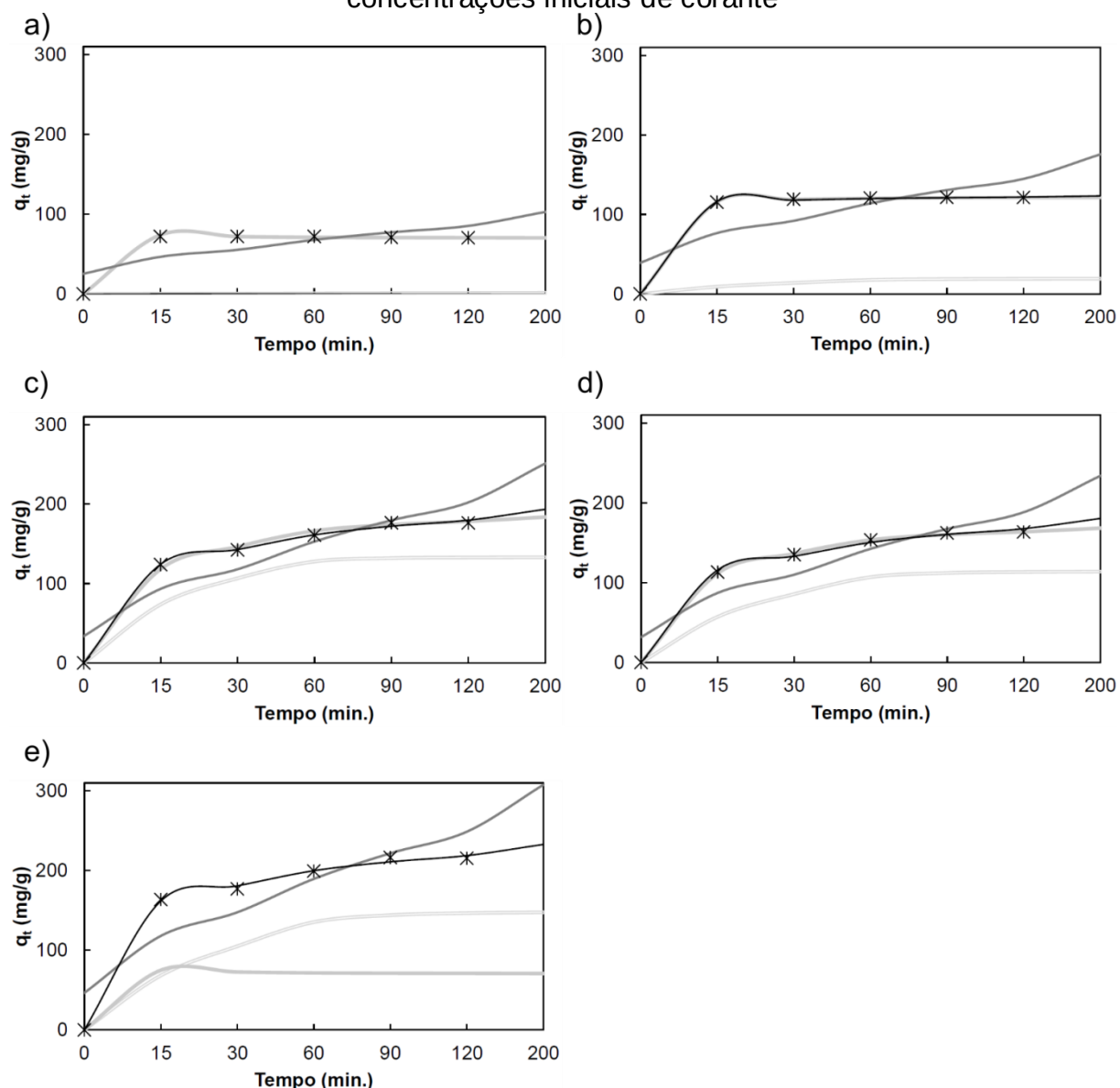
Ao adsorver o RA19 por LV, verifica-se que quando as concentrações iniciais de corante são iguais a 500 (Figura 18b) e 1000 mg/L (Figura 18c), ocorre uma variação sutil no comportamento experimental, com a eficiência de remoção oscilando em torno do valor de equilíbrio (48 e 25%, respectivamente). Na condição de C_0 igual a 2000 mg/L (Figura 18d), existe uma tendência ao equilíbrio desde os 30 minutos de reação; e em C_0 igual a 300 (Figura 18a) e 3000 mg/L (Figura 18e), a eficiência não atinge o equilíbrio no período investigado.

Observa-se que, quando as concentrações iniciais de corante são iguais a 300 (Figura 18a) e 500 mg/L (Figura 18b), a eficiência de adsorção por LV – O_3 não atinge o equilíbrio nas condições investigadas. Quando C_0 é igual a 1000 mg/L (Figura 18c), a eficiência oscila em torno do valor de equilíbrio (25%); e em C_0 igual a 2000 (Figura 18d) e 3000 mg/L (Figura 18e), existe uma tendência ao equilíbrio desde os 60 minutos de reação.

5.2.4.2 Modelos cinéticos

Na Figura 19 são apresentados os valores experimentais e previstos por cada modelo cinético das quantidades de RA19 adsorvido por unidade de CAP, para as diferentes concentrações iniciais de corante.

Figura 19. Quantidade de corante adsorvido por unidade de CAP, em diferentes concentrações iniciais de corante



✕ Experimental Pseudo primeira ordem Pseudo segunda ordem Difusão intrapartículas Elovich

Notas: a) C_0 igual a 300 mg/L; b) C_0 igual a 500 mg/L; c) C_0 igual a 1000 mg/L; d) C_0 igual a 2000 mg/L; e) C_0 igual a 3000 mg/L. O modelo cinético de Elovich não pôde ser aplicado para a concentração inicial de 300 mg/L.

Ao analisar o comportamento experimental, verifica-se que, para as concentrações iniciais de 300 (Figura 19a) e 500 mg/L (Figura 19b), a quantidade de corante adsorvido por unidade de CAP (q_t) aumenta apenas nos primeiros 15 minutos de reação, atingindo o equilíbrio de aproximadamente 72 e 121 mg/g, respectivamente. Nas condições de C_0 igual a 1000 (Figura 19c) e 3000 mg/L (Figura 19e), observa-se comportamento semelhante, embora o equilíbrio seja atingido apenas nos 90 minutos de reação (176 e 216 mg/g, respectivamente). No

caso particular de C_0 igual a 2000 mg/L (Figura 19d), verifica-se que q_t aumenta ao longo do tempo, tendendo ao equilíbrio de aproximadamente 163 mg/g; vale destacar que, para essa concentração, os valores de q_t , tanto experimental quanto os previstos por cada modelo cinético, são inferiores àqueles referentes à concentração inicial de 1000 mg/L.

Embora o modelo de pseudo primeira ordem seja capaz de descrever o comportamento de q_t ao longo do tempo, não se mostra adequado para representar os dados experimentais de adsorção por CAP, visto que suas previsões são extremamente subestimadas. No caso de C_0 igual a 300 mg/L (Figura 19a), a adsorção prevista por esse modelo cinético é praticamente nula.

Nota-se que quando as concentrações iniciais de corante são iguais a 500 (Figura 19b), 1000 (Figura 19c) e 2000 mg/L (Figura 19d), o comportamento experimental pode ser adequadamente descrito pelos modelos cinéticos de pseudo segunda ordem e de Elovich, sendo que, para C_0 igual a 500 mg/L, até a situação de equilíbrio (122 mg/g) foi prevista pelo modelo de pseudo segunda ordem.

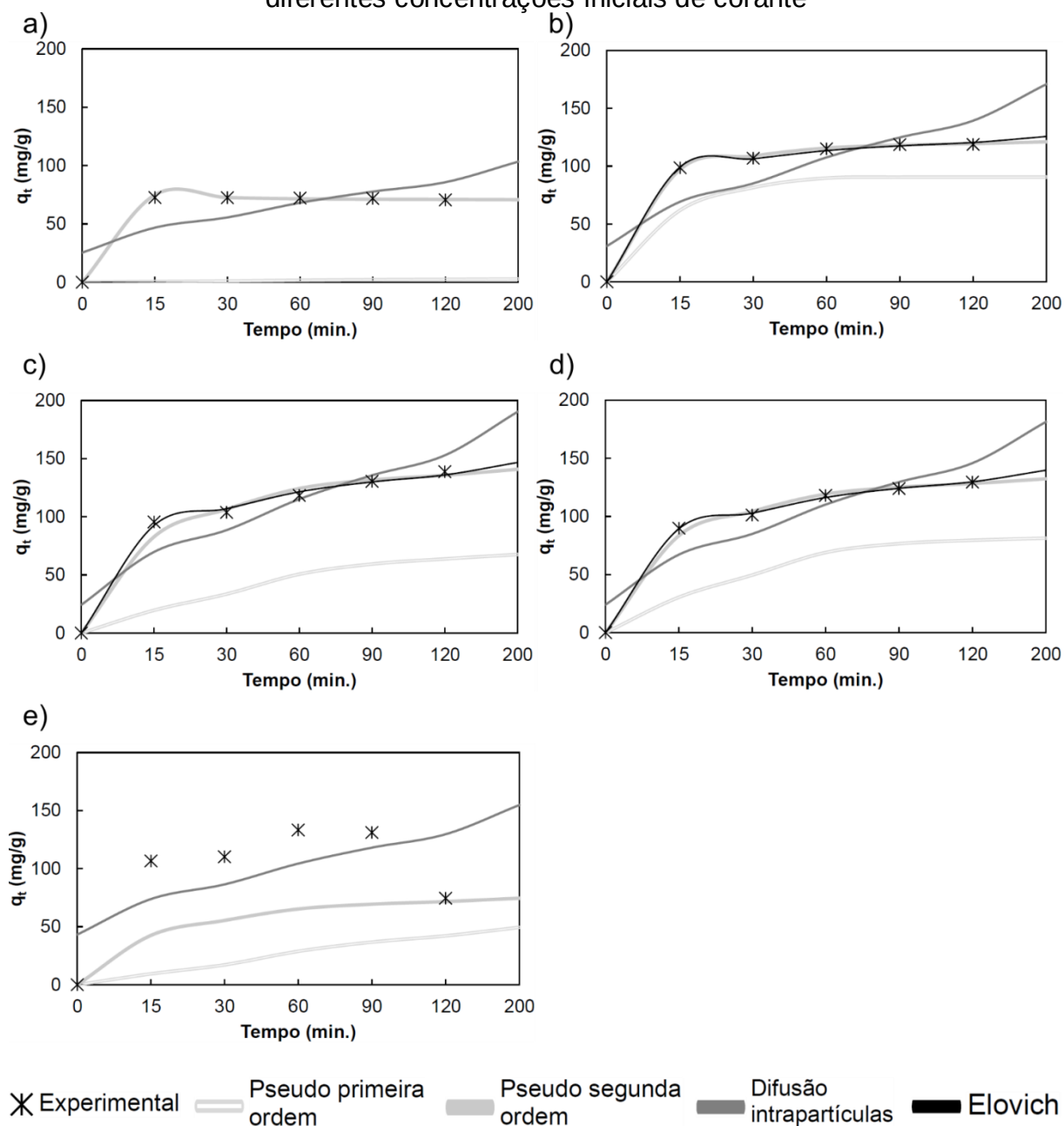
Na condição de C_0 igual a 300 mg/L (Figura 19a), verifica-se que a cinética é descrita apenas pelo modelo de pseudo segunda ordem, indicando que ocorre quimissorção, mas, nesse caso, os sítios ativos do CAP não são energeticamente heterogêneos, visto que o modelo de Elovich não pôde ser aplicado (WU, TSENG e JUANG, 2009; GAO et al., 2014).

Observa-se que, para C_0 igual a 3000 mg/L (Figura 19e), o modelo de pseudo segunda ordem mostra-se inadequado, pois subestima os valores de q_t e prevê que a adsorção se estabiliza por volta dos 30 minutos. Nesse caso particular, os dados experimentais ajustam-se apenas à Elovich, apesar de o equilíbrio da reação não ter sido previsto.

Na Figura 19, pode-se observar que, independentemente da concentração inicial de corante, o modelo cinético de difusão intrapartículas é capaz de prever que o maior incremento de q_t ocorre durante os 15 minutos iniciais da adsorção, mas não é adequado para representar os dados experimentais, pois superestima os valores de q_t no tempo zero e após uma hora e não prevê o equilíbrio da reação.

Na Figura 20 são apresentados os valores experimentais e previstos por cada modelo cinético das quantidades de RA19 adsorvido por unidade de CAP – O_3 , para as diferentes concentrações iniciais de corante.

Figura 20. Quantidade de corante adsorvido por unidade de CAP – O₃, em diferentes concentrações iniciais de corante



Notas: a) C_0 igual a 300 mg/L; b) C_0 igual a 500 mg/L; c) C_0 igual a 1000 mg/L; d) C_0 igual a 2000 mg/L; e) C_0 igual a 3000 mg/L. O modelo cinético de Elovich não pôde ser aplicado para as concentrações iniciais de 300 e 3000 mg/L.

Ao analisar o comportamento experimental, verifica-se que, para a concentração inicial de 300 mg/L (Figura 20a), a quantidade de corante adsorvido por unidade de CAP – O₃ (q_t) aumenta apenas nos primeiros 15 minutos de reação, tendendo ao equilíbrio de aproximadamente 73 mg/g. Comportamento semelhante ocorre quando C_0 é igual a 500 mg/L (Figura 20b), mas, nessa condição, o equilíbrio é alcançado apenas nos 90 minutos de reação (119 mg/g). Nos casos de C_0 igual a

1000 (Figura 20c) e 2000 mg/L (Figura 20d), a quantidade de corante adsorvido não estabiliza ao longo do tempo investigado.

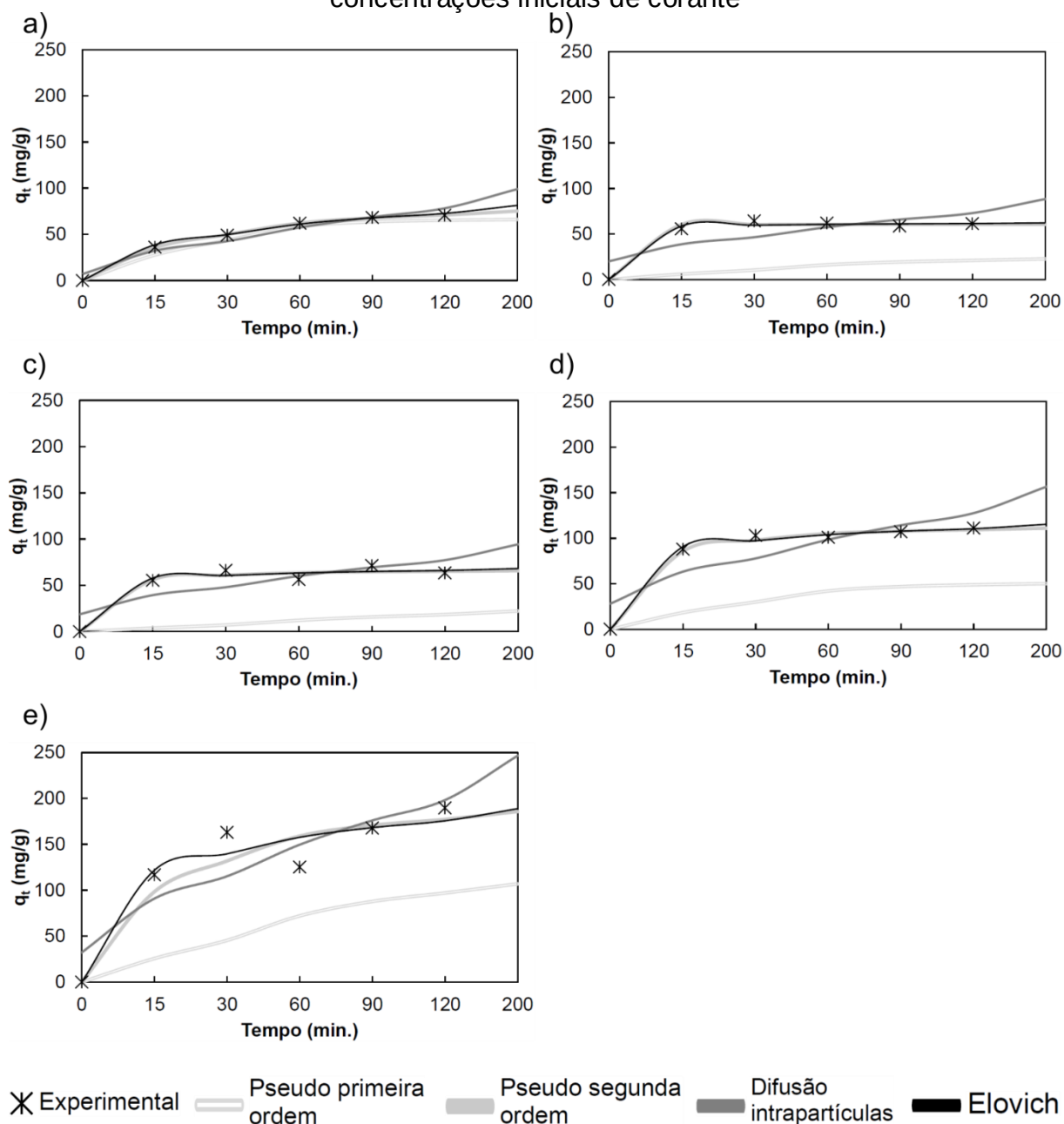
Em relação à concentração inicial de 3000 mg/L (Figura 20e), observa-se que ocorre uma variação no comportamento experimental, visto que o valor de q_t aumenta até uma hora de reação e decai após esse período. Nesse caso em particular, nenhum modelo cinético foi adequado, sendo que o de Elovich nem pôde ser aplicado. Os modelos de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem preveem que q_t aumenta ao longo do tempo, tendendo ao equilíbrio em tempo superior ao investigado, e subestimam os valores experimentais; já o de difusão intrapartículas prevê que q_t cresce indefinidamente ao longo do tempo, e superestima os dados experimentais nos tempos 0 e 120 minutos.

