



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
ENGENHARIA QUÍMICA**

GABRIELLA GADELHA LEAL DE SOUZA

**REMOÇÃO DE CORANTE PROVENIENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL
UTILIZANDO ARGILA BENTONITA IN NATURA**

**JOÃO PESSOA – PARAÍBA
MARÇO 2020**

TRABALHO FINAL DE CURSO
APRESENTADO À UNIVERSIDADE
FEDERAL DA PARAÍBA, COMO PARTE
DAS EXIGÊNCIAS DO PROGRAMA DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA PARA A OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE GRADUADA EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

ORIENTADORA: PROF. DR. GENARO
ZENAIDE CLERICUZI.

JOÃO PESSOA
MARÇO 2020

GABRIELLA GADELHA LEAL DE SOUZA

**REMOÇÃO DE CORANTE PROVENIENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL
UTILIZANDO ARGILA BENTONITA IN NATURA**

Trabalho aprovado em ____/____/____

Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi (UFPB/CT/DEQ)

Orientador

(UFPB/CT/DEQ)

Examinador

(UFPB/CT/DEQ)

Examinador Externo

JOÃO PESSOA

MARÇO 2020

DEDICO

Ao meu pai Roberto Victor por sempre me incentivar, apoiar e investir nos meus estudos.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, Roberto Victor Leal de Souza, por todo o apoio durante esses anos de graduação.

Ao meu namorado, por sempre me motivar a dar o meu melhor, pelo apoio, compreensão e amor que me ajudou muito na construção desse trabalho.

A Gabriela Rodrigues, pela amizade, por não me deixar explodir o laboratório e estar do meu lado durante esse período.

Aos meus colegas de turma, pela amizade, cachaças, dores de cabeça compartilhadas e apoio.

A Projeq, Empresa Júnior de Engenharia Química, pelo crescimento pessoal e profissional, e por ter sido a melhor experiência da minha graduação.

Ao meu orientador Genaro Zenaide Clericuzi pelos ensinamentos.

Aos técnicos dos Laboratórios do Centro de Tecnologia, por toda a ajuda e conselhos, em especial os técnicos de Fenômenos de Transporte, Rafael e Franklin.

A todos que, de maneira ou outra, contribuíram para que fosse possível a realização e conclusão deste trabalho.

“Você nunca sabe que resultados virão da sua ação. Mas se você não fizer nada, não existirão resultados.”

Mahatma Gandhi

RESUMO

As argilas bentonitas podem ser utilizados na operação unitária de adsorção com aplicação em tratamento de efluentes industriais. Elas são boas opções por obterem efluentes de qualidade aceitável ao fim do processo, baixo custo e produção de substâncias atóxicas, sendo assim, se apresentam como alternativa frente aos adsorventes mais utilizados como: carvão ativado e sílica-gel, de alto custo. Os efluentes provenientes de indústrias têxteis, se não tratados adequadamente, são um risco para o ambiente ao serem lançados em águas naturais, por isso a importância de estudar meios de tratar esses efluentes sem um alto custo associado. A utilização da argila bentonita como adsorvente é uma alternativa para minimizar impactos ambientais causados por esse problema. Neste trabalho, a argila bentonita *in natura*, será utilizada como adsorvente na remoção do corante Vermelho Reativo Quimifix BF-4B (Reactive Red 195). A argila bentonita foi utilizada *in natura*, ou seja, sem nenhum pré-tratamento com a intenção de baratear ainda mais o processo de adsorção. O material adsorvente foi caracterizado por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR) e ponto de carga zero (PCZ), sua granulometria foi feita em malha ABNT nº 200. Foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais, variando o pH (5, 7 e 9) e concentração do efluente sintético (20, 50 e 80 ppm), este tipo de planejamento possibilita um estudo significativo com um mínimo de experimentos, economizando, desta forma, tempo, reagentes e investimentos. O adsorvente obteve aproximadamente 75% de remoção para o menor nível de concentração e pH. De acordo com a literatura as argilas apresentam boa capacidade de remoção de corantes sendo uma boa alternativa para o tratamento de efluentes provenientes da indústria têxtil.

Palavras-chave: argila bentonita, adsorventes, efluentes, corantes.

ABSTRACT

Bentonite clays can be used in the unitary adsorption operation with application in the treatment of industrial effluents. They are good options for obtaining effluents of acceptable quality at the end of the process, low cost and production of non-toxic substances, thus they can be used as an alternative to the most commonly used adsorbents like activated carbon and silica gel, having high cost. Effluents from textile industries, if not adequately treated, present themselves as a potential risk when released into natural waters, therefore, the importance of studying ways to treat these effluents without a high associated cost. The use of bentonite clay as an adsorbent is an alternative to minimize environmental impacts caused by this problem. In this work, the natural bentonite clay will be used as an adsorbent to remove the Quimifix Reactive Red BF-4B dye (Reactive Red 195). Natural bentonite clay, that is, without any pretreatment with the intention of making the adsorption process even cheaper. The adsorbent material was characterized by X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Point of Zero Charge (P_{ZC}), its granulometry classification correspond to 200 mesh. A factorial planning 2^2 with three central points was used, varying the pH (5, 7 and 9) and the concentration of the synthetic effluent (20, 50 and 80 ppm), this type of planning allows a significant study with a minimum of experiments, thus saving time, reagents and capital investment. The adsorbent obtained approximately 75% removal for the lowest level of concentration and pH. According to the literature, clays have good dye removal capacity and are a good alternative for the treatment of effluents from the textile industry.

Key words: bentonite clays, adsorbents, effluents, dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura tridimensional do corante C.I. Reactive Red 195.	16
Figura 2 - Estrutura do corante Reactive Red 195.....	16
Figura 3 - Formas possíveis de isothermas de adsorção.....	19
Figura 4 - Modelo das isothermas de adsorção.	19
Figura 5 - Gráfico de Difração de Raios X (DRX).....	32
Figura 6 - Gráfico de espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FT-IR).....	33
Figura 7 - Ponto de carga zero para a argila <i>in natura</i>	34
Figura 8 - Curva de calibração para o corante Reactive Red 195 (536nm).....	35
Figura 9 - Comprimento de onda característico corante Reactive Red 195.	35
Figura 10 - Diagrama de Pareto para os resultados experimentais do planejamento fatorial.	37
Figura 11 - Superfície de resposta para o planejamento fatorial 2 ² para a porcentagem de remoção.	38
Figura 12 - Isotherma experimental de adsorção da argila <i>in natura</i> na remoção do corante Reactive Red 195.....	40
Figura 13 - Linearização dos dados experimentais modelo de Langmuir.....	41
Figura 14 - Linearização dos dados experimentais modelo de Freundlich..	41
Figura 15 - Variação da concentração de equilíbrio ao longo do tempo.....	44
Figura 16 - Variação da capacidade de adsorção no equilíbrio ao longo do tempo.	44
Figura 17 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.	45
Figura 18 - Ajuste dos dados experimentais para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. ..	45
Figura 19 - Ajuste dos dados experimentais para o modelo cinético de difusão intrapartícula.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Informações do corante Reactive Red 195.....	17
Tabela 2 - Fatores e níveis planejamento experimental 2^2+3 pontos centrais.....	29
Tabela 3 - Planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais.....	30
Tabela 4 - Resultados obtidos para remoção do corante Reactive Red 195 em efluente sintético utilizando a argila bentonita <i>in natura</i> como adsorvente.	36
Tabela 5 - Efeito das variáveis independentes frente a porcentagem de remoção.	36
Tabela 6 - Resultados experimentais da isoterma de adsorção.	39
Tabela 7 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.....	42
Tabela 8 - Fator de separação para adsorção.	42
Tabela 9 - Resultados experimentais da cinética.....	43
Tabela 10 - Parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	46

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
1.1.	Objetivos	14
1.1.1.	<i>Gerais</i>	14
1.1.2.	<i>Específicos</i>	14
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1.	Motivação Ambiental.....	15
2.2.	Corantes	15
2.3.	Argila Bentonita.....	17
2.4.	Adsorção	18
2.4.1.	<i>Isotermas de Adsorção</i>	18
2.4.1.1	<i>Modelo de Langmuir</i>	20
2.4.1.2	<i>Modelo de Freundlich</i>	21
2.4.2.	<i>Cinética de Adsorção</i>	22
2.4.2.1	<i>Cinética de pseudo-primeira ordem</i>	23
2.4.2.2	<i>Cinética de pseudo-segunda ordem</i>	24
2.4.2.3	<i>Cinética de difusão intrapartícula</i>	24
3.	METODOLOGIA.....	26
3.1.	Preparação e caracterização do adsorvente.....	26
3.1.1.	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	26
3.1.2.	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)</i>	27
3.1.3.	<i>Ponto de carga zero (PCZ)</i>	27
3.2.	Preparação do efluente sintético	28
3.3.	Curva padrão	28
3.4.	Ensaio de banho finito	29
3.5.	Planejamento fatorial	29
3.6.	Percentual de remoção e capacidade de adsorção no equilíbrio	30
3.7.	Isoterma de Adsorção	31
3.8.	Cinética de Adsorção	31
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1.	Caracterização do adsorvente	32
4.1.1.	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	32
4.1.2.	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)</i>	33
4.1.3.	<i>Ponto de Carga Zero (Pcz)</i>	34
4.2.	Curva padrão e comprimento de onda do corante	34
4.3.	Planejamento Experimental	35
4.3.1	<i>Cálculo do efeito dos fatores</i>	36
4.4.	Estudo de isotermas de adsorção	39
4.4.1	<i>Modelos de isotermas</i>	40

SUMÁRIO

4.5.	Estudo da cinética de adsorção	42
4.5.1	<i>Modelos cinéticos</i>	45
5.	CONCLUSÕES	47
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	48
7.	REFERÊNCIAS	49

1. INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis têm grande dificuldade em tratar eficientemente as águas residuárias geradas em sua complexa cadeia produtiva, particularmente em relação à remoção de corantes desses efluentes que, mesmo em pequenas quantidades, conferem cor intensa. Esses efluentes, em sua maioria, apresentam elevadas demandas química e bioquímica de oxigênio, grande quantidade de sólidos suspensos e coloração bastante acentuada, constituindo um dos efluentes mais complexos e problemáticos a serem tratados (AKSU, 2005 apud VASQUES *et al*, 2011).

O tratamento mais comum utilizado na remoção de corantes dos efluentes industriais é a adsorção. Este processo encontra grande aplicação industrial, pois associa baixo custo a elevadas taxas de remoção. (DA SILVA *et al*, 2011) A adsorção apresenta grandes vantagens quando comparado a outras técnicas de purificação de efluentes, devido a sua operação em grandes taxas com obtenção de efluentes de qualidade aceitável, baixo custo e produção de substâncias atóxicas. (MORAIS, 2007 apud CECHETTI, *et al*. 2010)

Os principais fatores que influenciam o equilíbrio de adsorção são a estrutura porosa do sólido, sua heterogeneidade e suas propriedades químicas superficiais. O fenômeno de adsorção também depende das diferenças entre as propriedades químicas do solvente e adsorvato (BARBOSA, 2014).

Argilas têm sido usadas pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas. Elas podem ser como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários. O interesse no uso da argila bentonita vem ganhando força devido à busca por materiais que não agredam o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais e ao seu baixo preço permite o seu uso para diversos tipos de aplicações tecnológicas, agregando valor a esse abundante recurso natural (MIYASHIRO *et al*, 2015).

