



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

ALINE DE ARAUJO VIANA

ESTUDO DA REMOÇÃO DE AZO CORANTES POR ADSORÇÃO EM FASE
AQUOSA USANDO SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA

FORTALEZA – CEARÁ

2014

ALINE DE ARAUJO VIANA

ESTUDO DA REMOÇÃO DE AZO CORANTES POR ADSORÇÃO EM FASE AQUOSA
USANDO SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e
Gestão Ambiental do Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
como requisito para obtenção do título de
Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque

Co-Orientadores: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna

Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo

FORTALEZA

2014

Catálogo na fonte: Biblioteca Waldyr Diogo de Siqueira

V614e Viana, Aline de Araujo.

Estudo da remoção de azo corantes por adsorção em fase aquosa usando sílica gel funcionalizada. / Aline de Araujo Viana. - Fortaleza: IFCE, 2014.

89 f.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental).

Orientador: Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque.

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

Co-orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.

1. TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL. 2. RECURSO NATURAIS - CONTAMINAÇÃO. 3. PROCESSOS DE ADSORÇÃO. 4. AZO CORANTES - SÍLICA GEL - 3-AMINOPROPILTRIETOXISILANO. Título.

CDD 661

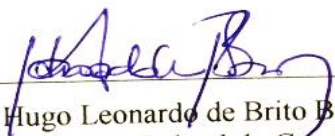
ALINE DE ARAUJO VIANA

ESTUDO DA REMOÇÃO DE AZO CORANTES POR ADSORÇÃO EM FASE AQUOSA
USANDO SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em 17/10/2014

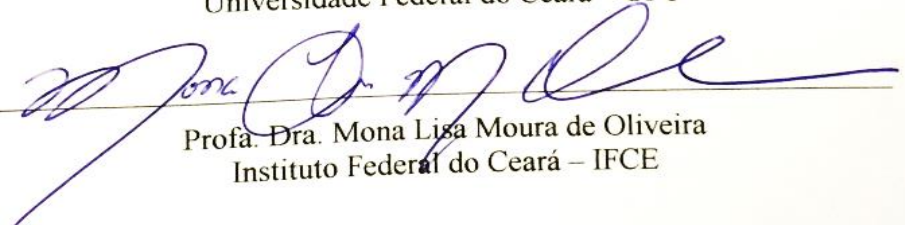
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque (Orientador)
Instituto Federal do Ceará – IFCE



Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna (Co-orientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC



Profa. Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira
Instituto Federal do Ceará – IFCE

À minha amada mãe, Regina; aos meus irmãos, Daniel, André, Caroline e Marine, e ao meu esposo Rodrigo por terem sempre me apoiado e pelas palavras de esperança.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me guiar sempre na busca da concretização dos meus objetivos.

À minha mãe, Regina, pela dedicação constante em busca de uma boa educação para seus filhos e por todo o amor e carinho.

Ao meu irmão, Daniel pelo companheirismo, amor, ajuda e sugestões tão valiosas.

Ao meu esposo, Rodrigo, por se mostrar sempre companheiro e amigo, confortando-me com palavras de esperança nos momentos mais difíceis.

Ao prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, por me ajudar sempre nos meus numerosos questionamentos, pela dedicação, respeito, profissionalismo e amizade.

Aos profs. Drs. Murilo Luna e Rinaldo Araújo pelas valiosas contribuições dadas a elaboração deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica (LQA), Jéssyca, Flávia, Nayane, Bárbara, Lianny e Raquel pelo apoio na execução do trabalho e pelos momentos de descontração. E em especial a Alessandra e Pérola pela amizade e apoio incondicional que construímos durante essa jornada, minha sincera gratidão, sem vocês não teria sido possível.

Aos colegas de mestrado pelos momentos que passamos juntos nesta longa caminhada. Em especial ao amigo Hermeson, por todos os momentos de apoio mútuo que passamos.

Ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental (PGTGA) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) pela oportunidade, e em especial ao Laboratório de Química Analítica (LQA) que abriu as portas para execução deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Química e Meio Ambiente do Instituto Federal do Ceará, pela dedicação e por contribuir na minha formação acadêmica.

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), pelo suporte financeiro concedido para a execução do trabalho.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”
(Martin Luther King).

RESUMO

A contaminação dos recursos naturais é um grande problema que preocupa a sociedade moderna nas últimas décadas. Os efluentes industriais provenientes das diversas atividades realizadas pelas indústrias estão contaminados por vários poluentes, entre eles estão os corantes que são amplamente utilizados em processos produtivos. A remoção da cor dos efluentes é um dos principais problemas enfrentados pela indústria. Levando em conta que as diferenças tecnológicas entre pequenas e grandes indústrias são bastante significativas, todos têm em comum o uso de grandes quantidades de água. Este fato, associado ao baixo uso de insumos, faz com que as indústrias que utilizam no seu processo de produção o tingimento são responsáveis pela geração de grandes volumes de águas residuais com alta carga orgânica e forte coloração. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a remoção dos corantes *acid red 18*, *acid red 27* e *acid red 66* por processos de adsorção em batelada e em leito fixo, utilizando sílica gel funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), com vista a aplicações em processos de poluição ambiental. Inicialmente, os corantes aniônicos (fotodegradação) e o adsorvente (ponto de carga zero, teste FTIR, tamanho de partícula e efeito do pH) para otimizar o processo de adsorção foram avaliados. Estudos de equilíbrio e cinética de adsorção em batelada foram conduzidos em temperatura de 30°C. As isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich e os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem foram aplicados para o ajuste dos dados experimentais de equilíbrio e cinética de adsorção. Os resultados mostraram que o pH ótimo é de 3,0 para processo descontínuo usando um sílica gel modificada. De acordo com o modelo de Langmuir melhor ajuste para os corantes alimentícios e de Langmuir-Freundlich melhor ajuste para o corante têxtil, a capacidade máxima adsorvida ($q_{\text{máx}}$) obedece as seguinte ordem AR18 (18,6 mg/g) < AR27 (20,4 mg/g) < AR66 (42,71 mg/g). Do ponto de vista cinético os comportamentos observados foram melhor descritos pelo modelo matemático de pseudo segunda ordem para todos os corantes. Em geral, a eficiência da remoção de todas as moléculas do adsorvente utilizado seguiu a ordem: AR66 (95%) > AR27 (66%) > AR18 (31%), que mostra o processo de adsorção é uma alternativa promissora para a remoção de azo corantes, em meio aquoso.