A adsorção por CAP – O_3 não pode ser descrita por pseudo primeira ordem ou por difusão intrapartículas, da mesma forma que na adsorção por CAP. O modelo cinético de pseudo primeira ordem subestima excessivamente os dados experimentais, e o de difusão intrapartículas superestima os valores de q_t no tempo zero e após uma hora, e não prevê o equilíbrio da reação.

Observa-se que as cinéticas de adsorção por CAP e por CAP – O_3 assemelham-se quando as concentrações iniciais de corante são iguais a 300, 500, 1000 e 2000 mg/L. Quando C_0 é igual a 300 mg/L (Figura 20a), o processo é descrito apenas pelo modelo de pseudo segunda ordem, sendo que até o q_t de equilíbrio foi estimado precisamente. Para C_0 igual a 500 (Figura 20b), 1000 (Figura 20c) e 2000 mg/L (Figura 20d), a cinética é adequadamente descrita por pseudo segunda ordem e por Elovich, sendo que, para C_0 igual a 500 mg/L, até a situação de equilíbrio (124 mg/g) foi prevista pelo modelo de pseudo segunda ordem.

Na Figura 21 são apresentados os valores experimentais e previstos por cada modelo cinético das quantidades de RA19 adsorvido por unidade de LV, para as diferentes concentrações iniciais de corante.

Figura 21. Quantidade de corante adsorvido por unidade de LV, em diferentes concentrações iniciais de corante



Notas: a) C_0 igual a 300 mg/L; b) C_0 igual a 500 mg/L; c) C_0 igual a 1000 mg/L; d) C_0 igual a 2000 mg/L; e) C_0 igual a 3000 mg/L.

Ao analisar o comportamento experimental, observa-se que, para as concentrações iniciais de 300 (Figura 21a) e 2000 mg/L (Figura 21d), a quantidade de corante adsorvido por unidade de LV (q_t) aumenta ao longo do tempo, tendendo ao equilíbrio de aproximadamente 71 e 111 mg/g, respectivamente. Nas condições de C_0 igual a 500 (Figura 21b) e 1000 mg/L (Figura 21c), verifica-se que o valor de q_t aumenta principalmente nos 15 minutos iniciais de reação, e, após esse tempo, oscila em torno do equilíbrio de 64 e 72 mg/g, respectivamente. Para a concentração

inicial de 3000 mg/L (Figura 21e), nota-se que a quantidade de corante adsorvido tende a aumentar ao longo do tempo, sem atingir o equilíbrio no período investigado.

No caso específico de C_0 igual a 300 mg/L (Figura 21a), pode-se afirmar que todos os modelos cinéticos estudados se mostram adequados, embora tenham apresentado variações entre os valores experimentais e estimados de q_t e tenham divergido quanto à previsão da estabilização do processo. O modelo de pseudo primeira ordem prevê que o equilíbrio (66 mg/g) é atingido após duas horas, mas subestima os valores de q_t em todos os tempos; o de pseudo segunda ordem foi capaz de prever todos os valores experimentais, e previu que existe uma tendência à estabilização (83 mg/g); no modelo de difusão intrapartículas e de Elovich, houve superestimação em tempos variados, e não houve previsão de equilíbrio.

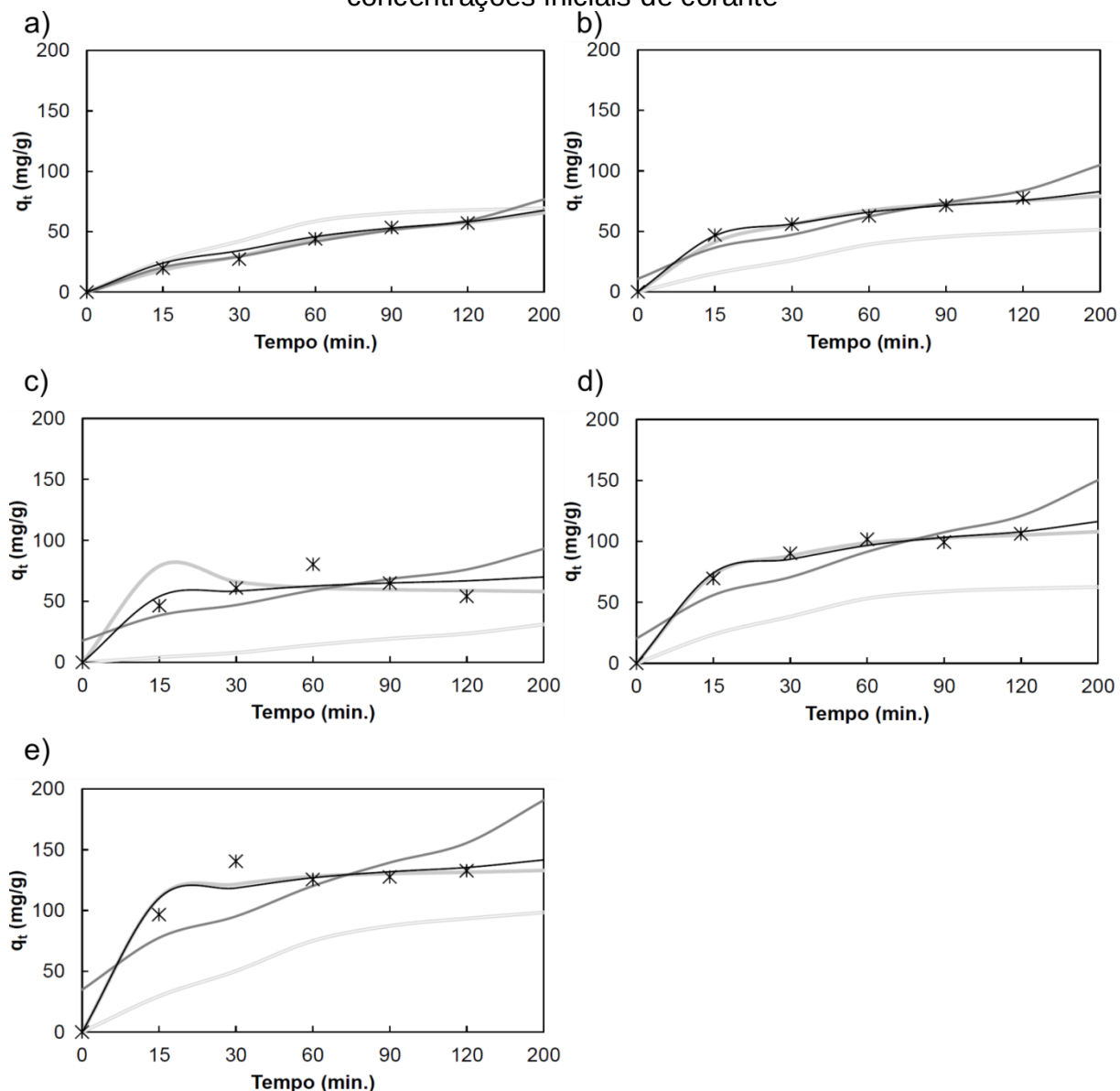
Nas situações de C_0 superior a 300 mg/L, verifica-se que os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e de difusão intrapartículas não são adequados, assim como verificado na adsorção por CAP e por CAP – O_3 . O modelo de pseudo primeira ordem subestima excessivamente os dados experimentais, e o de difusão intrapartículas superestima os valores de q_t em tempos variados, e não prevê o equilíbrio da reação.

Nessas concentrações, observa-se que a adsorção por LV pode ser descrita pelos modelos cinéticos de pseudo segunda ordem e de Elovich, indicando que ocorre adsorção química, e que os sítios ativos na superfície da lama vermelha são energeticamente heterogêneos (WU, TSENG e JUANG, 2009; GAO et al., 2014).

Para as condições de C_0 igual a 500 (Figura 21b) e 1000 mg/L (Figura 21c), ambos os modelos fizeram previsões de estabilização semelhantes às aquelas observadas experimentalmente. Quando C_0 é igual a 2000 (Figura 21d) e 3000 mg/L (Figura 21e), a tendência ao equilíbrio é prevista apenas por pseudo segunda ordem.

Na Figura 22 são apresentados os valores experimentais e previstos por cada modelo cinético das quantidades de RA19 adsorvido por unidade de LV – O_3 , para as diferentes concentrações iniciais de corante.

Figura 22. Quantidade de corante adsorvido por unidade de LV – O₃, em diferentes concentrações iniciais de corante



✕ Experimental Pseudo primeira ordem Pseudo segunda ordem Difusão intrapartículas Elovich

Notas: a) C_0 igual a 300 mg/L; b) C_0 igual a 500 mg/L; c) C_0 igual a 1000 mg/L; d) C_0 igual a 2000 mg/L; e) C_0 igual a 3000 mg/L.

Ao analisar o comportamento experimental, observa-se que, para as concentrações iniciais de 300 (Figura 22a), 500 (Figura 22b) e 2000 mg/L (Figura 22d), a quantidade de corante adsorvido por unidade de LV – O₃ (q_t) aumenta ao longo do tempo, sem atingir o equilíbrio no período investigado. Na condição de C_0 igual a 3000 mg/L (Figura 22e), verifica-se que o valor de q_t tende a estabilizar.

Em relação à concentração inicial de 1000 mg/L (Figura 22c), nota-se que ocorre uma variação no comportamento experimental, visto que o valor de q_t

aumenta até uma hora de reação e decai após esse período. Nesse caso em particular, nenhum modelo cinético foi adequado. O modelo de pseudo primeira ordem prevê que q_t aumenta ao longo do tempo, estabilizando (41 mg/g) em tempo superior ao investigado (500 minutos); o de pseudo segunda ordem prevê decréscimo no valor de q_t ao longo do tempo, tendendo ao equilíbrio (57 mg/g) em tempo muito elevado (500 minutos); no modelo de difusão intrapartículas, houve superestimação nos tempos 0, 90 e 120 minutos, e não houve previsão do valor de equilíbrio; já o de Elovich prevê que a quantidade de RA19 adsorvido aumenta ao longo do tempo, sem estabilizar.

A adsorção por LV – O₃ não pode ser descrita por pseudo primeira ordem ou por difusão intrapartículas, da mesma forma que na adsorção por CAP, por CAP – O₃ e por LV. Os dados experimentais são extremamente subestimados pelo modelo cinético de pseudo primeira ordem, com exceção do caso em que C_0 é igual a 300 mg/L (Figura 22a), havendo, nessa situação, superestimação. Quando a concentração inicial de corante é superior a 300 mg/L, o modelo de difusão intrapartículas superestima os valores de q_t no tempo zero e após uma hora, e não prevê o equilíbrio da reação.

Observa-se que, quando a concentração inicial de corante é 300 mg/L (Figura 22a), o modelo cinético de pseudo segunda ordem é o que melhor se ajusta aos dados experimentais, prevendo o equilíbrio (83 mg/g) em tempo muito superior ao investigado (2000 minutos). Embora os valores experimentais tenham se ajustado aos modelos de difusão intrapartículas e de Elovich, existem divergências entre os valores experimentais e previstos de q_t , ora com superestimação, ora com subestimação.

Quando C_0 é igual a 500 (Figura 22b), 2000 (Figura 22d) e 3000 mg/L (Figura 22e), o comportamento experimental pode ser adequadamente descrito pelos modelos cinéticos de pseudo segunda ordem e de Elovich, sendo que, para C_0 igual a 2000 e 3000 mg/L, a tendência ao equilíbrio é prevista apenas por pseudo segunda ordem, em tempo superior ao investigado.

Nas Figuras 19 a 22, pode-se observar que a adsorção do RA19 é acentuada nos estágios iniciais (15 minutos), diminui de intensidade gradualmente, e, na maioria dos casos, tende ao equilíbrio. Isso ocorre devido, no início do processo, haver maior concentração de corante e, sobretudo, maior disponibilidade de sítios ativos (AHMAD, AHMAD e BELLO, 2014). Conforme Weng, Lin e Tzeng

(2009), a adsorção praticamente instantânea deve-se à rápida ligação do corante à superfície adsorvente, por transferência de massa superficial; e a redução da adsorção pode ser atribuída à ocupação dos sítios ativos externos (saturação do adsorvente) e à difusão lenta das moléculas do RA19 nos poros adsorventes.

Os parâmetros cinéticos e os valores de q_e experimental obtidos pela adsorção por CAP e por CAP – O₃, e pela adsorção por LV e por LV – O₃ são apresentados nas Tabelas 9 e 10, respectivamente. Os modelos cinéticos que melhor descreveram os dados experimentais em cada caso estão destacados em **negrito**.

Tabela 9. Parâmetros cinéticos da adsorção de RA19 por CAP e CAP – O₃

C₀ (mg/L)	CAP					CAP – O₃				
	300	500	1000	2000	3000	300	500	1000	2000	3000
q _{e exp} (mg/g)	72,0	121,3	176,4	163,4	216,4	72,5	118,5	138,7	129,3	133,3
Pseudo primeira ordem										
q _e (mg/g)	1,4	19,1	133,0	113,9	147,5	3,0	90,6	68,3	81,4	53,5
k ₁ (min ⁻¹)	0,015	0,043	0,054	0,047	0,041	0,015	0,077	0,023	0,031	0,013
R ²	0,04	0,86	0,93	0,98	0,98	0,08	0,90	0,98	0,96	0,17
ERM	0,99	0,87	0,27	0,36	0,39	0,98	0,26	0,63	0,47	0,74
Pseudo segunda ordem										
q _e (mg/g)	69,9	122,0	192,3	175,4	70,4	70,4	123,5	149,3	138,9	79,4
k ₂ (g/mg·min)	-0,018	0,010	0,001	0,001	-0,016	-0,016	0,002	0,001	0,001	0,001
R ²	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,86
ERM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,62	0,00	0,00	0,01	0,01	0,42
Difusão Intrapartículas										
k _i (mg/g·min ^{0,5})	5,476	9,639	15,373	14,290	18,467	5,506	9,891	11,735	11,112	7,886
C (mg/g)	25,24	39,18	33,77	31,72	46,40	25,45	30,96	24,31	24,12	43,25
R ²	0,57	0,63	0,85	0,84	0,81	0,56	0,74	0,87	0,85	0,40
ERM	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,06	0,06	0,02
Elovich										
α (mg/g·min)	*	2,34E+17	182,59	169,28	667,45	*	1,22E+04	114,13	126,11	*
β (g/mg)	-1,34	0,36	0,04	0,04	0,04	-1,25	0,10	0,05	0,05	-0,28
R ²	0,67	0,91	0,99	0,98	0,97	0,69	0,98	0,97	0,99	0,02
ERM	*	0,00	0,00	0,00	0,00	*	0,00	0,00	0,00	*

Nota: * Dados não disponíveis.

Tabela 10. Parâmetros cinéticos da adsorção de RA19 por LV e LV – O₃

C₀ (mg/L)	LV					LV – O₃				
	300	500	1000	2000	3000	300	500	1000	2000	3000
q _{e exp} (mg/g)	70,7	64,3	71,5	111,0	189,6	57,2	77,6	80,4	106,2	140,4
Pseudo primeira ordem										
q _e (mg/g)	66,1	23,1	24,9	50,2	110,1	69,6	52,0	41,0	62,6	99,3
k ₁ (min ⁻¹)	0,036	0,020	0,011	0,030	0,018	0,031	0,023	0,007	0,032	0,023
R ²	0,99	0,58	0,29	0,75	0,54	0,98	0,96	0,38	0,78	0,86
ERM	0,11	0,76	0,82	0,64	0,58	-0,32	0,46	0,77	0,51	0,47
Pseudo segunda ordem										
q _e (mg/g)	82,6	60,6	66,7	113,6	200,0	83,3	85,5	56,8	112,4	135,1
k ₂ (g/mg·min)	0,001	0,248	0,005	0,002	0,0003	0,0002	0,001	-0,004	0,001	0,002
R ²	1,00	1,00	0,98	1,00	0,93	0,99	0,99	0,95	1,00	1,00
ERM	0,00	-0,01	0,00	0,01	0,03	0,00	0,01	-0,11	0,00	-0,01
Difusão Intrapartículas										
k _i (mg/g·min ^{0,5})	6,499	4,829	5,346	9,070	15,141	5,469	6,653	5,317	9,172	11,018
C (mg/g)	7,03	20,04	18,70	28,15	32,28	-0,59	10,77	17,88	20,42	34,85
R ²	0,95	0,61	0,66	0,74	0,80	0,99	0,91	0,60	0,83	0,69
ERM	0,04	0,07	0,06	0,07	0,04	-0,01	0,05	0,04	0,06	0,06
Elovich										
α (mg/g·min)	9,85	4,12E+17	5,34E+05	8,89E+03	186,37	3,20	23,76	2,71E+03	101,19	6,84E+03
β (g/mg)	0,06	0,73	0,25	0,11	0,04	0,05	0,07	0,16	0,06	0,08
R ²	0,99	0,12	0,25	0,84	0,51	0,98	0,98	0,17	0,90	0,38
ERM	-0,02	0,00	-0,01	0,00	-0,02	-0,10	0,00	-0,03	0,00	-0,01

Analisando as Figuras 19 a 22 e as Tabelas 9 e 10, verifica-se que, na maioria dos casos, o modelo cinético de pseudo primeira ordem subestima excessivamente (>11%) os dados experimentais, e, portanto, não representa a adsorção do RA19, independentemente da concentração inicial de corante e do adsorvente utilizado.