1.1. Objetivos

Nesta sessão estarão descritos os objetivos gerais específicos deste trabalho de conclusão de curso para os ensaios de adsorção.

1.1.1. Gerais

Os objetivos gerais do trabalho consistem em um estudo a respeito de métodos que minimizem os impactos ambientais gerados pelo descarte de efluentes tóxicos provenientes da indústria têxtil, através da análise da remoção de corantes utilizando como material adsorvente a argila bentonita sem tratamentos, ou seja, in natura.

1.1.2. Específicos

- Caracterização da argila bentonita in natura pelas análises de Difração de Raios-x (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Ponto de carga zero (PCZ);
- Ensaios de adsorção fundamentados em um planejamento fatorial 2^2 ; com três pontos centrais, verificando a influência do pH, e da concentração do efluente na porcentagem de remoção do corante utilizado pelo adsorvente;
- Obter a curva isotérmica e o modelo de adsorção;
- Obter a curva cinética e o mecanismo cinético.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será exposto os aspectos teóricos sobre adsorventes, corantes, adsorção, isotermas e cinética de adsorção.

2.1. Motivação Ambiental

A poluição ambiental, definida como sendo a ação de contaminar as águas, solos e ar, é um dos problemas mais sérios enfrentados pela sociedade. Dentre estes podemos destacar a poluição da água, que segundo, é um dos mais importantes problemas ambientais do mundo. (DAIFULLAH *et al*, 2003 apud COSTA *et al*, 2009)

A indústria têxtil é uma das responsáveis pelo aumento dessa poluição, pois as atividades empregadas nos processos envolvendo tingimento acabam gerando problemas devido à eliminação de rejeitos tóxicos, provenientes dos subprodutos gerados na indústria. Os efluentes dessas indústrias, se não tratados convenientemente antes de serem lançados em águas naturais, são capazes de atingir reservatórios e estações de água, sendo essa a preocupação ecológica mais emergente (IMMICH *et al*., 2009 apud COSTA *et al*, 2009).

A presença de corantes nos efluentes é altamente visível, afeta a estética, a transparência da água e a solubilidade de gases nos corpos receptores, reduzindo também a capacidade de regeneração dos corpos hídricos em função da redução da penetração de luz solar e conseqüente alteração dos processos de fotossíntese (GUARANTINI & ZANONI, 2000).

2.2. Corantes

Estima-se que cerca de 10.000 tipos de corantes são produzidos em escala industrial, sendo cerca de 30% destes disponíveis para a indústria têxtil (GUARATINI; ZANONI, 2000).

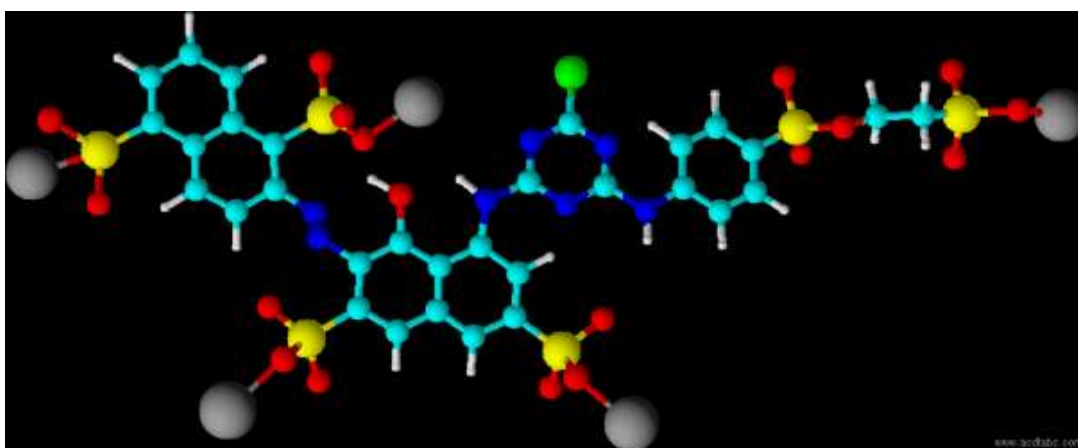
Para aplicação em fibras têxteis os corantes mais utilizados são os corantes reativos, pois possuem uma melhor fixação e solidez na fibra. Os corantes reativos reagem quimicamente para formar uma ligação covalente com a fibra. A ligação ocorre entre um átomo de carbono da molécula do corante e algum átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre da fibra (CHRISTIE, 2003 apud MARIN, 2015).

A estrutura geral de um corante reativo é dada por um grupo cromóforo, grupo ponte, grupo reativo à fibra e grupo de solubilização, e quando os corantes reativos interagem com as fibras celulósicas, estes podem reagir por substituição nucleofílica aromática ou por adição nucleofílica sobre alquenos (CHRISTIE, 2003 apud MARIN 2015).

As características dos corantes bifuncionais são definidas como um sistema de grupos cromóforos ligados a dois grupos reativos. Neste caso, um grupamento vinilsulfona e outro grupamento clorotriazina estão presentes nos corantes e assim desta maneira, estes corantes têm maiores possibilidades para reagir com as fibras e, além disto, os grupos de solubilização aportam maior solidez (CHRISTIE, 2003 apud MARIN 2015).

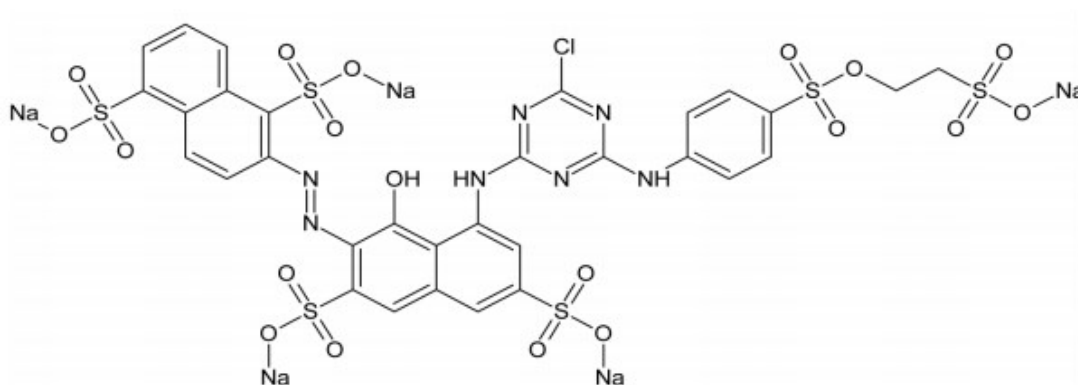
O corante utilizado foi o Reactive Red 195. Nas figuras 1 e 2 podemos observar as características de um corante reativo bifuncional: o grupo cromóforo azo $-N=N-$, dois grupos reativos, o grupo vinilsulfona e o monoclorotriazina. Esses grupos reativos estão em diferentes cores a fim de se evidenciar um corante heterobifuncional.

Figura 1 - Estrutura tridimensional do corante C.I. Reactive Red 195.



Fonte: MARIN, 2015.

Figura 2 - Estrutura do corante Reactive Red 195.



Fonte: MARIN, 2015.

Os corantes sintéticos apresentam diferentes distinções por exemplo: nomes comerciais, o Colour Index (C.I.) e o número de registro (CAS), sendo este último a identificação numérica única para compostos químicos. A Tabela 1 resume algumas dessas particularidades do corante utilizado neste estudo:

Tabela 1 - Informações do corante Reactive Red 195.

Nome comercial	Vermelho Reativo BF-4B
C.I.	Reactive Red 195
Nº CAS	93050-79-4
Massa Molecular	1136,31 g.mol ⁻¹
Fórmula Molecular	C ₃₁ H ₁₉ N ₇ Na ₅ O ₁₉ S ₆ Cl

Fonte: CHEMICAL BOOK¹, 2020.

2.3. Argila Bentonita

Argilas são essencialmente silicatos hidratados de alumínio geralmente cristalinos denominados argilominerais, podendo conter ferro e magnésio. Podem conter ainda outros minerais, matéria orgânica e sais solúveis. Sob o ponto de vista físicoquímico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2 µm. (GRIM, 1953 apud DOS SANTOS, 2002)

Segundo os geólogos, a bentonita é formada pela desvitrificação e alteração química de cinzas vulcânicas. Por muito tempo, estudiosos utilizaram a origem dessas argilas como parte da sua definição, mas, como em alguns países seus depósitos não foram originados pela ação vulcânica, outra definição passou a ser utilizada; bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo da esmectita, e cujas propriedades são estabelecidas por este argilomineral (GRIM, 1978 apud AMORIM, 2006)

As argilas são empregadas numa série de produtos acabados, por possuir propriedades adequadas, pela abundância e por ser de fácil manuseio. Apresentam poder adsorvente, podem ser empregadas como peneiras moleculares, como agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, como suportes catalíticos, como agente de filtração, como adsorventes de óleos em água, etc. (SOUZA et al, 2000)

¹ Disponível em: https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB4241898_EN.htm. Acesso: 15 mar. 2020.

2.4. Adsorção

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção, a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção (NASCIMENTO, *et al*, 2014).

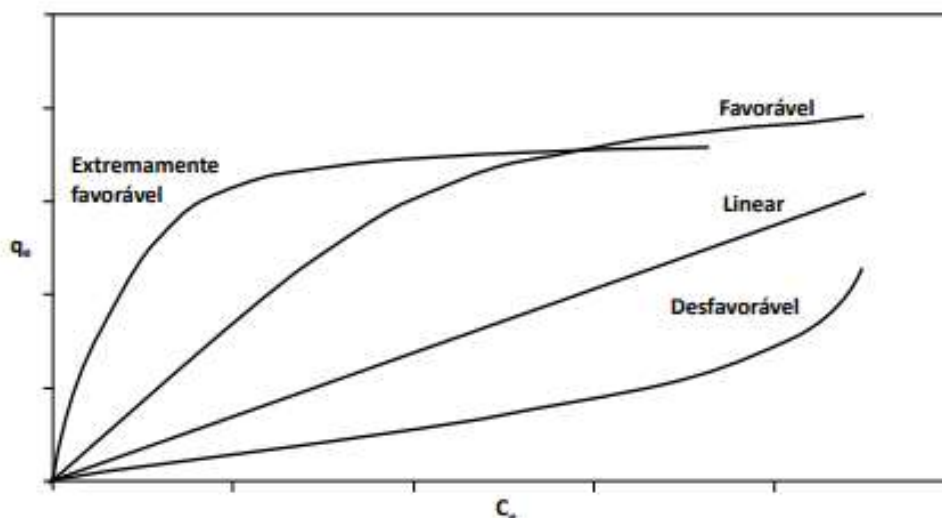
Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre as forças da adsorção física e química. Além disso, temos vários fatores que influenciam o processo de adsorção como por exemplo a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio.

2.4.1. Isotermas de Adsorção

Quando uma determinada quantidade de um sólido, chamado de adsorvente, entra em contato com um volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, este chamado adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante. As isotermas de adsorção descrevem o equilíbrio entre a quantidade de matéria adsorvida e a concentração da solução que contém o adsorvato, a temperatura e pressão constantes, podendo ser descritas por vários modelos, por intermédio de relações matemáticas que propõem distintos mecanismos de adsorção.