Palavras-Chaves: Adsorção. Azo corantes. Sílica Gel. 3-aminopropiltrietoxissilano.

ABSTRACT

The contamination of natural resources is a major problem that concerns modern society in recent decades. Industrial effluents from the various activities undertaken by the industries are contaminated by various pollutants, among them are the dyes that are widely used in production processes. The removal of color from effluents is one of the main problems facing the industry. Taking into account that technological differences between small and large industries are quite significant, all have in common the use of large amounts of water. This fact, associated with low use of inputs, makes the industries that use in its production process dyeing are responsible for generating large volumes of wastewater with high organic load and strong coloring. In this context, this work aims to evaluate the removal of dyes, acid red 18, acid red 27 and acid red 66 by adsorption processes in batch and fixed bed, using silica gel functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) in order to processes applications in environmental pollution. Initially, the anionic dyes (photobleaching) and the adsorbent (point of zero charge, FTIR testing, particle size and pH effect) to optimize the adsorption process were evaluated. Studies of equilibrium and batch adsorption kinetics were conducted at a temperature of 30 ° C. The isotherms of Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich models and pseudo first order and pseudo second order were applied to fit the experimental equilibrium data and adsorption kinetics. The results showed that the optimum pH is 3.0 to batch process using a modified silica gel. According to the Langmuir model best fit for food colors and Langmuir-Freundlich best fit for the textile dye, the maximum adsorbed capacity ($q_{\max}$) obeys the following order AR18 (18.6 mg/g) < AR27 (20, 4 mg/g) < AR66 (42.71 mg/g). From the kinetic point of view the observed behaviors were best described by the mathematical model of pseudo second order for all colors. In general, the efficiency of removing all molecules of the adsorbent used followed the order: AR66 (95%) > AR27 (66%) > AR18 (31%), which shows the adsorption process is a promising alternative for the removal of azo dyes in aqueous media.

Key Words: Adsorption. Azo dyes. Silica gel. 3-aminopropyltriethoxysilane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Exemplo da interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra da lã	19
Figura 2 -	Exemplo da interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã.	20
Figura 3 -	Exemplo da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão	20
Figura 4 -	Exemplos de isotermas de adsorção	31
Figura 5 -	Classificação de isotermas de adsorção	32
Figura 6 -	Estrutura da sílica gel mostrando um possível poro da partícula de sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminais (e).	45
Figura 7 -	Superfície simplificada da sílica gel. O círculo (a) destaca grupos silanóis geminais, o (b) destaca grupos silanóis vicinais, o (c) um grupo siloxano e o (d) destaca um grupo silanol isolado	46
Figura 8 -	Estrutura química dos corantes (a) AR18; (b) AR27 e (c) AR66	50
Figura 9 -	Fluxograma da funcionalização da sílica gel comercial com 3-aminopropiltrietoxissilano	52
Figura 10 -	Estrutura química da (a) sílica gel comercial, (b) sílica gel modificada	53
Figura 11 -	Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier	54
Figura 12 -	Mesa Incubadora com Agitação Orbital	57
Figura 13 -	Varreduras dos corantes estudados na concentração de 50 mg.L ⁻¹	58
Figura 14 -	Disposição das concentrações relativas médias das soluções corantes.	58
Figura 15 -	Curva de PCZ obtida para a sílica gel funcionalizada com APTES	59
Figura 16 -	Espectros de FTIR: (a) sílica gel comercial e (b) sílica gel funcionalizada com APTES	60
Figura 17 -	Pesagens do picnômetro para estimar a porosidade mínima	61
Figura 18 -	Gráficos comparativos da distribuição do tamanho de partículas da sílica gel comercial e sílica gel funcionalizada com APTES	62
Figura 19 -	Otimização de pH realizado para os corantes (acid red 18, acid red 27 e acid red 66) a uma dada temperatura de 30°C	64
Figura 20 -	Curvas cinéticas para a adsorção dos corantes acid red 18, acid red 27 e	65

acid red 66 em sílica gel comercial e sílica gel funcionalizada com APTES a temperatura de 30°C

Figura 21 - Isotermas de equilíbrio para a adsorção dos corantes acid red 18, acid red 27 e acid red 66 na sílica gel funcionalizada com APTES a temperatura de 30°C