Essa disparidade pode ser justificada pelo fato de que $k_1 \cdot (q_e - q_t)$ não representa o número de sítios disponíveis na superfície do adsorvente e pelo fato de que, geralmente, o parâmetro $\log q_e$ não corresponde ao intercepto do gráfico $\log (q_e - q_t)$ versus t (HO e MCKAY, 1998).

Embora esse modelo tenha apresentado bom ajuste quando 300 mg/L de RA19 foram adsorvidos por LV, nota-se que seus q_t calculados distanciam-se mais dos dados experimentais, em relação aos outros modelos.

A estimativa de q_t feita pelo modelo de difusão intrapartículas aproxima-se dos valores obtidos experimentalmente (ERM<7%), mas não descreve a adsorção do RA19 nas condições investigadas.

Em todos os casos, o parâmetro C assume valores muito diferentes de 0, indicando que, além da difusão intrapartículas, também ocorre a adsorção na superfície, a qual não pode ser explicada por esse modelo (JESUS et al., 2014; LORENC-GRABOWSKA e RUTKOWSKI, 2014).

Quando a LV – O₃ adsorve 300 mg/L de RA19, o parâmetro C aproxima-se de 0 ($C = -0,6$), e, portanto, a velocidade da adsorção é limitada somente pela difusão intrapartículas. Apesar do bom ajuste apresentado nessa situação (ERM<1%), verifica-se que o modelo cinético de pseudo segunda ordem estima os valores experimentais mais precisamente (ERM=0%).

Por meio das Figuras 19 a 22 e das Tabelas 9 e 10, observa-se que o modelo de pseudo segunda ordem é o que melhor descreve a adsorção do corante RA19, indicando, portanto, que o processo investigado é controlado principalmente pela quimissorção e que ocorre por interações eletrostáticas (SALLEH et al., 2011; SOUZA et al., 2013; GAO et al., 2014).

Verifica-se que, em 82% dos casos em que os dados experimentais são representados pelo modelo de pseudo segunda ordem, o ajuste também pode ser feito por Elovich. Isso reafirma que a adsorção do RA19 nas condições investigadas é um processo químico, e, além disso, sugere que a superfície adsorvente é energeticamente heterogênea (WU, TSENG e JUANG, 2009).

No Quadro 5 são apresentados, resumidamente, os modelos cinéticos que melhor se ajustaram aos dados experimentais, com base nas Figuras 19 a 22 e nas Tabelas 9 e 10. O modelo foi selecionado considerando o menor ERM, ou seja, a menor diferença entre o valor real e calculado em cada estudo.

Quadro 5. Resumo dos modelos cinéticos de melhor ajuste para cada adsorvente, em diferentes concentrações de adsorvato

C₀ (mg/L)	CAP	CAP – O₃	LV	LV – O₃
300	Pseudo segunda ordem	Pseudo segunda ordem	Pseudo segunda ordem Elovich	Pseudo segunda ordem
500	Pseudo segunda ordem Elovich	Pseudo segunda ordem Elovich	Pseudo segunda ordem Elovich	Pseudo segunda ordem Elovich
1000	Pseudo segunda ordem Elovich	Pseudo segunda ordem Elovich	Pseudo segunda ordem Elovich	*
2000	Pseudo segunda ordem Elovich	Pseudo segunda ordem Elovich	Pseudo segunda ordem Elovich	Pseudo segunda ordem Elovich
3000	Elovich	*	Pseudo segunda ordem Elovich	Pseudo segunda ordem Elovich

Nota: *Dados experimentais não se ajustaram a nenhum modelo cinético.

É importante ressaltar que os ensaios que não se ajustaram a nenhum modelo cinético (3000 mg/L adsorvido por CAP – O₃ e 1000 mg/L adsorvido por LV – O₃) correspondem àqueles que apresentaram variação atípica no comportamento experimental, conforme visto nas Figuras 20e e 22c, respectivamente.

A adsorção do corante RA19 também seguiu o modelo cinético de pseudo segunda ordem ao ser adsorvido por lama vermelha natural e ativada com nitrato de cálcio (SOUZA, 2012), por lama vermelha ativada com peróxido de hidrogênio (SOUZA, ANTUNES e CONCEIÇÃO, 2013), por lama vermelha ativada com água do mar (SOUZA et al., 2013) e por lama vermelha ativada termicamente a 500 °C (JESUS et al., 2014).

5.2.4.3 Influência da concentração inicial de corante

No item 5.2.4.1, verificou-se que a fração residual (C/C_0) de RA19 aumenta à medida que a concentração inicial de corante aumenta, indicando que C_0 e eficiência de remoção correlacionam-se inversamente. Contudo, verificou-se que a razão mássica adsorvida (q_t) incrementou progressivamente com o aumento de C_0 , conforme observado no item 5.2.4.2.

Nos ensaios experimentais, notou-se que, apesar de existirem algumas variações, o valor de q_t tende a aumentar com o aumento de C_0 , independentemente do adsorvente empregado. Especificamente para o caso do CAP – O_3 , observa-se que esse aumento é limitado até a concentração inicial de 1000 mg/L.

Analisando as Tabelas 9 e 10, verifica-se que as estimativas de q_e feitas pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem também tendem a aumentar com C_0 . Ao utilizar CAP e CAP – O_3 , o efeito positivo de C_0 em q_e é verificado até a condição de C_0 igual a 1000 mg/L; em concentrações maiores, nota-se que a quantidade de corante adsorvida prevista por esse modelo passa a reduzir com o aumento de C_0 . No caso dos adsorventes LV e LV – O_3 , o valor de q_e previsto aumenta com C_0 , sem a ocorrência de limite.

Observa-se que a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem (k_2) tende a aumentar com C_0 até a condição de 500 mg/L. No caso específico do CAP – O_3 , verifica-se que o valor da constante é o mesmo (0,001 g/mg·min) para as concentrações iniciais de 1000, 2000 e 3000 mg/L.

Segundo Salleh et al. (2011), o aumento na concentração inicial de corante normalmente reduz a eficiência de remoção e aumenta a capacidade de adsorção do material adsorvente. Isso também foi verificado por Ratnamala, Shetty e Srinikethan (2012), ao adsorverem o corante *Remazol Brilliant Blue* por adsorção com lama vermelha.

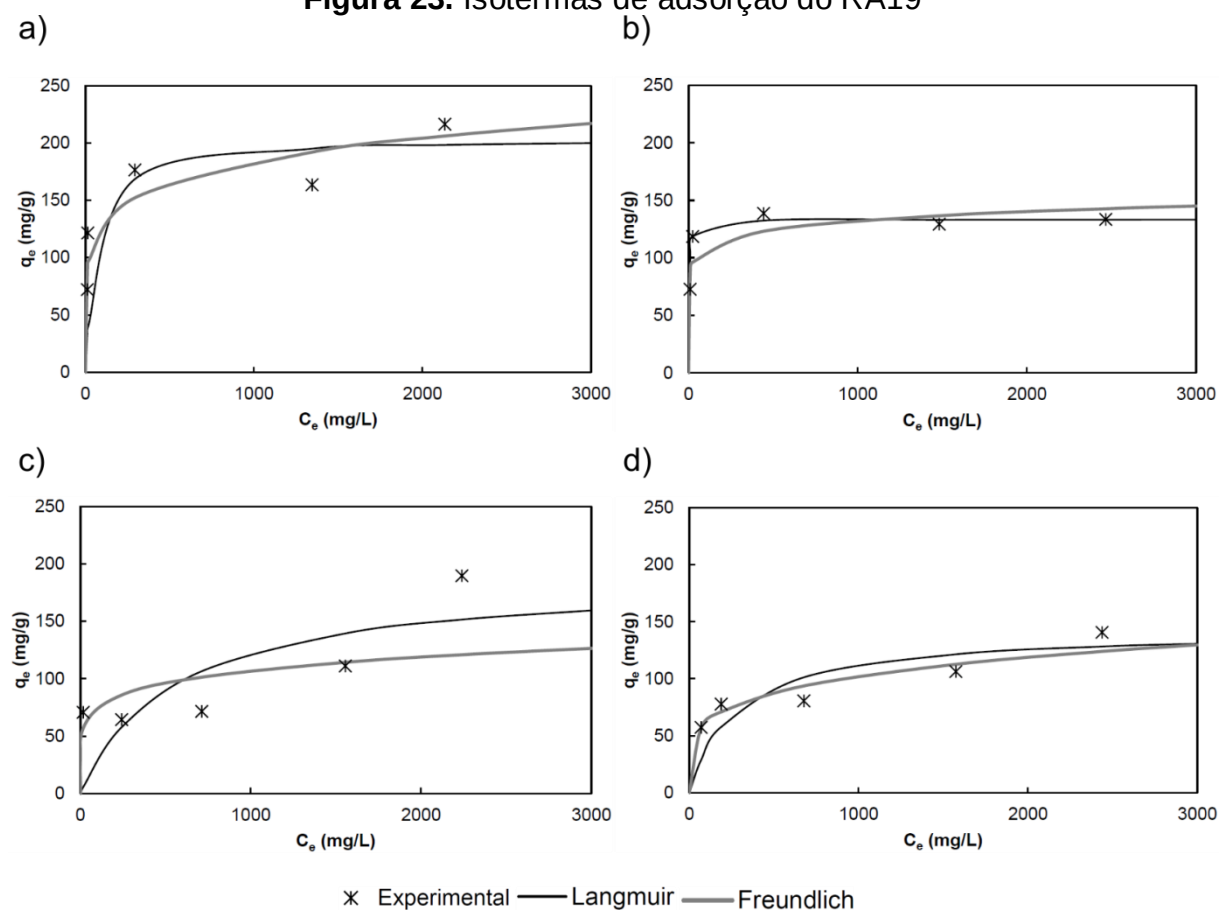
Concentrações iniciais mais elevadas proporcionam maior interação entre o adsorvente e o corante e geram uma força motriz capaz de superar a resistência à transferência de massa, e, por isso, contribuem para o aumento da adsorção e da velocidade de adsorção (RAGHUVANSHI et al., 2005; SALLEH et al., 2011; DAWOOD, SEN e PHAN, 2013; GAO et al., 2014). Todavia, esse aumento pode ser limitado devido à saturação dos sítios adsorventes, visto que, à medida que a concentração de corante aumenta, a disponibilidade de sítios ativos livres reduz,

ocasionando maior competição por eles (SALLEH et al., 2011; AHMAD, AHMAD e BELLO, 2014; ABKENAR, MALEK e MAZAHARI, 2015).

5.2.5 Isotermas de adsorção

Na Figura 23 são apresentadas as isotermas de Langmuir e de Freundlich referentes à adsorção por CAP, CAP – O₃, LV e LV – O₃, e na Tabela 11 são apresentados os respectivos parâmetros.

Figura 23. Isotermas de adsorção do RA19



Notas: a) CAP; b) CAP – O₃; c) LV; d) LV – O₃.

Tabela 11. Parâmetros das isotermas de adsorção do RA19

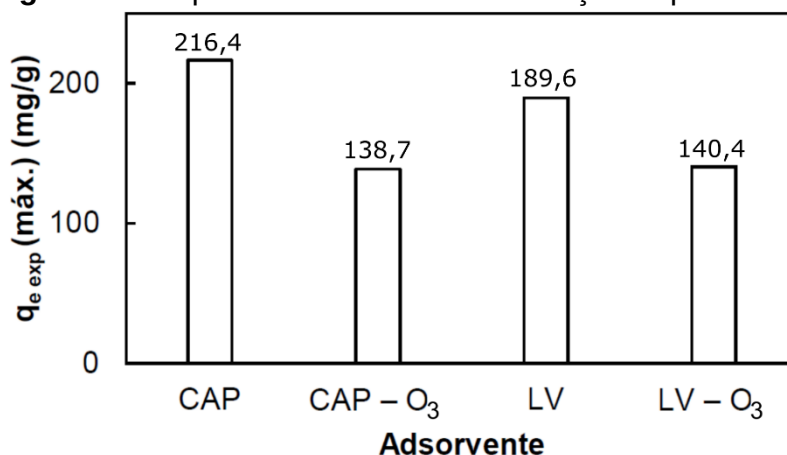
	CAP	CAP – O ₃	LV	LV – O ₃
$q_{e \text{ exp máximo}}$ (mg/g)	216,4	138,7	189,6	140,4
Langmuir				
$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	204,1	133,3	188,7	142,9
k_L (L/mg)	0,016	0,316	0,002	0,004
R^2	0,97	1,00	0,73	0,95
ERM	0,23	-0,08	0,09	0,09

Continua

	Conclusão			
	CAP	CAP – O ₃	LV	LV – O ₃
Freundlich				
$k_F ((\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n})$	63,9	72,9	36,7	22,6
$\frac{1}{n}$	0,15	0,09	0,15	0,22
R^2	0,77	0,63	0,45	0,89
ERM	-0,02	-0,01	-0,04	-0,01

Na Figura 24, são apresentados os valores de máxima capacidade de adsorção ($q_{e \text{ exp máximo}}$) obtidos experimentalmente para cada adsorvente.

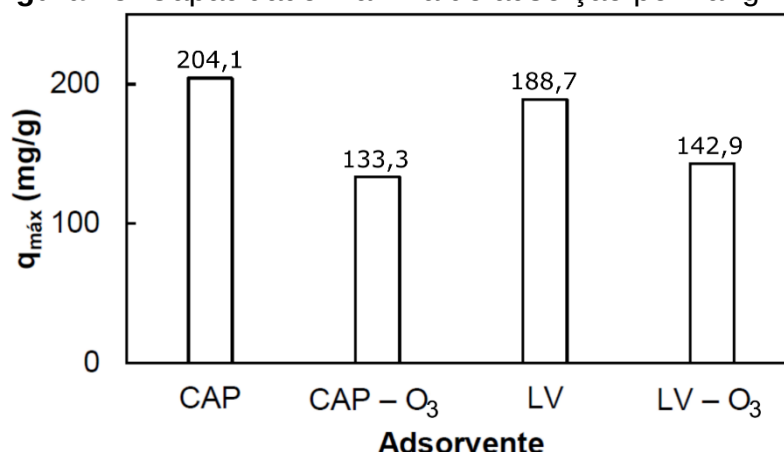
Figura 24. Capacidade máxima de adsorção experimental



Por meio da Tabela 11 e da Figura 24, pode-se observar que, experimentalmente, o CAP é o adsorvente com a maior capacidade de adsorção, seguido pela LV. Para ambos os adsorventes, verifica-se que o tratamento por ozônio reduz o potencial de adsorção.

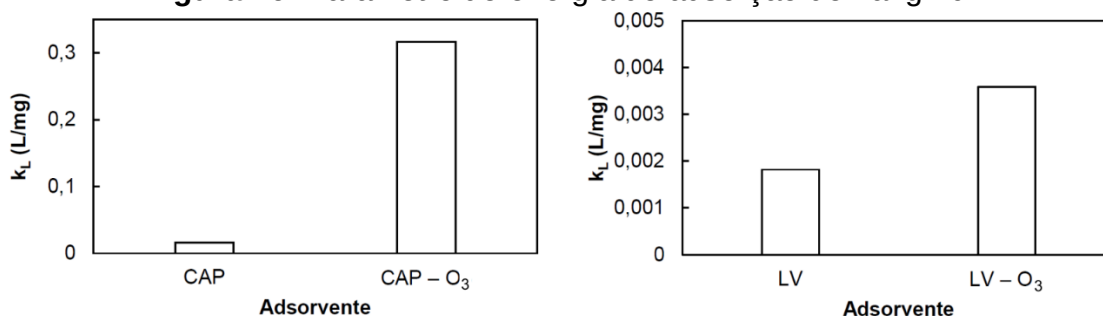
Na isoterma de Langmuir, o parâmetro $q_{\text{máx}}$ representa a concentração de adsorvato requerida para saturar a monocamada do adsorvente, e o coeficiente k_L relaciona-se à energia de adsorção, aumentando com a força das ligações (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Na Figura 25, são apresentados os valores de máxima capacidade de adsorção ($q_{\text{máx}}$) obtidos para cada adsorvente, conforme a isoterma de Langmuir.

Figura 25. Capacidade máxima de adsorção por Langmuir

Analisando a Tabela 11 e a Figura 25, verifica-se que o $q_{\text{máx}}$ da LV - O₃ é inferior ao da LV, e que o CAP é o adsorvente que possui o maior valor de $q_{\text{máx}}$, enquanto que o CAP - O₃ possui o valor mais baixo. Isso indica que o tratamento por ozônio reduz a capacidade de adsorção da LV e, principalmente, do CAP.

Embora a capacidade de adsorção do CAP e da LV tenha reduzido com o ozônio, o parâmetro de energia de adsorção (k_L) de ambos os adsorventes aumentou após o tratamento por ozônio, conforme pode ser observado na Tabela 11 e na Figura 26.

Figura 26. Parâmetro de energia de adsorção de Langmuir

Na Tabela 12, são apresentados os valores do fator de separação (R_L) para diferentes concentrações iniciais de corante, em função do adsorvente empregado.