As isotermas convexas são favoráveis, uma vez que grandes quantidades de soluto podem ser obtidas a baixas concentrações no fluido, como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 - Formas possíveis de isotermas de adsorção.

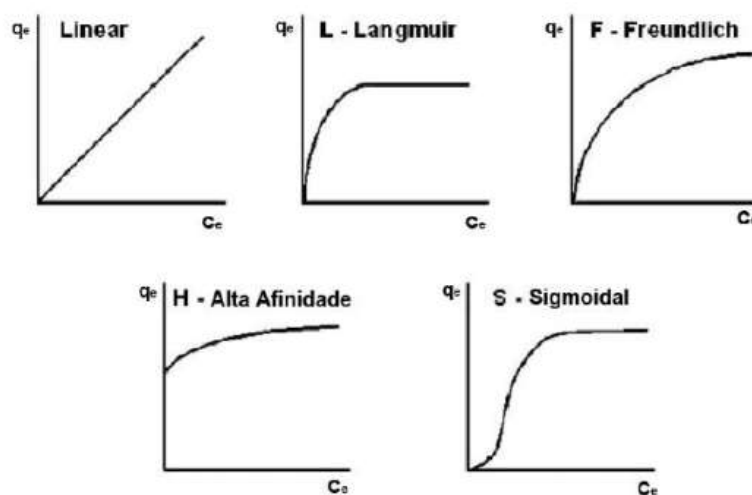


Fonte: Adaptado de MOREIRA, 2018 *apud* NASCIMENTO et al, 2014.

É irreversível quando a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente é muito elevada e por isso há um aumento inicial rápido (McCABE et al., 2005 *apud* CUNHA, 2014).

As formas mais comuns de isotermas encontradas estão apresentadas na Figura 4.

Figura 4 - Modelo das isotermas de adsorção.



Fonte: HERMES et al, 2008 *apud* JESUS, 2011.

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, sendo impossível atingir uma concentração final de equilíbrio. Este tipo de isoterma normalmente ocorre em superfícies homogêneas e indica que o número de sítios disponíveis para adsorção permanece constante ao longo de toda a amplitude de concentração do íon de interesse.

As curvas do tipo alta afinidade indicam presença de sítios com alta energia e, conseqüentemente, grande afinidade entre o adsorvato e o material adsorvente. Neste caso, a quantidade adsorvida inicial é alta e, logo após, o equilíbrio é alcançado. A isoterma Sigmoidal é obtida a partir de superfícies homogêneas, onde a adsorção ocorre de maneira rápida no início, fator evidenciado pela curvatura inicial voltada para cima e, em seguida, se dá gradativamente até atingir o patamar de equilíbrio. Já a isoterma de Langmuir indica um decréscimo da adsorção à medida que os sítios reativos vão sendo ocupados, fator indicado pela curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição de sítios ativos. Por último, a isoterma do tipo Freundlich é muito utilizada, pois descreve o fenômeno da adsorção com muita precisão para superfícies heterogêneas (MARTINS, 2006; SOARES et al, 2006 apud JESUS, 2011).

Dentre os mais citados, estão os modelos de Langmuir e de Freundlich que serão utilizados neste trabalho.

2.4.1.1 Modelo de Langmuir

A equação modelada por Langmuir, apresentada na Equação 1, é umas das mais utilizadas para a representação dos processos de adsorção, que toma os seguintes pressupostos:

- Existe um número definido de sítios;
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- A adsorção ocorre em uma monocamada;
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

$$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Equação 1

Onde:

q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹);

q_{máx}: capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹);

K_L: constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg⁻¹);

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹).

A Equação 1 é frequentemente ajustada para a forma linear a fim de determinar os valores dos parâmetros K_L e q_{máx}, como mostrado na equação 2: (ITODO; ITODO; GAFAR, 2010 apud NASCIMENTO, R. F. et al., 2014)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e}$$

Equação 2

A construção do gráfico $1/q$ versus $1/C_e$ irá produzir uma linha reta com inclinação $1/(K_L q_{max})$ e interceptação $1/q_{max}$. Conhecendo os valores da inclinação e a intercepção, podemos facilmente calcular valores para os dois parâmetros K_L e q_{max} .

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o valor de R_L (fator de separação), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de q_{max} e K_L . O valor de R_L é obtido através da equação 3 (JESUS, 2011).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L q_{máx}}$$

Equação 3

Quando a adsorção é favorável, $0 < R_L < 1$, significa que a adsorção é favorável e o adsorvato prefere a fase sólida à líquida. Quando o soluto prefere a fase líquida à sólida, $R_L > 1$, a adsorção é considerada desfavorável. Já nos casos em que $R_L = 1$ significa que a isoterma é linear. (ERDOGAN et al., 2005 *apud* NASCIMENTO, R. F. *et al.*, 2014)

2.4.1.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich foi um dos precursores a relacionar a quantidade de matéria adsorvida com a concentração do material presente em solução. Este modelo pode ser aplicado a sistemas não ideais, com adsorção em multicamadas e superfícies heterogêneas (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996 *apud* NASCIMENTO, R. F. *et al.*, 2014).

No caso da isoterma de Freundlich, trata-se de uma equação exponencial e, por isso, assume-se que à medida que a concentração de adsorvato na solução aumenta, o mesmo acontece com a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente (FREUNDLICH, 1906; WEBER 1972 *apud* RIBAS, 2016).

A sua representação segue abaixo na equação 4:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Equação 4

Sua equação pode ser representada na forma linear ao tomar o logaritmo de cada lado, como segue na Equação 5.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Equação 5

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg g^{-1}).

Logo, o gráfico de q_e versus $\log C_e$, fornecerá uma inclinação de $1/n$ e uma intersecção de $\log K_F$, podendo assim facilmente determinar os parâmetros K_F e $1/n$. (FEBRIANTO, et al., 2009 *apud* NASCIMENTO, R. F. *et al.*, 2014).

Existem na literatura outros modelos matemáticos que representam as isotermas de adsorção, mas será utilizado nesse trabalho os modelos de Langmuir e Freudlinch.

2.4.2. Cinética de Adsorção

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula.

A cinética de adsorção pode ocorrer segundo: os processos de transferência de massa externa, que equivale a transferência de moléculas do adsorvato na fase fluida para a superfície externa da partícula do adsorvente, por meio de uma camada de fluido que envolve a partícula; pela difusão no poro, que é ocasionada pela difusão de moléculas do adsorvato da fase fluida para o interior dos poros; e pela difusão na superfície, que equivale a difusão das moléculas de adsorvato totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro (NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

Existem na literatura, diversos modelos cinéticos lineares que são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Sendo os mais utilizados os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem (ROCHA, *et al.*, 2012).

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido por esses modelos e, portanto, os modelos da difusão intrapartícula devem ser empregados, tais como o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963).

Sendo assim serão testados nos dados experimentais os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e intrapartícula.

2.4.2.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergren, 1898, uma simples análise da cinética de adsorção, conhecida como equação cinética de pseudo-primeira ordem, baseada na capacidade de adsorção do sólido, é dada pela Equação 6:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Equação 6

Onde:

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1});

t : tempo de reação (min)

Integrando a equação 6 e aplicando as condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_e$, $t = t$ obtém-se a equação 7.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Equação 7

O valor de k_1 pode ser determinado através do gráfico de $\ln (q_e - q_t)$ versus t . (NASCIMENTO, *et al*, 2014).

Rearranjando a equação 7, temos a equação 8 proposta por Lagergren, é uma das equações mais utilizadas para determinação da velocidade de adsorção de soluto em solução líquida (LUNARDI, 2014).

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

Equação 8

2.4.2.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

A equação de pseudo-segunda ordem, baseada na adsorção, é expressa na forma da Equação 9 (AKSU, 2001; GULNAZ et al., 2005; VASQUES, 2008 apud RIBAS, 2014).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Equação 9

Onde:

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$);

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1});

t : tempo de reação (min).

Para ajustar o modelo aos dados experimentais é necessário linearizar a Equação 9, assim temos a equação 10:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Equação 10

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Se o modelo cinético de pseudossegunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (NASCIMENTO, *et al*, 2014).

2.4.2.3 Cinética de difusão intrapartícula

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intra-partícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo (VASQUES, 2008 apud RIBAS, 2014). O modelo de Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963) ou difusão intrapartícula é representado pela Equação 11.

$$q_t = k_{in} t^{1/2} + C$$

Equação 11

Onde:

q_t : quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg/g) em um tempo t (min);

k_{in} : coeficiente de difusão intrapartícula (mg/g.min^{0,5});

C : uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg g⁻¹).

O valor de k_{in} pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite. (NASCIMENTO, *et al*, 2014).

Em todos os casos, a boa qualidade das retas obtidas é dada pelo coeficiente de determinação R^2 .

3. METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado nos Laboratórios de Fenômenos de Transportes e Bioengenharia do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba - Campus I.

3.1. Preparação e caracterização do adsorvente

A argila bentonita foi utilizada *in natura*, sem passar por nenhum pré-tratamento. O objetivo é avaliar o poder adsorptivo da argila *in natura*, barateando o processo por não ser necessário investir em pré-tratamentos do material. A sua granulometria foi feita em malha ABNT nº 200.

3.1.1. Difração de Raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, sendo adequada para caracterização de argilominerais porque, além da identificação dos elementos químicos presentes, indica a forma em que estes ocorrem na estrutura do material. Além disso, apresenta simplicidade, rapidez e confiabilidade quanto à obtenção dos resultados. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X (PICCOLI et al, 2006 apud JESUS, 2011).

Assim, considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, a condição para que ocorra a difração de raios-X é expressa pela Lei de Bragg, descrita na equação 12 (ALBERS et al, 2002).

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Equação 12

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

As medidas foram realizadas em um equipamento Bruker, modelo D2 Phaser, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, com velocidade de varredura de 2°/min, com ângulo 2 θ percorrido entre 5 e 90°, passo de 0,020° e tempo de 0,6 segundos.

3.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo das transições entre os estados vibracional e rotacional proveniente de pequenas variações nos níveis de energia de átomos ou moléculas, não suficientes para causar transições eletrônicas (JESUS, 2011).

Os espectros de adsorção foram obtidos pelo espectrofotômetro de pesquisa infravermelho por transformada de Fourier de modelo IR Prestige-21 e marca Shimadzu, no modo Transmissão, com resolução de 4 cm^{-1} , com acumulações de 20 varreduras e comprimento de onda na faixa de $4500\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$.

3.1.3. Ponto de carga zero (PCZ)

A determinação do pHPCZ nos testes preliminares de biossorção é fundamental para a caracterização do biossorvente em estudo, já que o pH da solução e o PCZ do adsorvente são fatores importantes no processo, especialmente na capacidade de adsorção. O PCZ é o valor de pH que corresponde ao equilíbrio entre as cargas superficiais positivas e negativas do adsorvente, ou seja, é o valor no qual a carga da superfície do adsorvente é nula (MIMURA et al., 2010; WANG et al., 2005 apud CUNHA, 2014).

Com isto, se o pH da solução for menor do que o PCZ do adsorvente, este material se encontrará carregado positivamente em sua superfície, favorecendo a adsorção de ânions. Analogamente, se o pH da solução for maior que o PCZ do material, a superfície do mesmo se encontrará carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions.

