

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

Remoção de Vermelho Reativo 120 em
solução aquosa usando hidroxicarbonatos de
Mg-Al, Mg-Fe e Mg como sólidos sorventes

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Ivone Vanessa Jurado Dávila

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

Remoção de Vermelho Reativo 120 em
solução aquosa usando hidroxicarbonatos de
Mg-Al, Mg-Fe e Mg como sólidos sorventes

Ivone Vanessa Jurado Dávila

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Fenômenos de
Transporte e Operações Unitárias

Orientadores:

Profa. Dr^a. Liliana Amaral Féris

Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez.

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a *Remoção de Vermelho Reativo 120 em solução aquosa usando hidroxicarbonatos de Mg-Al, Mg-Fe e Mg como sólidos sorventes*, elaborada por Vanessa Jurado Dávila, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Agradecimentos

Agradeço e dedico meu trabalho aos meus pais e meu irmão por todo o amor e apoio incondicional.

À professora Liliana Amaral Féris e ao Professor Oscar Perez Lopez pela orientação, pelo apoio, as contribuições e a confiança em mim.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, seus professores e funcionários, pelas contribuições de conhecimento e pelo recebimento feito para mim no Brasil.

Aos colegas do LASOP pela ajuda, o recebimento no laboratório, pelas contribuições, companheirismo e ambiente de trabalho.

Aos colegas do PROCAT especialmente para a mestranda Morgana Rosset pela ajuda no andamento do meu trabalho.

Resumo

O vermelho reativo 120 é um corante sintético muito usado na indústria têxtil. Os efluentes industriais contendo este tipo de composto, podem causar importantes problemas ambientais e de saúde. O presente trabalho objetiva estudar a remoção do vermelho reativo 120 em soluções via adsorção usando três tipos de sólidos: hidrotalcita de magnésio-alumínio (HDL-MgAl), magnésio-ferro (HDL-MgFe) e hidroxicarbonato de magnésio (HC-Mg). Para tal, foi avaliada a influência dos parâmetros concentração de sólido sorvente (0,05-0,35 g em 100 mL) e tempo de residência (5-120 min). Foram realizados experimentos de adsorção em batelada a fim de determinar as condições operacionais mais adequadas para a remoção do corante vermelho reativo 120 nos três sólidos. Os materiais foram caracterizados por Difração de raios-X e BET. Ainda, isotermas de adsorção foram construídas. Os resultados mostram uma boa cristalização e uma estrutura entre camadas características da estrutura das hidrotalcitas. As áreas superficiais BET dos três sólidos avaliados foram de 74,8, 118,9 e 67,3 m²/g para HDL-MgAl, HDL-MgFe e HC-Mg respectivamente. A condição mais adequada para a remoção do vermelho reativo 120 foi determinada para 2,5 g.L⁻¹ para HDL-MgAl e HC-Mg, e 2 g.L⁻¹ para HDL-MgFe com porcentagem de remoção superiores ao 90%. Na determinação do tempo de adsorção os parâmetros usados foram concentração de 2,5 g.L⁻¹ para HDL-MgAl e HC-Mg, e 2 g.L⁻¹ para HDL-MgFe. Foi determinado que a condição mais adequada para a remoção do vermelho é dada em um tempo de 60 minutos para os três sólidos sorventes. As isotermas foram favoráveis para os três sólidos testados e os modelos que melhor descreveram os dados de equilíbrio do corante vermelho reativo 120 na remoção com os sólidos HDL-MgAl e HC-Mg foram Langmuir e Redlich-Peterson e para HDL-MgFe, o modelo mais adequado foi Redlich-Peterson.

Palavras-chave: hidrotalcitas; adsorção; vermelho reativo 120.

Abstract

Reactive Red 120 is a synthetic dye widely used in the textile industry. Industrial effluents containing this type of compound can cause major environmental and health problems in living organisms. In this context, the present work aims to study the removal of reactive red 120 for adsorption solutions using three types of solids: hydrotalcite of magnesium-aluminium (HDL-MgAl), magnesium-iron (HDL-MgFe) e hydroxycarbonate of magnesium (HC-Mg). The influence of the concentration of solid sorbent parameters (0,05 to 0,35 g in 100 mL) and residence time was evaluated (5-120 min). Adsorption experiments were conducted in batch mode in order to determine the most suitable operating conditions to removal of reactive red dye 120 in the three solids. The materials were characterized by Diffraction X-ray and BET. Still, adsorption isotherms were built. The results for the tested solids show a good crystallization characteristics and structure between layers of the structure of hydrotalcites. The BET surface areas of the three evaluated solids were 74,8, 118,9 and 67,3 m²/g for HDL-MgAl, HDL-MgFe and HC-Mg respectively. The most appropriate condition for the removal of reactive red 120 was determined to 2.5 g.L⁻¹ for HDL-MgAl and HC-Mg, and 2 g.L⁻¹ to HDL-MgFe with removal percentage higher than 90%. In determining the adsorption time parameters used were concentration of 2,5 g.L⁻¹ for HDL-MgAl and HC-Mg, and 2 g.L⁻¹ for HDL-MgFe. It was determined that the most suitable condition for the removal of red is given in a time of 60 minutes for the three solid sorbents. As regards the study of equilibrium, it was found that the favorable isotherms. The models that best described the data balance of the reactive red dye 120 in the removal with HDL-MgAl and HC-Mg solid were Langmuir and Redlich-Peterson. On removal of the dye with HDL-MgFe the most appropriate model was Redlich-Peterson.

Keywords: hydrotalcites; adsorption; Reactive Red 120.

Sumario

Resumo	5
Abstract	6
Sumario	7
Lista de figuras	10
Lista de tabelas.....	12
Lista de Símbolos e Abreviaturas	13
1. Introdução.....	14
2. Objetivos	16
2.1. Objetivo Geral	16
2.2. Objetivos Específicos	16
3. Revisão Bibliográfica	17
3.1. Corantes Sintéticos	17
3.2. Vermelho reativo 120.....	20

3.3.	Legislação.....	21
3.4.	Indústria têxtil.....	22
3.5.	Efeito dos corantes como contaminantes	24
3.6.	Tratamento de águas residuais.....	26
3.7.	Métodos de tratamento para a remoção de corantes em soluções	27
3.8.	Sorção	28
3.9.	Adsorção.....	29
3.10.	Adsorção no tratamento de águas residuais.....	32
3.11.	Sólidos sorventes	34
3.12.	Hidrotalcitas	36
3.13.	Isotermas de adsorção.....	38
4.	Materiais e Métodos	46
4.1.	Especificações dos reagentes e dos sorventes	46
4.2.	Caracterização	46
4.3.	Ensaio de adsorção.....	47
4.4.	Isotermas de equilíbrio de adsorção	48
4.5.	Determinação da concentração do poluente	51

5.	Resultados e Discussão	53
5.1.	Caracterização	53
5.2.	Determinação das condições experimentais de adsorção	57
5.3.	Determinação das isotermas de adsorção	64
5.4.	Aproveitamento Industrial.....	74
6.	Conclusões e sugestões	77

Lista de figuras

- Figura 1. Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante. Fonte: SCHIMMEL, 2008. 18
- Figura 2. Estrutura do vermelho reativo 120 21
- Figura 3. Adsorção em superfícies solidas (NETZ e ORTEGA, 2002)..... 29
- Figura 4. Estrutura tridimensional da hidrotalcita. Fonte: OCAÑA 2005. 37
- Figura 5. Isotermas de adsorção. Fonte: GONÇALVES, 2008. 40
- Figura 6. Sistema de classificação das isotermas segundo GILES *et al.*, (1960).
Fonte: ZANELLA, 2012. 40
- Figura 7. Isotermas de Langmuir, de Freundlich e linear. Fonte: DA ROSA, 2009..... 42
- Figura 8. Ensaio de adsorção usando um agitador de Wagner e frascos schott. Fonte:
presente estudo. 47
- Figura 9. Isotermas de adsorção usando um sheaker. Fonte: Presente estudo. 49
- Figura 10. Curva padrão; Comprimento de onda: 535nm..... 51
- Figura 11. Difrátogramas de raios-X das hidrotalcitas. (A) HDL-Mg-Al, (B) HDL-MgFe e (C) HC-Mg 54
- Figura 12. Efeito da variação da concentração dos sólidos sorventes na remoção de vermelho reativo 120. Condições: tempo de sorção 30 min, pH natural e concentração inicial de aproximadamente 30 mg.L⁻¹ do corante. (A) HDL-MgAl, (B) HDL-MgFe e (C) HC-Mg 58

-
- Figura 13. Efeito do tempo de adsorção na remoção de vermelho reativo 120. Condições: concentração inicial de aproximadamente 30 mg.L⁻¹ do corante, pH natural e concentração de 2,5 g.L⁻¹ para HDL-MgAl e HC-Mg, e 2 g.L⁻¹ para HDL-MgFe. (A) HDL-MgAl, (B) HDL-MgFe e (C) HC-Mg. 62
- Figura 14. Isoterma de sorção de vermelho reativo 120 em (A) HDL-MgAl, (B) HDL-MgFe e (C) HC-Mg. Condições: pH natural, tempo de sorção 60 min, concentração de sólido sorvente 2,5 g.L⁻¹ para HDL-MgAl e HC-Mg, e uma concentração de 2 g.L⁻¹ HDL-MgFe. 66
- Figura 15. Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson e os dados experimentais de sorção de vermelho reativo em (A). HDL-MgAl, (B). HDL-MgFe e (C). HC-Mg. Condições: pH natural, tempo de sorção 60 min, concentração de sólido sorvente 2,5 g.L⁻¹ para HDL-MgAl e HC-Mg e concentração de 2 g.L⁻¹ para HDL-MgFe..... 68
- Figura 16. Esquema proposto para o tratamento hipotético de efluente contaminado com vermelho reativo 120 com base nos resultados experimentais obtidos no trabalho..... 75

Lista de tabelas

Tabela 1. Tecnologias de tratamento para remoção de cor envolvendo processos químicos e/ou físicos. Fonte: OLIVEIRA, 2003.....	24
Tabela 2. Diferenças entre adsorção física e química. Fonte: DA ROSA, 2009.	31
Tabela 3. Comparação das áreas superficiais dos sólidos avaliados e de outros adsorventes.....	56
Tabela 4. Efeito da variação da concentração dos sólidos adsorventes na remoção de vermelho reativo 120.....	60
Tabela 5. Efeito da variação de tempo de sorção para os sólidos sorventes na remoção de vermelho reativo 120.....	63
Tabela 6. Parâmetros das isotermas de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson e análise estatística para a sorção do corante vermelho reativo em HDL-MgAl.....	69
Tabela 7. Parâmetros das isotermas de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson e análise estatística para a sorção do corante vermelho reativo em HDL-MgFe.....	70
Tabela 8. Parâmetros das isotermas de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson e análise estatística para a sorção do corante vermelho reativo em HC-Mg.	71

Lista de Símbolos e Abreviaturas

HDL-MgAl = Hidrotalcita de Magnésio e alumínio

HDL-MgFe = Hidrotalcita de Magnésio e ferro

HC-Mg = Hidroxicarbonato de Magnésio

HDL = Hidrotalcita

HC = Hidroxicarbonato

DRX = Difração de raios-X

Nm = Nanómetros

Min = Minutos

Ppm = Partes por milhão

A = Absorvância

C = Concentração

q_e = Quantidade sorvida no equilíbrio

$q_{máx}$ = Capacidade máxima de sorção

K_L = Constante de energia de sorção

C_e = Concentração do íon em equilíbrio

K_f = Capacidade de sorção

1. Introdução

O descarte de efluentes de origem industrial em corpos receptores consiste em uma das principais causas da contaminação ambiental. Diferentes tipos de efluentes são produzidos em grandes quantidades contendo diversos compostos químicos. A procura de novas metodologias eficientes e econômicas para seu tratamento é contínua, assim como alternativas para sua minimização.

Segundo LEMLIKCHI *et al.*, (2015), os efluentes das fábricas têxteis apresentam um maior potencial de contaminação e risco para a saúde, portanto, precisam de tratamento prévio antes de voltar ao meio ambiente. Os corantes sintéticos são tóxicos e podem causar alergias, dermatites, irritação da pele ou podem ser cancerígenos além de gerar uma redução na penetração da luz do sol em na flora aquosa, portanto, pode inibir o processo de fotossínteses (MACHADO *et al.*, 2011).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente do Brasil - CONAMA, mediante a legislação 430 de 2011 regulamenta que os efluentes não devem causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Porém, os efluentes industriais que possuem corantes geram um efeito altamente tóxico em organismos aquáticos. Além disso, os corantes têxteis têm um alto grau de aromaticidade e baixa biodegradabilidade (TAMEZ *et al.*, 2009).

Mais de 7.105 toneladas e aproximadamente 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos são produzidos anualmente no todo o mundo. É estimado que 10-15% do corante consiste em resíduo formado durante o processo de tintura (GARG *et al.*, 2003).

Existe uma variedade muito grande de tratamentos dos efluentes dependendo do tipo de contaminante presente. Há tratamentos físicos nos quais os compostos não alteram sua estrutura; tratamentos químicos onde há uma mudança nas propriedades

químicas do composto e também há tratamentos de tipo biológico onde usa-se microrganismos para eliminar os contaminantes. Os métodos de tratamento de águas residuais para a eliminação de poluentes incluem ozonização, eletroquímica, filtração, separação por membranas, troca iônica, degradação microbiana, entre outros. Alguns destes métodos têm limitações na eliminação dos poluentes das águas residuais devido aos elevados custos econômicos e complexidade (NGUYEN *et al.*, 2013) e também os métodos convencionais de tratamento biológico, físico e químico têm como inconveniente a baixa eficiência na degradação completa de compostos orgânicos (GRASSI *et al.*, 2012).

Uma das técnicas que tem merecido destaque é a adsorção, que apresenta como vantagens alta eficiência, facilidade de operação e recuperação/ reutilização do adsorvente. Entre os materiais adsorventes utilizados, destacam-se resíduos industriais, carvão ativado, sílica gel, e nanopartículas com carga. Um dos compostos que se destaca como adsorvente, são as hidrotalcitas. As hidrotalcitas são hidróxidos duplos lamelares sintéticos o quais podem eliminar espécies carregadas negativamente mediante adsorção superficial e também por troca aniônica, devido a possuírem uma elevada superfície com espaços entre camadas. As hidrotalcitas podem apresentar uma grande variedade de aplicações dependendo de suas propriedades (composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas). Entre as aplicações mais exploradas pode-se citar o uso como catalisadores heterogêneos, trocadores aniônicos, na indústria farmacêutica e como adsorventes de poluentes em efluentes (CONCEIÇÃO E SIBELE *et al.*, 2007).

Neste contexto, o presente trabalho avalia a eficiência do processo de adsorção do corante Vermelho Reativo 120 que é um corante muito usado na indústria têxtil que causa elevadas porcentagens de contaminação ambiental, usando dois diferentes tipos de hidrotalcitas e um hidroxicarbonato para fins de comparação da efetividade do processo e de fazer um estudo mais detalhado para dito corante com os sólidos sorventes de interesse devido a que não há muitos trabalhos científicos para a remoção de este poluente.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Estudar a remoção do corante vermelho reativo 120 em solução aquosa via adsorção usando como sólidos adsorventes hidrotalcitas de Mg-Al e Mg-Fe e hidroxicarbonato de Mg (HDL-MgAl, HDL-MgFe e HC-Mg).

2.2. Objetivos Específicos

- Estudar o efeito da concentração dos sólidos adsorventes e do tempo de adsorção na remoção do corante vermelho reativo 120 em solução aquosa via adsorção.
- Estudar as isotermas de adsorção de remoção do corante vermelho reativo 120 com os três sólidos adsorventes e avaliar qual o modelo de isotermas que melhor descreve o processo.
- Estudar as características dos sólidos estudados através da análise de DRX e BET.

3. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados fundamentos teóricos julgados relevantes para o entendimento e para o desenvolvimento do trabalho realizado. Sendo assim, os princípios e definições dos processos são apresentados visando à compreensão do presente estudo.

3.1. Corantes Sintéticos

A cor na água pode resultar da presença de íons metálicos naturais (ferro e manganês). Por exemplo os óxidos de ferro causam coloração avermelhada e os óxidos de manganês coloração marron. Os resíduos industriais da indústria têxtil, do plástico, de alimentos, cosméticos, da indústria mineira e do processamento de carvão, também podem adicionar coloração à água. A cor final nos efluentes é um resultado de compostos orgânicos dissolvidos, minerais ou produtos químicos (PATEL e VASHI, 2015).