Tabela 12. Fator de separação do modelo de Langmuir

C_0 (mg/L)	CAP	CAP - O ₃	LV	LV - O ₃
300	0,17	0,01	0,65	0,48
500	0,11	0,01	0,52	0,36
1000	0,06	0,00	0,35	0,22
2000	0,03	0,00	0,22	0,12
3000	0,02	0,00	0,15	0,08

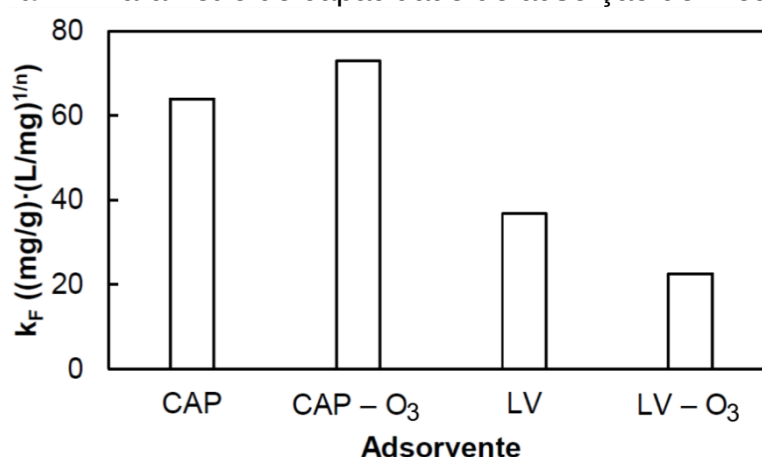
Observando a Tabela 12, verifica-se que a adsorção do RA19 é favorável ($0 < R_L < 1$) em todos os casos, indicando que existe afinidade entre o corante e os adsorventes investigados. No caso da adsorção por CAP – O₃, o processo torna-se irreversível ($R_L = 0$) para C_e superior a 1000 mg/L; nessa situação, a quantidade adsorvida não aumenta com o aumento da concentração do adsorvato.

Essas conclusões podem ser confirmadas ao analisar as curvas das isotermas de Langmuir apresentadas na Figura 23. A isoterma do CAP (Figura 23a) pode ser classificada como extremamente favorável, tendendo à situação de irreversibilidade; no caso do CAP – O₃ (Figura 23b), é notável que em concentrações acima de 1000 mg/L, a isoterma assemelha-se a uma reta horizontal, indicando que a adsorção é irreversível (FÁVERE, 1994). As isotermas de LV (Figura 23c) e LV – O₃ (Figura 23d) são convexas para cima, e por isso são classificadas como favoráveis, sendo possível adsorver grandes cargas de corante (MCCABE, SMITH E HARRIOTT, 1993).

Na isoterma de Freundlich, o coeficiente k_F está relacionado à capacidade de adsorção, e o parâmetro $\frac{1}{n}$ relaciona-se à força da ligação de adsorção (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Na Figura 27 são apresentados os valores dos parâmetros de capacidade de adsorção de Freundlich (k_F) obtidos para cada adsorvente.

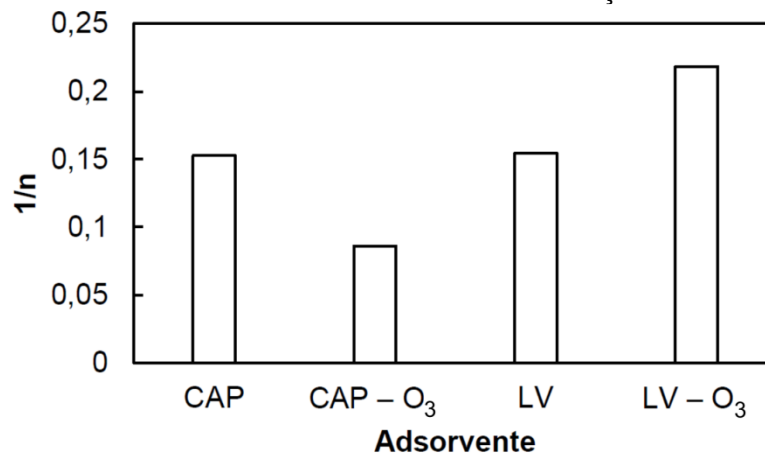
Figura 27. Parâmetro de capacidade de adsorção de Freundlich



Analisando a Tabela 11 e a Figura 27, verifica-se que o parâmetro de capacidade de adsorção de Freundlich do CAP e da LV foram afetados de maneira diferente pelo ozônio. Ao adsorver o RA19 por CAP, o valor de k_F foi incrementado após o tratamento; mas, quando se utilizou a lama vermelha, o ozônio reduziu o valor de k_F .

Na Figura 28 são apresentados os valores dos parâmetros de intensidade de adsorção de Freundlich ($\frac{1}{n}$) obtidos para cada adsorvente.

Figura 28. Parâmetro de intensidade de adsorção de Freundlich



Na Tabela 11 e na Figura 28, observa-se que, quando se utilizou o CAP, o ozônio reduziu o valor de $\frac{1}{n}$; mas, ao adsorver o corante por LV, esse parâmetro aumentou após o tratamento.

Dessa forma, ao analisar conjuntamente a Tabela 11 e as Figuras 27 e 28, é possível concluir que o ozônio altera tanto a força da ligação de adsorção quanto a capacidade de adsorção do CAP e da LV.

Também é possível verificar que todos os adsorventes possuem valores de $\frac{1}{n}$ situados entre 0 e 1, indicando que a adsorção é favorável (DAWOOD, SEN e PHAN, 2013; GEÇGEL, KOCABIYIK e ÜNER, 2015).

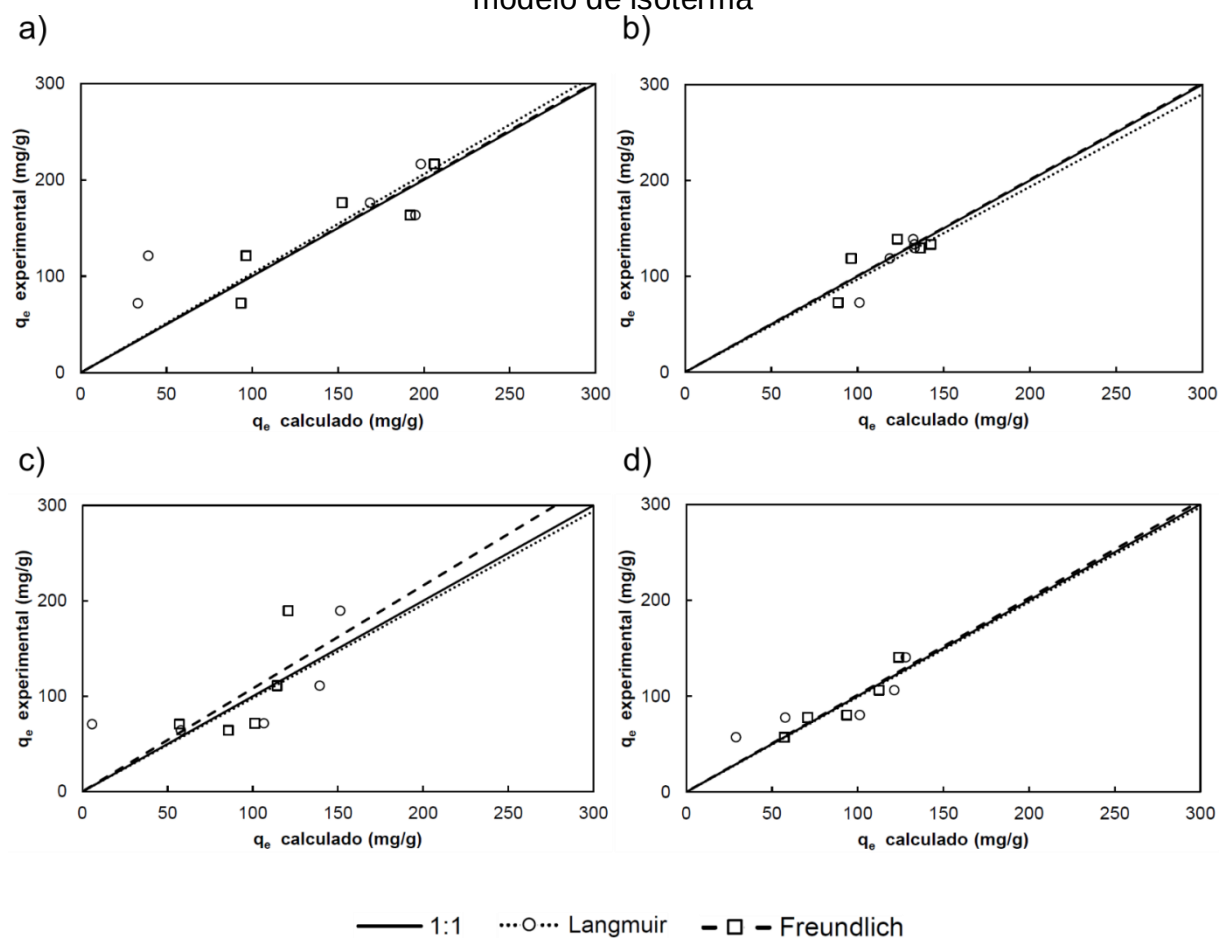
Essas conclusões podem ser confirmadas ao analisar as curvas das isotermas de Freundlich apresentadas na Figura 23. As isotermas do CAP (Figura 23a), do CAP - O₃ (Figura 23b), da LV (Figura 23c) e da LV - O₃ (Figura 23d) são convexas para cima, e por isso são classificadas como favoráveis, sendo possível adsorver grandes cargas de corante (MCCABE, SMITH E HARRIOTT, 1993).

Ressalta-se que, no modelo de Langmuir, a capacidade de adsorção é dada diretamente pelo valor de $q_{\text{máx}}$ (mg/g), e por isso pode ser comparada ao valor obtido experimentalmente (mg/g). Entretanto, no modelo de Freundlich, os parâmetros k_F ($(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$) e $\frac{1}{n}$ devem sempre ser analisados conjuntamente; assim, é equivocado comparar os valores de k_F aos de $q_{\text{e exp}}$ para avaliar qual modelo de isoterma apresenta melhor ajuste.

Além disso, a análise de adequação dos dados experimentais aos modelos não pode ser feita somente considerando o valor de R^2 , pois os valores superiores de Langmuir (Tabela 11) podem ser atribuídos ao fato de que a equação proposta por esse modelo é linear, enquanto que a de Freundlich não.

Dessa forma, analisou-se o ERM (Tabela 11) e compararam-se os valores experimentais e calculados por cada modelo (Figura 29).

Figura 29. Comparação entre os valores experimentais e calculados por cada modelo de isoterma



Notas: a) CAP; b) CAP – O₃; c) LV; d) LV – O₃.

Na Tabela 11, observa-se que a isoterma de Freundlich apresenta os menores valores absolutos de ERM, indicando que o ajuste por esse modelo é mais adequado. Isso também pode ser verificado na Figura 29, visto que os valores experimentais se aproximam mais dos valores calculados por Freundlich, do que os calculados por Langmuir. Assim, é possível concluir que a adsorção do RA19 é multicamada em superfícies heterogêneas, para todos os adsorventes investigados (CRITTENDEN et al., 2012; GAO et al., 2014).

Na Tabela 13 são apresentados o coeficiente angular e o coeficiente de determinação (R^2) da linearização dos modelos de Langmuir e de Freundlich para os quatro adsorventes investigados.

Tabela 13. Parâmetros da linearização dos modelos de isoterma

Adsorvente	Langmuir		Freundlich	
	Coeficiente angular	R^2	Coeficiente angular	R^2
CAP	1,03	0,22	1,01	0,79
CAP - O ₃	0,97	0,72	1,00	0,60
LV	0,98	0,30	1,08	0,46
LV - O ₃	0,99	0,51	1,01	0,87

Analisando a Tabela 13, observa-se que os coeficientes angulares da reta de regressão linear aproximam-se da unidade, e que os valores de R^2 são muito baixos. Ademais, os valores de ERM na maioria dos casos estão muito próximos de zero (Tabela 11). Dessa forma, não se pode afirmar categoricamente se os modelos de isoterma sub ou superestimam os dados experimentais, tanto pela análise por regressão linear, quanto pela análise por ERM.

Os parâmetros $q_{\text{máx}}$, k_F e $\frac{1}{n}$ são comumente utilizados para comparar a capacidade de adsorção de diferentes adsorventes. Na Tabela 14, são apresentados os valores encontrados na literatura para a adsorção do RA19.

Tabela 14. Comparação das capacidades de adsorção do RA19 por diferentes adsorventes

Adsorvente	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	k_F ((mg/g)·(L/mg) ^{1/n})	$\frac{1}{n}$	Referência
CAP	204,1	63,9	0,15	Presente estudo
CAP - O ₃	133,3	72,9	0,09	Presente estudo
LV	188,8	36,7	0,15	Presente estudo
LV - O ₃	142,9	22,6	0,22	Presente estudo
Lama vermelha	161,2	18,0	0,29	Jesus (2011)
Lama vermelha ativada termicamente - 500 °C	168,7	13,3	0,33	Jesus et al. (2014)

Continua

				Conclusão
Adsorvente	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	k_F ((mg/g)·(L/mg) ^{1/n})	$\frac{1}{n}$	Referência
Lama vermelha ativada termicamente - 800 °C	154,1	12,6	0,29	Jesus (2011)
Lama vermelha ativada por HCl - 400 °C	102,3	19,9	0,16	Jesus (2011)
Lama vermelha ativada por HCl - 800 °C	59,3	8,4	0,23	Jesus (2011)
Lama vermelha ativada por Ca(NO ₃) ₂	172,4	78,1	0,13	Souza (2012)
Lama vermelha ativada por água do mar	250,0	14,0	0,38	Souza et al. (2013)
Lama vermelha ativada por peróxido de hidrogênio	384,6	25,4	0,34	Souza, Antunes e Conceição (2013)

Na Tabela 14, é possível verificar que a capacidade máxima de adsorção por Langmuir ($q_{\text{máx}}$) do CAP – O₃ e da LV – O₃ é superior apenas às aquelas obtidas por Jesus (2011) pela ativação da Lama Vermelha por ácido clorídrico a 400 e 800 °C.

Porém, em relação à isoterma de Freundlich, nota-se que para o CAP – O₃, o parâmetro de intensidade de adsorção ($\frac{1}{n}$) é inferior ao de todos os adsorventes investigados previamente, e o respectivo parâmetro de capacidade de adsorção (k_F) é inferior apenas ao da Lama Vermelha ativada por nitrato de cálcio (SOUZA, 2012).

Para a LV – O₃, o valor de k_F foi inferior apenas aos das Lamas Vermelhas ativadas por nitrato de cálcio (SOUZA, 2012) e por peróxido de hidrogênio (SOUZA, ANTUNES e CONCEIÇÃO, 2013), e $\frac{1}{n}$ é inferior aos demais adsorventes, exceto ao das Lamas Vermelhas ativadas por ácido clorídrico a 400 °C (JESUS, 2011) e por nitrato de cálcio (SOUZA, 2012).

Conforme discutido previamente, os parâmetros k_F e $\frac{1}{n}$, quando analisados conjuntamente, fornecem informações sobre a capacidade de adsorção, e por isso são utilizados na comparação de adsorventes. Nas condições de C_e e de $\frac{1}{n}$ fixos, q_e será maior quanto maior for o valor de k_F ; e para k_F e C_e fixos, quanto menor o valor de $\frac{1}{n}$, mais forte a ligação da adsorção (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

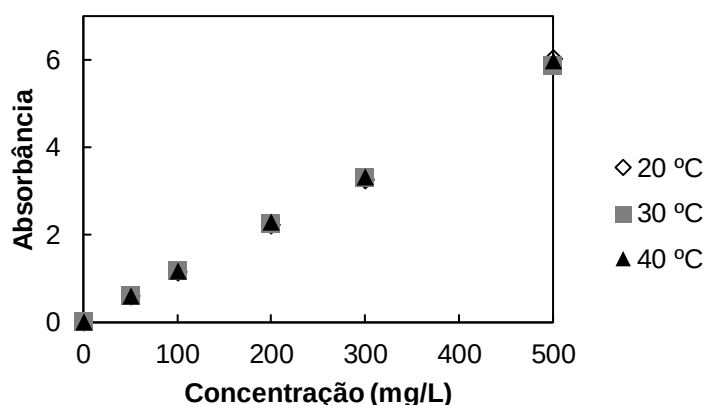
Vale ressaltar que os parâmetros variam significativamente de um estudo para outro, pois estão intimamente relacionados às condições de operação, como por exemplo, características, concentração, massa e volume do adsorvente e do adsorvato (MARCO, 2015). No caso do adsorvente lama vermelha, Silva (2015) afirma que a variação na capacidade de adsorção pode ser atribuída às diferentes condições de ativação e às diferentes composições minerais.

5.2.6 Influência da temperatura

5.2.6.1 Curvas de calibração do RA19 a diferentes temperaturas

Na Figura 30 são apresentadas as curvas de calibração do RA19 a diferentes temperaturas.

Figura 30. Curvas de calibração do RA19 a diferentes temperaturas



Os dados da Figura 30 foram ajustados por regressão linear, conforme a Tabela 15.

Tabela 15. Parâmetros da linearização das curvas de calibração do RA19 a diferentes temperaturas

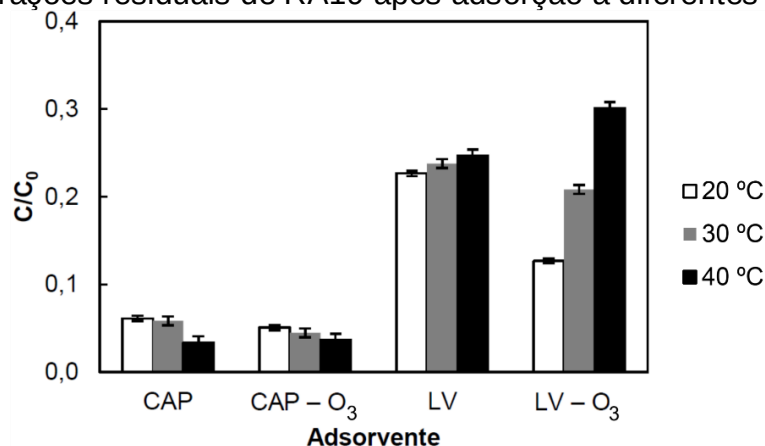
Temperatura (°C)	Coefficiente angular	R ²
20	0,0116	1,00
30	0,0115	1,00
40	0,0117	1,00

Analisando a Figura 30 e a Tabela 15, observa-se que a temperatura praticamente não influencia na absorbância da amostra.