Sabendo que o corante utilizado é de natureza aniônica, o PCZ foi realizado para determinar a faixa de pH utilizada no planejamento experimental. Assim, com as soluções efluentes sintéticas abaixo do PCZ do adsorvente, a adsorção de ânions é favorecida, pois a superfície do material se encontra carregada positivamente nesta condição.

Para realizar esta caracterização, seguiu-se a metodologia de DEOLIN *et al.*, 2013.

3.2. Preparação do efluente sintético

Foi preparada uma solução aquosa, chamada de “solução mãe”, de 100 partes por milhão (ppm) ou de 0,1 g.L⁻¹ do corante Reactive Red 195. A partir da mãe foram preparadas soluções de 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 15 e 10 ppm por diluição para a construção da curva de calibração e para a realização dos ensaios de isoterma de adsorção. As soluções de 20, 50 e 80 ppm foram preparadas em maior quantidade devido ao seu uso no planejamento fatorial.

3.3. Curva padrão

Para analisar o quanto os adsorventes foram capazes de remover a cor do efluente, foi utilizado o método espectrofotométrico que estuda a interação da luz com a matéria e a partir desse princípio permite a realização de diversas análises. Cada composto químico absorve, transmite ou reflete luz ao longo de um determinado intervalo de comprimento de onda.

O comprimento de onda do corante em estudo foi definido através do método de espectrofotometria UV/VIS em cubeta de quartzo utilizando soluções de 10, 20 e 30 ppm.

Através do espectrofotômetro, foi medida a absorbância antes e depois de cada ensaio de adsorção, para assim quantificar a concentração de corante removida no processo. Sendo assim, para definir a quantidade de cor removida, foi feito um procedimento padrão - a curva de calibração, que corresponde à relação gráfica entre os valores das concentrações com os da absorbância, objetivando verificar a linearidade da relação entre as variáveis dependentes e independentes.

A curva de calibração foi realizada com onze pontos diferentes de concentrações do efluente 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 15 e 10 ppm e seus respectivos valores de absorbância, sem a utilização do adsorvente.

O cálculo da concentração final dos ensaios pode ser realizado pela equação da reta obtida com a curva de calibração como segue na Equação 13. Sabendo que a equação da reta apresenta a seguinte forma: $y=ax+b$, e que o gráfico obtido pela curva de calibração, Concentração (ppm) versus Absorbância nos fornece uma reta e sua equação, então y corresponderá a Absorbância, x a concentração, e a e b o coeficiente angular da reta e inclinação da reta, respectivamente. Assim, temos que:

$$\text{Concentração final (ppm)} = \frac{\text{Absorbância final} - b}{a}$$

Equação 13

3.4. Ensaios de banho finito

Para a realização dos ensaios de adsorção foram utilizados os efluentes sintéticos, variando sua concentração e pH, juntamente com o pó de argila, na seguinte proporção: 25 mL de solução efluente sintética para 0,50 g de adsorvente.

As concentrações de 20 e 80 ppm foram ajustadas para os pH próximos de 5 e 9 e a concentração do ponto central, de 50 ppm, foi ajustada para o pH 7.

Para o ajuste de pH, foram utilizadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) diluídas, 1 Molar, com o auxílio de um pHmetro.

Os ensaios de adsorção foram realizados a temperatura ambiente em uma incubadora com agitação constante de aproximadamente 200 rpm por 5 horas. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas para a total separação da argila. Foi determinada a absorbância inicial (antes de adicionar o adsorvente) e final (após a centrifugação e remoção do adsorvente) de cada ensaio.

3.5. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial permite avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um reduzido número de experimentos. Com base nisto, avaliaremos a influência das variáveis concentração de corante, e pH.

Os níveis e fatores utilizados serão mostrados na Tabela 2 e a distribuição dos ensaios do planejamento fatorial na Tabela 3, o planejamento fatorial foi realizado em triplicata.

Tabela 2 - Fatores e níveis planejamento experimental 2²+3 pontos centrais.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Concentração do corante (ppm)	20	50	80
Ph	5	7	9

Fonte: AUTORAL, 2020.

Tabela 3 - Planejamento experimental 2² + 3 pontos centrais.

Ensaio	Concentração (ppm)	pH
1	20	5
2	80	5
3	20	9
4	80	9
5	50	7
6	50	7
7	50	7

Fonte: AUTORAL, 2020.

3.6. Percentual de remoção e capacidade de adsorção no equilíbrio

O percentual de Remoção (%Rem) foi calculado através da Equação 14 que consegue quantificar a remoção do corante, em g.L⁻¹, em comparação com sua solução inicial sem a presença do adsorvente. E a capacidade de adsorção no equilíbrio foi calculada através da Equação 15.

$$\%Rem = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100$$

Equação 14

Onde:

C₀: Concentração inicial (ppm)

C : Concentração final (ppm)

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq})$$

Equação 15

Onde:

V: Volume do efluente sintético (L)

m: Massa do adsorvente (g)

C_{eq}: Concentração de equilíbrio (mg/L)

3.7. Isoterma de Adsorção

Os ensaios de isoterma de adsorção, em temperatura ambiente, foram realizados utilizando-se 0,50 g de adsorvente, 25 mL de efluente sintético ajustado para o pH 5, com concentrações de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ppm.

O procedimento experimental foi o mesmo descrito na seção Ensaio de banho finito.

3.8. Cinética de Adsorção

Os ensaios de cinética de adsorção foram realizados utilizando-se 0,50 g de adsorvente, 25 mL de efluente sintético, ajustado para o pH 5, na concentração de 100 ppm, escolhida a partir dos resultados dos ensaios de isoterma, sendo esta a concentração que maior apresentou capacidade adsorptiva em mg/g de adsorvente. Para o estudo da cinética de remoção, os ensaios variaram nos seguintes intervalos de tempo: 2, 4, 8, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 e 480 minutos, para que se pudesse obter a curva de concentração versus tempo de remoção, em busca do equilíbrio de adsorção. Para este estudo, foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

O procedimento experimental foi o mesmo descrito na seção Ensaio de banho finito.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

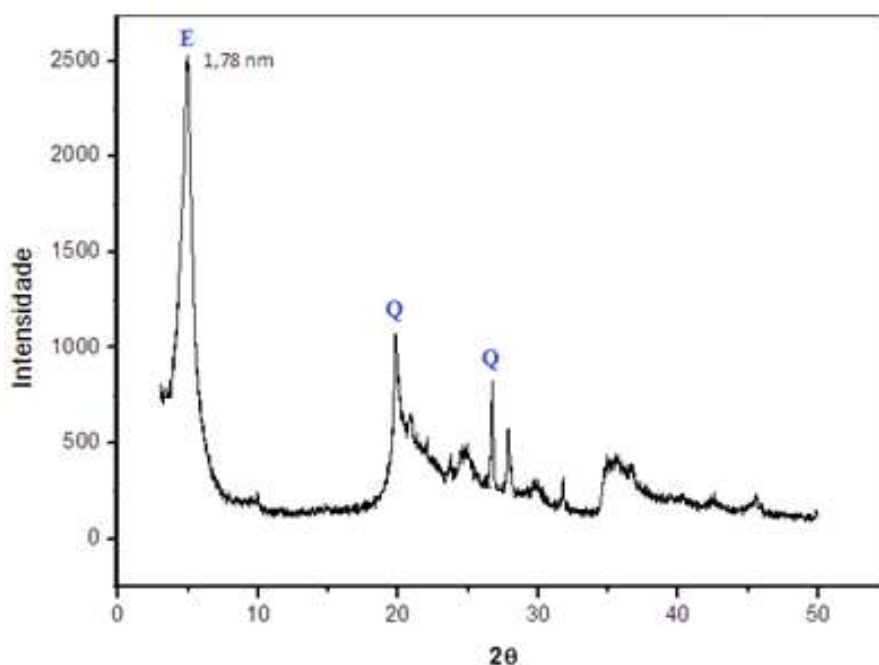
4.1. Caracterização do adsorvente

Nesta etapa, será apresentado os resultados das caracterizações realizadas: Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR) e Ponto de Carga Zero (PCZ).

4.1.1. Difração de raios-X (DRX)

A Figura 5 apresenta o resultado da análise por difração de raios-X da argila bentonita *in natura*, sendo assim, é possível verificar que o difratograma da argila natural exibe picos característicos das bentonitas, que apresenta como argilomineral em maior quantidade a esmectita (E), mostra também picos referentes ao quartzo (Q), um mineral não esmectítico que pode ser classificado como impureza.

Figura 5 - Gráfico de Difração de Raios X (DRX).

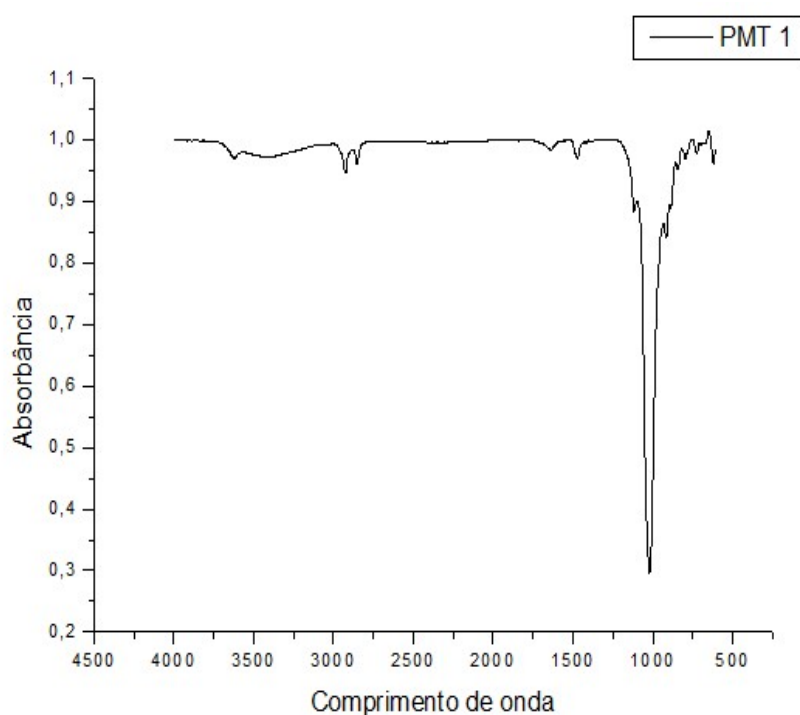


Fonte: AUTORAL, 2020.

4.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

O espectro (FT-IR) da argila natural é apresentado na Figura 6. A amostra retrata bandas na região entre $3640\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ e em aproximadamente 1630 cm^{-1} , essas bandas são dadas devido às vibrações de estiramento do grupo do grupo OH, devido à água adsorvida nas esmectitas. As bandas intensas na região entre $1000\text{ e }1050\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas ao estiramento Si-O (CUADROS, 1998 apud MARIANI, 2014).

Figura 6 - Gráfico de espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FT-IR).