Os corantes são compostos químicos que possuem a propriedade de absorver ou emitir luz na faixa visível do espectro (400-700 nm) seletivamente, razão pela qual aparecem coloridos, devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, azo e carbonila. É estimado que existam mais de 100000 corantes comerciais disponíveis e a produção mundial atinge 7×10^5 toneladas ao ano (MCMULLAN, G. *et al.*, 2001).

Os corantes apresentam estruturas moleculares que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias. Além disso, os tipos de corantes usados na indústria têxtil possuem uma molécula que pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo (que dá cor ao composto pela absorção de uma parte da energia radiante) e a estrutura responsável pela fixação à fibra (SCHIMMEL, 2008).

Existem vários grupos cromóforos utilizados na síntese de corantes. No entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence à família dos azocorantes (Figura 1), que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos -N=N ligados a sistemas aromáticos. Os azocorantes representam cerca de 60 % dos corantes utilizados no mundo, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis (ZAMORA., 2002). A outra parte da molécula do corante é constituída pelo grupo auxocromo, responsável pela fixação do corante à fibra têxtil e intensificação da sua cor. Os grupos auxocromos mais comuns são: etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo (KIMURA et al., 1999). Normalmente, a fixação do corante à fibra é feita por meio de reações químicas ou pela adsorção do corante ou de derivados gerados por reações químicas, durante o processo de tingimento (SCHIMMEL, 2008).

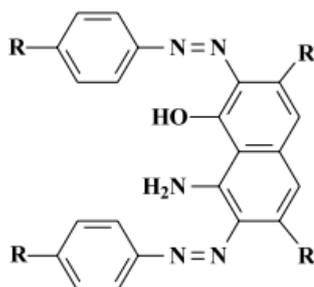


Figura 1. Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante. Fonte: SCHIMMEL, 2008.

Dependendo da origem dos corantes estes podem ser classificados como naturais ou artificiais. De forma geral, e em função da estrutura os corantes podem ser orgânicos ou inorgânicos (ZOLLINGER, 2003). Mesmo assim, os corantes podem ser classificados de uma maneira geral como catiônicos ou aniônicos (HUNGER, 2003). Porém, existem diferentes tipos de corantes que podem ser inclusos numa classificação maior (SCHIMMEL, 2008):

- **Ácidos:** são corantes que têm esse nome devido à presença, em suas moléculas, de um ou mais grupos ácido sulfônicos ou outros grupos ácidos. Contribuem para o pH

do efluente com valores entre 3,5 e 6,0. Quimicamente os corantes ácidos consistem em antraquinona, trifenilmetano, azina, xanteno, xetonimina, compostos nitro e nitrosos. São corantes aniônicos solúveis na água, aplicados em fibras nitrogenadas tais como: lã, seda, *nylon* e fibras acrílicas modificadas, de banhos neutros ou ácidos;

- **Azo pigmentos:** os naftóis, corantes mais comuns com a ligação “azo” (-N=N-), usados especialmente nas cores vermelho, amarelo e laranja. São empregados em fibras celulósicas, caracterizam-se pela difícil remoção no tratamento de efluente;

- **Básicos ou catiônicos:** possuem cores brilhantes, porém têm baixa fixação. São empregados principalmente em fibras sintéticas como acrílico, seda e lã, e em menor quantidade, em fibras naturais como o algodão. Contribuem com despejos alcalinos às estações de tratamento;

- **De enxofre:** conhecidos pelo seu custo relativamente baixo e por sua excelência à solidez. São derivados do ácido tiosulfônico, empregados geralmente para obtenção da cor preta e em fibras celulósicas. Produzem odor desagradável ao efluente, além de dificultarem a remoção final da cor do mesmo, por serem insolúveis em água;

- **Diretos:** usados sobre fibras celulósicas, são conhecidos como corantes substantivos, solúveis em água. A maioria desses corantes pertence às classes di, tri e poli -azo. São aplicados em banhos neutros ligeiramente alcalinos;

- **Dispersos:** são pigmentos e, portanto, insolúveis em água. Comumente usados no tingimento de poliéster, nylon e acrílico. Usados nos banhos sob a forma de dispersão aquosa fina. Quase todos os corantes dispersos são aminas primárias, secundárias ou terciárias dos três tipos principais: (a) aminobenzeno, (b) aminoantraquinona e (c) nitrodianilaminas.

- **Vat (Índigo):** são insolúveis em água, porém, por meio da redução com hidrossulfito de sódio em meio alcalino, transformam-se em derivados solúveis e tingem materiais têxteis celulósicos. Obtido de Indigoferal – aplicado há 5000 anos

antes da introdução do Índigo sintético comercial, é um dos mais antigos corantes conhecidos, obtido de moluscos encontrados nas pedras do Mar Mediterrâneo. A característica destes compostos é o grupo cetona (C=O) o qual é reduzido para forma (C=OH). É aplicado principalmente para fibras celulósicas;

- **Reativos:** Os corantes reativos são assim chamados devido a sua capacidade de formarem ligações covalentes com a fibra. Estes corantes podem ser utilizados no tingimento de fibras celulósicas com boas características de tingimento, solidez e estabilidade química (ZAMORA, 2002). Além disso, constituem uma classe de corantes que vêm sendo utilizados em escala crescente pelas indústrias têxteis devido à sua reatividade com as fibras e estabilidade da cor. A molécula do corante reativo pode ser definida pelos seguintes sistemas estruturais: sistema cromofórico, que é parte responsável pelo fenômeno da cor; um grupo sulfonato, responsável pela solubilidade e caráter aniônico do corante; e um grupo reativo, que pode formar uma ligação covalente com as fibras de celulose por reações de adição ou substituição nucleofílica (KIMURA, 1999).

3.2. Vermelho reativo 120

O vermelho reativo 120 é um corante azóico com que possui uma estrutura como indica a Figura 2. É um corante muito usado na indústria têxtil no processo de tingimento das fibras devido a que possuem uma alta estabilidade da cor. Porém pode produzir os seguintes efeitos:

- É tóxico por ingestão
- Nos olhos que causam desconforto, dor e vermelhidão. Também pode causar irritação moderada e inflamação. Porém, a exposição repetida pode gerar conjuntivites.
- Irritação na pele
- Por inalação pode gerar efeitos de saúde crônicos.
- Os corantes azoicos podem gerar mutações e câncer.

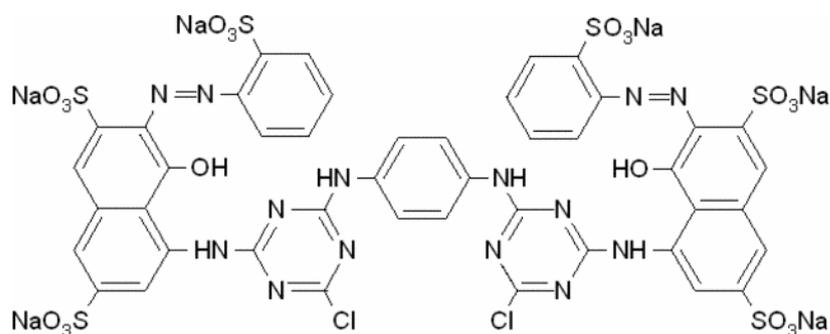


Figura 2. Estrutura do vermelho reativo 120

3.3. Legislação

Na Resolução N°237, de 1997 (CONAMA,1997), foi estabelecida a obrigatoriedade do licenciamento ambiental para as atividades ou empreendimentos da indústria têxtil, de vestuário e artefatos de tecidos representados por empresas que atuam no beneficiamento de fibras têxteis vegetais, de origem animal e sintéticas; na fabricação e acabamento de fios e tecidos; no tingimento, estamparia e outros acabamentos em peças do vestuário e em artigos diversos de tecidos. Tais empresas foram consideradas como apresentando um grau médio de degradação ambiental. Esta Portaria visou disciplinar a localização, instalação, ampliação e operação de empreendimentos e atividades utilizadores de recursos ambientais considerados efetiva ou potencialmente poluidores ou daqueles que, sob qualquer forma, possam causar degradação ambiental (DA ROSA, 2009).

Mesmo assim, a Resolução CONAMA N° 357, de 2005 estabelece que não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais e mediante a legislação 430 do 2011 regulamenta que os efluentes não devem causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo

receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

3.4. Indústria têxtil

No Brasil, a Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT) representa 33 mil empresas instaladas por todo o território nacional, empresas de todos os portes que empregam mais de 1,6 milhão de trabalhadores e geram, juntas, um faturamento anual de US\$ 53,6 bilhões.

O Setor Têxtil e de Confecção Brasileiro tem destaque no cenário mundial pelas dimensões de seu parque têxtil: é a quinta maior indústria têxtil do mundo, o segundo maior produtor de denim e o terceiro na produção de malhas e é autossuficiente na produção de algodão, o Brasil produz 9,8 bilhões de peças confeccionadas ao ano (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL - ABIT, 2016).

A indústria têxtil é de grande importância na economia brasileira, em termos de sua produção é uma das maiores do mundo. Caracteriza-se por requerer grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos utilizados ao longo de uma complexa cadeia produtiva. A indústria têxtil compreende grupos diversos e fragmentos de estabelecimentos, que produzem ou processam artigos como fibras, fios, tecidos para, posteriormente, serem transformadas em vestuário, artigos domésticos e bens industriais (SCHIMMEL, 2008).

Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final (ALCÂNTARA., 1996). A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes.

O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis (GUARATINI, C. *et al.*, 1998).

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil. A elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais (normalmente lodo ativo) empregados pelas indústrias têxteis. A contaminação de rios e lagos com estes compostos provoca, além da poluição visual, sérios danos à fauna e flora destes locais. Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas (DALLAGO *et al.*, 2005). Porém, os efluentes provenientes da indústria de corante ou de processos envolvendo tingimento têxtil devem ser submetidos a um tratamento antes do descarte nos corpos hídricos, devido a sua toxicidade aos ecossistemas aquáticos. As aplicações que requerem corantes com uma baixa solubilidade apresentam menor biodisponibilidade que outros corantes contendo grupos sulfônicos, os quais aumentam a solubilidade, embora apresentem resíduos tóxicos na água de lavagem devido à menor fixação.

Devido a estas implicações ambientais, novas tecnologias têm sido buscadas para a degradação ou imobilização destes compostos em efluentes têxteis. Além disso, dependendo do tipo de corante e do modo de aplicação requerido, a etapa final da tintura pode contribuir significativamente no lançamento de rejeitos de diversas substâncias químicas com composição variável (corante, umectante, antiespumante, eletrólitos, dispersantes, etc.) utilizadas nas etapas de montagem e fixação. Adicionalmente, alguns problemas envolvendo a classe de corantes reativos são preocupantes, principalmente se considerarmos que este grupo de corantes constitui em um dos mais utilizados no Brasil para a tintura de algodão. Esta classe de corantes caracteriza-se por apresentar grupos quimicamente ativos capazes de reagir covalentemente com celulose na indústria têxtil (SHIMMEL, 2008).

O desenvolvimento dos processos de tratamentos de efluentes têxteis têm levado os pesquisadores a estudos para o aprimoramento dos métodos físico-químicos como adsorção, coagulação/floculação, filtração por membrana e oxidação química. Os processos de degradação, como a eletroquímica, a fotoquímica e a biodegradação, não são efetivamente aplicados. Alguns destes processos de tratamento estão resumidos, a seguir, na Tabela 1 com suas vantagens e desvantagens (OLIVEIRA, 2003).

Tabela 1. Tecnologias de tratamento para remoção de cor envolvendo processos químicos e/ou físicos. Fonte: OLIVEIRA, 2003.

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

3.5. Efeito dos corantes como contaminantes

O efeito da contaminação devido à presença dos corantes pode ser dividido em quatro partes (PATEL e VASHI, 2015), conforme segue.

3.5.1. Toxicidade para os peixes e os alimentos

Os efeitos tóxicos nos peixes e os alimentos podem ser gerados por alguns dos produtos químicos que podem ser encontrados nos resíduos de tingimento. O pH, a temperatura, a dureza, alcalinidade total, conteúdo de oxigênio, e outras substâncias dissolvidas na água também são muito importantes porque são alteradas pela presença dos contaminantes. Além disso, o tipo e a quantidade de organismos nos rios, o grau e a natureza de outras fontes de contaminação, o grau de estratificação, a quantidade de ar presente também devem ter-se em conta no momento de avaliar a toxicidade nos peixes e os alimentos.

A contaminação das correntes de água com os corantes pode apresentar um risco para organismos aquáticos vivos como os peixes que podem acumular líquido de contraste nos tecidos e afetar à cadeia trófica (PATEL e VASHI, 2015).

3.5.2. Efeito nos seres humanos

As águas residuais das indústrias têxteis apresentam um risco importante para os seres humanos. Estes tipos de resíduos incluem (PATEL e VASHI, 2015):

- (1) Substâncias tóxicas ou venenosas que causam efeitos adversos por inalação o ingestão
- (2) Agentes de corrosão que afetam os tecidos do corpo
- (3) Irritação e/ou inflamação dos tecidos causados por produtos químicos
- (4) Produtos químicos que podem causar alergias
- (5) Óleos minerais e solventes orgânicos que são inflamáveis
- (6) Substâncias cancerígenas, mutagênicas e teratogênicas.

O uso de corantes nas indústrias cria problemas significativos devido à descarga de cor das águas residuais. A presença de quantidades muito pequenas de cor na água (<1 ppm para alguns corantes) é muito visível e afeta à qualidade dos corpos da água. Além disso, o efeito para o Meio ambiente, os corantes podem causar a deterioração

da saúde dos seres humanos devido a que alguns corantes são tóxicos, mutagênicos e cancerígenos. Portanto, o consumo de água contaminada com corantes pode causar reações alérgicas, dermatites, irritação na pele e mutação em bebês e adultos (PATEL e VASHI, 2015).

3.5.3. Efeito nos esgotos

Os resíduos ácidos produzidos nos processos de tingimento nas fábricas são corrosivos e, portanto, podem estragar os metais e as estruturas. Nas águas residuais, os ácidos convertem o sabonete em ácidos graxos que formam espuma flutuante que causa desidratação dos lodos (PATEL e VASHI, 2015).

3.5.4. Efeito nos processos de tratamento de águas residuais

Os resíduos de tingimento possuem um efeito prejudicial nos processos de tratamento de águas residuais devido às reações tóxicas dos resíduos químicos nos organismos biológicos (PATEL e VASHI, 2015).

3.6. Tratamento de águas residuais

Existe uma variedade muito grande de tratamento das águas residuais industriais dependendo do tipo de contaminante presente. Ditos tratamentos podem ser classificados seguindo diferentes critérios. A classificação convencional considera o tipo de processo que ocorre no composto, gerando assim os tratamentos físicos que são aqueles onde o composto não sofre transformação na sua estrutura; tratamentos químicos, onde é produzida uma transformação química do composto; e finalmente os tratamentos biológicos onde trabalham microrganismos para remover os contaminantes (MESTANZA, 2012).

Uma das indústrias que mais geram contaminação com corantes é a indústria têxtil devido a que apresenta um especial destaque, por gerar grandes volumes de

efluentes, os quais, quando não são corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (ZAMORA *et al.*, 2002).

Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (1 mg/L). Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais (GUARATINI, C. *et al.*, 1998).

3.7. Métodos de tratamento para a remoção de corantes em soluções

Os efluentes de corantes podem variar ao longo do dia, mesmo a cada hora devido ao constante processo de tingimento e, portanto, é difícil a sua caracterização. A composição está determinada pelos processos que intervêm, o tipo de fibra e os produtos químicos usados. As variações mais importantes incluem a cor das águas residuais e o tipo de corante nelas (PATEL e VASHI, 2015).

O tratamento de águas industriais é complicado devido à presença de uma ampla variedade de contaminantes orgânicos e inorgânicos sintéticos, muitos dos quais não são facilmente biodegradáveis. Os solventes, óleos, plásticos, resíduos de metais, sólidos em suspensão, compostos fenólicos e vários derivados químicos dos processos de tingimento com corantes são muito difíceis de identificar e remover sem uma tecnologia avançada.

Os princípios básicos do tratamento de resíduos industriais são baseados em (PATEL e VASHI, 2015):

- (i) A separação de sólidos do líquido,
- (ii) Oxidação do material orgânico,
- (iii) Neutralização,

-
- (iv) Remoção de substâncias tóxicas, e
 - (v) Remoção de resíduos.