5.2.6.2 Frações residuais

Na Figura 31 são apresentadas as frações residuais (C/C_0) de RA19 após a adsorção com CAP, CAP – O₃, LV e LV – O₃ a diferentes temperaturas (20 °C, 30 °C e 40 °C).

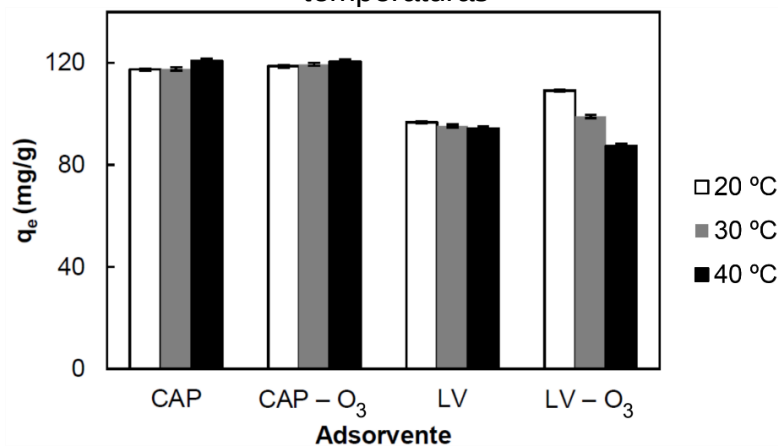
Figura 31. Frações residuais de RA19 após adsorção a diferentes temperaturas



Analisando a Figura 31, nota-se que para o CAP, para o CAP – O₃ e para a LV, a fração residual de RA19 é praticamente a mesma, independente da temperatura na qual ocorre o processo de adsorção, sugerindo que o processo é estável termodinamicamente. Contudo, ao utilizar LV – O₃ como adsorvente, a maior eficiência de remoção (87%) ocorre à temperatura mais baixa.

A fração residual de RA19 correlaciona-se inversamente à quantidade de corante adsorvido por unidade de CAP, CAP – O₃, LV e LV – O₃ (q_e), conforme apresentado na Figura 32.

Figura 32. Quantidade de corante adsorvido por unidade de adsorvente, a diferentes temperaturas



Analisando a Figura 32, observa-se que a quantidade de corante adsorvido por unidade de CAP, de CAP – O₃ e de LV (q_e) independe da temperatura de

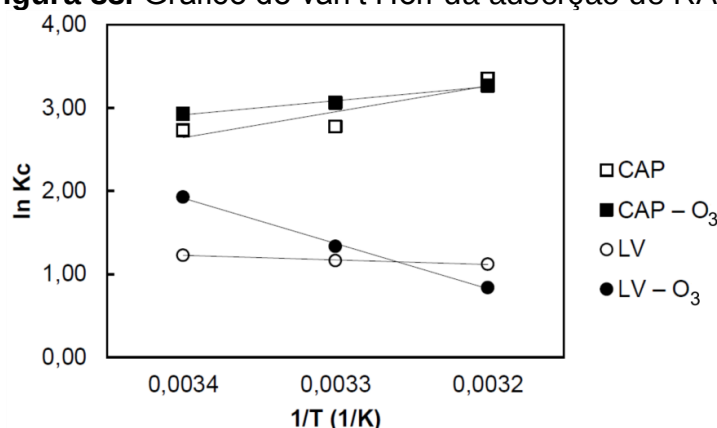
adsorção. Entretanto, nota-se que a adsorção do RA19 por LV – O₃ diminui com o aumento da temperatura.

Ambas as figuras permitem concluir que a lama vermelha tratada por ozônio possui baixa capacidade de adsorção a temperaturas elevadas. Isso pode ser justificado pelo fato de que as forças atrativas existentes entre o corante e a superfície desse adsorvente são enfraquecidas com o aumento da temperatura, facilitando a dessorção, ou seja, a transferência das moléculas da fase sólida (adsorvente) para a fase líquida (RAGHUVANSHI et al., 2005; VIMONSES et al., 2009; SEN, AFROZE e ANG, 2011; AL.HADDABI et al., 2015).

5.2.6.3 Termodinâmica da reação

O gráfico de van't Hoff da adsorção de RA19 por CAP, CAP – O₃, LV e LV – O₃ está apresentado na Figura 33.

Figura 33. Gráfico de van't Hoff da adsorção de RA19



Na Tabela 16 são apresentados os parâmetros termodinâmicos da adsorção de RA19, obtidos a partir da Equação de Van't Hoff. Ressalta-se que para o cálculo desses parâmetros, a unidade de temperatura é Kelvin (K), e por isso as temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C foram convertidas em 293 K, 303 K e 313 K, respectivamente.

Tabela 16. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de RA19

Adsorvente	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol·K)	ΔG° (kJ/mol)			A (kJ/mol)			R ²
			293K	303K	313K	293K	303K	313K	
CAP	2,6	19,4	-6,7	-7,0	-8,7	2,44	2,52	2,60	0,81
CAP – O ₃	1,4	22,8	-7,1	-7,7	-8,5	2,44	2,52	2,60	0,99
LV	-0,5	10,6	-3,0	-2,9	-2,9	2,43	2,52	2,60	0,99
LV – O ₃	-4,5	20,4	-4,7	-3,4	-2,2	2,43	2,51	2,60	1,00

Notas: ΔH° é variação de entalpia; ΔS° é variação de entropia; ΔG° é energia livre de Gibbs; A é a energia de ativação.

Na Tabela 16, observa-se que a adsorção do RA19 por CAP e por CAP – O₃ é endotérmica (ΔH^0 positivo), indicando absorção de calor do meio externo. Em contrapartida, na adsorção por LV e por LV – O₃, ocorre liberação de calor, já que nesses casos as reações são exotérmicas (ΔH^0 negativo) (DAWOOD, SEN e PHAN, 2013).

Esses resultados condizem com aqueles apresentados nas Figuras 31 e 32. Nos processos endotérmicos, a eficiência de remoção aumenta com o incremento da temperatura, devido à maior disponibilidade de energia para a adsorção; já nos processos exotérmicos, a adsorção é favorecida a temperaturas mais moderadas.

As variações de entropia (ΔS^0) assumem valores positivos em todos os casos, indicando que existe afinidade entre o RA19 e os quatro adsorventes (ÖNAL, 2006).

A energia livre de Gibbs (ΔG^0) apresenta valores negativos, sugerindo que a reação ocorre espontaneamente em todas as condições investigadas (RATNAMALA, SHETTY e SRINIKETHAN, 2012). Verifica-se que para o CAP e para o CAP – O₃, os valores absolutos de ΔG^0 aumentam à medida que a temperatura aumenta; isso indica que a afinidade do corante por esses adsorventes aumenta com a temperatura, fazendo com que a reação seja favorecida (CHOWDHURY et al., 2011; YAGUB, SEN e ANG, 2012). Esses resultados estão em consonância àqueles apresentados nas Figuras 31 e 32 e aos valores de ΔH^0 .

Embora os valores desse parâmetro ($-20 < \Delta G^0 < 0$ kJ/mol) sugiram que ocorre adsorção física (VIMONSES et al., 2009), há contradições com os resultados da análise cinética (Item 5.2.4.2), os quais indicam que o processo é controlado principalmente por quimissorção (ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem e de Elovich). Ressalta-se que a quantidade de dados experimentais de termodinâmica foi consideravelmente inferior aos de cinética, o que pode justificar a divergência apresentada.

A energia de ativação (A) é muito inferior a 42 kJ/mol, indicando que a adsorção é controlada principalmente por difusão (EL-LATIF, IBRAHIM e EL-KADY, 2010).

5.3 Influência do tratamento por ozônio

Os valores de pH, condutividade elétrica, número de iodo e IAM de cada adsorvente estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Influência do tratamento por ozônio na caracterização dos adsorventes

Caracterização	CAP	CAP - O ₃	LV	LV - O ₃
pH	10,5	9,0	10,5	10,0
Condutividade elétrica (µS/cm)	415,4	69,5	1641,0	188,8
Número de iodo (mg I ₂ /g)	743,9	757,5	-	-
Índice de Azul de Metileno (mg/g)	42,1	33,9	*	*

Notas: Número de iodo não realizado para LV e LV – O₃; IAM não obtido para LV e LV – O₃.

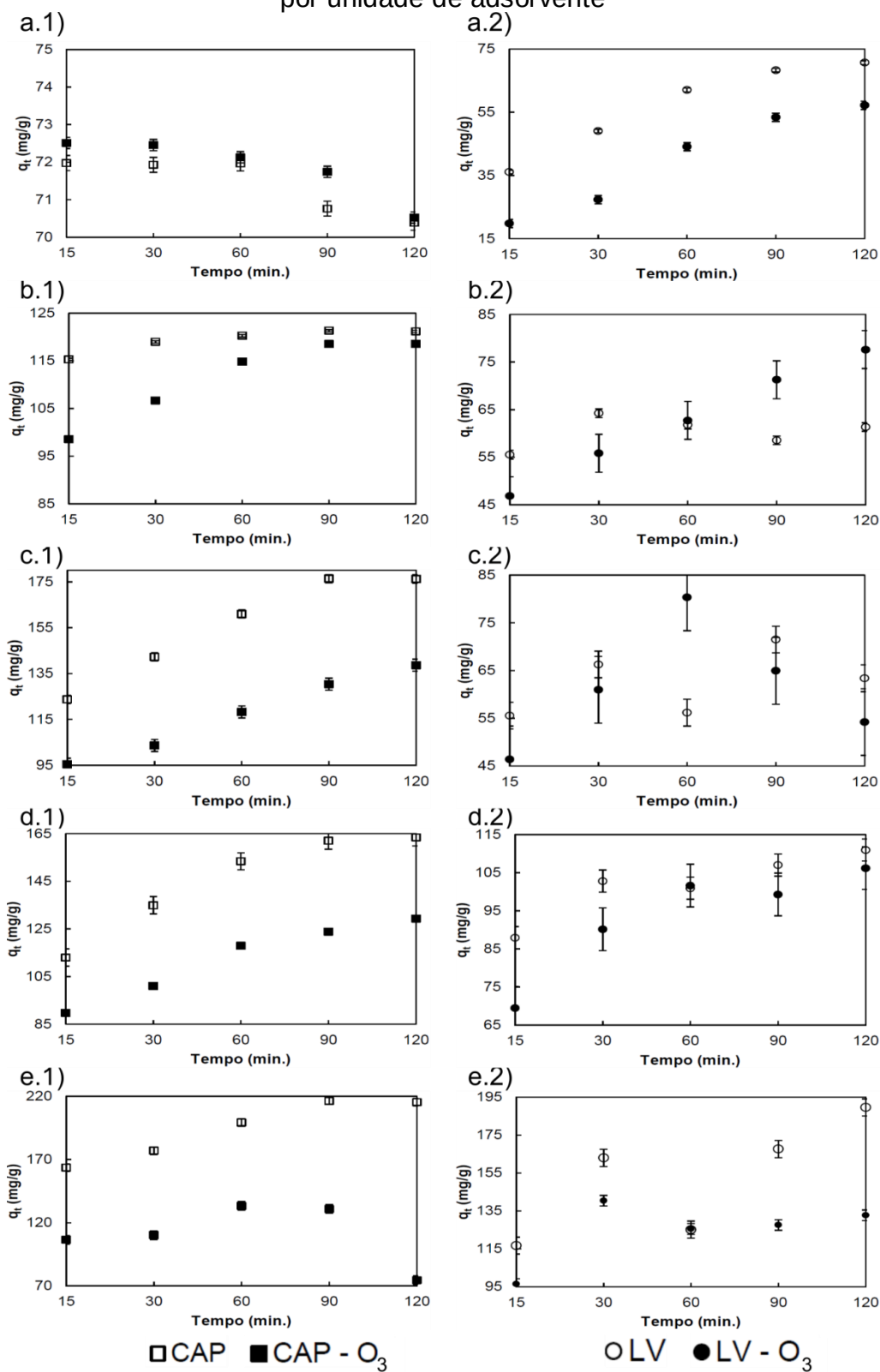
Conforme observado na Tabela 17 e discutido previamente (itens 5.1.1 a 5.1.3), o tratamento por ozônio reduziu o pH e a condutividade elétrica do CAP e da LV, aumentou o número de iodo do CAP e reduziu o IAM do CAP.

Notou-se que o ozônio pouco altera a composição química (Item 5.1.5) e a mineralogia (5.1.6) da lama vermelha, e a micromorfologia (Item 5.1.7) do carvão ativado e da lama vermelha.

No item 5.2.4.1, verificou-se que o tratamento dos adsorventes por ozônio reduz a eficiência de remoção do RA19. As únicas exceções são a adsorção de 300 mg/L por CAP – O₃ (Figura 17a) e de 500 mg/L por LV – O₃ (Figura 18b); porém, mesmo nesses casos pontuais, o incremento é pouco significativo.

Na Figura 34 é apresentada a influência do tratamento por ozônio na quantidade de corante adsorvido por unidade de adsorvente, em diferentes C₀.

Figura 34. Influência do tratamento por ozônio na quantidade de corante adsorvido por unidade de adsorvente



Notas: à esquerda: CAP e CAP - O₃; à direita: LV e LV - O₃; **a)** C₀ igual a 300 mg/L; **b)** C₀ igual a 500 mg/L; **c)** C₀ igual a 1000 mg/L; **d)** C₀ igual a 2000 mg/L; **e)** C₀ igual a 3000 mg/L.

Conforme analisado na Figura 34 e no item 5.2.4.2, o ozônio, de modo geral, não contribui para o aumento da quantidade de corante adsorvido por unidade de

adsorvente (q_t). Nos resultados experimentais, notou-se que houve um aparente incremento de q_t quando se adsorveu 300 mg/L por CAP – O₃ e 500 e 1000 mg/L por LV – O₃, em comparação aos respectivos adsorventes sem tratamento.

Para avaliar se tais variações foram de fato relevantes, realizou-se Análise de Variância (ANOVA) com fator único, pelo software Microsoft Excel (2010). Na Tabela 18, são apresentados os parâmetros obtidos por essa análise estatística.

Tabela 18. Análise de Variância de q_e

C₀ (mg/L)	CAP x CAP - O₃		LV x LV - O₃	
	valor-P	F	valor-P	F
300	0,38	1,25	0,01	115,39
500	0,07	12,57	0,48	0,73
1000	0,01	68,77	0,75	0,14
2000	0,11	7,59	0,89	0,03
3000	0,01	113,12	0,09	9,49

O nível de significância (α) utilizado foi de 5% e o valor de $F_{\text{crítico}}$ obtido foi igual a 18,51. Nesse tipo de análise, a significância estatística pode ser avaliada por duas maneiras distintas – por valor-P ou por F.

O valor-P deve ser comparado ao valor de α ; sendo que, em caso superior, a hipótese nula (H_0) deve ser aceita, e em caso contrário, deve ser rejeitada. O parâmetro F, por sua vez, deve ser comparado ao valor de $F_{\text{crítico}}$; quando inferior, H_0 deve ser aceita, e em caso contrário, deve ser rejeitada.

Aceitar a hipótese nula significa que, dentro do intervalo de confiança estabelecido, não existem diferenças significativas entre os tratamentos empregados; ou seja, as amostras são estatisticamente iguais. Em contrapartida, rejeitar H_0 indica que existem evidências de diferenças significativas entre os tratamentos, e por isso as amostras são estatisticamente diferentes.