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Comparação entre adsorção física e química	27
Tabela 2 -	Características dos corantes AR18, AR27 e AR66	50
Tabela 3 -	Planejamento de experimentos para avaliação da faixa ótima de pH	55
Tabela 4 -	Comprimentos de onda de máxima absorbância e concentrações relativas médias dos corantes estudados no período de duas semanas (14 dias).	59
Tabela 5 -	Dados das pesagens realizadas para a estimativa da porosidade da sílica gel funcionalizada	62
Tabela 6 -	Dados dos diâmetros médios das partículas, estimativas de diâmetro médio volumétrico, diâmetro médio superficial e área superficial específica da sílica gel comercial e da sílica gel funcionalizada com APTES.	63
Tabela 7 -	Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados na remoção dos corantes Acid red 18, Acid red 27 e Acid red 66 sobre a sílica gel funcionalizada com APTES a 30°C	66
Tabela 8 -	Parâmetros dos modelos ajustados das isotermas de Langmuir, de Freundlich e de Langmuir-Freundlich na remoção dos corantes AR18, AR27 e AR66 sobre a sílica gel funcionalizada com APTES a 30°C	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

SG	Sílica gel comercial
Sil-APTES	Sílica gel funcionalizada com APTES
APTES	3-aminopropiltrietoxissilano
ANVISA	Agência de Vigilância Sanitária
AR18	<i>Acid Red 18</i>
AR27	<i>Acid Red 27</i>
AR66	<i>Acid Red 66</i>
CI	<i>Colour Index</i>
BTX	Benzeno-Tolueno-Xileno
C_e	Concentração residual no equilíbrio (mg/L)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
d_{poro}	Diâmetro médio de poros
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
δ	Erro Relativo Médio
ETAD	<i>Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry</i>
k_1	Constante cinética de primeira ordem, min^{-1}
k_2	Constante cinética de segunda ordem, g/mg min
k_{int}	Constante de difusão intrapartícula
k_F	Constante da isoterma de Freundlich
k_L	Constante da isoterma de Langmuir, L/mg
K'	Constante de Henry
L	Lewis
mg	Miligrama
min	Minutos
μm	Micrômetro
MWCNTs	Nanotubos de carbono multicamada
nm	Nanômetro
PCZ	Potencial de Carga Zero
pH	Potencial Hidrogeniônico
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio, mg/g

$q_{m\acute{a}x}$	Capacidade máxima de adsorção, mg/g
q_{exp}	Capacidade de adsorção experimental, mg/g
R^2	Coeficiente de correlação linear
R	Constante dos gases ideais, J/mol K
UV	Ultravioleta
UV/VIS	Ultravioleta-Visível
V	Volume reacional
V_{poro}	Volume específico de poros
W_t	Espessura de poros
λ	Comprimento de onda, nm
ΔH_{ads}	Calor de adsorção, kJ/mol
ε	Porosidade da partícula
ΔC	Variação da Concentração
n	Adimensional
π	emparelhamento de orbitais fora do eixo de ligação dos átomos
ΔS	Entropia
ΔH	Entalpia
ΔG	Energia livre

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Corantes	20
3.1.1 <i>Classificação dos Corantes</i>	21
3.1.2 <i>Corantes Industriais</i>	22
3.1.3 <i>Os corantes e o Meio Ambiente</i>	24
3.2 Efluentes Industriais	26
3.2.1 <i>Efluentes Industriais Coloridos</i>	26
3.2.2 <i>Tratamento de Efluentes Industriais Coloridos</i>	27
3.3 Processos de Adsorção	28
3.3.1 <i>Tipos de Adsorção</i>	30
3.3.2 <i>Fatores que influenciam a adsorção</i>	31
3.3.2.1 <i>Características do adsorvente</i>	32
3.3.2.2 <i>Características do adsorbato</i>	32
3.3.2.3 <i>pH</i>	32
3.3.2.4 <i>Temperatura</i>	33
3.3.2.5 <i>Tempo de contato</i>	33
3.3.2.6 <i>Tipo de contato</i>	34
3.3.2.7 <i>Quantidade de adsorvente</i>	34

3.3.3 <i>Equilíbrio de adsorção</i>	34
3.3.3.1 <i>Isoterma de Langmuir</i>	37
3.3.3.2 <i>Isoterma de Freundlich</i>	39
3.3.3.3 <i>Isoterma de Langmuir-Freundlich</i>	40
3.3.4 <i>Cinética de Adsorção</i>	40
3.3.4.1 <i>Modelo de Pseudoprimeira ordem de Lagergren</i>	43
3.3.4.2 <i>Modelo de Pseudosegunda ordem de Lagergren</i>	44
3.4 <i>Adsorventes</i>	45
3.4.1 <i>Caracterização físico-química do adsorvente</i>	47
3.4.2 <i>Sílica Gel</i>	48
3.4.2.1 <i>Estrutura e Propriedades</i>	50
3.4.2.2 <i>Agentes Silanizantes</i>	51
3.4.2.3 <i>Reação de Modificação Química da Superfície da Sílica</i>	51
3.5 <i>Adsorção em Sílica Gel Funcionalizada</i>	52
4 MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1 Corantes Aniônicos	54
4.2 Adsorvente	55
4.2.1 <i>Funcionalização da Sílica Gel com 3-aminopropiltrietoxissilano (SIL-APTES)</i>	55
4.2.2 <i>Caracterização dos Adsorventes</i>	57
4.2.2.1 <i>Ponto de Carga Zero (PCZ)</i>	57
4.2.2.2 <i>Caracterização por FTIR</i>	57
4.3 Estudos Adsorptivos	59
4.3.1 <i>Efeito do pH</i>	59