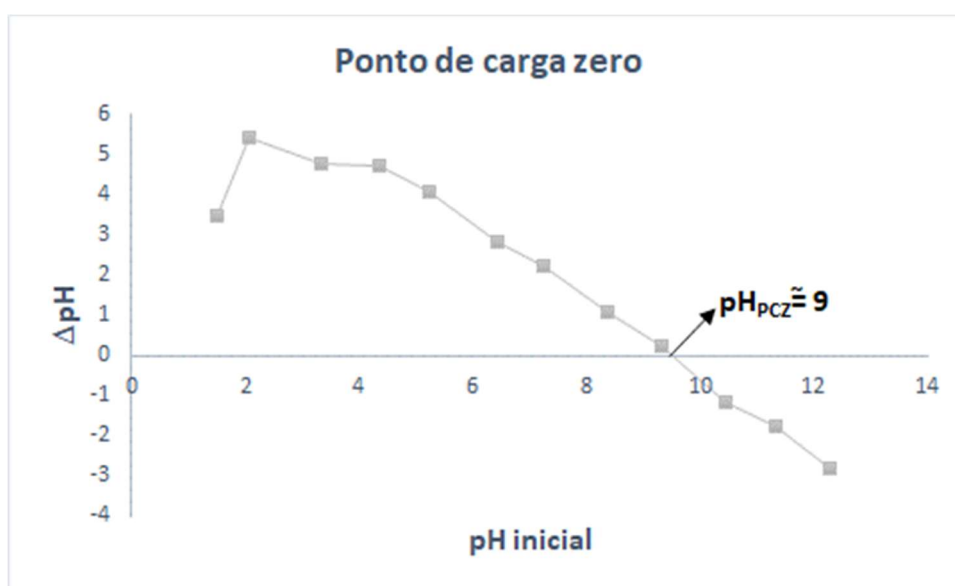


Fonte: AUTORAL, 2020.

4.1.3. Ponto de Carga Zero (P_{CZ})

O P_{CZ} da argila bentonita *in natura*, apresentado na Figura 7, foi de aproximadamente 9. Por isto, utilizou-se uma faixa de pH abaixo deste valor, para que a adsorção do corante aniônico seja favorecida, tendo em vista que a superfície do adsorvente estará carregada positivamente.

Figura 7 - Ponto de carga zero para a argila *in natura*.

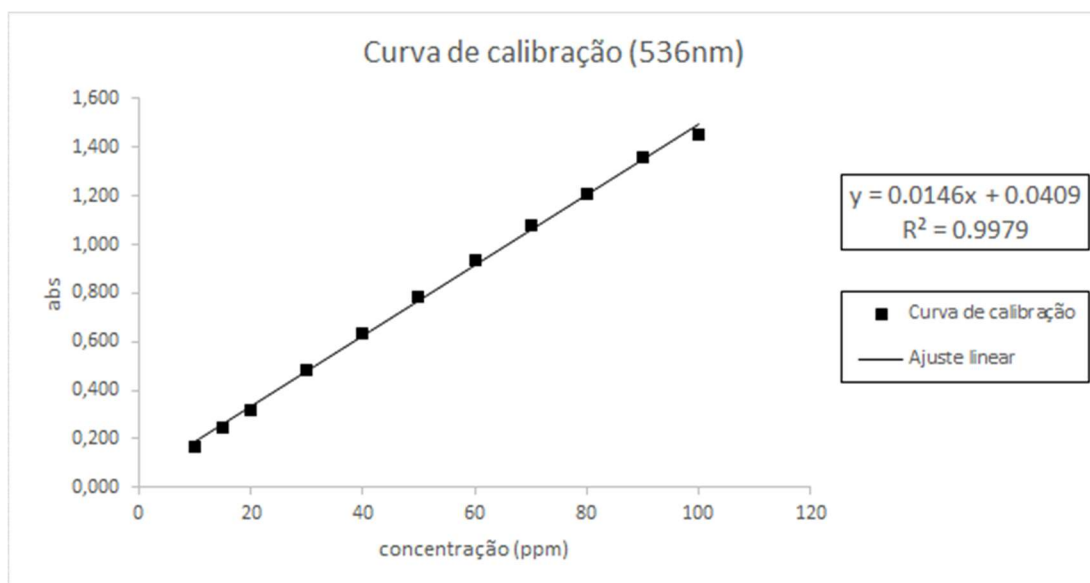


Fonte: AUTORAL, 2020.

4.2. Curva padrão e comprimento de onda do corante

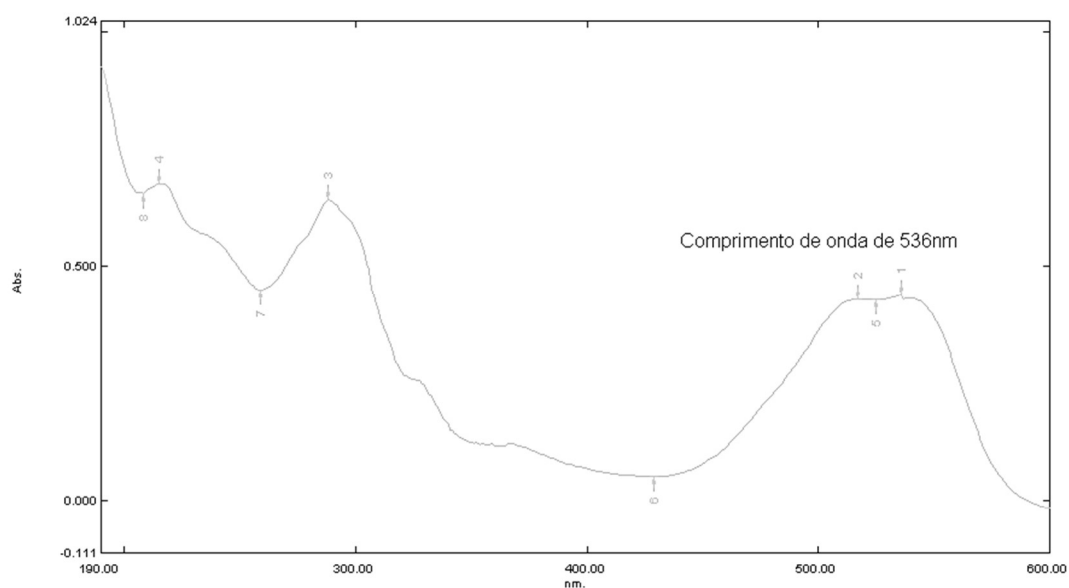
Segue na Figura 8 a curva padrão o corante Reactive Red 195 realizada segundo metodologia utilizando onze pontos com o R^2 de 0,9979. A curva de calibração e todas as medidas de absorbância foram medidas utilizando o comprimento de onda característico avaliado por espectrofotometria IV/VIS representado na Figura 9.

Figura 8 - Curva de calibração para o corante Reactive Red 195 (536nm).



Fonte: AUTORAL, 2020.

Figura 9 - Comprimento de onda característico corante Reactive Red 195.



Fonte: AUTORAL, 2020.

4.3. Planejamento Experimental

Os resultados para o percentual de remoção, calculado através da Equação 14, conforme o planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais realizado em triplicata, utilizando a argila *in natura* como adsorvente, serão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados obtidos para remoção do corante Reactive Red 195 em efluente sintético utilizando a argila bentonita *in natura* como adsorvente.

Ensaio	Concentração final (ppm)	%Remoção
1	4,630	75,065
2	28,534	63,539
3	5,863	68,656
4	33,808	57,080
5	18,945	61,881
6	19,116	61,716
7	19,219	61,591

Fonte: AUTORAL, 2020.

Através dos resultados médios obtidos pela realização da triplicata dos ensaios de adsorção do planejamento experimental, foi possível observar que o ensaio 1 obteve o melhor resultado de percentual de remoção, 75,065%. As condições para cada ensaio estão descritas na Tabela 3.

4.3.1 Cálculo do efeito dos fatores

Utilizando o Software Statistica versão 7.0, foi possível realizar uma análise estatística a fim de avaliar os efeitos das variáveis sobre as respostas.

Frente aos resultados do percentual de remoção, o efeito das variáveis independentes, concentração inicial do efluente e pH, foram avaliadas como segue na Tabela 5, por meio de uma análise estatística com 95% de confiança.

Tabela 5 - Efeito das variáveis independentes frente a porcentagem de remoção.

Fator	Efeito	Erro padrão	t(3)	P	-95% de confiança	+95% de confiança
Média	64,2184	1,245293	51,56888	0,000016	60,2553	68,18145
(1) Conc.inicial(ppm)	-11,5505	3,294736	-3,50575	0,039318	-22,0358	-1,06520
(2) Ph	-6,4336	3,294736	-1,95270	0,145889	-16,9189	4,05170
1 by 2	-0,0252	3,294736	-0,00766	0,994369	-10,5106	10,46008

Fonte: AUTORAL, 2020.

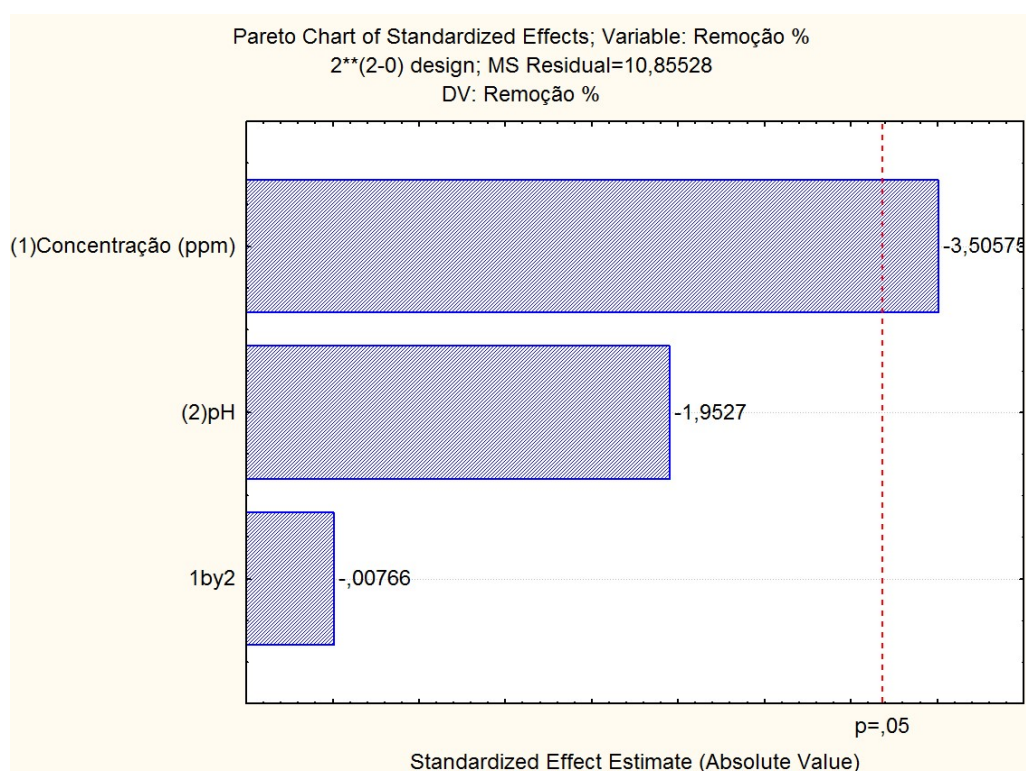
Utilizando a estatística de teste, encontramos um determinado Valor P de acordo com os seguintes critérios de decisão para 95% de confiança:

- Quando $p \leq 0,10$, existe significância do efeito principal, interação e curvatura;
- Quando $p \geq 0,10$, não existe significância do efeito principal, interação e curvatura.

Sendo assim, pode ser observado na Tabela 5 que a concentração inicial (ppm) do efluente sintético foi estatisticamente significativa para a remoção do corante Reactive Red 195 utilizando argila bentonita in natura como adsorvente, apresentando um valor p de 0,039318 com um intervalo de 95% de confiança.