Os métodos usados podem ser físicos, químicos e biológicos na natureza ou podem constituir uma combinação de vários métodos. Os métodos utilizados para a separação de sólidos do líquido podem ser feitos geralmente pelos seguintes casos (PATEL e VASHI, 2015):

- (1) A remoção dos sólidos solúveis e em suspensão pode-se melhorar mediante a aplicação de coagulantes e precipitantes e por sedimentação.
- (2) A oxidação de materiais orgânicos leva-se a cabo por métodos biológicos.
- (3) Os grandes volumes de resíduos que precisam de neutralização são de caráter ácido. A neutralização com cal, hidróxido de sódio, carbonato de sódio ou combinações de agentes neutralizantes, geralmente precisam de determinadas condições para a sua ação.
- (4) A remoção de substâncias venenosas precisa de métodos específicos de tratamento, dependendo do tipo e quantidade de material presente.

3.8. Sorção

A sorção tornou-se uma operação de uso crescente pela indústria por ser considerada um processo adequado para separação e purificação de misturas químicas e, principalmente, por ser um meio de separação alternativo para situações onde efluentes apresentam substâncias poluentes.

Sorção é o termo genérico que envolve tanto os fenômenos de adsorção quanto os de absorção. A sorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes (sorbatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (sorvente). Este processo pode ocorrer entre as interfaces líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou sólido-líquido.

Os sorventes são materiais sólidos que retêm compostos químicos em sua superfície. Uma das principais características dos sorventes é sua área superficial, pois uma superfície porosa extrai maior quantidade de analitos o que faz com que a funcionalidade de sorção aumente. A sorção dos analitos nos sorventes pode ser de dois modos

- (i) **Absorção:** os analitos atravessam a superfície do revestimento, portanto, a extração é feita pelo processo de partição;
- (ii) **Adsorção:** os analitos permanecem na superfície do sólido, a extração ocorre por interações físicas de materiais porosos. Os analitos retidos nos sorventes são desorvidos, ou seja, eluídos, pela utilização de solventes apropriados para que não haja mudança na composição deles

3.9. Adsorção

A adsorção é uma operação de separação na qual pode ser separado um componente dissolvido num meio gasoso ou líquido, mediante a retenção numa superfície sólida (adsorvente) Figura 3. A adsorção é um fenômeno superficial que implica o aumento da concentração de um determinado composto na superfície de um sólido.

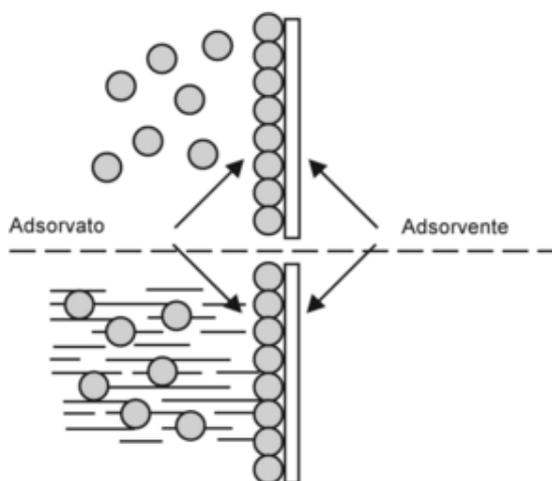


Figura 3. Adsorção em superfícies sólidas (NETZ e ORTEGA, 2002)

Desta forma acontece a transferência seletiva de componentes da fase fluida para a superfície do sólido (adsorvente), ocorrendo apenas um fenômeno físico de separação, isto é, uma transferência de massa. Quando ocorre o contato entre as duas fases, o soluto (adsorvato) desloca-se por difusão do seio da fase fluida até a interface líquido-sólido devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Após atingir a superfície, o soluto difunde-se através dos poros do adsorvente e finalmente é adsorvido pelos sítios ativos. A capacidade de remoção do soluto está relacionada com a área superficial disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorvato (McCABE *et al.*, 2001).

A adsorção é produzida pela ação das forças ativas que existem na superfície do sólido, que provocam a aparição de uma força ativa neta. Em função da natureza das forças, a adsorção pode ser classificada em dois tipos gerais:

- **Adsorção física:** As interações estabelecidas entre a superfície do sólido e o adsorvato são de natureza física, fundamentalmente forças de Van de Waals. Portanto, não é produzida uma transferência nem compartilhamento de elétrons, portanto, é um processo reversível.
- **Adsorção química:** As forças são estabelecidas mediante ligações químicas, resultando um fenômeno irreversível. Não ocorre em toda a superfície do sólido, só nos centros ativos.

A Tabela 2 apresenta as diferenças que distinguem adsorção física da adsorção química (DA ROSA, 2009).

Tabela 2. Diferenças entre adsorção física e química. Fonte: DA ROSA, 2009.

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção (<2 ou 3 vezes o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Monocamada apenas
Não ocorre dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significante apenas em temperaturas muito baixas	É possível sobre uma faixa ampla de temperatura
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Não ocorre transferência de elétrons embora haja polarização do adsorbato	Transferência de elétrons levando a ligação do adsorbato e o adsorvente

Em um sistema sólido-líquido, a adsorção é levada a cabo mediante a remoção do soluto da solução. A concentração de sólido na superfície do sólido aumenta até atingir o equilíbrio (PATEL e VASHI, 2015).

A adsorção de poluentes (orgânicos ou inorgânicos) por partículas minerais pode ser influenciada por uma série de fatores, os quais relacionam-se diretamente com a eficiência do processo. Estes fatores são: características do sólido sorvente, características do sorbato e características químicas da solução.

As características do adsorvente que influenciam no processo de sorção são: área superficial, estrutura dos poros, tamanho das partículas e distribuição granulométrica. Sólidos de elevada área superficial apresentam maiores índices de sorção, já que possuem maior área disponível para reações entre os sítios superficiais e os poluentes em solução. No caso dos adsorventes não porosos, a área superficial aumenta consideravelmente com a diminuição do tamanho de partícula. De forma semelhante, a estrutura dos poros é fator de importância, já que somente aqueles que possuem diâmetro superior ao tamanho molecular do sorbato serão efetivos no processo (FÉRIS, 2001).

3.10. Adsorção no tratamento de águas residuais

Existem muitas vantagens da adsorção no tratamento de águas residuais como por exemplo o fato de ser uma tecnologia que permite tratar grandes caudais de contaminantes, além disso, pode-se incorporar facilmente às linhas de tratamento já existentes. Porém, apresenta algumas desvantagens dependendo do tipo de adsorvente que é usado. Por exemplo, o carvão ativado granular pode gerar sulfeto de hidrogênio devido ao crescimento bacteriano que gera uma fonte de odores e corrosão. Além disso, é necessário tornar possível a regeneração do sólido adsorvente, já que pode ser convertido num resíduo do tratamento.

Assim, o investimento na procura por metodologias e adsorventes para tratamentos de efluentes cada vez mais eficazes para remoção destes produtos é cada vez maior. Para tal é necessário que a relação custo/eficiência seja baixa para ser economicamente viável.

Assim a inclusão de um processo de adsorção ao final do tratamento convencional a fim de melhorar a eficiência do conjunto de processos já empregados, pode melhorar, a qualidade da água devolvida à natureza ou reciclada na indústria (SHIMMEL, 2008).

No tratamento de efluentes industriais de corantes existem diferentes estudos onde a adsorção é uma via eficiente de remoção. CARVALHO *et al.*, (2010) estudaram a síntese de uma zeólita com cinzas leves de carvão mineral e a avaliação deste sólido como adsorvente do corante laranja reativo 16 em solução aquosa, onde obtiveram um modelo cinético de adsorção de pseudo-segunda ordem. O modelo de Langmuir mostrou uma boa adequação da isoterma. O processo de adsorção com a zeólita revelou ter potencial para ser utilizada como um material alternativo na remoção de cor de efluentes aquosos.

DEBRASSI *et al.*, (2011) estudaram a síntese de derivados da quitosana modificadas hidrofobicamente e empregada para a adsorção do corante aniônico vermelho em solução aquosa. Os modelos da Equação de Langmuir-Freundlich foram aplicados e apresentaram uma melhor correlação para os dados das isotermas, enquanto a cinética seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem. A adsorção foi um processo espontâneo, favorável e endotérmico para os derivados da quitosana modificados com cloreto de lauroíla e revelaram potencial para aplicação principalmente em efluentes indústrias têxteis, que apresentam pH básico devido às substâncias empregadas no processo de coloração, visto que tais polímeros mantêm uma boa capacidade de adsorção mesmo em valores mais altos de pH.

VASQUES *et al.*, (2011) estudaram a adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. Avaliaram diferentes parâmetros adsorptivos, e determinaram a eficiência do adsorvente na remoção de corantes. Os resultados mostraram uma adsorção eficiente com uma quantidade máxima de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente (q_{max}) nas melhores condições adsorptivas para os corantes RO16, RR2 e RR141 foi de 81,30, 53,48 e 78,74 $mg.g^{-1}$, respectivamente.

COSTA *et al.*, (2009) estudaram a casca de arroz como biosorvente alternativo para remoção do corante têxtil Vermelho Remazol 5R de soluções aquosas. Visando obter as melhores condições de remoção deste corante, verificaram a influência do pH,

tempo de contato, concentração e temperatura. Os resultados foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e segunda ordem. O modelo de Langmuir apresentou uma descrição adequada para a adsorção do corante Vermelho Remazol 5R com adsorção máxima de 10,2 mg/g em pH 2,0. Os autores concluíram que a remoção do corante de soluções aquosas utilizando casca de arroz como adsorvente apresentou bons resultados, podendo este ser empregado como alternativa para o tratamento de efluentes têxteis.

3.11. Sólidos sorventes

A escolha do material adsorvente é um fator importante no estudo do mecanismo de adsorção, pois uma variedade de sólidos porosos oferece a possibilidade de separação e purificação de compostos químicos devido a sua alta atividade e seletividade, entretanto, estes adsorventes apresentam diferenças nas suas capacidades de adsorção. Existem diferentes tipos de sólidos sorventes empregados na remoção de contaminantes. Entre os principais sorventes estão: o carvão ativado, as zeólitas, os polímeros e as hidrotalcitas.

O carvão ativado tem sido utilizado amplamente no tratamento de águas residuais para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Este tipo de sólido, frequentemente apresenta uma alta eficiência na remoção de componentes dissolvidos, mas aquela remoção é influenciada pelas características de produção do carvão ativado. O carvão ativado granular (CAG) é um dos mais utilizados. Porém, a eficiência de processo, com a utilização de CAG, depende não somente das propriedades físicas do adsorvente, mas também das suas condições de ativação (HAMADI *et al.*, 2001).

As zeólitas naturais são materiais acessíveis, de baixo custo e excelentes trocadores iônicos, razão pela qual são empregadas para a adsorção de diferentes tipos de contaminantes. A capacidade de adsorção das zeólitas é resultante da sua alta área superficial e de sua carga líquida negativa (PERGHER., *et al.*, 2005). Estes tipos de compostos são sólidos capazes de imobilizar em sua superfície determinados

componentes de uma fase fluida, devido a sua significativa área superficial interna na forma de microporos de geometria fixa que proporcionam a adsorção seletiva de moléculas cujo tamanho permita sua entrada nos canais da zeólita (HARO, 2013).

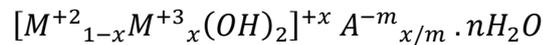
Os polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades menores, conhecidas como monômeros. De acordo com a estrutura do polímero pode-se citar algumas características mecânicas e químicas. As características mecânicas são aquelas relacionadas com sua estrutura física, ou seja, os polímeros podem ser classificados como termoplásticos, termorrígidos e borrachas. Dentre as características químicas pode-se citar a hidrofobicidade, se o polímero possuir mais grupos/ligantes apolares, ou pode ser também hidrofílicos, se possuírem grupos/ligantes polares. Entretanto, na maioria das vezes os polímeros são compostos apolares o que faz com que a interação e a extração destes sorventes com os analitos sejam restritas. Para minimizar este problema precisam da adição de grupos funcionais polares à matriz polimérica, pois com isso há uma interação sorvente-analito, aumentando a extração e recuperação.

As hidrotalcitas são hidróxidos duplos lamelares, sendo que nos últimos anos vários estudos têm sido dedicados à investigação da habilidade para remover diferentes tipos de compostos de águas contaminadas. A remoção dos poluentes é feita mediante adsorção de superfície e da troca aniônica destes pelos ânions interlamelares da estrutura do hidróxido duplo lamelar (hidrotalcita) (TOLEDO *et al.*, 2011).

Portanto, comercialmente existem diversos sorventes, porém nem todos são eficazes para a extração de todos os analitos. Desta forma, com o intuito de melhorar a eficiência de processos de extração, o desenvolvimento de novos materiais sorventes tem recebido grande atenção (HUANG *et al.*, 2012).

3.12. Hidrotalcitas

As hidrotalcitas são hidróxidos duplos lamelares sintéticos que são representados pela seguinte fórmula geral:



onde: M^{+2} representa um cátion metálico divalente; M^{+3} , um cátion trivalente; A^{-m} , um ânion intercalado com carga m^- ; x , a razão entre os cátions di e trivalentes; n , o número de mols de água.

As hidrotalcitas têm uma estrutura derivada da brucita ($Mg(OH)_2$), onde os íons Mg^{2+} são coordenados octaedricamente por grupos hidroxila com os octaedros compartilhando arestas, formando camadas neutras infinitas, que são mantidas empilhadas através de ligações de hidrogênio. Quando alguns íons Mg^{2+} são substituídos por íons trivalentes, uma carga residual positiva é gerada na lamela. Esta carga positiva gerada é compensada por ânions intercalados entre as lamelas, empilhando-as umas sobre as outras resultando, desta forma, na estrutura da hidrotalcita (Figura 4) (CONCEIÇÃO E SIBELE *et al.*, 2007).

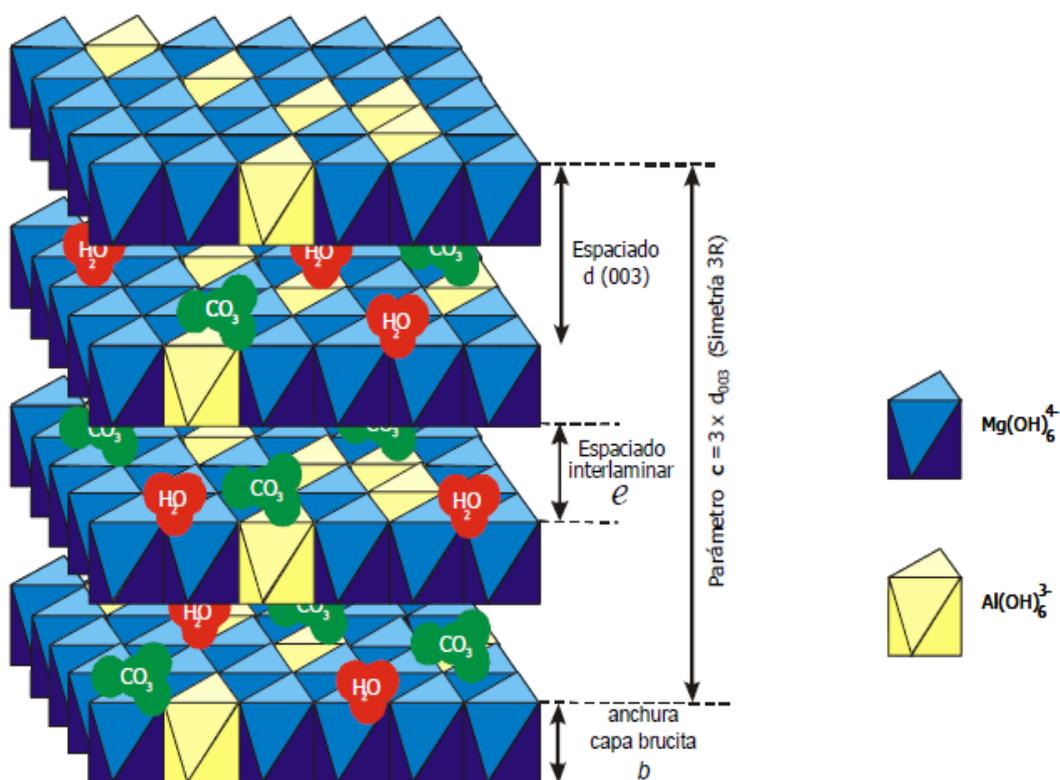


Figura 4. Estrutura tridimensional da hidrotalcita. Fonte: OCAÑA 2005.