4.3.2 Cinética de Adsorção	60
4.3.3 Isotermas de Adsorção	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1 Caracterização dos corantes	62
5.2 Caracterização do Adsorvente	63
5.2.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)	63
5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	64
5.3 Estudos Adsorptivos	67
5.3.1 Efeitos do pH	67
5.3.2 Cinética de Adsorção	68
5.3.3 Equilíbrio de Adsorção	73
6 CONCLUSÃO	78
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

1 INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos naturais é um dos maiores problemas que preocupa a sociedade moderna nas últimas décadas (ALI, 2010). Os efluentes industriais provenientes das diversas atividades desenvolvidas pelas indústrias são contaminados por vários poluentes, entre eles, estão os corantes que são utilizados largamente em diversas indústrias. O lançamento desses efluentes coloridos em corpos hídricos pode ocasionar contaminação desses corpos comprometendo a biota aquática, pois esses efluentes contendo corantes absorvem e refletem a luz solar dificultando a fotossíntese, mas também pode causar danos à saúde humana por serem tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (DONIA *et al.*, 2009; ACEMIOĞLU, 2004; AHMAD; KUMAR, 2010; COTORUELO *et al.*, 2009; CESTARI *et al.*, 2009).

A conscientização e o interesse da população por esses poluentes que causam degradabilidade ambiental e na saúde humana, têm levado os órgãos governamentais a estabelecer, nos últimos anos, limites rígidos e níveis ambientais aceitáveis desses poluentes (HAITAO *et al.*, 2004).

As indústrias de tingimento utilizam cerca de 7×10^5 toneladas/ano de corantes e pigmentos em todo mundo. No Brasil, utilizam-se cerca de 26.500 toneladas de corantes e cerca de 20% desse total são perdidos durante o processo, devido a baixos níveis de fixação dos corantes, e liberados para o ambiente (GUARATINI; ZANONI, 2000; NAN; REGASNATHAN, 2000; WANG *et al.*, 2010; SALLEH *et al.*, 2011; SHARMA; KAUR, 2011; ANBIA; SALEHI, 2012).

Corantes são geralmente de origem sintética e possuem estruturas aromáticas complexas e variadas que os tornam mais estáveis e conseqüentemente, sua degradação mais difícil (AKSU, 2005; FORGACS *et al.*, 2004).

Com a industrialização mundial e conseqüentemente o aumento de lançamento dos efluentes nos corpos aquáticos, precisou-se desenvolver diversas técnicas de remoção desses poluentes (ACEMIOĞLU, 2004). No entanto, o tratamento dessas águas residuárias constitui um dos maiores problemas para desenvolver uma técnica adequada, pelo fato da alta estabilidade química desses compostos, exigências de oxigênio biológico e pela cor que é uma das características que primeiramente é percebida pelo ser humano (AKSU, 2005).

Outro problema que deve ser observado é a variação da estrutura química dos corantes, onde alguns têm estruturas aromáticas resistentes à degradação convencional dos processos de tratamento de efluentes (CESTARI *et al.*, 2009).

Os principais métodos usados para diminuir a concentração de corantes em efluentes industriais são oxidação química, coagulação e floculação, tratamentos biológicos, separação por membrana e adsorção (KULEYIN; AYDIN, 2011; WU *et al.*, 2012).

A adsorção é um dos métodos mais eficaz, pois pode utilizar vários tipos de adsorventes para o tratamento, dentre eles o mais amplamente utilizado é o carbono ativado, porém esse é um adsorvente relativamente caro, tem uma necessidade de regeneração e ainda apresenta perda de eficiência após a regeneração. Devido a isso, tem-se usado adsorventes mais baratos e ecologicamente mais corretos como alternativas para a substituição do carbono ativado, como por exemplo, os resíduos agrícolas, sílica-alumina, zeólitas e sílica gel (SALLEH *et al.*, 2011; DEMIRBAS, 2009; ANDRZEJEWSKA *et al.*, 2007).

Dentre os novos adsorventes utilizados, estão alguns das famílias de microporosos, mesoporosos e amorfos, com um amplo espectro de estrutura de poros e química superficial. A sílica gel é um adsorvente mesoporoso que vem sendo amplamente utilizado devido a sua estabilidade química e térmica, sua possível reutilização, sua alta resistência mecânica, sua grande área superficial, sua rapidez em alcançar o equilíbrio e seu baixo custo (CESTARI *et al.*, 2009; DONIA *et al.*, 2009; MAHMOODI *et al.*, 2011).

A modificação da sílica com grupos funcionais orgânicos é atribuída à presença de grupamento silanóis em sua estrutura os quais permitem a ligação com diversos grupos funcionais, permitindo a modificação química de sua superfície fazendo com que ela seja capaz de interagir com compostos mais complexos e recalcitrantes para o meio ambiente como, por exemplo, corantes, metais, BTX dentre outros (ANDRZEJEWSKA *et al.*, 2007; CESTARI *et al.*, 2009; MAHMOODI *et al.*, 2011).

Diante da problemática exposta anteriormente, o presente trabalho visa ao estudo da remoção de azo corantes em efluentes industriais por adsorção, a partir de soluções aquosas, utilizando como adsorvente sílica gel funcionalizada com agente silanizante.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar a remoção em meio aquoso dos corantes acid red 18, acid red 27 e acid red 66 através de processos adsortivos em batelada utilizando sílica gel funcionalizada através da introdução de uma molécula orgânica 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES).