Também foi avaliado o diagrama de Pareto que se encontra na Figura 10, que confirma os resultados obtidos no cálculo dos efeitos na Tabela 5. Podemos observar que apenas a concentração inicial do efluente sintético se mostrou significativo para o intervalo de 95% de confiança.

Figura 10 - Diagrama de Pareto para os resultados experimentais do planejamento fatorial.

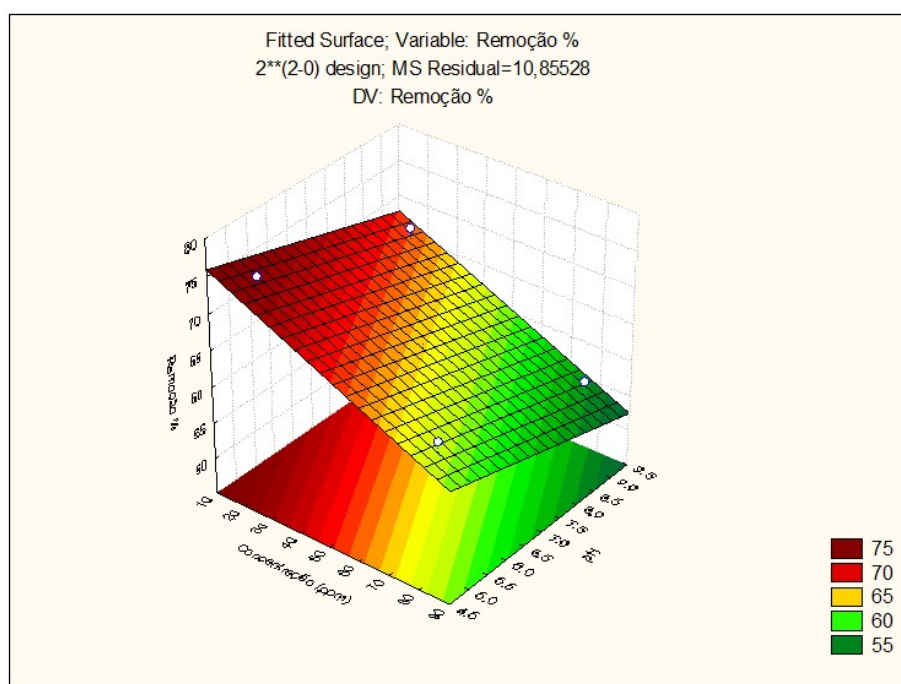


Fonte: AUTORAL, 2020.

Através do gráfico de Pareto, também podemos observar que a interação entre concentração inicial e o pH não apresentaram influência significativa no processo. O valor do efeito principal concentração inicial foi negativo, sendo assim, o maior valor para porcentagem de remoção é obtido para o menor nível de concentração inicial do efluente sintético.

A superfície de resposta obtida, que está representada na Figura 11, mostra as melhores condições de operação das variáveis independentes do planejamento experimental, proporcionando uma visualização tridimensional das variáveis concentração inicial do efluente sintético e pH, sobre a porcentagem de remoção do corante Reactive Red 195 utilizando argila bentonita *in natura* como adsorvente.

Figura 11 - Superfície de resposta para o planejamento fatorial 2^2 para a porcentagem de remoção.



Fonte: AUTORAL, 2020.

Podemos observar mais uma vez na Figura 11 que o pH não tem uma influência significativa para o processo, e que quanto menor a concentração inicial maior o percentual de remoção do processo.

4.4. Estudo de isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas utilizando a melhor condição experimental obtida no planejamento fatorial. Os modelos aplicados indicarão a relação com que o adsorvente efetivamente irá adsorver o soluto.

A porcentagem de remoção e a capacidade de adsorção no equilíbrio foram calculadas através das Equações 14 e 15, respectivamente e seus resultados estão expressos na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados experimentais da isoterma de adsorção.

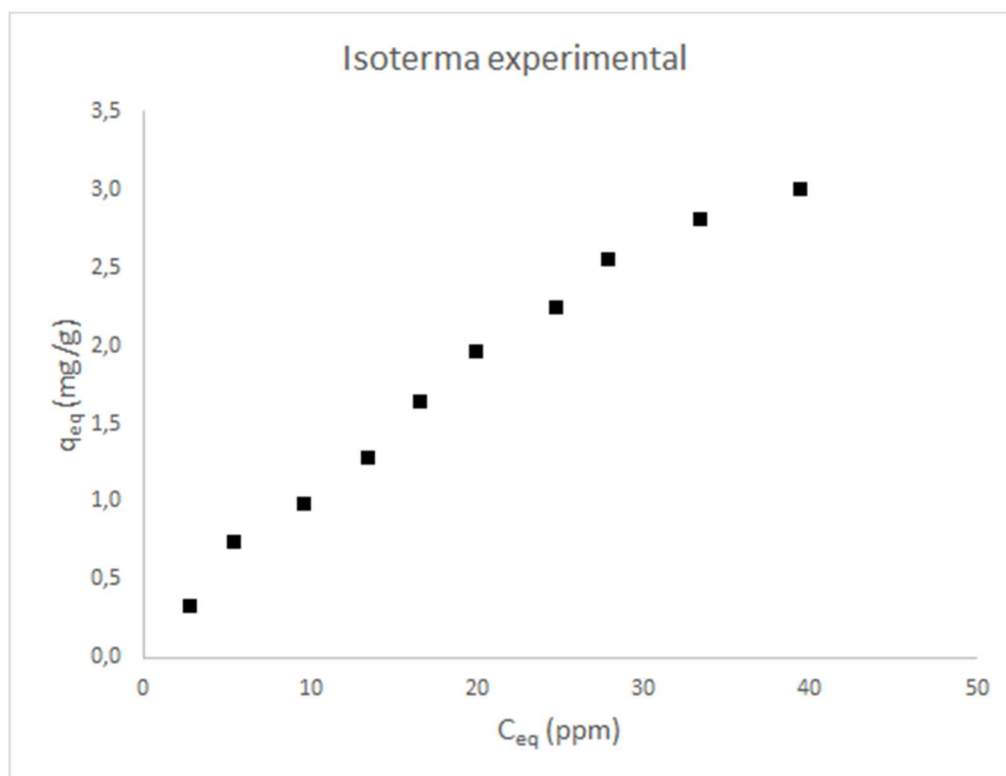
Ensaio	C₀ (ppm)	C_{eq} (ppm)	%Rem	q_{eq} (mg/g)
1	≈10	2,747	71,580	0,341
2	≈20	5,349	73,713	0,749
3	≈30	9,596	67,502	0,996
4	≈40	13,363	66,252	1,290
5	≈50	16,514	66,886	1,654
6	≈60	19,938	66,735	1,975
7	≈70	24,664	64,630	2,250
8	≈80	27,884	65,119	2,556
9	≈90	33,295	63,121	2,817
10	≈100	39,322	60,519	3,009

Fonte: AUTORAL, 2020.

Através da Tabela 6, é possível observar que o décimo ensaio, de concentração inicial de 100 ppm, apresentou a maior capacidade adsorptiva de aproximadamente 3 mg/g. Assim, esta concentração inicial será utilizada nos ensaios de cinética.

Segue a isoterma experimental apresenta na Figura 12.

Figura 12 - Isoterma experimental de adsorção da argila *in natura* na remoção do corante Reactive Red 195.



Fonte: AUTORAL, 2020.

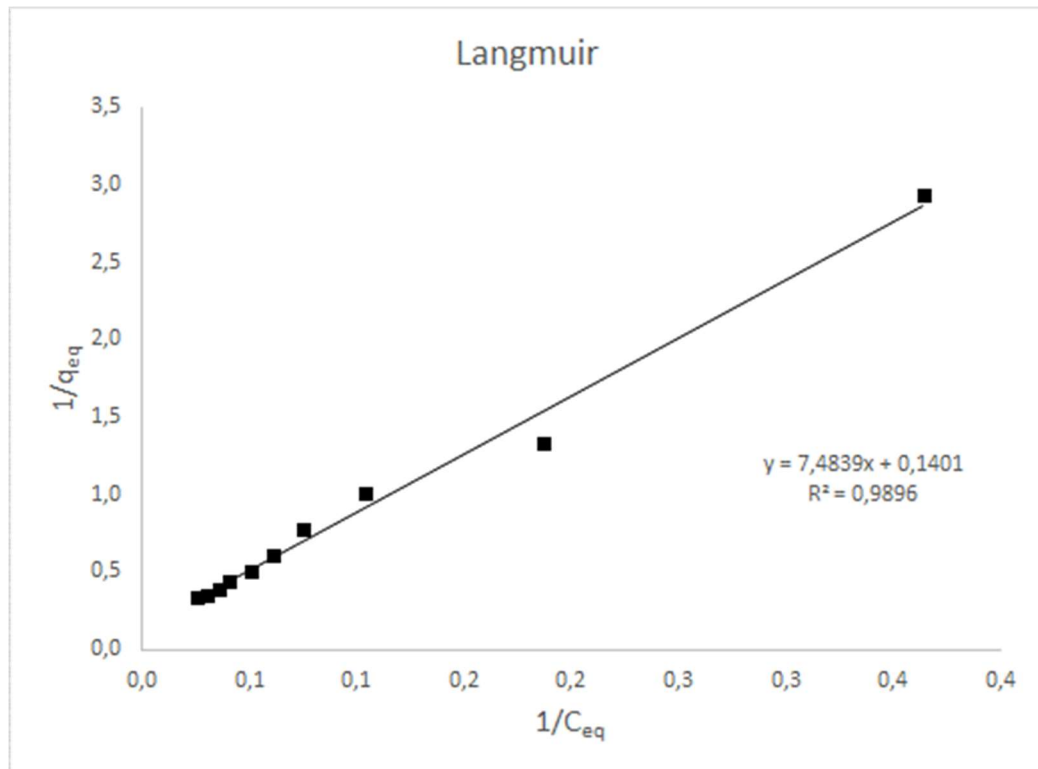
De acordo com MOREIRA, 2018 apud NASCIMENTO et al, 2014 a Figura 12 é considerada favorável. As isotermas convexas são favoráveis, uma vez que grandes quantidades de soluto podem ser obtidas a baixas concentrações no fluido.

Podemos concluir que a isoterma obtida experimentalmente da adsorção do corante Reactive Red 195 utilizando argila bentonita *in natura* se assemelha as isotermas L (Langmuir) e F (Freundlich) de acordo com HERMES et al, 2008 apud JESUS, 2011. Sendo assim, os dois modelos serão testados.