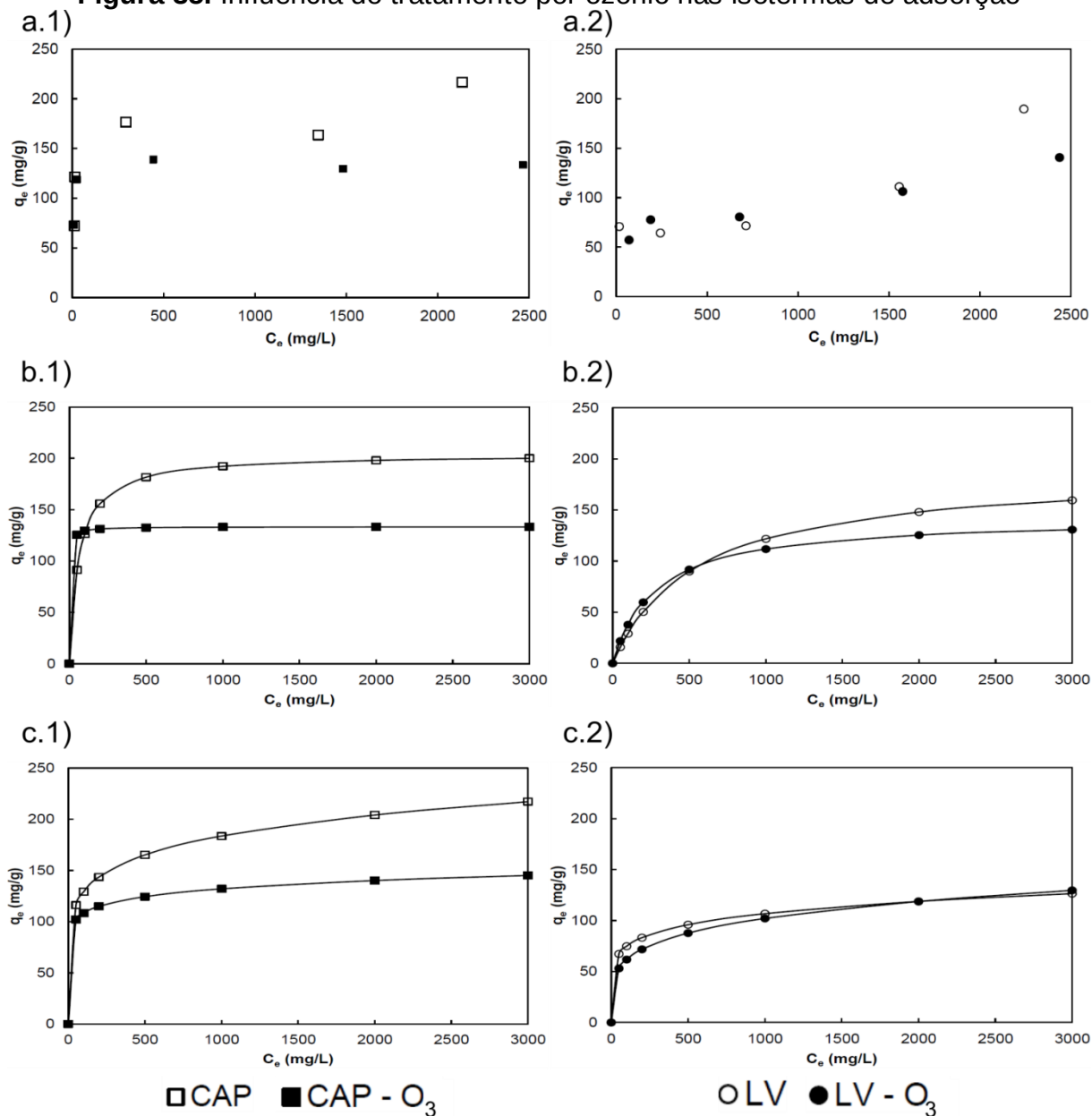
Ao analisar os parâmetros de ANOVA de q_e (Tabela 18), verifica-se que as amostras são estatisticamente diferentes apenas nas condições de 1000 e 3000 mg/L para a análise do carvão ativado, e de 300 mg/L para a análise da lama vermelha.

Isso implica que o incremento de q_t observado em 300 mg/L adsorvido por CAP – O₃ e em 500 e 1000 mg/L adsorvidos por LV – O₃ pode ser atribuído à variação interna das amostras, inerente à própria variação experimental. Assim, pode-se concluir, com 95% de confiança, que o tratamento dos adsorventes por

ozônio, de fato, não contribui para o aumento da quantidade de corante adsorvido por unidade de adsorvente.

A influência do tratamento por ozônio nas isotermas de adsorção está apresentada na Figura 35.

Figura 35. Influência do tratamento por ozônio nas isotermas de adsorção



Notas: à esquerda: CAP e CAP – O₃; à direita: LV e LV – O₃; **a)** Isotermas experimentais; **b)** Isotermas de Langmuir; **c)** Isotermas de Freundlich.

Analisando a Figura 35, verifica-se que a capacidade de adsorção do CAP e da LV é reduzida após o tratamento por ozônio, corroborando o que foi discutido previamente (Item 5.2.5).

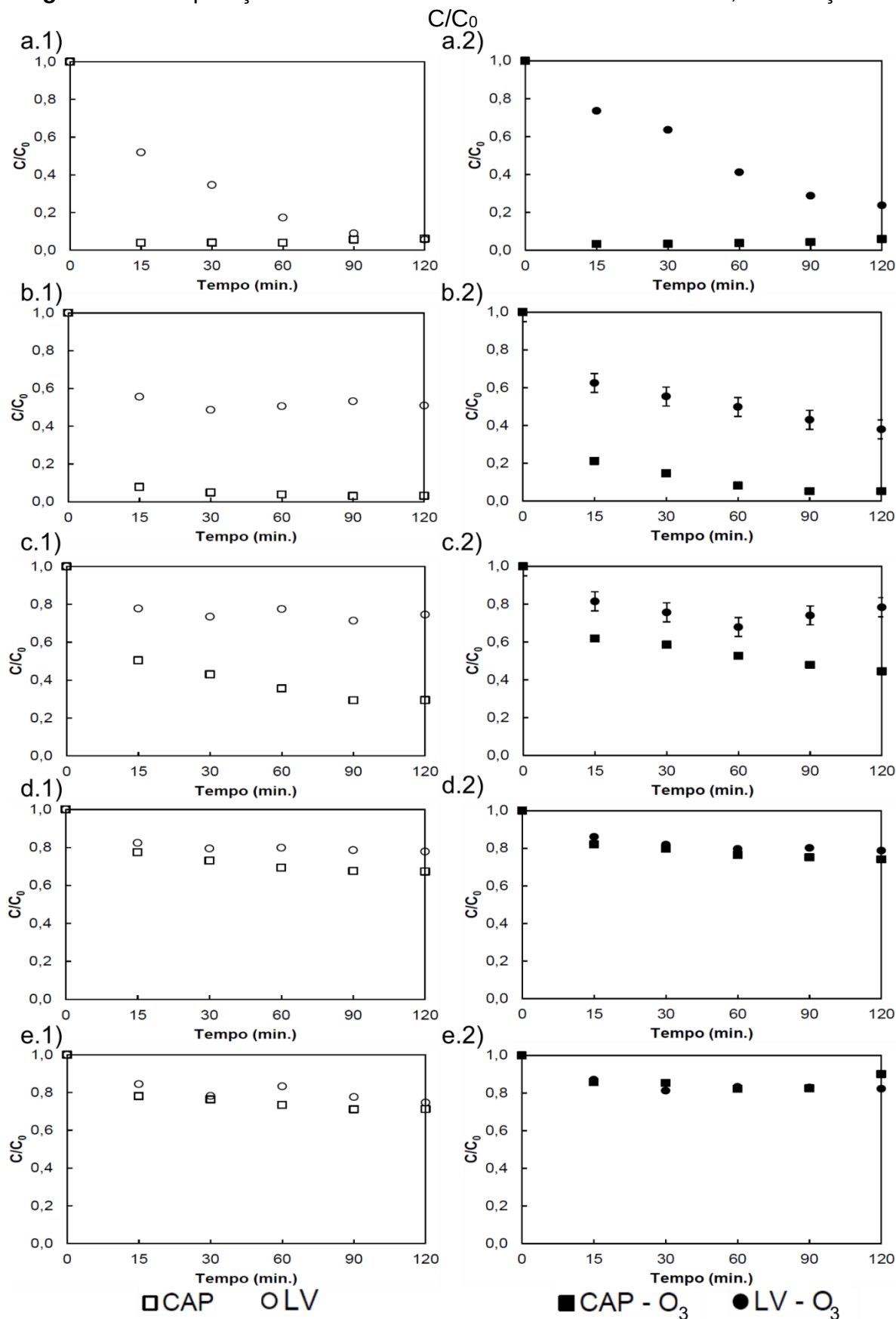
5.4 Comparação entre o carvão ativado e a lama vermelha

Em discussões prévias (Itens 5.2.3 a 5.2.6), observou-se que, de modo geral, o adsorvente carvão ativado é mais eficiente que a lama vermelha, independentemente do pH, da temperatura e da concentração inicial de corante.

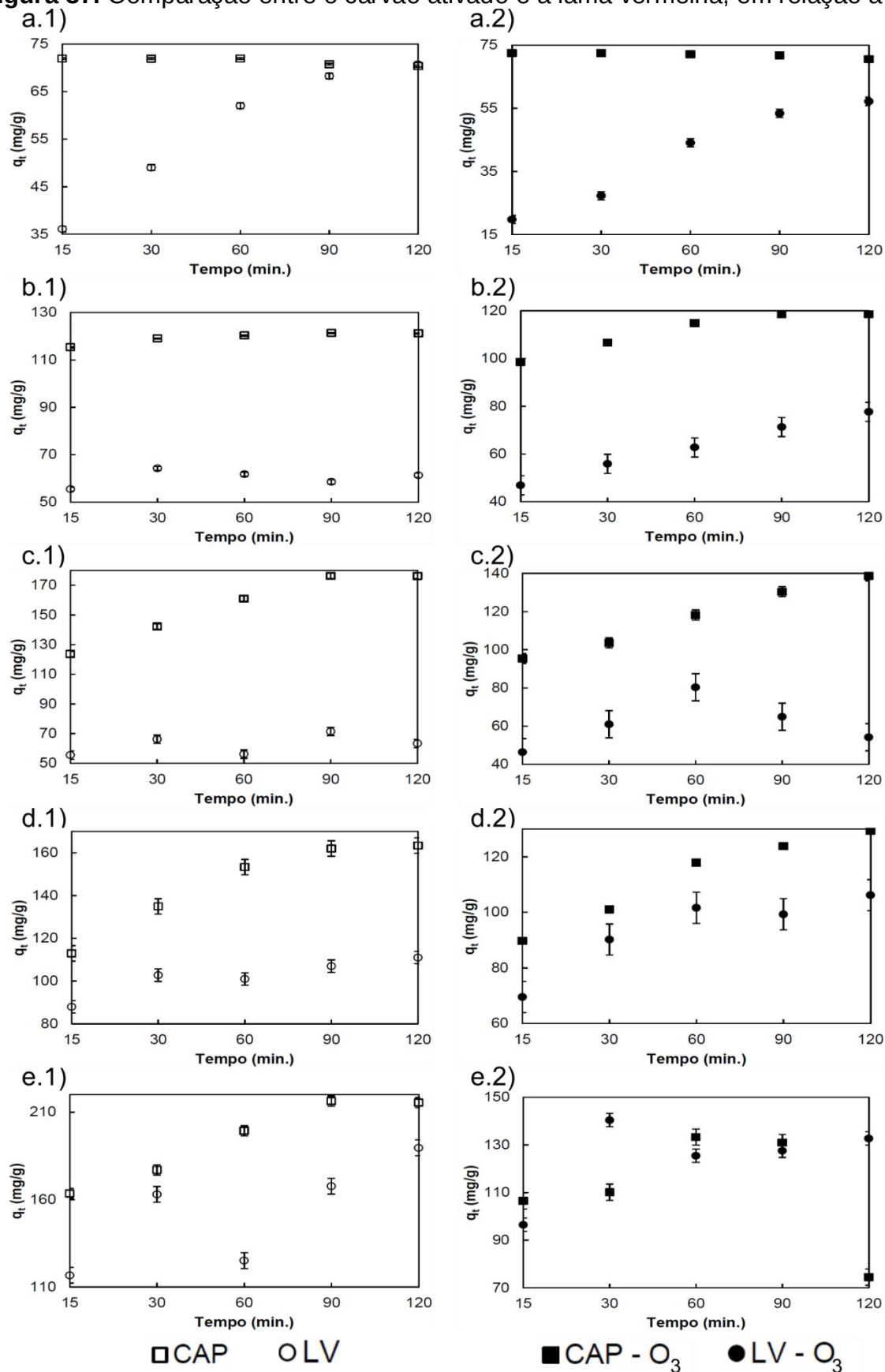
Isso é verificado nas análises de fração residual de corante (C/C_0), de quantidade de RA19 adsorvido por unidade de adsorvente (q_t) e também nas isotermas de adsorção.

A comparação do CAP à LV e do CAP – O₃ à LV – O₃ em cada um desses estudos pode ser observada graficamente nas Figuras 36, 37 e 38, respectivamente.

Figura 36. Comparação entre o carvão ativado e a lama vermelha, em relação à

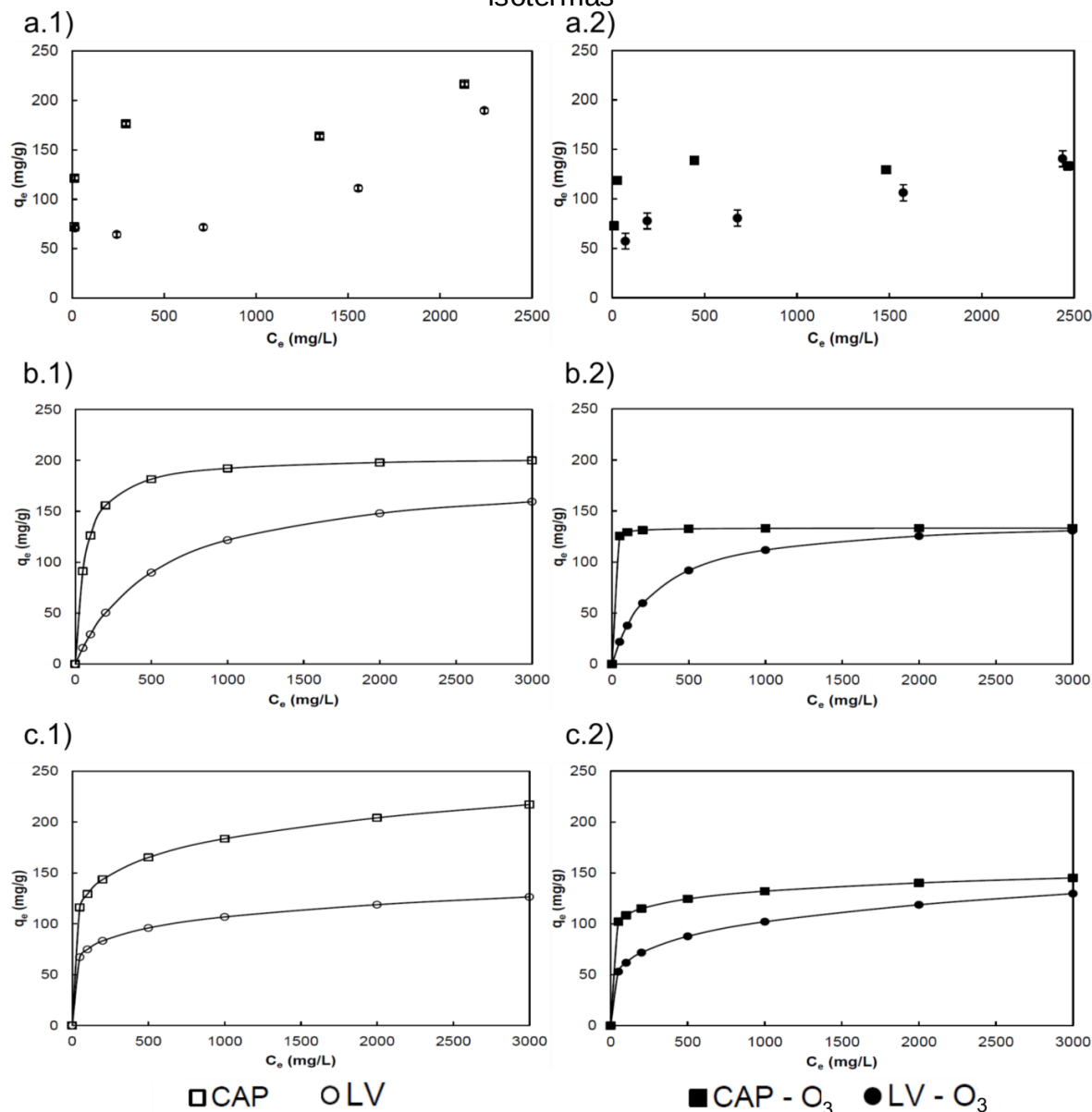


Notas: à esquerda: CAP e LV; à direita: CAP - O₃ e LV - O₃; **a)** C₀ igual a 300 mg/L; **b)** C₀ igual a 500 mg/L; **c)** C₀ igual a 1000 mg/L; **d)** C₀ igual a 2000 mg/L; **e)** C₀ igual a 3000 mg/L.

Figura 37. Comparação entre o carvão ativado e a lama vermelha, em relação à q_t 

Notas: à esquerda: CAP e LV; à direita: CAP - O₃ e LV - O₃; **a)** C₀ igual a 300 mg/L; **b)** C₀ igual a 500 mg/L; **c)** C₀ igual a 1000 mg/L; **d)** C₀ igual a 2000 mg/L; **e)** C₀ igual a 3000 mg/L.

Figura 38. Comparação entre o carvão ativado e a lama vermelha, em relação às isotermas



Notas: à esquerda: CAP e LV; à direita: CAP – O₃ e LV – O₃; **a)** Isotermas experimentais; **b)** Isotermas de Langmuir; **c)** Isotermas de Freundlich.

Nas Figuras 36, 37 e 38, é possível observar que, independentemente do tratamento por ozônio, o carvão ativado remove o RA19 mais eficientemente que a lama vermelha.

Embora a capacidade de adsorção da lama vermelha seja inferior à do carvão ativado, a aplicação desse adsorvente no tratamento de efluentes têxteis é promissora, sobretudo se os custos (em comparação aos dos adsorventes comerciais) e os benefícios ambientais forem considerados. Além disso, deve-se ressaltar que nenhum adsorvente investigado nesse estudo pode ser regenerado, pois, por serem em pó, se incorporam à massa de rejeito do tratamento.