2.2 Objetivos Específicos

1. Preparar soluções aquosas dos azo corantes (acid red 18, acid red 27 e acid red 66);
2. Preparar e funcionalizar a sílica gel comercial com 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES);
3. Caracterizar a sílica gel funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) para a remoção dos azo corantes (acid red 18, acid red 27 e acid red 66);
4. Avaliar as isotermas de equilíbrio de adsorção em batelada para a remoção em meio aquoso dos azo corantes em estudos a temperatura ambiente em meio ácido;
5. Avaliar a cinética de adsorção em batelada para a remoção em meio aquoso dos azo corantes selecionados a temperatura ambiente em meio ácido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes

Há mais de 20 mil anos o homem utiliza cores, sendo o negro-de-fumo o primeiro corante de que se tem conhecimento. Outro corante utilizado desde a Antiguidade é o índigo, que era extraído da planta *Isatis tinctoria* e ainda hoje é empregado, por exemplo, para a coloração de jeans (ABIQUIM, 2013).

Os corantes são substâncias intensamente coloridas utilizadas para a coloração de vários substratos, por exemplo, alimentos, cosméticos, plásticos, fibras têxteis, entre outros, que concede cor ao substrato ficando retido por vários métodos, devem ser estáveis à luz e a vários processos de lavagem e deve, também, apresentar uma fixação uniforme às fibras do substrato (ROBINSON *et al.*, 2001; ROSALEN *et al.*, 2004; TONG *et al.*, 2010).

As características essenciais dos corantes, só foram obtidas com o desenvolvimento dos corantes sintéticos. O primeiro corante orgânico sintético foi a *mauveine*, que foi sintetizada, em 1856, por William H. Perkin, a partir da oxidação da anilina com o dicromato de potássio (HASSEMER, 2006).

Os corantes sintéticos são muito utilizados nas indústrias têxtil, alimentícia e cosmética, devido às exigências do mercado consumidor em relação à diversidade de cores e tonalidades, resistência da cor à exposição à luz, lavagem, transpiração, etc., estima-se que aproximadamente 10.000 tipos de corantes são utilizados, isso implica em 7×10^5 toneladas no mundo, e cada ano mais de setecentos mil toneladas de corantes são produzidas. Cerca de 10% a 20% da produção mundial total de corantes é perdida durante a etapa de tingimento e, assim, uma grande quantidade de corantes é despejada juntamente com os efluentes industriais (KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002; WANG *et al.*, 2010; SHARMA; KAUR, 2011; ANBIA; SALEHI, 2012).

Geralmente, utilizam-se os nomes comerciais dos corantes, pelo fato de muitas vezes os corantes terem uma estrutura química complexa e não muito bem definida. A *American Association of Textile Chemists and Colorists* publicou o Colour Index (CI), que é uma lista organizada de nomes e números para designar os diversos tipos de corantes. Os números CI são utilizados quando a estrutura química é conhecida e definida (HASSEMER, 2006).

Os corantes são constituídos por duas partes principais: o cromóforo, responsável pela cor que será conferida ao substrato, e o grupo funcional que é responsável pela fixação

no substrato, podem ser classificados em catiônicos, aniônicos e não iônicos. Atualmente, os corantes são classificados de acordo com sua fixação, como por exemplo, ácidos, básicos, reativos, diretos, azo, mordentes, vat, dispersos, dentre esses vários grupos, o mais representativo e largamente utilizado são da família dos azocorantes que representam aproximadamente 60% dos corantes utilizados no mundo, sendo utilizados nas indústrias têxtil, farmacêutica, de alimentos e de cosméticos (FORGACS *et al.*, 2004; HASSEMER, 2006; CHAVES, 2009; DEMIRBAS, 2009, SALLEH *et al.*, 2011).

Pela legislação brasileira, através das resoluções de nº 382 a 388 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) de 9 de agosto de 1999, é permitido o uso de 11 corantes artificiais em quantidades controladas, devido à possibilidade de toxicidade destes produtos, isto ocorreu também, pela à necessidade de harmonização da legislação entre os países membros do Mercosul para o uso de corantes em alimentos e bebidas, dentre eles o acid red 27 (Amaranto) e acid red 18 (Ponceau 4R) utilizados neste trabalho (KAPOR, 2001; FREITAS, 2012).

A maioria dos corantes comercialmente usados na indústria é resistente à biodegradação, à fotodegradação e à ação de agentes oxidantes. Outros problemas causados comumente pelos corantes são que eles afetam significativamente a atividade fotossintética pela redução da penetração da luz solar; em sua maioria, podem ser tóxicos a certas formas da vida aquática devido à presença de metais substituintes e cloreto; alguns são carcinogênicos e mutagênicos; outros interferem em certos procedimentos operacionais dos tratamentos de efluentes como a desinfecção com ultravioleta (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

3.1.1 Classificação dos Corantes

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), os corantes têxteis são classificados de acordo com a sua fixação como:

Corantes reativos – são corantes que contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxilas das fibras celulósicas, com grupos amina, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amina das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. São corantes com alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, confere maior estabilidade à cor do tecido.

Corantes diretos – são classes de corantes constituídos por compostos com mais de um grupo azo (diazó, triazo, etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos. São solúveis em água.

Corantes azóicos – alguns são insolúveis em água e podem ser sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Os corantes desta classe que apresentam grupos sulfônicos na molécula são solúveis em água.