4.4.1 Modelos de isotermas

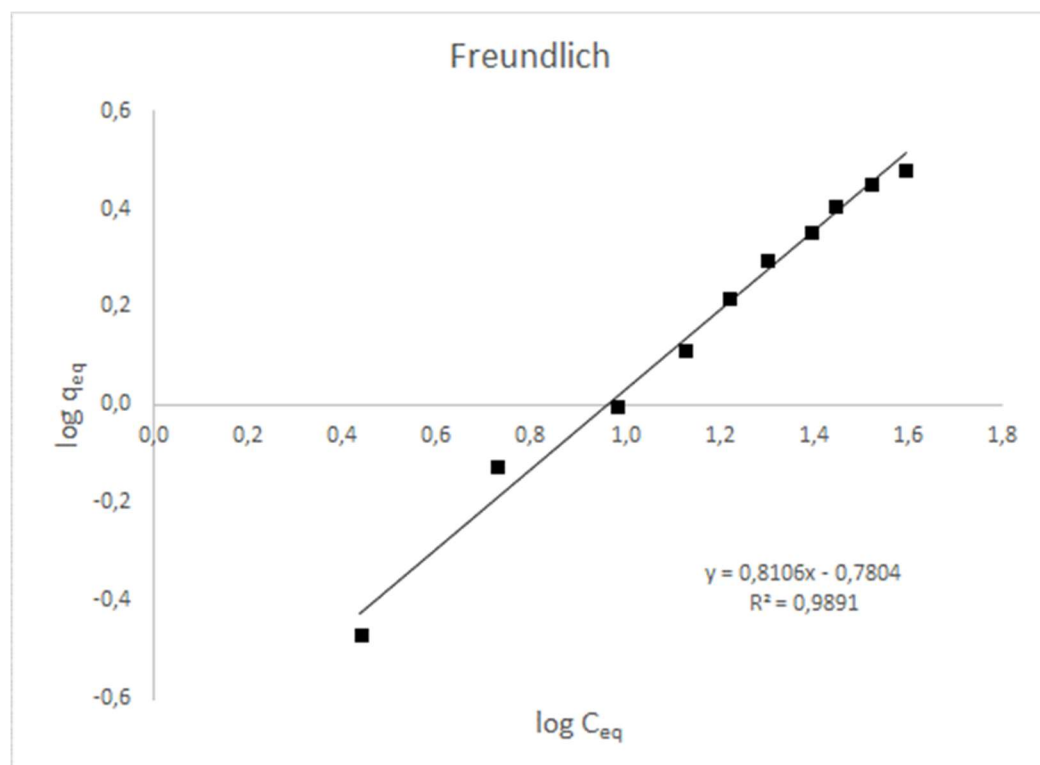
Os gráficos apresentados nas Figura 13 e Figura 14 foram plotados a partir das Equações 2 e 5 linearizadas para as isotermas de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

Figura 13 - Linearização dos dados experimentais modelo de Langmuir.



Fonte: AUTORAL, 2020.

Figura 14 - Linearização dos dados experimentais modelo de Freundlich.



Fonte: AUTORAL, 2020.

Foi possível observar que os dados experimentais se distribuíram melhor ao longo da reta do modelo de isoterma de Langmuir se baseando no R^2 . Este resultado também pode ser analisado através dos parâmetros descritos na Tabela 7 obtidos pela regressão linear.

Tabela 7 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Langmuir			Freundlich		
K_L (L/mg)	$q_{máx}$ (mg/L)	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2
0,0187	7,1378	0,9896	2,1823	1,2337	0,9891

Fonte: AUTORAL, 2020.

Ao analisar os parâmetros da Tabela 7, foi possível observar que o modelo de Freundlich não se adequa bem ao processo pois o seu valor de n é abaixo do que seria uma adsorção favorável, de acordo com a literatura o valor de n entre 2 e 10 indica processo de adsorção favorável (CUNICO et al, 2009; FERNANDES, 2006 apud JESUS, 2011). Sendo assim, o modelo de Langmuir é o que melhor se adequa ao processo, esse resultado pode ser observado através do fator de separação calculado pela Equação 3, apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 - Fator de separação para adsorção.

Langmuir		
$q_{máx}$ (mg/L)	K_L (L/mg)	R_L
7,1378	0,0187	0,8821

Fonte: AUTORAL, 2020.

Através da Tabela 8, observa-se que o fator de separação, R_L , obtido foi $0 < R_L < 1$, caracterizando uma isoterma favorável. Sendo assim, o modelo de isoterma de Freundlich foi desprezado e a isoterma que melhor representou o processo de adsorção do corante Reactive Red 195 com argila bentonita *in natura* como adsorvente foi o modelo de Langmuir.

4.5. Estudo da cinética de adsorção

Os parâmetros cinéticos podem indicar as melhores condições para o processo em escala industrial. A porcentagem de remoção e a capacidade de adsorção no equilíbrio foram calculadas através das Equações 14 e 15, respectivamente e seus resultados estão expressos na Tabela 9.

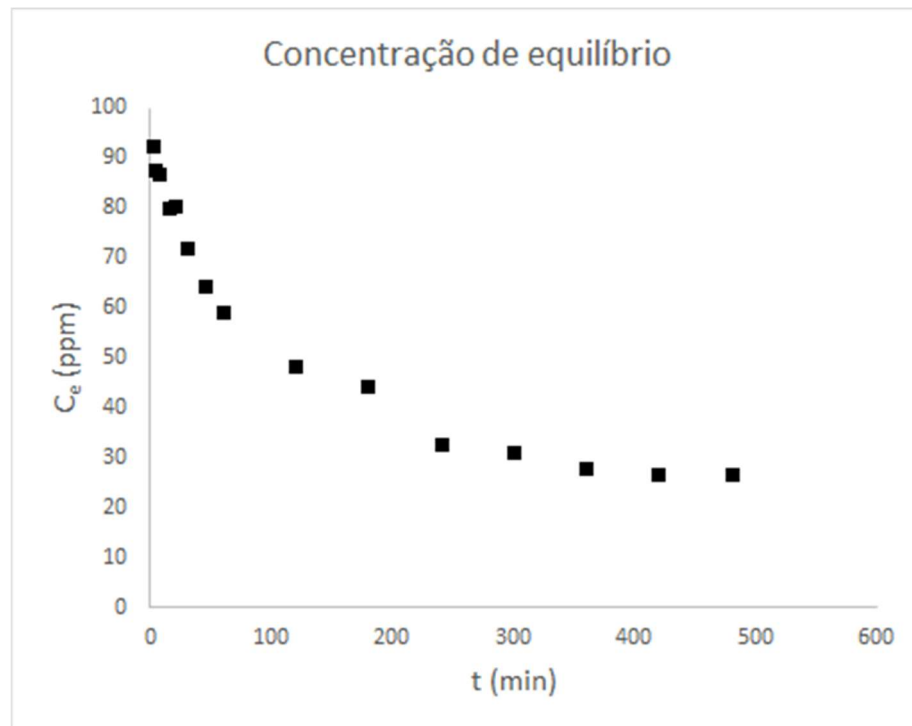
Tabela 9 - Resultados experimentais da cinética.

Ensaio	t (min)	Ceq (ppm)	%Rem	q_{eq} (mg/g)
1	2	92,473	7,407	0,368
2	4	87,884	12,002	0,591
3	8	86,788	13,099	0,648
4	15	80,007	19,889	0,991
5	20	80,418	19,477	0,958
6	30	72,267	27,639	1,374
7	45	64,459	35,457	1,766
8	60	59,048	40,875	2,028
9	120	48,363	51,574	2,547
10	180	44,527	55,415	2,765
11	240	32,884	67,074	3,327
12	300	31,308	68,651	3,420
13	360	27,747	72,217	3,537
14	420	26,788	73,177	3,608
15	480	26,651	73,315	3,615

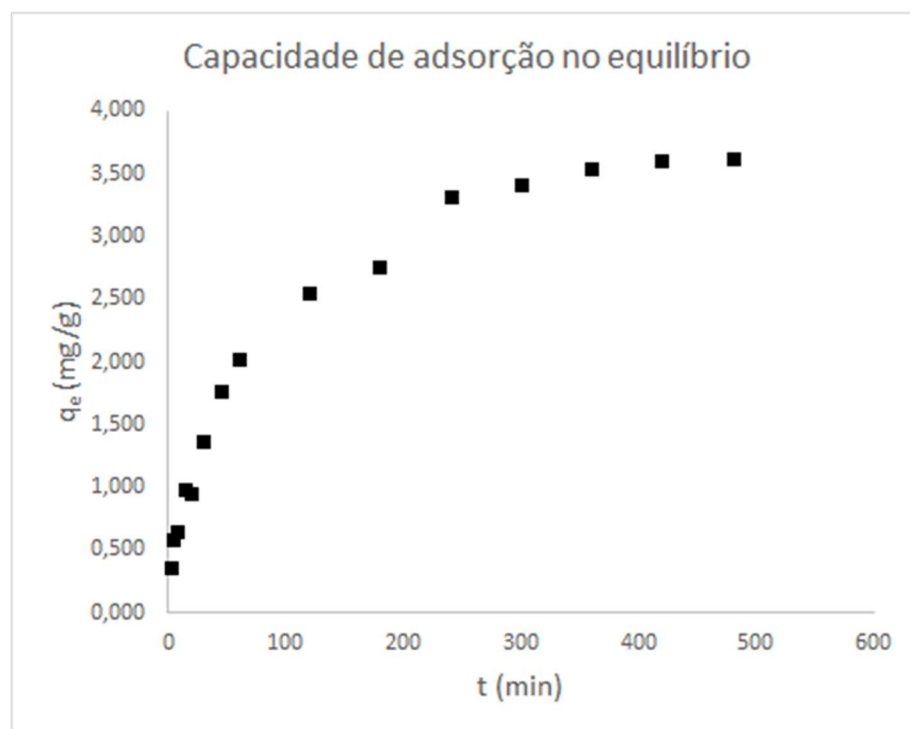
Fonte: AUTORAL, 2020.

A partir da Tabela 9, observa-se que os resultados experimentais para cinética de adsorção estão coerentes, pois podemos notar um decaimento da concentração do corante ao longo do tempo. Apresentando 26,651 ppm de concentração final e 3,615 de capacidade de adsorção no equilíbrio no último ensaio, com uma remoção de 73,315%.

A concentração de equilíbrio no tempo de 480 minutos não variou consideravelmente com relação a concentração de equilíbrio no tempo de 420 minutos. Assim, considera-se que o tempo equilíbrio foi atingido em 420 minutos, onde a concentração do corante permanece, praticamente, constante ao longo do tempo. Este comportamento pode ser observado nas Figuras 15 e 16.

Figura 15 - Variação da concentração de equilíbrio ao longo do tempo.

Fonte: AUTORAL, 2020.

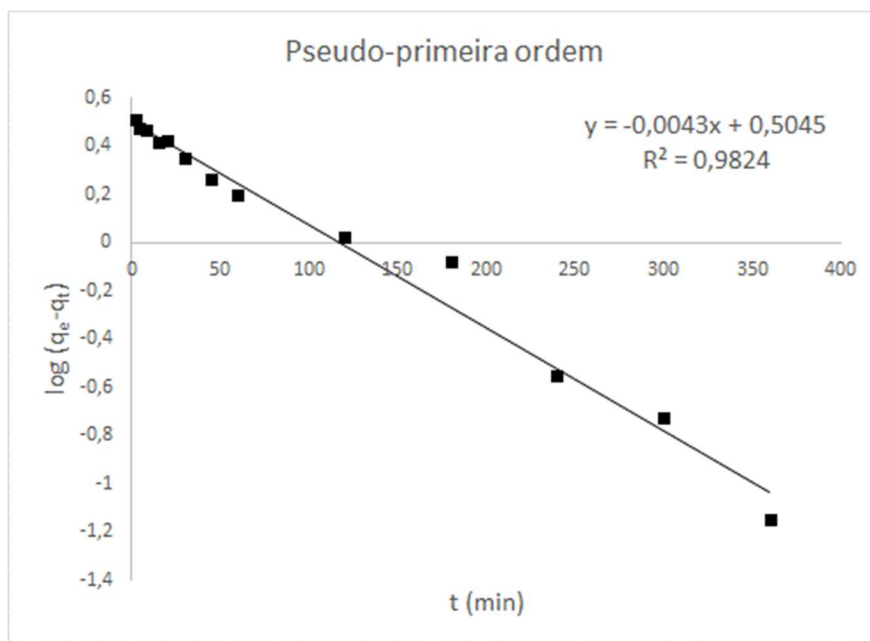
Figura 16 - Variação da capacidade de adsorção no equilíbrio ao longo do tempo.