As hidrotalcitas podem apresentar uma grande variedade de aplicações como o uso de catalisadores heterogêneos, adsorventes, trocadores aniônicos e em aplicações farmacêuticas. A troca aniônica ocorre quando os ânions intercalados no material precursor apresentam interações eletrostáticas fracas com a lamela. O grau de troca depende da tendência de substituição do ânion interlamelar e dos ânions a serem trocados, que é determinado pela densidade de carga de cada ânion. Neste caso, quanto maior a densidade de carga do ânion, maior será a interação eletrostática do mesmo com as lamelas. A remoção de ânions de uma solução por hidrotalcita usualmente ocorre pela combinação de dois processos, troca aniônica e adsorção (CONCEIÇÃO E SIBELE *et al.*, 2007).

SHAN *et al.*, (2015) reportaram a obtenção da hidrotalcita de magnésio e alumínio (Mg-Al-CO₃-LDH) e a sua avaliação para a remoção de três corantes vermelhos

mediante o método de adsorção. Os resultados obtidos mostraram que a hidrotalcita adsorveu com eficiência os corantes com uma quantidade de 1 g de adsorvente e um tempo de residência de 60 minutos. Neste caso, a quantidade da corante adsorvida não mudou com o pH. Além disso, a cinética da adsorção foi de segunda ordem e as isotermas corresponderam ao modelo de Langmuir.

RAMÍREZ *et al.*, (2015) estudaram a síntese de hidrotalcitas e suas propriedades para a remoção da corante alaranjado de metila mediante a avaliação das isotermas de adsorção em função do pH e temperatura, onde a capacidade máxima de adsorção da corante foi em pH 5 e a mínima em pH 11. Além disso, a temperatura adequada para a adsorção da corante foi 25°C. Os resultados obtidos mostraram uma alta capacidade de adsorção para o alaranjado de metila com a hidrotalcita como adsorvente.

CONCEIÇÃO E SIBELE *et al.*, (2007) reportaram que as propriedades de adsorção das hidrotalcitas podem ser combinadas com óxidos de ferro para produzir adsorventes magnéticos. Os compósitos mostraram alta capacidade de adsorção para diferentes contaminantes aniônicos em solução aquosa, não apresentando redução na capacidade de adsorção quando comparados com a hidrotalcita pura de partida.

YANG *et al.*, (2006) reportam o estudo da preparação de uma hidrotalcita de Mg-Al e a avaliação das suas propriedades como adsorvente para a eliminação de tiocianato usando a hidrotalcita calcinada e natural. Os resultados obtidos mostraram que para a hidrotalcita calcinada a capacidade de adsorção para a eliminação de tiocianato foi muito maior que para a forma natural numa faixa de pH de 5,5 e 10. As isotermas de adsorção têm o modelo de Langmuir e uma cinética de primeira ordem.

3.13. Isotermas de adsorção

A avaliação das isotermas de adsorção é fundamental para o entendimento do mecanismo de adsorção. Informações importantes em relação a como as moléculas

se distribuem entre a fase líquida e a fase sólida, quando o equilíbrio é alcançado, podem ser interpretadas baseando-se na isoterma de adsorção (GILES *et al.*, 1960).

Para avaliar adequadamente um projeto de um sistema de adsorção é importante estabelecer a correlação mais apropriada para as curvas de equilíbrio. A capacidade de adsorção no equilíbrio pode ser obtida pela medida da isoterma de adsorção no adsorvente (CHEUNG *et al.*, 2009).

As isotermas de adsorção indicam (VASQUES, 2008):

- como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

A Figura 5 mostra os tipos mais comuns de isotermas, como a isoterma linear que passa pela origem e onde a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. As isotermas convexas são mais favoráveis, pois mostram que grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de adsorvente.

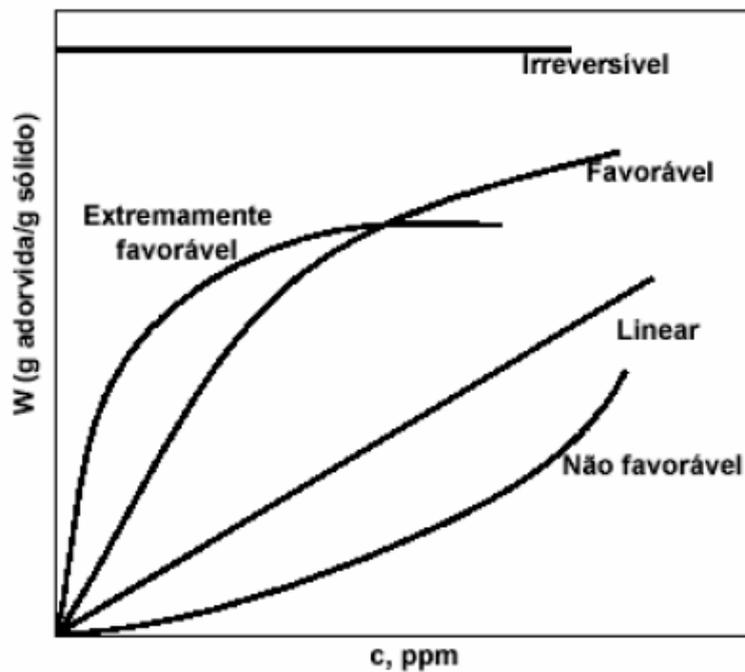


Figura 5. Isotermas de adsorção. Fonte: GONÇALVES, 2008.

Segundo GILES *et al.*, (1960), foi proposta um sistema de classificação para isotermas de sorção em solução aquosa, como pode ser observado na Figura 6:

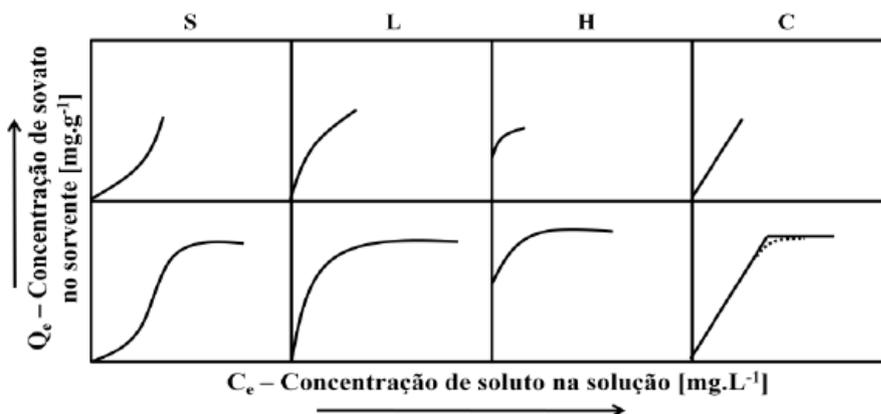


Figura 6. Sistema de classificação das isotermas segundo GILES *et al.*, (1960).

Fonte: ZANELLA, 2012.

As isotermas de sorção segundo GILES *et al.*, (1960) são divididas em quatro classes principais, de acordo com a natureza da inclinação da porção inicial da curva:

(i). **Isoterma S**: caracterizada por uma inclinação inicial com tendência a verticalização com o aumento da concentração de soluto na solução e consequente aumento das moléculas sorvidas, o que sugere que a afinidade entre o sorvente e o sorvato a baixas concentrações é menor que a afinidade entre o soluto e solvente;

(ii). **Isoterma L (Langmuir)**: caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração de soluto na solução, o que indica alta afinidade do sorvente pelo soluto a baixas concentrações e a diminuição da superfície livre do sorvente. As moléculas são sorvidas na superfície, às vezes os íons sorvidos apresentam atração intermolecular particularmente forte;

(iii). **Isoterma H (High affinity)**: caracterizada por uma inclinação inicial muito grande (vertical) seguida por uma região quase horizontal, o que indica alta afinidade do sorvente pelo soluto, muitas vezes dada por solutos sorvidos como micelas iônicas. Portanto, existem diferentes modelos empregados para avaliar as isotermas de adsorção, alguns dos mais importantes são os modelos de isotermas Langmuir, Freundlich, e Redlich- Peterson.

(iv). **Isoterma C (Partição constante)**: caracterizada por uma inclinação constante indicando que o soluto é sorvido mais rapidamente que o solvente.

No equilíbrio de adsorção existe uma proporção definida de soluto repartida nas duas fases líquida e sólida. A forma normal que é expressa esta distribuição é mediante a capacidade de equilíbrio definida como:

$$q_{e,exp} = \frac{(C_i - C_e)V}{M_s} \text{ (equação 1)}$$

Onde C_i é a concentração inicial dos íons, C_e é a concentração dos íons no equilíbrio, V é o volume e M_s é a massa.

O processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente por meio das isotermas. Além disso, para um bom desempenho de um sistema de adsorção para remoção de corantes é importante descrever os dados de equilíbrio por meio de um modelo matemático e avaliar os fatores que influenciam nessa adsorção. Dentre os principais fatores que influenciam o processo de adsorção podemos destacar o pH, temperatura, tempo de sorção e concentração da solução, além das características físico-químicas do adsorvente e do adsorvato (SHIMMEL, 2008).

Portanto, adsorção descrita em termos de isoterma, mostra a relação entre a concentração na fase aquosa do adsorvato e a quantidade adsorvida numa temperatura constante. A isoterma, então, reflete um equilíbrio e, dentre os principais modelos propostos, encontram-se os de Langmuir, de Freundlich e linear como pode ser observado na Figura 7.

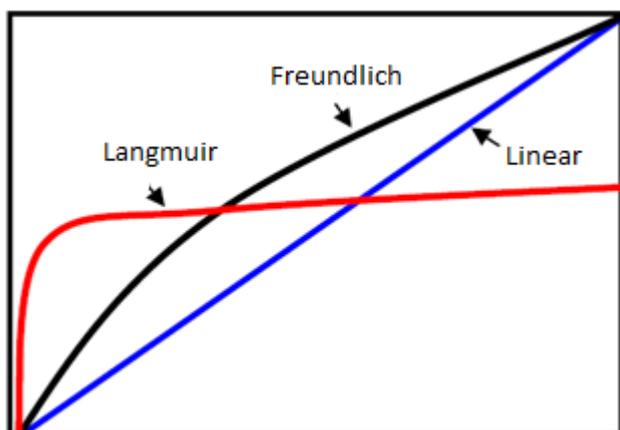


Figura 7. Isotermas de Langmuir, de Freundlich e linear. Fonte: DA ROSA, 2009.

3.13.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir fornece uma descrição mais adequada da adsorção em monocamadas (NETZ e ORTEGA, 2008). Este modelo define o processo de adsorção em superfícies sólidas como uma reação de associação/dissociação (GUILARDUCCI *et al.*, 2006):



onde A representa a espécie a ser adsorvida e B, os sítios adsorventes livres presentes na superfície. Para baixas concentrações em um sistema homogêneo verifica-se a relação:

$$[AB] \propto [A]$$

A teoria de Langmuir é muito utilizada para a descrição de dados experimentais de adsorção. O modelo de Langmuir supõe a adsorção de moléculas sob um número fixo bem definido e localizado de sítios, todos energeticamente equivalentes, com capacidade de adsorver apenas uma molécula por vez, e sem que esta interaja com as demais adsorvidas pelos sítios vizinhos, o que equivale a considerar o mesmo calor de sorção para todos os centros ativos da superfície. A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 2:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \text{ (equação 2)}$$

onde: q_e quantidade sorvida no equilíbrio, expressa em (mg.g⁻¹); q_{max} constante de capacidade máxima de sorção, expressa em (mg.g⁻¹); K_L constante de energia de sorção, expressa em (L.mg⁻¹); e C_e concentração do íon em equilíbrio, expressa em (mg.L⁻¹).

3.13.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é modelada como uma equação exponencial e tem ampla aplicação em sistemas heterogêneos (ALVES, 2013). O modelo de Freundlich leva em consideração as interações entre o substrato e o substrato adsorvido, tendo em vista a heterogeneidade da superfície do material adsorvente (ATKINS; PAULA, 2008). A seguinte equação representa a isoterma de Freundlich:

$$q_e = K_f C_e^{1/N} \text{ (equação 3)}$$

Onde: q_e quantidade sorvida no equilíbrio, expressa em (mg.g^{-1}) ; K_f capacidade de sorção, expressa em $(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$; e C_e concentração do íon em equilíbrio, expressa em (mg.L^{-1}) . K_f e $1/N$ são parâmetros empíricos de Freundlich, que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a capacidade de sorção do sorvente e com a intensidade de sorção, respectivamente. O expoente $1/N$ fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de $1/N$ no intervalo $0,1 < 1/N < 1$ representam condições de sorção favorável. Quanto mais próximo de 1 for o valor de $1/N$, mais favorável é o processo de sorção.

3.13.3. Isoterma de Redlich- Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é usada para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações e pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos.

$$q_e = \frac{(K_R C_e)}{1 + a_R C_e^N} \text{ (Equação 4)}$$

Onde:

K_R e a_R são as constantes de Redlich-Peterson (L mg^{-1})

N é o expoente que varia de 0 a 1.

Este tipo de isoterma mistura as propriedades dos modelos de Langmuir e Freundlich e o mecanismo de adsorção que usa é um híbrido. Este modelo apresenta uma dependência linear da concentração no numerador e exponencial no denominador (MESTANZA, 2012).

4. Materiais e Métodos

4.1. Especificações dos reagentes e dos sorventes

Foram utilizados como sólidos sorventes duas hidrotalcitas a base de magnésio-alumínio e magnésio-ferro (HDL-MgAl e HDL-MgFe) e também um hidroxicarbonato de magnésio (HC-Mg). Como sorvato foi utilizado o corante vermelho reativo 120 (reativo SIGMA-ALDRICH RO 378).

4.1.1. Sólidos sorventes

Os sólidos sorventes estudados foram preparados pelo método de coprecipitação no Laboratório de processos catalíticos PROCAT da UFRGS. Foram preparadas as seguintes soluções aquosas: Solução “A”, composta pela mistura de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,667M) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,333M) para HDL-MgAl e uma mistura de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,667M) e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,5M) para HDL-Fe, além de uma Solução “B”, composta pela mistura de NaOH (1M) e Na_2CO_3 (1M). Para a síntese do HC-Mg a Solução “A” foi composta por $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1M) e a Solução “B” apenas por Na_2CO_3 (2M).

Em seguida, com o auxílio de duas bombas peristálticas operando com velocidade de adição de 1 mL/min, misturaram-se as duas soluções num reator contínuo encamisado e de vidro, em temperatura de 50 °C, com pH constante e sob agitação vigorosa. Ambos os catalisadores foram envelhecidos durante 1 hora, em 50 °C e sob agitação. O precipitado formado foi filtrado, lavado com água deionizada para a remoção dos íons e seco em estufa a 80°C durante uma noite.

4.2. Caracterização

Os sólidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e medidas de área específica (área BET).

Os difratogramas dos materiais foram obtidos utilizando um difratômetro de raios-X Bruker modelo D2 Phaser, usando radiação Cu- $k\alpha$, empregando-se o método do pó avaliado para o ângulo de difração 2θ , onde θ é o ângulo de incidência da radiação medido em graus ($^{\circ}$), entre 5 e 70° .

O método BET foi utilizado para determinar a área específica e as medidas foram realizadas no Laboratório de materiais cerâmicos –LACER da Escola de Engenharia da UFRGS, utilizando um equipamento NOVA 1000e, Surface Area e Pore Size Analyzer, da Quantachrome Instruments. Foi usado nitrogênio como gás inerte e foi feito um pré-tratamento com vácuo por um tempo de 1h a uma temperatura de 300 graus.

4.3. Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados usando um agitador de Wagner e frascos schott como pode ser observado na Figura 8.



Figura 8. Ensaios de adsorção usando um agitador de Wagner e frascos schott. Fonte: presente estudo.

Foram usados volumes de 100 mL de solução contendo vermelho reativo 120. Em cada ensaio, o sólido foi introduzido na solução e foram avaliados os parâmetros de processo (concentração dos adsorventes e tempo de contato) a fim de obter as melhores condições experimentais. Todos os experimentos foram realizados em duplicada.

4.3.1. Estudo do efeito da concentração dos sólidos sorventes

Para a realização deste estudo foram utilizadas diferentes concentrações de sólido sorvente (HDL-MgAl, HDL-MgFe e HG-Mg) (0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 e 0.35 g) em 100 mL de solução do vermelho reativo 120 (30 mg.L^{-1}) num tempo de sorção de 30 min e com agitação. Após, as soluções foram centrifugadas e analisadas no espectrofotômetro num comprimento de onda de 535 nm.