Corantes ácidos – é um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, e outros que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

Corantes a cuba – é a classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel. Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar do peróxido de hidrogênio regenera a forma original do corante sobre a fibra.

Corantes de enxofre – é uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, os quais são altamente insolúveis em água.

Corantes dispersos – é uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão.

Corantes branqueadores – estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino ou etilênicos aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultravioleta.

3.1.2 Corantes Industriais

O tingimento de tecidos ocorre desde a antiguidade e a disponibilidade desses corantes atualmente é muito grande. A utilização desses corantes em escala industrial é enorme, englobando várias indústrias (ZOLLINGER, 2003).

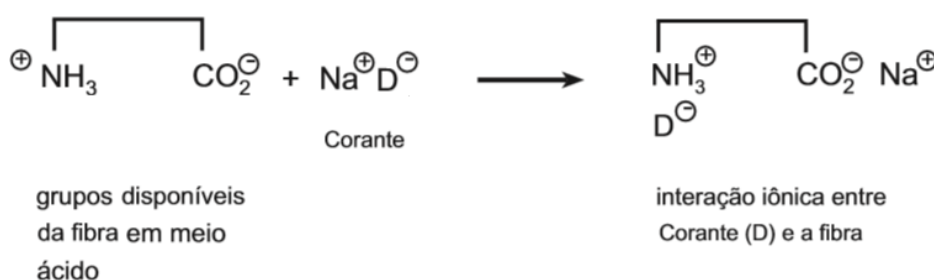
Na indústria têxtil, o corante é cuidadosamente selecionado de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, propriedades de fixação, considerações econômicas e a disponibilidade do corante para a aplicação, dentre outras. No processo de tingimento, para a obtenção do sucesso industrial, são consideradas diversas características

básicas como, por exemplo, o elevado grau de fixação em relação à luz, a lavagem e a transpiração, entre outras (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A fixação do corante ao substrato envolve basicamente quatro tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes.

Ligações iônicas – São tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa (ver Figura 1). Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida.

Figura 1 - Exemplo da interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra da lã.

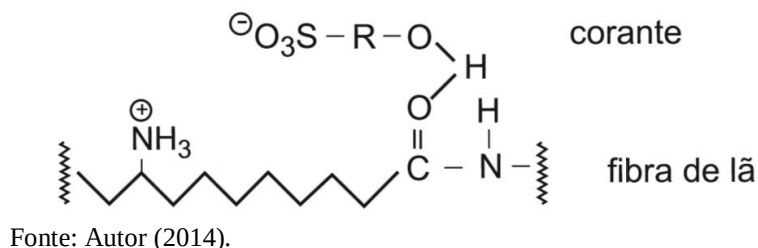


Fonte: Autor (2014).

Interações de Van der Waals – São tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.

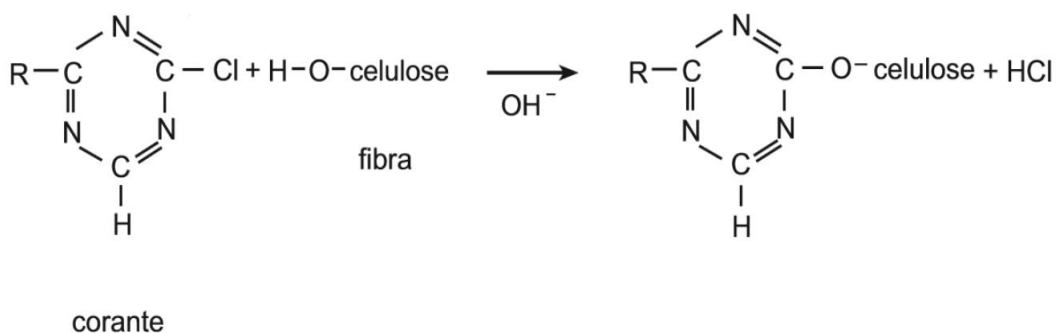
Interações de Hidrogênio: São tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose, pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Exemplo da interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã.



Interações Covalentes – São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão (ver Figura 3).

Figura 3 - Exemplo da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.



3.1.3 Os corantes e o Meio Ambiente

A água é um recurso natural indispensável à vida. O ser humano a desperdiça acreditando ainda que a água é um recurso inesgotável. Um dos principais desperdícios é o descarte de rejeitos nos corpos hídricos, sem um tratamento adequado.

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pela indústria. Levando em consideração as diferenças tecnológicas entre pequenas e grandes indústrias sejam bastante significativas, todas têm em comum a utilização de grandes quantidades de água. Este fato, associado ao baixo aproveitamento dos insumos, faz com que as indústrias que utiliza em seu processo produtivo tingimento sejam responsáveis pela geração de grandes volumes de efluentes, com elevada carga orgânica e forte coloração (KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002).

Levando em consideração a toxicidade aguda, somente alguns corantes apresentam essa propriedade, podendo levar à morte imediata. Em relação aos riscos para a saúde humana, podem variar de acordo com a forma e o tempo de exposição ao corante, por

mucosas e pele. Alguns corantes não incorporados totalmente ao tecido podem causar dermatites em áreas do corpo sujeitas à transpiração. Podendo também ocasionar problemas respiratórios, como asma e rinite alérgica. Esses riscos, entretanto, são pequenos comparando-os aos danos causados pela ingestão desses compostos (FERREIRA, 2011).