6. CONCLUSÕES

A caracterização dos adsorventes CAP, CAP – O₃, LV e LV-O₃ e a avaliação das respectivas capacidades em adsorver o corante RA19 permitiram concluir que:

- O ozônio não alterou significativamente a composição química do CAP e da LV; mas possivelmente reduziu o volume de mesoporos do CAP, o que pode justificar a diminuição da adsorção;
- O efeito do tempo divergiu em função do adsorvente utilizado e da concentração inicial de corante, mas a fração residual de RA19 tende a diminuir ao longo do tempo, e, na maioria dos casos, o equilíbrio foi atingido;
- A superfície dos quatro adsorventes é energeticamente heterogênea, e a velocidade da adsorção é controlada principalmente pela quimissorção, visto que a reação seguiu os modelos de pseudo segunda ordem e de Elovich;
- A adsorção do RA19 é favorável e multicamada em superfícies heterogêneas, visto que o processo se ajustou à isoterma de Freundlich;
- Os ensaios termodinâmicos sugerem que a reação é espontânea em todas as situações, sendo que a adsorção por CAP e por CAP – O₃ são endotérmicas, e que por LV e por LV – O₃ são exotérmicas;
- O ozônio alterou tanto a força da ligação de adsorção quanto a capacidade de adsorção do CAP e da LV. Além disso, desfavoreceu a adsorção do RA19, em termos de fração residual, quantidade de corante adsorvido, constante de velocidade de reação e capacidade máxima de adsorção;
- O carvão ativado foi mais eficiente que a lama vermelha, independentemente do tratamento por ozônio, da concentração inicial de corante, do pH e da temperatura.
- Para estudos futuros, recomenda-se que a lama vermelha seja tratada com diferentes doses de ozônio, de modo a otimizar a adsorção do RA19; e que o estudo de adsorção seja executado em pH neutro, dado à viabilidade de aplicação em estações de tratamento de efluentes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABKENAR, S. S.; MALEK, R. M. A.; MAZAHARI, F. Dye adsorption of cotton fabric grafted with PPI dendrimers: Isotherm and kinetic studies. **Journal of Environmental Management**, Londres, v. 163, p. 53-61, 2015.
- ADAMS, C. D.; GORG, S. Effect of pH and gas-phase ozone concentration on the decolorization of common textile dyes. **Journal of Environmental Engineering**, Nova Iorque, v. 128, n. 3, p. 293-298, 2002.
- AHMAD, M. A.; AHMAD, N.; BELLO, O. S. Adsorptive removal of Malachite Green dye using durian seed-based activated carbon. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 225, n. 8, p. 2057-2074, 2014.
- AL.HADDABI, M.; VUTHALURU, H.; ZNAD, H.; AHMED, M. Removal of dissolved organic carbon from oil produced water by adsorption onto date seeds: equilibrium, kinetic and Thermodynamic studies. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 226, n. 6, p. 172-186, 2015.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.
- ALVARENGA, R. N. **Tratamento de efluente têxtil através de processos redox e separação com membrana combinados**. 2009. 141 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.
- ALVES, R. W. **Extração de corantes de urucum por processos adsorptivos utilizando argilas comerciais e coloidal gas aphrons**. 2005. 173 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- ARAÚJO, L. S. **Comparação do desempenho de carvão ativado produzido a partir de diferentes matrizes para remoção de microcistina-LR de águas de abastecimento**. 2017. 117 p. Dissertação (Mestrado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- ARSLAN-ALATON, I. The effect of pre-ozonation on the biocompatibility of reactive dye hydrolysates. **Chemosphere**, Oxford, v. 51, n. 9, p. 825-833, 2003.
- ASGHER, M. Biosorption of reactive dyes: a review. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 223, n. 5, p. 2417-2435, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11834**: Carvão ativado pulverizado. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12073**: Carvão ativado pulverizado – Determinação do número de iodo. Rio de Janeiro, 1991.
- BAÇAOU, A.; YAACOUBI, A.; DAHBI, A.; BENNOUNA, C.; LUU, R. P. T.; MALDONADO-HODAR, F. J.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.

Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. **Carbon**, [S.I.] v. 39, p. 425-432, 2001.

BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 2000. 161 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BELTRAME, L. T. C. **Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluente têxteis**. 2006. 184 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

BEZERRA, K. C. H. **Estudo de remoção de cor de efluentes têxteis por meio do processo oxidativo avançado: UV/H₂O₂**. 2015. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, Nova Iorque, v. 281, n. 1, p. 49-55, 2005.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2009.

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. 1. ed. São Paulo: Engenho, 2009.

CHEUNG, C. W.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char. **Separation and Purification Technology**, [S.I.], n. 1-2, p. 55-64, 2000.

CHOWDHURY, S.; MISHRA, R.; SAHA, P.; KUSHWAHA, P. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. **Desalination**, Amsterdam, v. 265, n. 1-3, p. 159-168, 2011.

CHRISTIE, R. M. **Colour Chemistry**. 2. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015.

CHU, W.; MA, C. W. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. **Water Research**, Bucks, v. 34, n. 12, p. 3153-3160, 2000.

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

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

COSTA, M. G. **Avaliação da lama vermelha como adsorvente de níquel e cádmio em soluções aquosas**. 2010. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

COUTO, G. M. **Utilização da serragem de Eucalyptus sp. na preparação de carvões ativados**. 2009. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Water Treatment: Principles and Design**. 3 ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012.

DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, n. 8, p. 1049-1070, 2005.

DAWOOD, S.; SEN, T. K.; PHAN, C. Synthesis and characterization of novel-activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of Congo Red dye from aqueous solution by adsorption. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 225, n. 1, p. 1818-1833, 2013.

DELLAMATRICE, P. M. **Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana, SP**. 2005. 137 p. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

DEPARTAMENTO DE PESQUISAS E ESTUDOS ECONÔMICOS (DEPEC) – BRADESCO. **Têxtil e confecções**. 2016. Disponível em: <http://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset_textil_e_confeccoes.pdf>. Acesso em: 20 set. 2016.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. v. 2. São Carlos: RiMA, 2005.

DIAS, J. M. A. **A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos**. 2004. Disponível em: <http://w3.ualg.pt/~jdias/JAD/ebooks/Sedim/SedimA_AT.pdf>. Acesso em: 17 abr. 2017.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes Azul Brilhante, Amarelo Crepúsculo e Amarelo Tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

EL-LATIF, M. M. A.; IBRAHIM, A. M.; EL-KADY, M. F. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite. **Journal of American Science**, [S.l.], v. 6, n. 6, p. 267 – 283, 2010.

ESTEVES, M. F.; SILVA, J. D. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 dye in textile wastewater. In: WORLD TEXTILE CONFERENCE. 4., 2004, Roubaix.

FAGUNDES-KLEN, M. R.; CERVELIN, P. C.; VEIT, M. T.; GONÇALVES, G. C.; BERGAMASCO, R.; SILVA, F. V. Adsorption kinetics of Blue 5G dye from aqueous solution on dead floating aquatic macrophyte: effect of pH, temperature, and pretreatment. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 223, n. 7, p. 4369-4381, 2012.

FANCHIANG, J. M.; TSENG, D. H. Decolorization and transformation of anthraquinone dye Reactive Blue 19 by ozonation. **Environmental Technology**, Londres, v. 30, n. 2, p. 161-172, 2009a.

FANCHIANG, J. M.; TSENG, D. H. Degradation of anthraquinone dye C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation. **Chemosphere**, Oxford, v. 77, n. 2, p. 214-221, 2009b.

FÁVERE, V. T. **Adsorção dos íons Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II) e Zn (II) pelo biopolímero quitina, quitosana e pelas quitosana modificadas**. 1994. 153 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1994.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008. 92 p. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

GÁLVEZ, O.; MARTÍN, J. C. G.; GÓMEZ, P. C.; SAIZ-LOPEZ, A.; PACIOS, L. F. A theoretical study on the formation of iodine oxide aggregates and monohydrates. **Physical chemistry chemical physics**, [S.l.], v. 15, p. 15572-15583, 2013.

GAO, P.; LI, K.; LIU, Z.; LIU, B.; MA, C.; XUE, G.; ZHOU, M. Feather keratin deposits as biosorbent for the removal of Methylene Blue from aqueous solution: equilibrium, kinetics, and thermodynamics studies. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 225, n. 5, p. 1946-1958, 2014.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and unit operations**. 3. ed. Nova Jersey: Prentice Hall, 1993.

GEÇGEL, U.; KOCABIYIK, B.; ÜNER, O. Adsorptive removal of Methylene Blue from aqueous solution by the activated carbon obtained from the fruit of *Catalpa bignonioides*. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 226, n. 8, p. 238-251, 2015.

GHOSH, R. K.; REDDY, D. D. Tobacco stem ash as an adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solution: equilibrium, kinetics, and mechanism of adsorption. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 224, n. 6, p. 1582-1593, 2013.

GOMES, A. C.; NUNES, J. C.; SIMÕES, R. M. S. Determination of fast ozone oxidation rate for textile dyes by using a continuous quench-flow system. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 178, n. 1-3, p. 57-65, 2010.

GOMES, J. N. **Estudo da adsorção de corantes por meio do carvão ativado de osso de boi**. 2015. 38 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em

Química) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Instituto Federal Goiás, Anápolis, 2015.

GÓMEZ, V.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. **Chemosphere**, Oxford, v. 69, n. 7, p. 1151-1158, 2007.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUARI, E. B. **Biorremocão do corante Acid Blue 29, usando serragem (Pinus sp.) como biossorvente**. 2013. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Ecologia) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2013.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 162, n. 1-2, p. 39-58, 2011.

GUPTA, V. K.; SUHAS; ALI, I.; SAINI, V. K. Removal of Rhodamine B, Fast Green, and Methylene Blue from wastewater using red mud, and aluminum industry waste. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 43, n. 7, p. 1740-1747, 2004.

HADI, M.; SAMARGHANDI, M. R.; MCKAY, G. Simplified fixed bed design models for the adsorption of acid dyes on novel pine cone derived activated carbon. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 218, n. 1-4, p. 197-212, 2011.

HART, E. Reciclagem de água, um programa economicamente viável e tecnicamente inovativo. **Química Têxtil**, São Paulo, p. 7-10, 1994.

HE, Z.; LIN, L.; SONG, S.; XIA, M.; XU, L.; YING, H.; CHEN, J. Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: performance optimization and degradation mechanism. **Separation and Purification Technology**, [S.l.], v. 62, n. 2, p. 376-381, 2008.

HO, C. H.; CHEN, L.; YANG, C. L. Electrochemical decomposition of Reactive Blue 19. **Environmental Engineering Science**, Nova Iorque, v. 28, n. 1, p. 53-61, 2011.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 76, p. 332-340, 1998.

HOMEM, E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**. 2001. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAIS (IEMI). **Press release: IEMI lança Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira**. 2015. Disponível em: <<http://www.iemi.com.br/press-release-iemi-lanca-relatorio-setorial-da-industria-textil-brasileira-2/>>. Acesso em: 20 set. 2016.

ISENMANN, A. F. **Corantes**. 1. ed. Timóteo. 2013.

JESUS, C. P. C. **Caracterização da lama vermelha e sua aplicabilidade na adsorção do corante têxtil Reativo Azul 19**. 2011. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Faculdade de Engenharia de Bauru, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2011.

JESUS, C. P. C.; ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T.; NAVARRO, G. R. B.; MORUZZI, R. B. Removal of reactive dye from aqueous solution using thermally treated red mud. **Desalination and Water Treatment**, Filadélfia, v. 55, n. 4, p. 1040-1047, 2014.

JIS. **K 1474**: Test methods for activated carbon. Tóquio, 2014.

KHAMBHATY, Y.; MODY, K.; BASHA, S.; JHA, B. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. **Chemical Engineering Journal**, Lausana, v. 145, n. 3, p. 489-495, 2009.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JÚNIOR, A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Maringá, v. 9, n. 3, p. 51-57, 1999.

KLASSEN, A. **Desenvolvimento de métodos para determinação de aminas aromáticas em amostras têxteis por eletroforese capilar**. 2012. 182 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

KOMNITSAS, K.; BARTZAS, G.; PASPALIARIS, I. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 17, n. 2, p. 183-194, 2004.

KUMAR, S.; KUMAR, R.; BANDOPADHYAY, A. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. **Resources, Conservation and Recycling**, [S.l.], v. 48, n. 4, p. 301-314, 2006.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LEE, J. W.; CHOI, S. P.; THIRUVENKATACHARI, R.; SHIM, W. G.; MOON, H. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. **Dyes and Pigments**, Londres, v. 69, n. 3, p. 196-203, 2006.

LOPES, M. S. **Remoção do fármaco ácido mefenâmico em água via oxidação por cloro e por ozônio**. 2016. 74 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2016.

LORENC-GRABOWSKA, E.; RUTKOWSKI, P. High adsorption capacity carbons from biomass and synthetic polymers for the removal of organic compounds from water. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 225, n. 8, p. 2082-2091, 2014.

LOTA, G.; KRAWCZYK, P.; LOTA, K.; SIERCZYŃSKA, A.; KOLANOWSKI, L.; BARANIAK, M.; BUCHWALD, T. The application of activated carbon modified by ozone treatment for energy storage. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [S.l.], v. 20, n. 10, p. 2857-2864, 2016.

LOW, L. W.; TENG, T. T.; ALKARKHI, A. F. M.; AHMAD, A.; MORAD, N. Optimization of the adsorption conditions for the decolorization and COD reduction of Methylene Blue aqueous solution using low-cost adsorbent. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 214, n. 1-4, p. 185-195, 2011.

MARCO, C. **Preparação, caracterização e aplicação de um compósito ferromagnético na remoção do corante verde de malaquita em meio aquoso**. 2015. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

MAURO, A. B. **Remoção de corantes têxteis em efluentes simulados por coagulação e avaliação de toxicidade**. 2016. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2016.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5 ed. Cingapura: McGraw-Hill., 1993.

MELO, N. H. **Utilização de carvão ativado e nanopartículas de magnetita na adsorção do corante reativo Azul BF-5G**. 2016. 99f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.

MERCURY, J. M. R.; GALDINO, L. G.; VASCONCELOS, N. S. L. S.; PAIVA, A. E. M.; CABRAL, A. A.; ANGÉLICA, R. S. Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 3, p. 445-460, 2010.

MONDAL, S. Methods of dye removal from dye house effluent – an overview. **Environmental Engineering Science**, Nova Iorque, v. 25, n. 3, p. 383-396, 2008.

MORAIS, A. V. **Avaliação da toxicidade e remoção da cor de um efluente têxtil submetido ao tratamento com feixe de elétrons**. 2015. 148 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

MOUSSAVI, G.; MAHMOUDI, M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 168, n. 2, p. 806-812, 2009.

NAMASIVAYAM, C.; YAMUNA, R. T.; ARASI, D. J. S. E. Removal of Procion Orange from wastewater by adsorption on waste red mud. **Separation Science and Technology**, Nova Iorque, v. 37, n. 10, p. 2421-2431, 2002.

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*Aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo**. 2012. 65 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2012.

NILRATNISAKORN, S.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W. Synthetic reactive dye wastewater treatment by narrow-leaved cattails (*Typha angustifolia* Linn.): effects of dye, salinity and metals. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 384, n. 1-3, p. 67-76, 2007.

NOROUZI, S.; BADII, K.; ARDEJANI, F. D. Activated bauxite waste as an adsorbent for removal of Acid Blue 92 from aqueous solutions. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 62, n. 11, p. 2491-2500, 2010.

NOSZKÓ, L. H.; BÓTA, A.; SIMAY, Á.; NAGY, L. GY. Preparation of activated carbon from the by-products of agricultural industry. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, Budapeste, v. 28, p. 293-297, 1984.

NUNES, D. L. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções.** 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

ÖNAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 137, n. 3, p. 1719-1728, 2006.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, Nova Iorque, v. 276, n. 1, p. 39-46, 2004.

PAGAN, E. V. **Reúso da água industrial: estudos de caso em indústrias têxteis.** 2011. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

PALMER, S. J.; NOTHLING, M.; BAKON, K. H.; FROST, R. L. Thermally activated seawater neutralised red mud used for the removal of arsenate, vanadate and molybdate from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, Nova Iorque, v. 342, n. 1, p. 147-154, 2010.

PARAMGURU, R. K.; RATH, P. C.; MISRA, V. N. Trends in red mud utilization – a review. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, Londres, v. 26, n. 1, p. 1-29, 2005.

PICHINELLI, B. C. **Estudo da adsorção de níquel (II) e zinco (II) em soluções aquosas por lama vermelha natural e ativada: influência do pH, isoterma, cinética e termodinâmica.** 2015. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Faculdade de Engenharia de Bauru, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2015.

PIETROBELLI, J. M. T. A. **Avaliação do potencial de bioadsorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita *Egeria densa*.** 2007. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2007.

QUADROS, S. S. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão.** 2005. 110 f. Dissertação (Mestrado em

Química) – Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2005.

RAGHUVANSHI, S. P.; SINGH, R.; KAUSHIK, C. P.; RAGHAV, A. K. Removal of textile basic dye from aqueous solutions using sawdust as bio-adsorbent. **International Journal of Environmental Studies**, Londres, v. 62, n. 3, p. 329-339, 2005.

RATNAMALA, G. M.; SHETTY, K. V.; SRINIKETHAN, G. Removal of Remazol Brilliant Blue dye from dye-contaminated water by adsorption using red mud: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 223, n. 9, p. 6187-6199, 2012.

REALI, M. A. P.; SABOGAL-PAZ, L. P.; DANIEL, L. A. Tratamento de água para consumo humano. In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. (Coord.). **Engenharia Ambiental: conceitos, tecnologia e gestão**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. cap. 17.

ROCHA, G. A.; ASSIS, N. M. M. V.; MANCINI, R. M. O. M.; MELO, T. S.; BUCHIANERII, V.; BARBOSA, W. E. S. **Recursos hídricos**. São Paulo: SMA, CEA, 2012. (Cadernos de Educação Ambiental, v. 14).