4.3.2. Estudo do efeito do tempo de contato

Com a concentração de sólido sorvente determinada conforme item anterior, foram realizados os ensaios de determinação do tempo de contato para a remoção do vermelho reativo 120 no processo de sorção. Os ensaios foram feitos com um volume de 100 mL de solução do vermelho reativo 120 (30 mg.L^{-1}) em tempos de agitação de 5, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 minutos. Após, as soluções foram centrifugadas e analisadas no espectrofotômetro a 535 nm.

4.4. Isotermas de equilíbrio de adsorção

Para as melhores condições experimentais obtidas de concentração dos sólidos e de tempo de contato foram construídas as isotermas através de realização de experimentos com variação da concentração da solução do poluente (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400 e 500 mg.L^{-1}). Foi usada uma temperatura de 25°C usando um sheaker como pode ser observado na Figura 9.



Figura 9. Isotermas de adsorção usando um sheaker. Fonte: Presente estudo.

A seguinte equação representa o balanço de massa do sorvato e foi utilizada para determinar a concentração de soluto sorvido na fase sorvente.

$$q_{e,exp} = \frac{(C_i - C_e)V}{M_s} \text{ (equação 5)}$$

Onde:

Q_e é a quantidade de soluto sorvido na fase sólida expressa em mg.g^{-1}

C_i a concentração de sorvato inicial expressa em mg.L^{-1}

C_e a concentração de equilíbrio ou final do sorvato expressa em mg.L^{-1}

V_o volume da solução

M_s a massa de sorvente expressa em g.

Os dados experimentais da concentração do poluente sorvido na fase sólida sorvente (q_e) em função da concentração de equilíbrio na fase fluida (C_e) devem ser ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Os valores dos parâmetros e do coeficiente de determinação (R^2) para as isotermas de sorção devem ser obtidos por regressão linear pelo método dos mínimos quadrados. O coeficiente de determinação pode-se calcular pela seguinte equação:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(q_{e,cal} - q_{e,exp})^2}{\sum(q_{e,exp} - \overline{q_{e,exp}})^2} \text{ (equação 6)}$$

Onde:

$q_{e,cal}$ é a quantidade sorvida no equilíbrio obtido com o modelo matemático

$q_{e,exp}$ é a quantidade sorvida no equilíbrio obtida com dados experimentais

$\overline{q_{e,exp}}$ é a quantidade média sorvida no equilíbrio obtida com dados experimentais; sendo expressos em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

O desvio padrão é estimado utilizando a seguinte equação.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(q_{e,cal} - q_{e,exp})^2}{N}} \text{ (equação 7)}$$

Onde:

s é o desvio padrão

$q_{e,cal}$ é a quantidade sorvida no equilíbrio obtido com o modelo matemático expressa em $mg.g^{-1}$

$q_{e,exp}$ é a quantidade sorvida no equilíbrio obtida com dados experimentais expressos em $mg.g^{-1}$

N é o número de pontos experimentais.

4.5. Determinação da concentração do poluente

A concentração do poluente foi determinada pelo método de espectrofotometria na região do ultravioleta no comprimento de onda de maior absorbância do poluente, neste caso para o vermelho reativo foi 535nm. A remoção foi analisada através da diferença entre a concentração da solução inicial e a concentração da solução final tratada com o sólido adsorvente.

Com os dados experimentais foi obtida curva de calibração apresentada na Figura 10. A equação obtida para a regressão linear foi $A = 0,0233 \times C$. Onde: A é a absorbância e C a concentração do corante vermelho reativo 120 em solução aquosa.

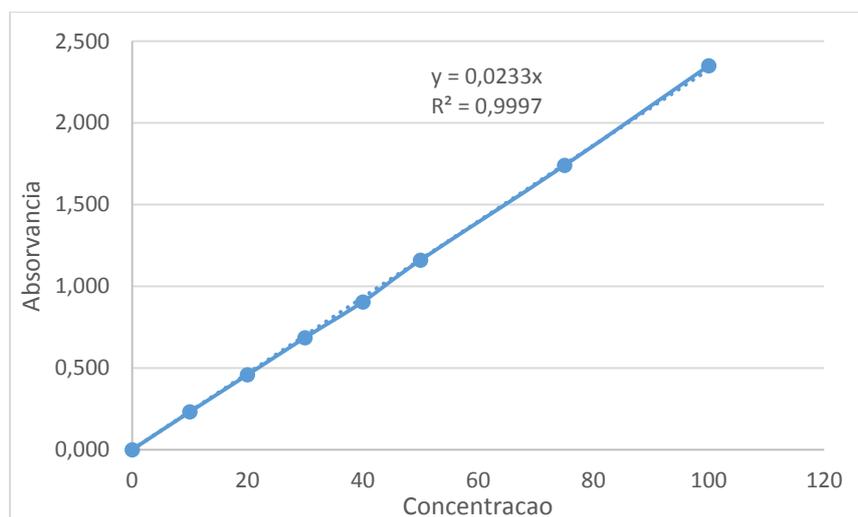


Figura 10. Curva padrão; Comprimento de onda: 535nm

Na Figura 10 da curva padrão; pode-se observar que a relação entre a absorvância e a concentração de vermelho reativo foi linear na faixa de 0 a 100 mg.L⁻¹. A reta foi obtida com base na Lei de Lambert-Beer, que estabelece uma relação entre a absorvância da solução e a sua concentração. Normalmente verificam-se desvios à lei para concentrações elevadas. No entanto, para a faixa de concentração de vermelho reativo 120 avaliada, foi obtida uma relação linear mesmo para valores elevados de concentração.

5. Resultados e Discussão

A seguir, são apresentados os resultados obtidos com os experimentos deste trabalho. Primeiramente são mostrados os resultados para a caracterização dos sólidos testados, após são apresentadas as condições mais adequadas de concentração dos sorventes e de tempo de retenção. Finalmente são mostrados os ensaios para obtenção das isotermas de sorção e os modelos avaliados.

5.1. Caracterização

Os materiais foram caracterizados mediante as técnicas de DRX e área BET. Os difratogramas das hidrotalcitas e do hidroxicarbonato de magnésio podem ser observados na Figura 11.

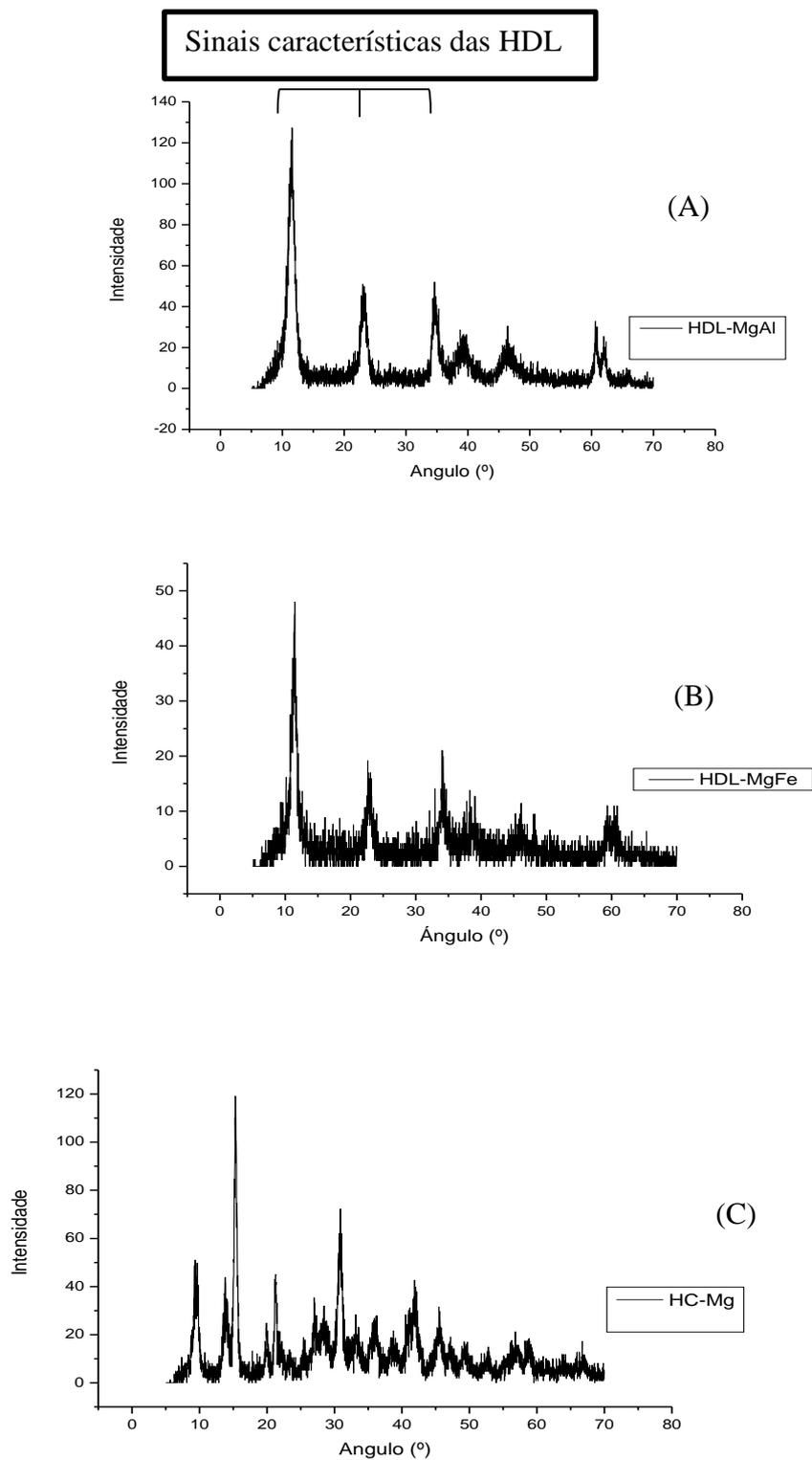


Figura 11. Difrátogramas de raios-X das hidrotalcitas. (A) HDL-Mg-Al, (B) HDL-MgFe e (C) HC-Mg

Como pode ser observado na Figura 11, os gráficos (A) e (B) que correspondem às hidrotalcitas mostram três picos principais de reflexão em aproximadamente 11° , 22° e 35° que representam as separações entre camadas características das hidrotalcitas. Estes materiais apresentam características comuns como a presença de picos intensos e agudos para valores baixos de ângulo e picos menos intensos a valores de ângulo maiores que geralmente são assimétricos (CAVANI *et al.*, 1991).

Portanto, as HDL sintetizadas apresentaram uma boa cristalização e uma estrutura entre camadas similar ao reportado na literatura por SHAN *et al.*, (2015), CONCEIÇÃO E SIBELE *et al.*, (2007) e TSYGNOK *et al.*, (2006). Comparando os difratogramas da HDL-Mg-Al e HDLMg-Fe, observa-se que o material contendo Al formou uma hidrotalcita com maior cristalinidade.

Na Figura 11, no gráfico (C) correspondente ao hidrocarbonato de magnésio, o difratograma mostra os picos a uma intensidade característica do sólido similares aos reportados pela literatura por ALVARADO *et al.*, (2000). Estes dados confirmam a boa cristalinidade da estrutura devido a que apresentam três picos de reflexão a aproximadamente 15° e 30° .

As áreas superficiais BET dos três sólidos avaliados foram comparados com as de outros sólidos adsorventes usados nos processos de remoção de poluentes como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3. Comparação das áreas superficiais dos sólidos avaliados e de outros adsorventes.

Sólido adsorvente	Área superficial (m ² /g)	Referência
HDL-MgAl	74,8	Presente estudo
HDL-MgFe	118,9	Presente estudo
HC- Mg	67,3	Presente estudo
zeólita de cinzas de carvão	53,4	CARVALHO <i>et al.</i> , 2010
Argila <i>in natura</i>	97,7	OLIVEIRA, 2010
Carvão ativado	717	GUILARDUCI <i>et al.</i> , 2006

Na Tabela 3 podem ser observados os valores da área superficial de diferentes tipos de compostos mais comumente usados nos processos de adsorção (Zeólitas, Argilas e carvão ativado) de poluentes em solução aquosa, mesmo assim como os valores de área superficial dos três sólidos avaliados.

Os valores de área superficial específica ou área BET obtidas para os sólidos testados possuem valores característicos das estruturas das hidrotalcitas já que este tipo de compostos geralmente apresentam valores menores a 100 m²/g (OCAÑA, 2005). Pode ser observado na Tabela 3, que o valor de a hidrotalcita com ferro possui uma maior área superficial que os outros dois sólidos testados, o que está de acordo com a menor cristalinidade deste material. Este fato é importante devido a que a capacidade de remoção do soluto está relacionada com a área superficial disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorvato, já que uma menor área superficial

disponível e a adsorção de moléculas de maior tamanho apresentariam dificuldade de acesso aos poros internos das partículas sólidas.

Os valores de área superficial dos sólidos testados foram comparados com outros adsorventes comumente usados e pode-se evidenciar que o valor de área BET obtida pelos três os sólidos avaliados ficaram na média na comparação com a zeolita e a argila. Porém, o carvão ativado possui uma área superficial bem maior que os outros compostos, devido a que é um tipo de material carbonoso poroso caracterizado por possuir uma grande área superficial interna que lhe confere a propriedade de alta adsorção (OLIVEIRA, 2003).

5.2. Determinação das condições experimentais de adsorção

Ensaio de sorção foram realizados com o objetivo de determinar as condições experimentais escolhidas para o processo de sorção do corante vermelho reativo 120 em HDL-MgAl, HDL-MgFe e HC-Mg. Para tal, foi avaliada a influência dos parâmetros concentração de sólido sorvente e tempo de residência.

5.2.1. Determinação da concentração de sólido adsorvente

A influência da concentração dos sólidos (HDL-MgAl, HDL-MgFe e HC-Mg) na remoção do corante vermelho reativo 120 em solução via sorção foi determinada em pH natural e tempo de residência de 30 min.

Figura 12 mostra o efeito da concentração dos sólidos sorventes na concentração final do corante vermelho reativo 120.

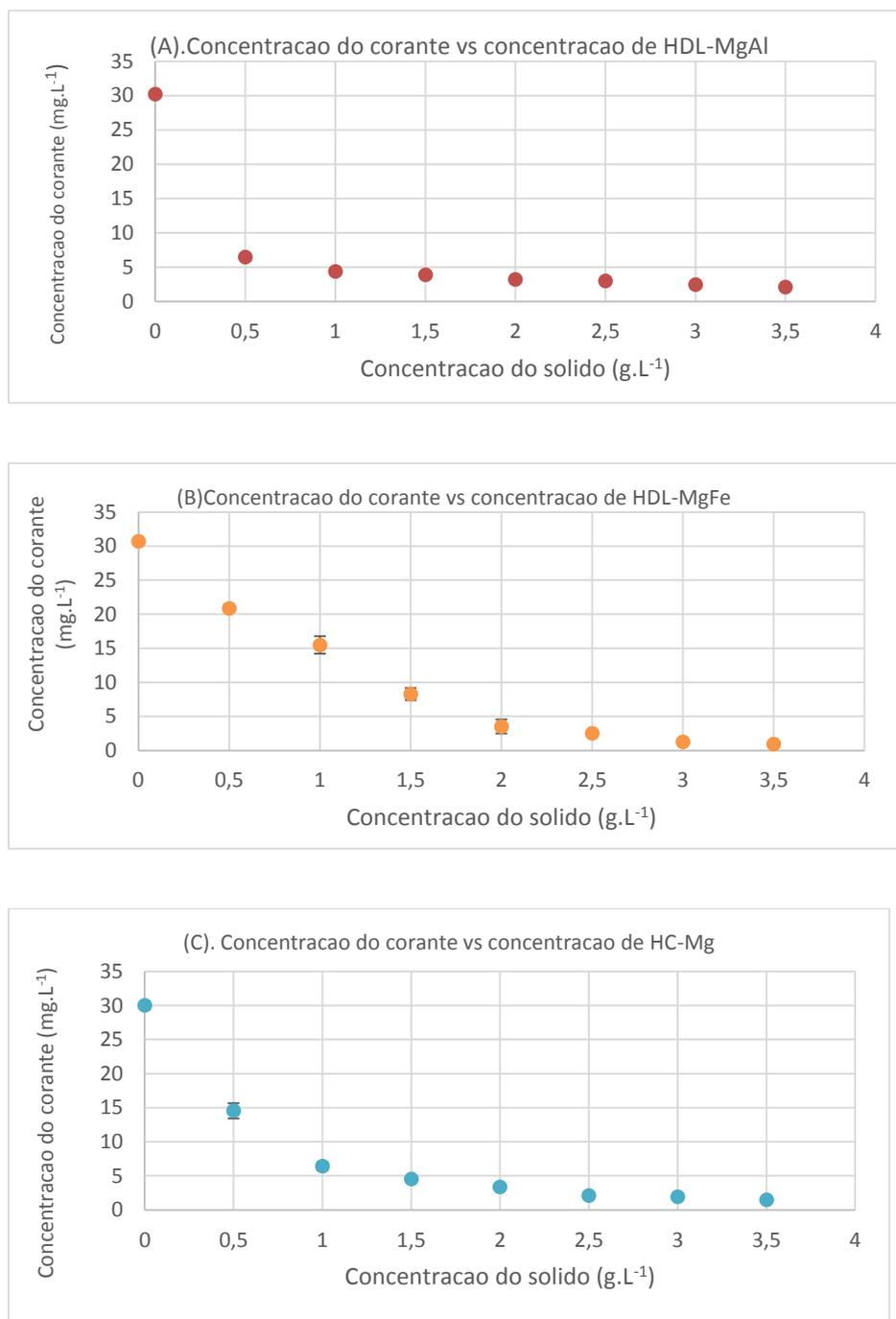


Figura 12. Efeito da variação da concentração dos sólidos sorventes na remoção de vermelho reativo 120. Condições: tempo de sorção 30 min, pH natural e concentração inicial de aproximadamente 30 mg.L⁻¹ do corante. (A) HDL-MgAl, (B) HDL-MgFe e (C) HC-Mg.