Fonte: AUTORAL, 2020.

4.5.1 Modelos cinéticos

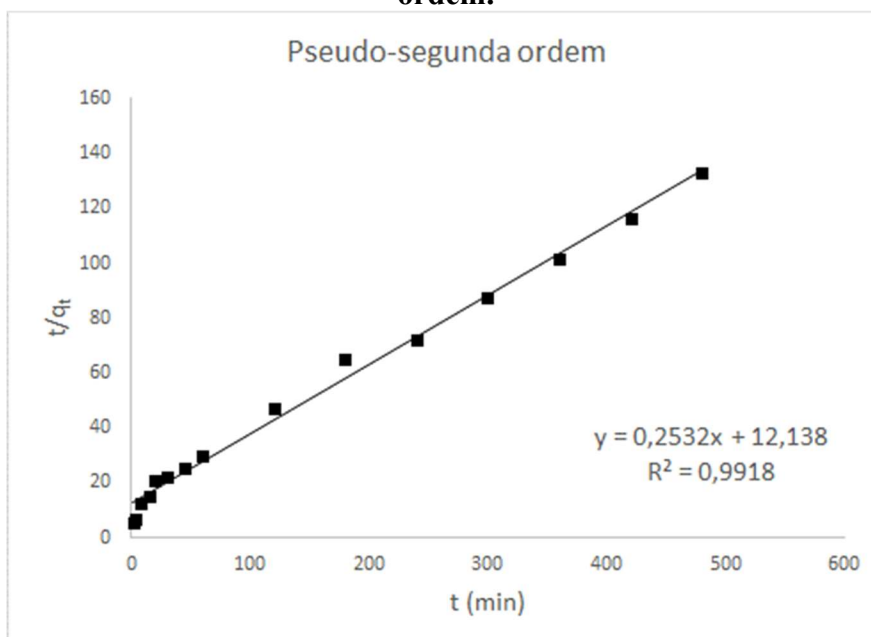
As representações gráficas dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula estão representadas nas Figuras 17, 18 e 19, respectivamente. Os gráficos foram plotados com os dados experimentais apresentados na Tabela 9 segundo as linearizações das Equações 8, 10 e 11.

Figura 17 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

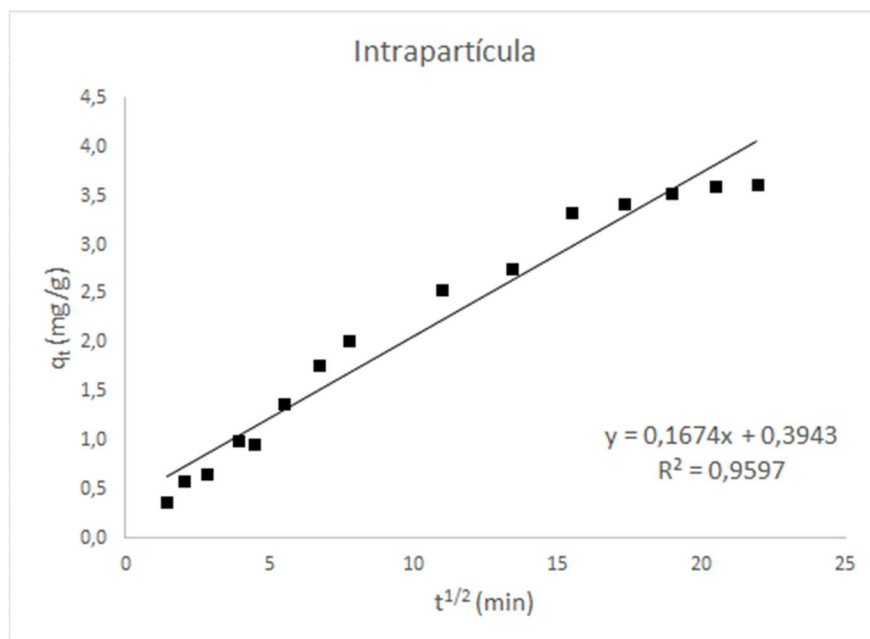


Fonte: AUTORAL, 2020.

Figura 18 - Ajuste dos dados experimentais para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.



Fonte: AUTORAL, 2020.

Figura 19 - Ajuste dos dados experimentais para o modelo cinético de difusão intrapartícula.

Fonte: AUTORAL, 2020.

Os dados experimentais se ajustaram bem as linearizações dos modelos estudados, mas, o melhor resultado foi observado na Figura 18, para o modelo de pseudo-segunda ordem, que apresentou um ordenamento mais regular ao longo da reta com um R^2 de 0,9918.

Com a equação da reta, foi possível determinar os parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

k_2 (min^{-1})	q_e (mg/g)
0,00528	3,949

Fonte: AUTORAL, 2020.

Através da Tabela 10, observa-se que o valor para a capacidade de adsorção foi de 3,949 mg/g segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Comparando o valor de q_e obtido pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem com os resultados obtidos da isoterma de adsorção apresentado na Tabela 6, que operou nas mesmas condições da cinética de adsorção no tempo de 5 horas, com um valor de aproximadamente 3 mg/g de capacidade de adsorção, podemos concluir que 5 horas de adsorção não é suficiente para atingir o equilíbrio do sistema em estudo, o tempo necessário para atingir o equilíbrio é de 420 min ou 7 horas, segundo a cinética estudada.

5. CONCLUSÕES

Podemos notar a importância do estudo da adsorção de efluentes provenientes das indústrias têxteis, por trazer um grande impacto para o meio ambiente onde elas serão descartadas. A busca por materiais acessíveis e de baixo custo para realizar esse processo é essencial para a criar um sistema sustentável de tratamento desses efluentes.

A partir das análises de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), foi possível caracterizar a argila bentonita *in natura*. Os resultados observados mostraram a presença de esmectita, em maior quantidade e grupos OH e ligações Si-O.

Os ensaios de adsorção realizados com a matriz do planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais apresentaram bons resultados, todos com percentuais de remoção acima de aproximadamente 60%. O melhor resultado foi de aproximadamente 75% de remoção, apresentado nas menores condições de concentração inicial do efluente sintético e pH, 20 ppm e 5, respectivamente. Esse resultado é satisfatório para a argila bentonita *in natura*, por ela já possuir certa quantidade de água em sua estrutura, por esse motivo tem um poder adsorptivo menor que a argila pré-tratada.

A isoterma de adsorção, a temperatura ambiente, apresentou como maior capacidade de adsorção aproximadamente 3 mg/g a partir de uma concentração inicial de efluente sintético de 100 ppm. O modelo que melhor representou este processo foi o de Langmuir com valor de R^2 igual a 0,9896.

Os ensaios cinéticos apresentaram um tempo de equilíbrio de 420 minutos ou 7 horas, com capacidade de adsorção no equilíbrio igual a 3,6 mg/g. A modelagem cinética apresentou um maior ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, com R^2 de 0,9918 e capacidade de adsorção obtida por regressão linear de 3,9 mg/g, comparando com o valor obtido na isoterma de adsorção nas mesmas condições da cinética, realizado em 5 horas, que foi de aproximadamente 3 mg/g, podemos concluir que 5 horas não foi suficiente para atingir o equilíbrio do sistema em estudo.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar pré-tratamento na argila bentonita;
- Observar a influência de outros parâmetros como temperatura, agitação e relação volume/massa de adsorvente;

7. REFERÊNCIAS

- ALBERS, A.P.F *et al.* **Um Método Simples de Caracterização de Argilominerais por Difração de raios-X**. The Scientific Electronic Library Online. Cerâmica 48 (305) Jan/Fev/Mar 2002.
- AMORIM, Luciana Viana et al. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 11, n. 1, p. 30-40, 2006.
- BARBOSA, S. C; SANTANA, A. A. S; BEZERRA, B. W. C; SILVA, H. A. D. **Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (eichhornia crassipes): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico** Quim. Nova, Vol. 37, São Luís – MA, Brasil 2014.
- CECHETTI, R. et al, **Utilização de Adsorventes Alternativos de Baixo Custo Para a Remoção de Corantes Têxteis**, In: Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica, 2010, Paraná (Anais do II ENDICT), Universidade Tecnológica Federal do Paraná UTFPR, p.2.
- COSTA, Ediani P. et al. Uso da casca de arroz como adsorvente na remoção do Corante têxtil vermelho remazol 5R. **Caderno de Pesquisa**, v. 16, n. 2, p. 44-50, 2009.
- CUNHA, Bruna dos Santos. **Utilização de biossorventes alternativos na remoção de corantes têxteis**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- DA SILVA, Fabiana Melo et al. Adsorção do corante têxtil azul de remazol R por pseudocaule da bananeira (Musa sp). **Cadernos de Pesquisa**, v. 17, n. 3, 2011.
- DEOLIN, M. H. S. *et al.*, **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes**. In: VII EPCC Encontro Internacional de Produção Científica, Paraná, 2013. Disponível em: http://www.cesumar.br/prppge/pesquisa/epcc2013/oit_mostra/Mara_Helen_da%20Silva_Deolin.pdf. Acesso: 01 fev. 2020.
- DOS SANTOS, C. P. F. et al. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 178-182, 2002.
- GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. Química Nova, v. 23, p. 71-78, 2000.

JESUS, Carolina Petrisin Costa de. Caracterização da lama vermelha e sua aplicabilidade na adsorção do corante têxtil reativo azul 19. 2011.

LUNARDI, Layane Martins. **Remoção de corantes têxteis por adsorção com pó de serragem de pinus sp.** 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

MARIANI, Filipe Quadros; VILLALBA, Juan Carlo; ANAISSI, Fauze Jacó. Caracterização estrutural de argilas utilizando DRX com Luz Sincrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 249-256, 2014.

MARIN, Sandra Liliana Albornoz. **Remoção dos corantes têxteis CI Reactive Blue 203 e CI Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente.** 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

MIYASHIRO, C. S.; PARISOTTO, EI B.; TELEKEN, J. G. utilização da argila bentonita como material adsorvente para diminuição do índice de acidez dos óleos residuais. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 4, p. 515-522, 2015.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2014.

RIBAS, Marielen Cozer. Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais: estudos em batelada e coluna de leito fixo. 2016.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química Nova*, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdn/v35n7/v35n7a16.pdf>>. Acesso em: 23 fev. 2020.

SOUZA, J. R. et al. Clarificação de efluentes da indústria têxtil utilizando vermiculita ativada como adsorvente: estudo cinético e termodinâmico. **Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, v. 1, p. 365, 2000.

VASQUES, Andressa Regina et al. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 245-252, 2011.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of Sanitary Engineering Division ASCE. v. 89, n. 2, p. 31-60, mar./abr. 1963. Disponível em: . Acesso em: 27 fev. 2020.