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria angustifolia como bioissorvente**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RUDZINSKI, W.; PANCZYK, T. The Langmuirian adsorption kinetics revised: a farewell to the XXth century theories? **Adsorption**, [S.l.], v. 8, n. 1, p. 23-34, 2002.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. **Desalination**, Amsterdam, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011.

SANTOS, S. C. R. **Adsorção de corantes têxteis em materiais naturais e residuais de matriz inorgânica**. 2009. 222 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2009.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em carvão ativado comercial**. 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of Methylene Blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of Pinus radiata. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 218, n. 1-4, p. 499-515, 2011.

SEVIMLI, M. F.; SARIKAYA, H. Z. Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 77, n. 7, p. 842-850, 2002.

SHARMA, S. K.; SANGHI, R. **Advances in Water Treatment and Pollution Prevention**. 1. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012.

SIDDIQUE, M.; FAROOQ, R.; KHAN, Z. M.; KHAN, Z.; SHAUKAT, S. F. Enhanced decomposition of reactive blue 19 dye in ultrasound assisted electrochemical reactor. **Ultrasonics Sonochemistry**, Oxford, v. 18, n. 1, p. 190-196, 2011.

SIDDIQUE, M.; FAROOQ, R.; SHAHEEN, A. Removal of Reactive Blue 19 from wastewaters by physicochemical and biological process – a review. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, Paquistão, v. 33, n. 2, p. 284-293, 2011.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 322-338, 2007.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M.; OLIVEIRA, E. H. C.; BRANDER JUNIOR, W. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 985-989, 2008.

SILVA, A. C. **Degradação de corante em meio salino por ozonização**. 2006. 181 p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SILVA, M. C. **Degradação de corantes e remediação de efluentes têxteis por extrato bruto de peroxidase de nabo**. 2011. 135 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

SILVA, M. S. G. **Adsorção de cádmio e chumbo em solução aquosa por lama vermelha natural e com diferentes ativações**. 2015. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Faculdade de Engenharia de Bauru, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2015.

SILVA, M. V. R. **Adsorção de cromo hexavalente por carvão ativado granulado comercial na presença de surfactante aniônico (LAS)**. 2012. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

SILVA, T. L.; RONIX, A.; PEZOTI, O.; SOUZA, L. S.; LEANDRO, P. K. T.; BEDIN, K. C.; BELTRAME, K. K.; CAZETTA, A. L.; ALMEIDA, V. C. Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 303, p. 467-476, 2016.

SMICIKLAS, I.; SMILJANIC, S.; PERIC´ -GRUJIC, A.; ŠLJIVIC-IVANOVIC, M.; MITRIC, M.; ANTONOVIC, D. Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni (II) sorption and stability. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 242, p. 27-35, 2014.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SOUZA, C. R. L. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SOUZA, K. C. **Estudo da adsorção do corante Reativo Blue 19 por lama vermelha ativada por tratamento químico e térmico**. 2012. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Faculdade de Engenharia de Bauru, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2012.

SOUZA, K. C.; ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T. Adsorção do corante Reativo Azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 5, p. 651-656, 2013.

SOUZA, K. C.; ANTUNES, M. L. P.; COUPERTHWAITE, S. J.; CONCEIÇÃO, F. T.; BARROS, T. R.; FROST, R. Adsorption of reactive dye on seawater-neutralised bauxite refinery industry. **Journal of Colloid and Interface Science**, Nova Iorque, v. 396, p. 210-214, 2013.

SOUZA, S. P. M. C. **Potencialidade do tratamento eletroquímico oxidativo associado à adsorção para remediação de corantes têxteis**. 2015. 132 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater engineering: Treatment and reuse**. 4 ed. Boston: McGraw-Hill., 2003.

TOR, A.; CENGELÖGLÜ, Y. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 138, n. 2, p. 409-415, 2006.

TREVIZANI, J. L. B. **Descoloração e degradação do azo corante vermelho BR por ozonização**. 2015. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

TRUJILLO-REYES, J.; SÁNCHEZ-MENDIETA, V.; COLÍN-CRUZ, A.; MORALES-LUCKIE, R. Removal of Indigo Blue in aqueous solution using Fe/Cu nanoparticles and C/Fe-Cu nanocomposites. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 207, n. 1-4, p. 307-317, 2010.

TUHA, T. A. **Avaliação do desempenho do ozônio e do cloro na remoção do fármaco Ácido Mefenâmico solúvel em água**. 2017. 66 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2017.

TURHAN, K.; DURUKAN, I.; OZTURKCAN, S. A.; TURGUT, Z. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. **Dyes and Pigments**, Londres, v. 92, n. 3, p. 897-901, 2012.

TURHAN, K.; OZTURKCAN, S. A. Decolorization and degradation of reactive dye in aqueous solution by ozonation in a semi-batch bubble column reactor. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 224, n. 1, p. 1353-1365, 2013.

TWARDOKUS, R. G. **Reúso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. 2004. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

UEMURA, Y.; SHINOHARA, E.; SCHOONHEYDT, R. A. Preparation of Langmuir-Blodgett films of aligned sepiolite fibers and orientation of methylene blue molecules

adsorbed on the film. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.], v. 11, p. 9804-9810, 2009.

VALDÉS, H.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; ZAROR, C. A. Effect of ozone treatment on surface properties of Activated Carbon. **Langmuir**, [S.l.], v. 18, p. 2111-2116, 2002.

VASCONCELOS, V. M. **Degradação eletroquímica/química dos corantes têxteis Reativo Azul 19 e Reativo Preto 5 utilizando eletrodos de diamante dopado com boro e H₂O₂ eletrogerado em eletrodo de carbono vítreo reticulado**. 2015. 167 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 148, p. 354-364, 2009.

WANG, S.; ANG, H. M.; TADÉ, M. O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. **Chemosphere**, Oxford, v. 72, n. 11, p. 1621-1635, 2008.

WANG, S.; BOYJOO, Y.; CHOUEIB, A.; ZHU, Z. H. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. **Water Research**, Bucks, v. 39, n. 1, p. 129-138, 2005.

WARHURST, A. M.; MCCONNACHIE, G. L.; POLLARD, S. J. T. Characterisation and applications of activated carbon produced from moringa oleifera seed husks by single-step steam pyrolysis. **Water Research**, Bucks, v. 31, n. 4, p. 759-766, 1997.

WEBER, E. R.; STICKNEY, V. C. Hydrolysis kinetics of Reactive Blue 19-Vinyl Sulfone. **Water Research**, Bucks, v. 27, n. 1, p. 63-67, 1993.

WENG, C. H.; LIN, Y. T.; TZENG, T. W. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 170, n. 1, p. 417-424, 2009.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 150, n. 2-3, p. 366-373, 2009.

WU, J.; DOAN, H.; UPRETI, S. Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 142, n. 2, p. 156-160, 2008.

WU, J.; WANG, T. Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. **Water Research**, Bucks, v. 35, n. 4, p. 1093-1099, 2001.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; ANG, H. M. Equilibrium, kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption by pine tree leaves. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 223, n. 8, p. 5267-5282, 2012.

YANG, C. L.; MCGARRAHAN, J. Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 127, n. 1-3, p. 40-47, 2005.

8. APÊNDICES

8.1 Apêndice A

Quadro A.1. Tratamentos usuais de efluentes têxteis

	Tratamento	Princípios	Vantagens	Limitações
Biológico	Lodos ativados	• O efluente têxtil é agitado aerobiamente na presença de micro-organismos, até ocorrer metabolização da matéria orgânica; a massa biológica resultante é removida em tanque de sedimentação.	• Tecnologia bem difundida; • Simplicidade operacional; • Baixo custo de implantação e manutenção; • Elevada redução de matéria orgânica; • Redução de DBO, COT, nitrogênio e fósforo.	• Sensibilidade dos micro-organismos; • Necessidade de pré-tratamento, para evitar inibição das bactérias; • Processo lento; • Influência de fatores externos (presença de carbono, nitrogênio, oxigênio e nutrientes, tempo de incubação, pH, temperatura, etc.); • Geração de lodo, com potencial tóxico (presença de corantes, metal pesado e sulfetos); • Corantes possuem baixa biodegradabilidade; • Baixa eficiência na remoção de DQO; • Baixa eficiência de degradação e descolorização.

Físico	Adsorção	• O efluente têxtil passa por um material adsorvente (carvão ativado, lama vermelha, turfa, bentonita, etc.) e os corantes concentram-se espontaneamente sobre o material, sem ocorrer reação química.	• Remoção de corantes de diferentes classes; • Não produz intermediários; • Elevada eficiência de descolorização; • Efluente tratado com alta qualidade, possibilitando reúso.	• Custo elevado; • Processo lento; • Não remove corantes dispersos e a cuba; • Influência de fatores externos (interação do corante com o adsorvente, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, tempo de contato, pH, temperatura, etc.); • Método não-destrutivo (reduz o volume, mas necessidade de disposição de fase sólida); • Regeneração do adsorvente é inviável.
--------	----------	--	---	--

Físico	Filtração por membranas	• Baseia-se na remoção de moléculas de corante com dimensão suficientemente grande para serem removidas pelo sistema.	• Remoção de corantes pertencentes a todas as classes; • Elevada eficiência; • Efluente tratado com alta qualidade, possibilitando reúso.	• Custo elevado; • Necessidade de pré-tratamento; • Método não-destrutivo; • Geração de lodo concentrado; • Difícil operação (altas pressões, entupimentos e durabilidade da membrana); • Necessidade de manutenção (limpeza da membrana); • Inviável para tratar grandes volumes de efluentes.
--------	-------------------------	---	---	---

Químico	Coagulação e Floculação	• Consiste na desestabilização das cargas elétricas do material coloidal por meio de coagulantes químicos (sais de ferro e alumínio); • A adição de floculantes aos íons capazes de formar cor produz sais básicos insolúveis, ocorrendo, então, a eliminação da cor.	• Simplicidade operacional; • Baixo custo; • Possibilidade de remover matéria orgânica, metais pesados, cor e turbidez; • Elevada eficiência de remoção de material particulado; • Redução de DQO; • Efluente tratado com alta qualidade, possibilitando reúso.	• Método não destrutivo; • Geração de lodo; • Consumo de produtos químicos; • Baixa eficiência de descolorização e de remoção de compostos dissolvidos.
Químico	Processos Oxidativos Avançados	• Radical hidroxila é o principal agente oxidante.	• Baixa geração de lodo; • Elevada eficiência de degradação de corantes recalcitrantes.	• Custo elevado; • Formação de subprodutos; • Limitações técnicas.

Químico	Reagente Fenton	Geração de radical hidroxila por decomposição de peróxido de hidrogênio, catalisado por Fe^{+2}.	- Elevada eficiência de descolorização; - Redução da DQO e da toxicidade; - Indicado para corantes recalcitrantes e tóxicos.	Geração de lodo devido à floculação do reagente e das moléculas de corante.
Químico	Ozonização	- Oxidação direta (ozônio molecular) ou indireta (radical hidroxila); - As moléculas de corante são clivadas pelo ozônio.	- Cromóforos com elevadas conjugações de ligações duplas podem ser atacadas por ozônio; - Tecnologia bem difundida; - Aplicação em fase gasosa (sem alteração de volume); - Elevada eficiência de degradação e descolorização.	- Custo elevado; - Tempo de meia vida curto (20 min.), implicando em ozonização continuada; - Formação de intermediários, possivelmente mais tóxicos; - Aumento da DBO; - DQO em efluente real não é reduzida.
Químico	Degradação fotocatalítica	- Ativação de semicondutor (TiO_2, p.e.) por luz ultravioleta; - Os corantes são mineralizados pelo meio altamente oxidante.	- Possibilidade de mineralizar o corante; - Elevada eficiência de descolorização; - Redução de DQO e toxicidade.	- Custo operacional elevado; - Reator possui capacidade limitada; - Necessidade de irradiação intensa, de modo a evitar a formação de subprodutos.

Químico	Eletroquímico	• Consiste na passagem de corrente elétrica através de eletrodos, resultando em diferentes reações químicas.	• Não há formação de compostos perigosos; • Elevada eficiência de descolorização.	• Custo elevado; • Geração de lodo; • Não mineraliza o composto; • Necessidade de manutenção (tempo de vida do eletrodo).
Químico	Troca iônica	• Os íons do efluente têxtil são removidos em uma resina, por meio de forças eletrostáticas.	• Baixo consumo de energia; • Adsorvente é regenerável; • É possível recuperar o solvente usado; • Elevada eficiência de descolorização.	• Custo elevado (solventes orgânicos; regeneração); • Não remove corantes dispersos; • Necessidade de manutenção (saturação das resinas, principalmente ao tratar efluentes com alta concentração).

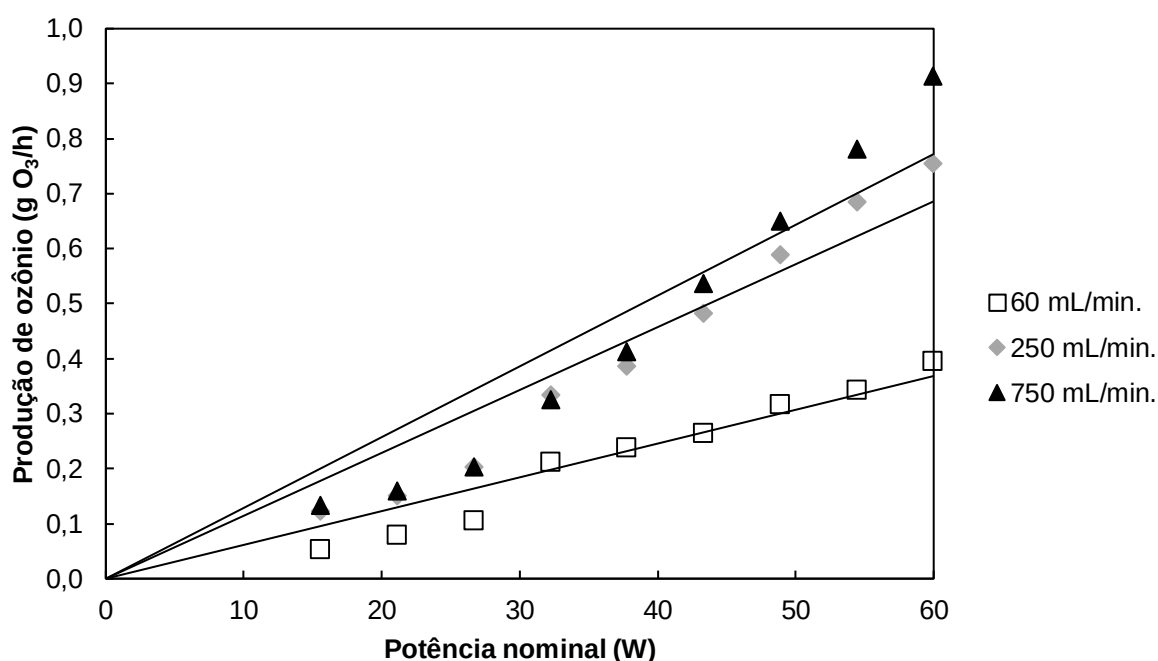
Fonte: Modificado de Dellamatrice (2005); Beltrame (2006); Pagan (2011); Guari (2013); Marco (2015) e Trevizani (2015).

8.2 Apêndice B

O Gerador de Ozônio 1.5 RM da *Ozone & Life* (São José dos Campos, São Paulo, Brasil) foi calibrado para os fluxos de 60, 250 e 750 mL O₂/min., segundo Lopes (2016) e Tuha (2017).

Na Figura B.1., são apresentadas as produções de ozônio na coluna de ozonização, em função do fluxo de oxigênio e da potência nominal do equipamento. Ressalta-se que, em nenhuma situação, os volumes *off-gas* foram passíveis de quantificação.

Figura B.1. Produção de ozônio na coluna de ozonização (g O₃/h)



Os dados da Figura B.1 foram ajustados por regressão linear, conforme a Tabela B.1.

Tabela B.1. Parâmetros da linearização das curvas de calibração do ozonizador

Fluxo O ₂ (mL/min.)	Coefficiente angular	R ²
60	0,0061	0,92
250	0,0114	0,92
750	0,0129	0,88

9. ANEXO

9.1 Ficha de informações do CAP

A seguir, serão apresentadas as principais informações sobre o CAP utilizado, conforme o fabricante *Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.*

CARVÃO ATIVO 20 / 50 (PÓ)

O carvão ativo 20/50 é um produto de origem vegetal, ativado por processo físico a temperatura elevada, resultando na formação de poros uniformes e alta área superficial. Sua dureza elevada torna o produto adequado para processos de leito fluído fixo ou móvel.

A distribuição das partículas é selecionada para fornecer alta taxa de adsorção quer na clarificação de vários fluídos quanto na remoção de micelas coloidais.

Aplicações: Purificação de diversos fluídos, produtos químicos, farmacêuticos, alimentícios, filtros diversos, águas industriais, solventes, processos com regenerações sucessivas, etc.

Especificações:

Solubilidade	Insolúvel
Densidade (g/cm ³)	0,40 – 0,55
pH (20 °C)	5,0 – 7,0
Cinzas	Máx. 10,0%
Número de iodo	Mín. 860
Solúveis em água	Máx. 1,0%
Solúveis em ácido	Máx. 2,0%
Umidade	Máx. 10,0%
Granulometria	Máx. 5% menor que 50 mesh
Diâmetro médio	0,5 – 0,7 nm

Precaução: Evitar o contato com oxidantes enérgicos (cloro, água oxigenada, permanganatos, sais de cromo).

Classificação da substância: Esta substância não é classificada como perigosa de acordo com a legislação.