Figura 12 mostra que a concentração do corante adsorvida aumenta com o aumento da concentração dos sólidos adsorventes nos três casos avaliados. Assim, a concentração residual do corante vermelho reativo 120 diminui gradativamente. Observa-se que a remoção depende da concentração inicial do corante que no presente estudo foi de aproximadamente 30 mg.L^{-1} .

Figura 12 mostra que após 1 g.L^{-1} para HDL-MgAl (A) e HC-Mg (C), e após de 2 g.L^{-1} para HDL-MgFe (B), o equilíbrio inicia até atingir a saturação da superfície do sólido.

Segundo ZANELLA. *et al*, (2012), os resultados obtidos podem ser explicados por avaliação do comportamento da área total de sorção. O aumento da quantidade de sólido sorvente no sistema possibilita o aumento da área de sorção, desta forma, o teor do corante na solução residual é reduzido.

Na Tabela 4 podem ser observados os dados de porcentagem de remoção para o vermelho reativo 120 em solução aquosa para os diferentes sólidos avaliados.

Tabela 4. Efeito da variação da concentração dos sólidos adsorventes na remoção de vermelho reativo 120.

Concentração do sólido (g.L ⁻¹)	Remoção do vermelho reativo com HDL-MgAl (%)	Remoção do vermelho reativo com HDL-MgFe (%)	Remoção do vermelho reativo com HC-Mg (%)
0,5	78,8	32,1	51,7
1	85,4	50,3	78,7
1,5	87,1	72,9	85,0
2	89,4	88,5	88,7
2,5	90,4	91,8	93,0
3	92,1	95,8	93,7
3,5	93,4	96,9	95,0

Como pode ser evidenciado na Tabela 4, a porcentagem de remoção máxima foi atingida na concentração de 3,5 g.L⁻¹ para os três sólidos testados com um valor de 93,4% de remoção para o caso do sólido de HDL-MgAl, 96,9% para HDL-MgFe e 95% para HC-Mg, mas desde o ponto de vista econômico do processo e tendo em conta o equilíbrio evidenciado na Figura 12, com a concentração de sólido sorvente próximo a 2,5 g.L⁻¹ foi alcançado o valor próximo ao 90% de remoção do corante para HDL-MgAl e HC-Mg e uma concentração do 2 g.L⁻¹ para HDL-MgFe que é muito próxima a remoção máxima atingida nos ensaios.

Portanto, a condição mais adequada para a remoção do vermelho reativo foi determinada para 2,5 g.L⁻¹ para HDL-MgAl e HC-Mg, e 2 g.L⁻¹ para HDL-MgFe.

Na Tabela 4 também pode ser observado que para baixas concentrações do sólido a HDL-MgAl atingiu um porcentagem maior de remoção que os outros dois sólidos avaliados com um valor de 78,8%, porém, para uma concentração maior, o máximo valor atingido foi pelo adsorvente de HDL-MgFe com um porcentagem de 96,9% fato que pode ser causado devido a que a hidrotalcita de Mg e Fe possui uma área superficial (Tabela 3) maior que os outros sólidos testados resultando numa maior capacidade de remoção do corante, mas também pode ser influenciado por outros parâmetros físicoquímicos do sorvente e o sorbato.

5.2.2. Determinação do tempo de adsorção

Para este estudo foram utilizados os parâmetros pH natural, concentração de 2,5 g.L⁻¹ para HDL-MgAl e HC-Mg, e 2 g.L⁻¹ para HDL-MgFe.

Figura 13 apresenta o efeito do tempo de adsorção na remoção do corante vermelho reativo 120.

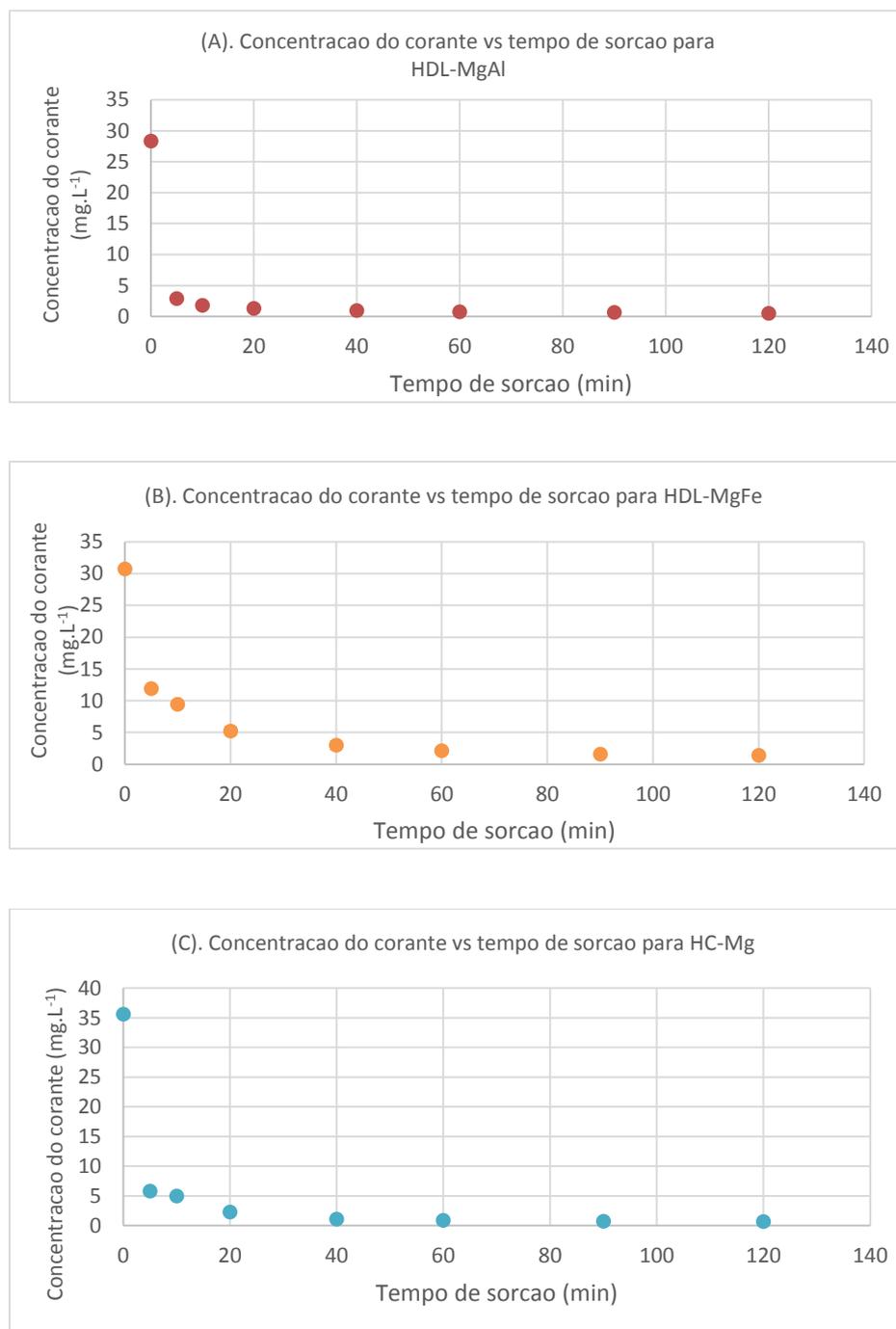


Figura 13. Efeito do tempo de adsorção na remoção de vermelho reativo 120. Condições: concentração inicial de aproximadamente 30 mg.L^{-1} do corante, pH natural e concentração de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ para HDL-MgAl e HC-Mg, e 2 g.L^{-1} para HDL-MgFe. (A) HDL-MgAl, (B) HDL-MgFe e (C) HC-Mg.

Figura 13 pode ser observada a remoção do corante vermelho reativo 120 em diferentes tempos de adsorção para os três sólidos testados. Os gráficos evidenciam que as hidrotalcitas e o hidroxicarbonato apresentam uma cinética muito rápida para o processo de remoção do corante já que num tempo de 5 minutos foi adsorvido mais de 60% do corante com HDL-MgFe e acima de 80% com HDL-Mg-Al e HC-Mg como pode ser observado na Tabela 5, fato que é muito importante devido a que uma remoção rápida do adsorvato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo indicam que os adsorventes usados são eficientes. O menor percentual removido de corante com HDL-Mg-Fe neste intervalo de tempo pode estar relacionado com a menor concentração utilizada deste sólido.

Tabela 5. Efeito da variação de tempo de sorção para os sólidos sorventes na remoção de vermelho reativo 120.

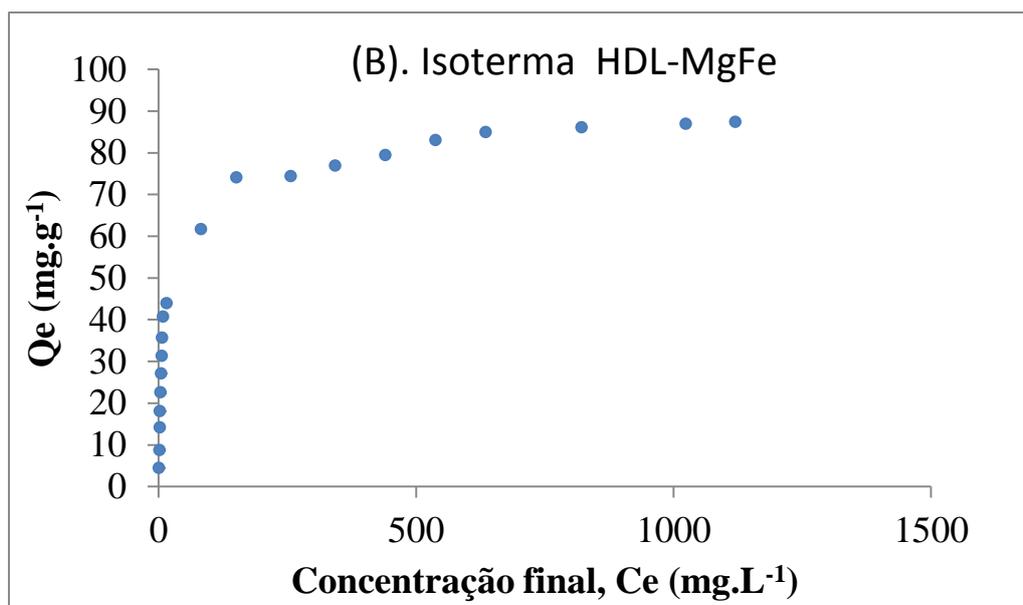
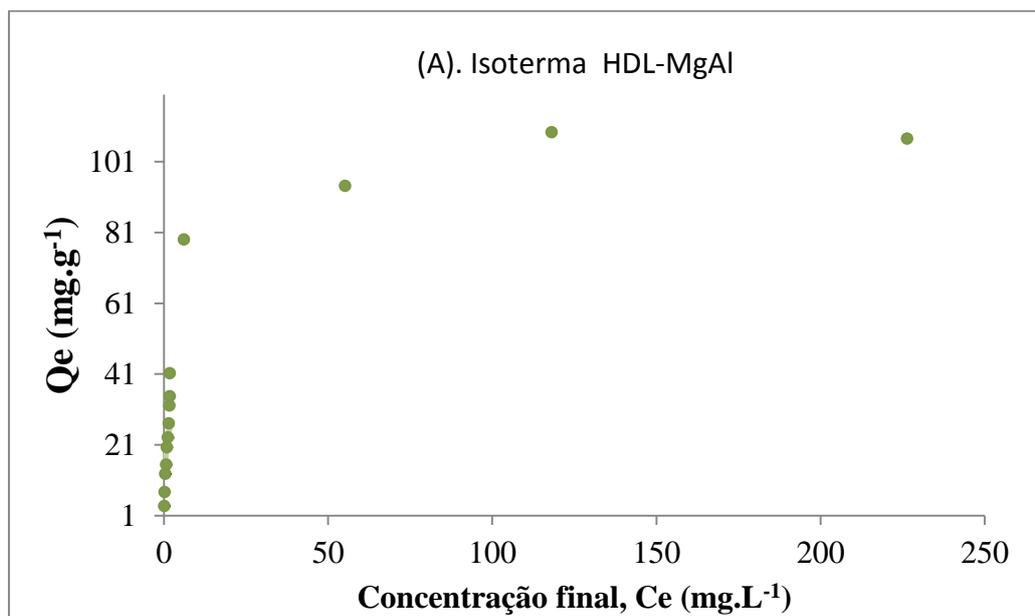
Tempo de sorção (min)	Remoção do vermelho reativo com HDL-MgAl (%)	Remoção do vermelho reativo com HDL-MgFe (%)	Remoção do vermelho reativo com HC-Mg (%)
5	89,8	61,2	81,0
10	93,6	69,3	83,7
20	95,4	83,0	92,5
40	96,5	90,4	96,4
60	97,2	93,1	97,1
90	97,5	94,8	97,7
120	98,2	95,4	97,7

Na Tabela 5 pode ser observado que para os sólidos a porcentagem máxima de remoção do corante vermelho reativo 120 atingido foi para o tempo de 120 minutos com um valor de 98,2% de remoção para o caso do sólido de HDL-MgAl, 95,4% para HDL-MgFe e 97,7% para HC-Mg, sendo o sólido adsorvente de Mg e Al o composto onde a cinética de sorção foi muito mais rápida e eficiente, já que num tempo de 5 min foi possível remover aproximadamente 90% do corante.

Figura 13 e nos dados da Tabela 5 pode ser observado que para os três sólidos testados, a cinética de remoção do corante é mais rápida até aproximadamente 20 min. Após um tempo de 60 minutos a remoção do corante ocorre lentamente e a variação de concentração não é relevante ao longo do tempo. Isto acontece devido a que inicialmente têm-se todos os sítios ativos livres na superfície dos sólidos adsorventes resultando em uma rápida sorção. Ao serem ocupados pelo sorvato, estes sítios livres tendem a diminuir, levando ao ponto de saturação dos sólidos (ZANELLA, 2012). Portanto, foi determinado que a condição mais adequada para a remoção do vermelho reativo 120 é dada num tempo de 60 minutos para os três sólidos sorventes.

5.3. Determinação das isotermas de adsorção

A isoterma de sorção representa a relação de equilíbrio existente entre o soluto na solução e o sorvato retido no sorvente. Na Figura 14 está representada a curva q_e versus C_e com os dados experimentais para a sorção do corante vermelho reativo 120 em solução aquosa por meio dos sólidos testados.



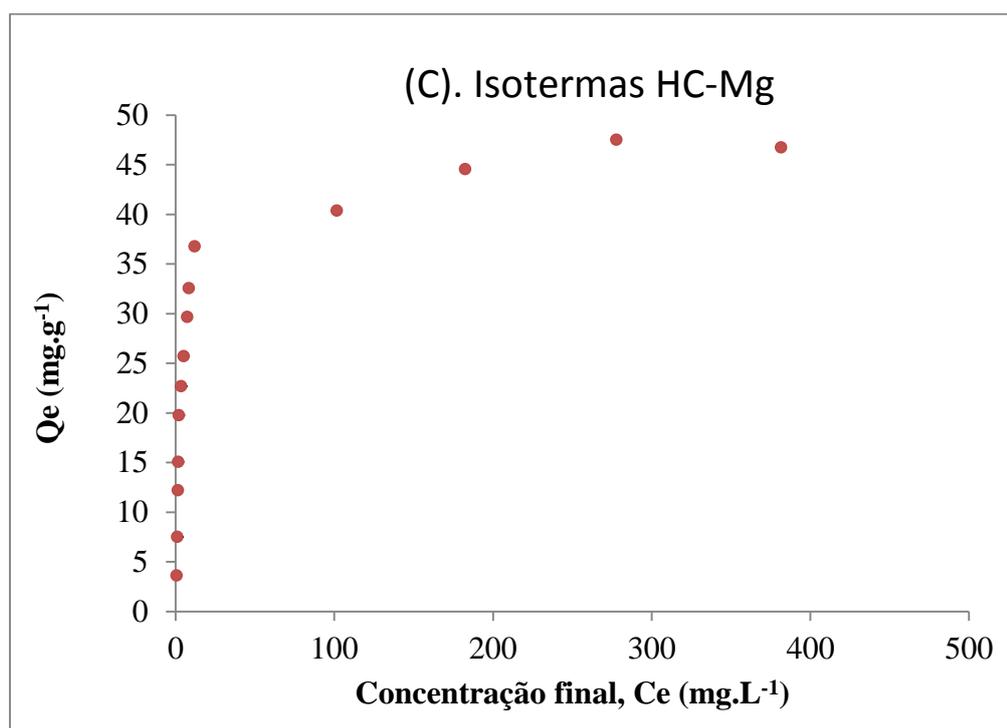


Figura 14. Isoterma de sorção de vermelho reativo 120 em (A) HDL-MgAl, (B) HDL-MgFe e (C) HC-Mg. Condições: pH natural, tempo de sorção 60 min, concentração de sólido sorvente 2,5 g.L⁻¹ para HDL-MgAl e HC-Mg, e uma concentração de 2 g.L⁻¹ HDL-MgFe.

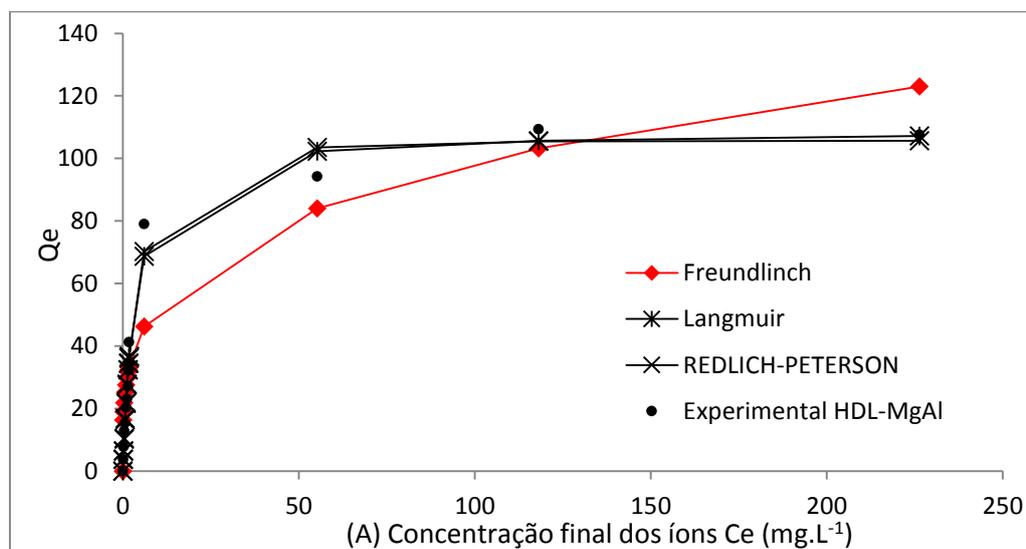
Na Figura 14 pode ser evidenciado que a capacidade de adsorção aumenta com a concentração de equilíbrio do corante na solução devido à saturação progressiva da monocamada para os três sólidos avaliados. É possível concluir que as isotermas são favoráveis devido a que apresentam forma côncava em relação ao eixo C_e comparado pelos modelos descritos na Figura 5.

De acordo com os modelos de isoterma propostos por GILES *et al.*, (1974), as isotermas para os três sólidos testados podem ser classificadas como de Tipo L (Figura 6), indicando a formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente onde a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorvato até a saturação do adsorvente e depois,

possuem uma inclinação aproximadamente constante e que não aumenta com a concentração de soluto na solução, o que indica alta afinidade do sorvente pelo soluto a baixas concentrações.

Para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, foram ajustados os dados experimentais utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

Para prever se a sorção do vermelho reativo 120 em solução aquosa foi eficiente ou não, levou-se em consideração a forma da isoterma, os parâmetros estatísticos e os valores das constantes para cada modelo sem linearizar. A Figura 15 mostra a comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson bem como os dados experimentais do equilíbrio de sorção do corante.



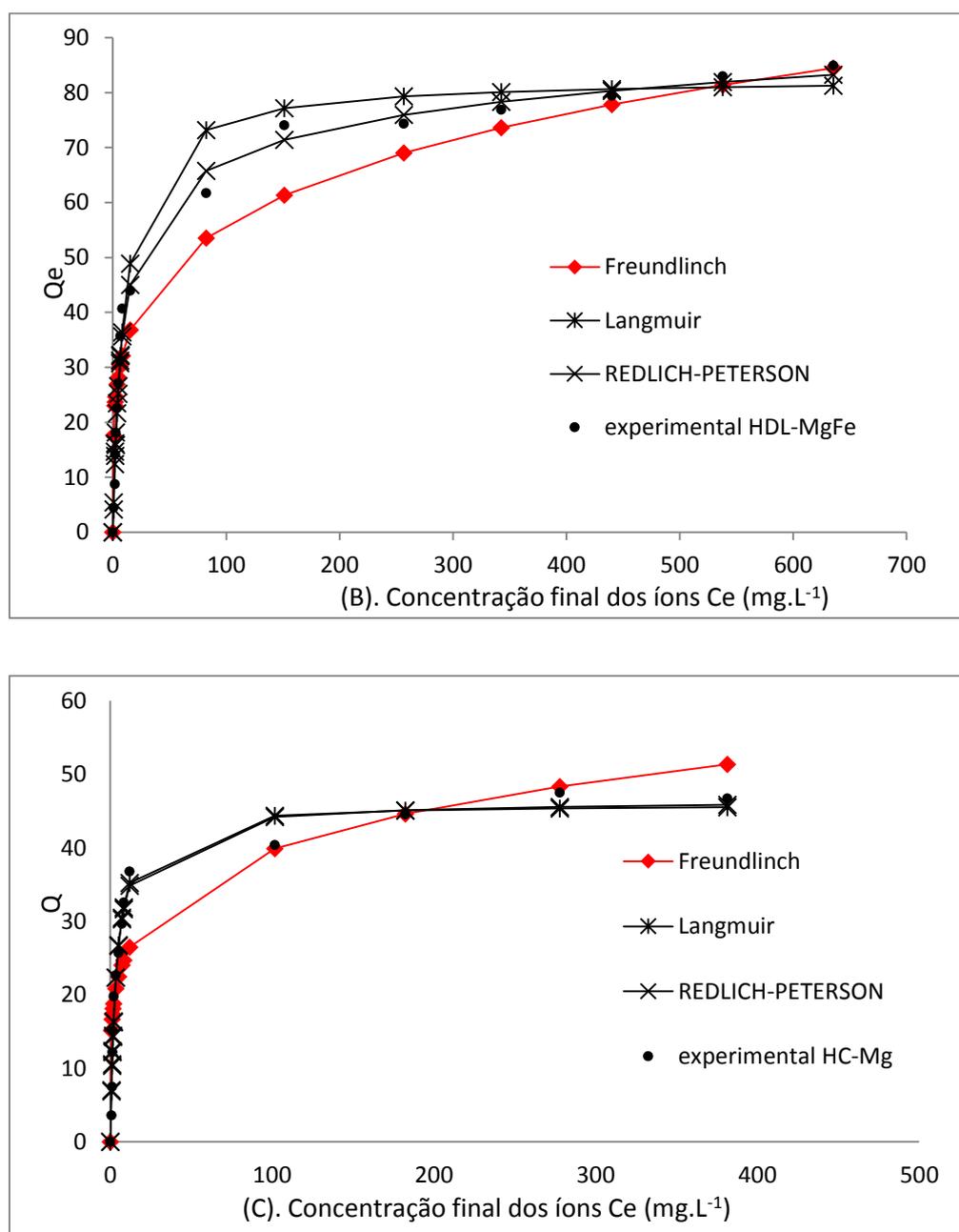


Figura 15. Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isothermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson e os dados experimentais de sorção de vermelho reativo em (A). HDL-MgAl, (B). HDL-MgFe e (C). HC-Mg. Condições: pH natural, tempo de sorção 60 min, concentração de sólido sorvente 2,5 g.L⁻¹ para HDL-MgAl e HC-Mg e concentração de 2 g.L⁻¹ para HDL-MgFe.

A Figura 15 mostra os três modelos de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson para os três adsorventes testados na remoção do corante vermelho reativo 120. Inicialmente, pode ser observado que os três sistemas tem uma forma favorável ao processo uma vez que os modelos se ajustaram aos dados experimentais de forma satisfatória. Os valores estimados dos parâmetros das isotermas de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson e os valores da análise estatística para a sorção do corante em solução aquosa são apresentados a seguir.

Tabela 6. Parâmetros das isotermas de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson e análise estatística para a sorção do corante vermelho reativo em HDL-MgAl.

Freundlich		Langmuir		Redlich-Peterson	
K_f	28,3	$q_{máx}$	108,8	q_m	120,0
N	3,697	K_L	0,2832	K_R	0,2459
				N	1,0206
R^2	0,9067	R^2	0,9859	R^2	0,9862
Erro =	3,470	Erro =	0,465	Erro =	0,454

Como pode ser observado na Tabela 6, os modelos que melhor descreveram os dados de equilíbrio do corante vermelho reativo 120 na remoção com o sólido HDL-MgAl foram Langmuir e Redlich-Peterson, pois tiveram um valor para R^2 mais próximo de 1 e menores erros, mas não é possível estabelecer só um modelo porque os valores de R^2 para os dois modelos são muito próximos.

Tabela 7. Parâmetros das isotermas de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson e análise estatística para a sorção do corante vermelho reativo em HDL-MgFe.

Freundlich		Langmuir		Redlich-Peterson	
k_f	20,0	$q_{máx}$	85,6	q_m	48,9
N	4,484	K_L	0,0945	K_R	0,2243
				N	0,9156
R^2	0,9451	R^2	0,9822	R^2	0,9943
Erro =	1,043	Erro =	0,339	Erro =	0,108

Na Tabela 7 pode ser observado que o modelo que melhor descreveu os dados de equilíbrio do corante vermelho reativo 120 na remoção com o sólido HDL-MgFe foi Redlich-Peterson, pois tem um valor para R^2 mais próximo de 1 e erro relativamente baixo, além de apresentar um valor de N inferior a 1 o qual descreve um bom ajuste dos dados para o presente modelo.

Tabela 8. Parâmetros das isotermas de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson e análise estatística para a sorção do corante vermelho reativo em HC-Mg.

Freundlich		Langmuir		Redlich-Peterson	
k_f	16,5	$q_{máx}$	45,9	q_m	43,9
N	5,230	K_L	0,2747	K_R	0,2983
				N	0,9911
R^2	0,8660	R^2	0,9831	R^2	0,9833
Erro =	1,272	Erro =	0,153	Erro =	0,152

A Tabela 8 mostra que os modelos que melhor descreveram os dados de equilíbrio do corante vermelho reativo 120 para o sólido de HC-Mg foram Langmuir e Redlich-Peterson, devido a que tiveram um R^2 mais próximo de 1 e menores erros, mesmo assim como no caso do HDL-MgAl, também não foi possível estabelecer só um modelo porque os valores de R^2 para os dois modelos são muito próximos.

Os resultados para as isotermas para os sólidos sorventes testados (hidrotalcitas e hidroxicarbonato) mostram resultados similares em relação aos modelos de isotermas apresentados, sendo o modelo de Redlich-Peterson o modelo presente em todos os sistemas avaliados, além do modelo de Langmuir estar presente para HDL-MgAl e HC-Mg. Estes tipos de modelos indicam que os processos ocorreram em sítios homogêneos e específicos dos sólidos.

Os resultados da Tabela 6, Tabela 7 e a Tabela 8 mostram que o valor para $q_{máx}$ (máxima capacidade de adsorção) tem valores maiores para HDL-MgAl, apesar deste não ser o sólido com maior área superficial (Tabela 3). Este fato pode ser explicado devido a que a capacidade máxima de adsorção não é somente influenciada pela

superfície dos sólidos adsorventes, mas também por diversos fatores como, por exemplo, características dos sólidos, variáveis do processo, química do corante e condições da solução. Cabe ressaltar que as condições experimentais utilizadas no processo de adsorção influenciam os resultados de desempenho do adsorvente.

Além disso, a retenção dos corantes pelos materiais adsorventes envolve várias forças atrativas, como interação iônica, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e ligações covalentes. Dependendo do tipo de corante, uma ou mais forças atuarão no processo de adsorção (DE CARVALHO, 2010).

Os resultados dos modelos foram comparados com os obtidos por outros autores usando o mesmo corante e diferentes sólidos sorventes. Como poderá ser observado a seguir, os modelos obtidos correspondem aos modelos de Langmuir e Redlich-Peterson, ao igual que o presente estudo.

DA ROSA (2009), fez o estudo da remoção do corante vermelho reativo 120 usando como sólido adsorvente sal de quitosana quaternário. O autor obteve as isotermas de adsorção a uma temperatura de 25°C e verificou que o modelo que apresentou um melhor ajuste dos dados foi a isoterma de Langmuir com uma capacidade máxima de adsorção do corante q_m de 415 mg. g⁻¹ e um valor de K_L de 0,065 g.mg⁻¹.

SHAN *et al.*, (2015) reportam o uso de uma hidrotalcita de magnésio e alumínio (Mg-Al-CO₃-LDH) na remoção de três corantes vermelhos reativos. Os resultados obtidos mostraram que a hidrotalcita adsorveu com eficiência os corantes com uma quantidade de 1 g de adsorvente e um tempo de residência de 60 minutos e o modelo descrito pelo sistema foi para uma isoterma de Langmuir com um valor de q_m de 59,49 mg. g⁻¹.

TABAK *et al.*, (2010) estudaram a remoção do corante vermelho reativo 120 em solução aquosa usando como sólido adsorvente bentonita modificada onde encontraram que o modelo que melhor ajustou-se aos dados experimentais foi a

isoterma de Langmuir com um valor de q_m de 81,97 mg. g⁻¹, um valor de K_L de 0,20 L.mg⁻¹ e uma cinética de segunda ordem.

DEMARCHI *et al.*, (2013) estudaram a remoção do corante vermelho reativo em leito fixo usando como sólido adsorvente quitosana modificada com ferro. O modelo mais adequado para descrever o processo foi o modelo de Redlich-Peterson com um valor de q_m de 433,84 mg. g⁻¹ um valor de K_L de 0,3920 L.mg⁻¹ seguindo uma cinética de pseudo-segunda ordem.

FÁVERE *et al.*, (2010) reportaram a remoção do corante vermelho reativo 120 usando quitosana. A partir do coeficiente de correlação linear (R^2), verificaram que o melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido empregando-se a isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de saturação da monocamada foi 0,065 L mg⁻¹, onde concluem que a baixa afinidade de adsorção do corante pode ser atribuída ao tamanho e à geometria molecular do corante, que produz um impedimento estérico maior, dificultando a interação com o adsorvente.

SENTHILKUMMAR *et al.*, (2005) estudaram a adosorção do corante vermelho reativo usando como adsorvente carvão ativado de coco (CFC) e de fibra de yuta (JFC). Os resultados indicaram que o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu o processo com valores de q_m de 181 e 200 mg.g⁻¹ para CFC e JFC respectivamente.

É importante destacar que o valor de K_L (constante de energia de sorção ou afinidade) no modelo de Langmuir descrito para os adsoverntes de HDL-MgAl e HC-Mg, indica a afinidade entre o sorvente e o sorvato e, também, se o processo é favorável. O valor de K_L depende da massa molar do sorvato envolvido no processo de sorção, do tempo e temperatura do sistema bem como do número de espaços elementares por m² da superfície do sorvente, ou seja, o número de moléculas sorvidas não pode exceder o número de sítios ativos, exceto pela formação de

camadas adicionais. Portanto, quanto maior o valor de K_L maior a força de interação na sorção.

Assim, os valores da constante K_L para sorção do corante vermelho reativo para o presente estudo (nos sólidos que tiveram o modelo de Langmuir) são menores que 1 L.mg^{-1} como pode ser observado na Tabela 6 e na Tabela 8 ao ser comparados com os valores de K_L obtidos por diversos autores usando diferentes tipos de sólidos sorventes, o valores de K_L igual a $0,2832 \text{ L.mg}^{-1}$ para HDL-MgAl e de $0,2747$ para HC-Mg obtido neste estudo indica boa afinidade e alta energia de sorção.

5.4. Aproveitamento Industrial

Nesta seção é apresentado um balanço dos resultados de adsorção obtidos neste trabalho, com o fim de destacar a potencial aplicação das hidrotalcitas sintéticas na remoção dos poluentes. Neste caso, corantes em processos industriais. Para isso, considera-se a aplicação das condições operacionais em uma hipotética planta piloto.

Usando os resultados de remoção percentual obtidos no ensaio de isoterma para a HDL-MgAl que foi o sólido com maior valor para q_{\max} (máxima capacidade de adsorção) encontra-se que a média da porcentagem de remoção é superior a 90 %, considerado um índice satisfatório de eficiência. Em uma estação de tratamento de efluentes industriais, busca-se alcançar índices semelhantes e por esta razão tal referência foi estabelecida considerando um tratamento em batelada.

As variáveis adotadas no processo hipotético de planta piloto foram: tempo de contato de 60 min, concentração de hidrotalcita de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ (de acordo com resultados do item 5.2.1 e 5.2.2) e concentração inicial de corante Vermelho Reativo 120 no efluente de 500 mg.L^{-1} (maior concentração avaliada nos ensaios de isotermas). A Figura 16 apresenta um esquema ilustrativo do tratamento de efluentes proposto.

Com as condições operacionais definidas, estima-se que seria possível tratar 1000L de um efluente contaminado com 500 mg.L^{-1} de corante vermelho reativo 120 através de processos de adsorção realizados em uma batelada, usando 2,5 kg de HDL-MgAl com uma eficiência de remoção estimada de 90 % por batelada.



Figura 16. Esquema proposto para o tratamento hipotético de efluente contaminado com vermelho reativo 120 com base nos resultados experimentais obtidos no trabalho.

Como pode ser observado na Figura 16, a massa usada para a remoção é pequena em comparação com a concentração do corante que poderia ser removido. Porém, ao final do processo de adsorção sugerem-se duas opções para os sólidos adsorventes utilizados: regeneração para reutilização ou disposição em Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP).

Para que se possam utilizar processos de regeneração nas hidrotalcitas, fazem-se necessários diversos estudos de desempenho e viabilidade operacional e econômica. Entretanto, mesmo que a regeneração seja possível, os sólidos adsorventes regenerados têm um tempo de vida útil e, portanto, quando esgotado, eles devem ser enviados para um ARIP.

É importante também considerar que as hidrotalcitas utilizadas neste trabalho como sólidos adsorventes são resíduos de processos de catálise heterogênea, devido a que na síntese do catalisador, após o peneiramento é produzido catalisador com tamanho de partícula muito pequena que não é totalmente usado, portanto, as hidrotalcitas foram usadas na adsorção para gerar um maior aproveitamento dos sólidos.

6. Conclusões e sugestões

Neste trabalho foram obtidos dados experimentais para a adsorção do corante vermelho reativo 120, empregando-se como sólidos sorventes dois tipos de hidrotalcitas (HDL-MgAl e HDL-MgFe) e um hidroxicarbonato (HC-Mg).

Os resultados da análise do efeito da concentração dos sólidos sorventes na remoção do corante mostraram que na concentração de sólido sorvente de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ foi alcançado o valor próximo ao 90% de remoção do corante para HDL-MgAl e HC-Mg. Este mesmo resultado foi obtido com uma concentração do 2 g.L^{-1} para HDL-MgFe que é muito próxima a remoção máxima atingida nos ensaios.

Na remoção do corante vermelho reativo 120 em diferentes tempos de adsorção foi evidenciado que as hidrotalcitas e o hidroxicarbonato apresentam uma cinética muito rápida para o processo de remoção do corante já que num tempo de 5 minutos foi adsorvido mais do 60% do corante. Além disso, a cinética de remoção do corante foi mais rápida até 20 min e após um tempo de 60 minutos a remoção do corante aumentou pouco. Portanto, foi determinado que a condição mais adequada para a remoção do vermelho reativo 120 é dada num tempo de 60 minutos para os três sólidos sorventes.

De acordo com isotermas de adsorção os modelos que melhor descreveram os dados de equilíbrio do corante vermelho reativo 120 na remoção com o sólido HDL-MgAl foram Langmuir e Redlich-Peterson, pois tiveram um valor para R^2 mais próximo de 1 (0,9859 e 0,9862 respectivamente) e menores erros, mas não foi possível estabelecer só um modelo porque os valores de R^2 para os dois modelos foram muito próximos.

O modelo que melhor descreveu os dados de equilíbrio do corante vermelho reativo 120 na remoção com o sólido HDL-MgFe foi Redlich-Peterson, pois tem um valor para R^2 mais próximo de 1 (0,9943) e erro relativamente baixo, além de apresentar

um valor de N inferior a 1 (0,91562) o qual descreve um bom ajuste dos dados para o presente modelo.

Para o sólido de HC-Mg os modelos que melhor descreveram os dados de equilíbrio do corante foram Langmuir e Redlich-Peterson, devido a que tiveram um R^2 mais próximo de 1 (0,9831 e 0,9833 respectivamente) e menores erros, mesmo assim como no caso do HDL-MgAl, também não foi possível estabelecer só um modelo porque os valores de R^2 para os dois modelos são muito próximos.

Os resultados das isotermas obtidas para os sólidos sorventes testados na remoção do corante vermelho reativo 120 mostram resultados similares. O modelo de Redlich-Peterson foi o modelo presente em todos os sistemas avaliados, enquanto que o modelo de Langmuir foi presente para HDL-MgAl e HC-Mg. Estes modelos indicaram que os processos de adsorção ocorreram em sítios homogêneos e específicos dos sólidos.

Os resultados da análise de DRX evidenciaram que os sólidos obtidos apresentam alta cristalinidade e uma estrutura tipo hidrotalcitas apresentando três picos principais de reflexão que mostram as separações entre camadas característicos deste tipo de composto.

Os valores obtidos de área superficial específica BET dos três sólidos avaliados foram 74,8, 118,9 e 67,3 m^2/g para HDL-MgAl, HDL-MgFe e HC-Mg respectivamente. A hidrotalcita de ferro possui uma maior área superficial que os outros dois sólidos testados, fato que é importante devido a que a capacidade de remoção do soluto está relacionada com a área superficial disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorvato.

Como sugestões para trabalhos futuros, observa-se a importância de realização de estudos complementares. Neste contexto, propõe-se:

- Testar hidrotalcitas calcinadas e fazer uma comparação na capacidade de adsorção com as hidrotalcitas sem calcinar (como foram usadas neste trabalho) com a finalidade de analisar a eficiência do processo de sorção do corante vermelho reativo 120.

- Realizar estudos de regeneração para o corante vermelho reativo 120 sorvido nas hidrotalcitas e avaliar economicamente o processo.

- Estudar a cinética de adsorção e dessorção do corante vermelho reativo usando como sólidos as hidrotalcita

- Testar o uso de hidrotalcitas na remoção de outros tipos de poluentes.

- Testar o uso de outros tipos de hidrotalcitas na remoção de poluentes.

Referências

Alcântara, M. A química do processamento têxtil, *Quim. Nova* 1996 (19), 1-11.

Alvarado, E., Torres, L., Fuentes, A., Quintana, P. Preparation and characterization of MgO powders obtained from different magnesium salts and the mineral dolomite. *Journal Polyhedron* 2000 (19), 2345-2351.

Alves, F. Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL - ABIT. [Online citado em: 10 de 05 de 2016] <http://www.abit.org.br/abit>.

Atkins, P. e Paula, J., *Physical Chemistry*. Oxford : Oxford, 2014.

Bayramoglu, G., Altintas, B., Yakup, M. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin, *Chemical Engineering Journal* 2009 (152), 339-346.

Carvalho, T., Fungaro, D., de Carvalho, J. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética, *Quim. Nova* 2010 (33), 358-363.

Cavani, F., Trifirb, F., Vaccari, A. Hydrotalcite-type anlonlc clays: preparation, properties and applications, *catalisys today* 1991 (11), 173-301.

Cheung, W., Szeto, Y., McKay, G. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. *Bioresource Technology* 2009 (100), 1143-1148, 2009.

Conceição, L., Sibeles, B., Moro, C., Oliveira, L. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Quim. Nova* 2007 (30), 1077-1081.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, Ministério do Meio Ambiente. [Online citado em: 26 de 04 de 2016] <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>.

Costa, E., Santana, A., Silva, H., Bezerra, C., Schultz, M. Uso da casca de arroz como adsorvente na remoção do corante têxtil vermelho remazol 5R, *Cad. Pesq., São Luís* 2009 (16), 44-50.

De Carvalho, T. Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão. Dissertação (Mestrado) – Autarquia Associada À Universidade De São Paulo, São Paulo, 2010.

Dallago, R., Smaniotto, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso, *Quim. Nova* 2005 (28), 433-437.

Da Rosa, S. Adsorção de corantes reativos utilizando sal quaternário de quitosana como adsorvente. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

Debrassi, A., Tonelli, M., Rodrigues, A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados, *Quim. Nova* 2011 (34), 764-770.

Demarchi, C., Campos, M., Antonio, C. Adsorption of textile dye Reactive Red 120 by the chitosan–Fe(III)-crosslinked: Batch and fixed-bed studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2013 (1), 1350-1358.

Dotto, G., Garcia, M., Oliveira, J., Almeida, L. 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. *Quim. Nova* 2011 (34), 1193-1199.

Dutra, F. Materiais sorventes empregados em diferentes métodos de preparo de amostras. Monografia - Coordenadoria do Curso de Química, Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2014.

Fávere, T., Riella, H., da Rosa, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. *Quim nova* 2010 (33), 1476-1481.

Féris, L. Aproveitamento de um subproduto do beneficiamento do carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD. 2001. Tese de Doutorado em Engenharia. Escola De Engenharia, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul – PPGEM– UFRGS. Porto Alegre, 2001.

Garg, V., Gupta, R., Yadav, A., Kumar, R. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology* 2003 (89),121-124.

Giles, C., Nakhwa, S., Smith, D. Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids. *Journal of Chemistry Society* 1960 (111), 20.

Gonçalves, L. Estudo da remoção de ânions de soluções aquosas por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., Lofrano, G. Emerging Compounds removal from Wastewater. *Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability* 2012 (10),978.

Guaratini, C., Valnice, M. Corantes têxteis, *Quim. Nova* 1998 (23), 1-8.

Guilarducci, V., Mesquita, J., Benedini, P., de Fátima, G. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino, *Quim. Nova*, 2006 (29), 1226-1232.

Hamadi, N., Chena, X., Mohammed, M., Max, F. Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust, *Chemical Engineering Journal* 2001 (84), 95–105.

Haro, N. Remoção de bisfenol-A por adsorção. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do SUL (UFRGS), Porto Alegre, 2013.

Hessel, C., Allègre, C., Maisseu, M., Charbit, F., Moulin, P. Guidelines and legislation for dye house effluents, *Journal of Environmental Management* 2007 (83), 171–180.

Huang, Z., Kee Lee, H. Materials-based approaches to minimizing solvent usage in analytical sample preparation, *Trends in Analytical Chemistry* 2012 (39), 228-244

Hunger, K. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH, 2003.

Kimura, I., Gonçalves A., Stolberg, J., Laranjeira, M., Fávere, D. Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 1999, 1-7.

Lemlikchi, W., Drouiche, N., Belaicha, N., Oubagha, N., Baaziz, B., Mecherri. Kinetic study of the adsorption of textile dyes on synthetic hydroxyapatite in aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015 (32), 233-237.

Machado, F., Bergmann, C., Fernandes, T., Lima, E., Royer, B., Calvete, T., Fagan, S. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 2011 (192), 1122–1131.

Mahmoodi, M., Hayati, B., Arami, M., Lan, C. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination* 2011(268), 117-125.

Mccabe, W., Smith, J., Harriott, P. *Unit operations of chemical engineering*. McGraw-Hill, 2001.

McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I., Marchant, R., Smyth, W. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes, *Appl Microbiol Biotechnol* 2001(56), 81–87.

Mestanza, M. Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes. Memoria de Doctorado - Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense De Madrid, 2012.

Netz, P., Ortega, G. fundamentos de físico-química - uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas, ARTMED, 2002.

Nguyen, T., Juang, R. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. *Chemical Engineering Journal* 2013 (219), 109-117.

Ocaña, M. Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: aplicación en catálisis básica. Memoria de Doctorado - Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense De Madrid, 2005.

Oliveira, C. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção de corante têxtil "remazol black B" sobre bagaço de cana in natura e carvão ativado. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal De Pernambuco, Recife, 2003.

Oliveira, E. Adsorção de Corantes da Indústria Têxtil (Indosol) em Resíduos Industriais (Lama Vermelha e Argila Esmectita). Dissertação (Mestrado) – Centro De Tecnologia e Geociências, Universidade Federal De Pernambuco, Recife, 2010.

PateL, V e vashI, R. *Characterization and Treatment of Textile Wastewater*. Elsevier, 2015.

Pergher, S., Oliveira, L., Smaniotto, A., Petkowicz, D. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água, *Quim. Nova* 2005 (28), 751-755.

Ramirez, L., Azuara, A., Martinez, J. Adsorción del naranja de metilo en solución acuosa sobre hidróxidos dobles laminares. *Acta Universitaria: Multidisciplinary Scientific Journal* 2015 (25), 25-34.

Schimmel, D. Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa qg em carvão ativado comercial. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual Do Oeste Do Paraná, Toledo, 2008.

Senthilkumaar, S., Varadarajan, P., Porkodi, K., Subbhuraam, C. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005 (284), 78-82.

Shan, R., Shan, A., Yan, L., Yang-Ming, Y., Yang, K., Shu-Jun, Y., Hai-Qin, Y., Bao-Cun, Z., Bin, D. Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg–Al-layered double hydroxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015 (21), 561-568.

Tabak, A., Baltas, N., Afsin, B., Emirik, M., Caglar, B., Erend, E. Adsorption of Reactive Red 120 from aqueous solutions by cetylpyridinium-bentonite, *Journal of Chemistry Technology Biotechnology* 2010 (85), 1199–1207.

Tamez, U., Akhtarul, I., Mahmud, S., Rukanuzzaman, M., Hazard, J. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 2009 (164), 53-60.

Toledo, T., Bellato, C., do Rosário, R., Oliveira, J. Adsorção de arsênio (V) pelo compósito magnético hidrotalcita - óxido de ferro, *Quim. Nova* 2011 (34), 561-567.

Tsyganok, A., Sayari, A. Incorporation of transition metals into Mg–Al layered double hydroxides: Coprecipitation of cations vs. their pre-complexation with an anionic chelator. *Journal of Solid State Chemistry* 2006 (179), 1830–1841.

Vasques, A. Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química e engenharia de alimentos, Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

Vasques, A., Souza, S., Weissenberg, M., Souza, A., Borges, J . Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil, *Eng Sanit Ambient* 2011 (16), 245-252.

Yang, M., Zhang, X., Wu, T., Cao, N., Wei, N., Bi, Y., Wang, J. Adsorption removal of thiocyanate from aqueous solution by calcined hydrotalcite. *Journal of Environmental Sciences China* 2006 (18), 23-28.

Zamora, P e Kunz, A. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, *Quim. Nova* 2002 (25), 78-82.

Zanella, O. Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl_2 : estudo de ciclos de sorção/regeneração. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do SUL (UFRGS), Porto Alegre, 2012.

Zollinger, H. *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. John Wiley & Sons, 2003.