Os riscos crônicos desses pigmentos estão relacionados às etapas de biotransformação (rotas do metabolismo desses corantes nos organismos). Quando catalisados por enzimas específicas, podem gerar substâncias com propriedades carcinogênicas e mutagênicas, como aminas aromáticas, benzidinas, radicais ativos, entre outras (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

Segundo Oliveira (2005), com todos esses problemas a respeito da toxicidade dos corantes em corpos d' água, o maior desafio é sem sombra de dúvidas a remoção dos efluentes que faz com que a sociedade classifique as indústrias de tingimento, mais especificamente a têxtil, como uma das principais causadoras da poluição das águas e que por permanecerem no meio ambiente, um controle rigoroso dos rejeitos desses efluentes seja requerido. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece na Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 alterada pela Resolução Nº 430/2011 que não é permitida a presença, em corpos de água das classes 1, 2 e 3, de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais, ou seja, os corantes precisam está virtualmente ausentes, para isso é importante reduzir a concentração desses poluentes antes do lançamento do efluente no corpo receptor.

A associação internacional ETAD (*Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry*) foi criada em 1974 com o propósito de minimizar possíveis efeitos negativos na saúde e no meio ambiente resultantes da produção e utilização de corantes orgânicos sintéticos, e de assegurar que é fornecida aos compradores destes produtos informação sobre a melhor proteção aplicável. Esta entidade divulga estudos que identificam, para corantes específicos, os potenciais riscos toxicológicos e ecológicos, baseados na avaliação da estrutura, solubilidade, possíveis interações, rota metabólica e avaliação da relação risco/custo/benefício (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os riscos para a saúde humana variam de acordo com o tempo e com a forma de exposição ao corante, por vias respiratórias, pele ou ingerido. A análise do grau de toxicidade oral dos corantes, medido através da dose letal mediana (LD50), tem demonstrado que apenas um reduzido número de corantes pode apresentar toxicidade aguda (GUARATINI; ZANONI, 2000). Alguns corantes não incorporados totalmente nas fibras podem causar dermatites,

sobretudo em áreas do corpo sujeitas à transpiração. Os problemas respiratórios mais relatados são a asma e rinite alérgica (LUIS, 2009).

3.2 Efluentes Industriais

A contaminação dos solos e das águas tem sido uma das grandes preocupações dos ambientalistas, pois essa contaminação é devido ao lançamento de resíduos de diversas indústrias. Os efluentes industriais coloridos são os mais difíceis de serem tratados, pois a maioria dos corantes utilizados no processo produtivo é de origem sintética, possuindo uma estrutura química muito complexa, tornando-os estáveis e de difícil degradação. Dentre os corantes mais utilizados, por exemplo, na indústria têxtil são os chamados azocorantes que representam aproximadamente 70% do mercado (LUCAS *et al.*, 2007).

3.2.1 Efluentes Industriais Coloridos

A descontaminação dos compostos coloridos é um dos grandes problemas ambientais, sobretudo considerando que os corantes não pertencem a uma mesma classe de compostos químicos, mas englobam diversas substâncias que por sua vez requerem métodos específicos para identificação, quantificação e degradação (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

Pode-se dizer que ainda não exista um método geral para o tratamento de efluentes industriais coloridos. A maior parte das indústrias realiza processos de oxidação biológica que não é efetivo na remoção da cor de muitos tipos de efluentes, mas é usado principalmente para reduzir a matéria orgânica. Existem muitos métodos para remoção de corantes que incluem coagulação, floculação, oxidação, fotodegradação, membrana filtrante, incluindo degradação biológica aeróbia e anaeróbia assim como a adsorção, mas todos esses métodos possuem limitações e nenhum deles é completamente satisfatório na remoção da cor de efluentes coloridos.

Dentre os diversos setores industriais, o setor têxtil tem grande dificuldade em tratar eficientemente os efluentes gerados pelo seu processo produtivo, principalmente em relação à remoção de corantes desses efluentes que, mesmo em pequenas quantidades, conferem cor intensa. Esses efluentes, em sua grande 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).

Devido à baixa biodegradabilidade dos corantes, os processos convencionais de tratamento biológico dos efluentes têxteis não são muito eficientes. Usualmente, o tipo de tratamento empregado para remoção do corante envolve processos físicos ou químicos, incluindo coagulação, floculação, oxidação avançada H_2O_2/UV , ozonização, troca iônica, irradiação e adsorção. Algumas dessas técnicas de tratamento têm se mostrado eficientes, embora possuam uma ou outra limitação (FU; VIRARAGHEVAN, 2002; DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005; AKSU, 2005) seja por questões econômicas ou práticas.

3.2.2 Tratamento de Efluentes Industriais Coloridos

Os efluentes de muitas instalações industriais contêm grandes concentrações de compostos coloridos e são facilmente visíveis quando escoados nos corpos hídricos sem nenhum tratamento. A liberação destes compostos normalmente tóxicos representa um dos maiores problemas ambientais, pois tais substâncias apresentam alto grau de persistência, decorrente de sua composição química que normalmente envolvem anéis aromáticos, ligações azoicas, aminas e grupos sulfônicos (FURLAN, 2008).

A descarga de efluentes líquidos industriais contém uma grande carga de corantes que lançados aos corpos hídricos sem tratamento adequado, podem causar destruição da vida aquática. Além de causar poluição visível, os corantes têm a tendência de sequestrar metais resultando na microtoxicidade de peixes e outros organismos aquáticos (NASSAR; MAGDY, 2007).

O desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento desses tipos de efluentes é de grande interesse devido ao aumento da conscientização da população em relação a preservação do meio ambiente e o rigor das fiscalizações ambientais. As principais técnicas utilizadas são precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, lodo ativado, adsorção entre outras (FERREIRA, 2011).

Muitos processos têm sido estudados para o tratamento de efluentes coloridos. Tratamento biológico por lodo ativado oferece alta eficiência na remoção de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), no entanto não demonstra muito eficiente na eliminação de cores. Segundo Solmaz *et al.* (2007), a oxidação química por ozônio, ou uma combinação de radiação-UV, ozônio e H_2O_2 , são de grande interesse, mas seus custos ainda elevados para o tratamento de efluentes. Uma alternativa seria a aplicação destas técnicas em combinação com tratamentos convencionais. Processos de tratamentos convencionais, utilizando apenas um tipo de tratamento, não têm sido suficientes para alcançar uma remoção adequada dos contaminantes (FARIA *et al.*, 2004; CHOO *et al.*, 2007).

Os processos de tratamentos convencionais incluem: (1) processos físicos: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação; (2) processos químicos: oxidação biológica e química, fotocatalise, filtração por membrana, troca iônica, radiação ultravioleta, eletroflotação, método de oxidação convencional por agentes oxidantes (ozônio), precipitação, incineração, irradiação ou processos eletroquímicos, adsorção entre outros; (3) processos biológicos: lodo ativado entre outros (GUARATINI; ZANONI, 2000; KUNZ, 2002; LEE *et al.*, 2006).

A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso na efetiva remoção de corantes. Este processo encontra grande aplicação industrial, pois associa baixo custo e elevadas taxas de remoção. É necessário, portanto, a busca de materiais de baixo custo para ser utilizado industrialmente como adsorvente (SOARES, 1998). Além disso, com a utilização da adsorção, em alguns casos, obtém-se a recuperação do corante sem a perda de sua identidade química por ser um método não destrutivo.

O carvão ativado é o mais popular e eficiente adsorvente usado. No entanto, o alto custo restringe o seu uso, principalmente em países em desenvolvimento. Uma alternativa viável ao carvão ativado é a utilização de resíduos sólidos que podem ser reciclados e usados como adsorventes de baixo custo e, para este fim, diversos resíduos orgânicos e industriais tem sido testados (NAMASIVAYA; ARASHI, 1997; BHATNAGAR; MINOCHA, 2006; FERREIRA, 2011).

3.3 Processos de Adsorção

Entre todos os métodos físico-químicos de tratamento de efluentes, a adsorção é uma das técnicas mais promissoras e efetivas na remoção de corantes.

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbato) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Segundo o mesmo autor, na adsorção há uma diminuição da energia livre (ΔG) superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, isto é, o ΔG é menor do que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus da liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorbato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, a entropia (ΔS) é menor do que zero. Como $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$, onde ΔH é a entalpia do sistema e

T a temperatura em graus Kelvin, o ΔH será negativo, mostrando que a adsorção é um processo exotérmico.

O processo de adsorção se baseia na separação de componentes de uma mistura através da transferência de massa. Na mistura, há um componente diluído na fase fluida, que pode estar na forma gasosa ou líquida, denominado adsorbato e há uma fase sólida, denominada adsorvente. Quando as duas fases entram em contato, o componente diluído na mistura se difunde, transferindo-se da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é determinada pela diferença entre a concentração do adsorbato na solução e na superfície do adsorvente. No caso de um sistema de leito fixo ou um sistema agitado, existe uma componente de difusão forçada originada pelo fluxo da fase fluída (FERREIRA, 2011).

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH no meio e a temperatura. A estrutura molecular e a natureza do adsorvente são importantes no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e do tipo da localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta a sua adsorvibilidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção, levando em consideração a estrutura do adsorvente e sua porosidade. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em fundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior (VASQUES, 2008).

As vantagens da adsorção em relação a outros métodos de tratamento de efluentes incluem: a possibilidade de remoção completa de corantes tanto de soluções diluídas, quanto de concentradas; a simplicidade de operação; o baixo custo; a biodegradabilidade dos adsorventes, entre outras (ARAMI, 2005).

Segundo Immich (2006), a adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas para reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação, entre outros. Entretanto, o primeiro passo, para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e alto potencial de regeneração. Este deve também estar disponível em grandes quantidades a um baixo custo.

Os tratamentos por processos de adsorção encontram maior aplicação industrial do que outras técnicas, pois associam baixo custo a elevadas taxas de remoção. Além disso, em alguns casos, por não se tratar de um método destrutivo, possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química.

Os materiais adsorventes, por sua vez, são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto (MAGDALENA, 2010).

A alta afinidade dos corantes por materiais adsorventes, como carvão ativado, sílica gel, bauxita, resinas de troca iônica, derivados de celulose, e materiais de baixo custo tais como cinzas leves, pó de casca de nozes, terra vermelha, argila, quitina, resíduos de agricultura, fibra de coco, entre outros, torna possível e eficiente a remoção de muitos corantes e a obtenção de efluente de alta qualidade (FURLAN, 2008).

Atualmente o material adsorvente mais utilizado para tratamento de efluentes é o carvão ativado. O desempenho no processo depende do tipo de carvão usado e das características do efluente. Apesar do processo de adsorção em carvão ativado apresentar uma eficiência significativamente maior do que em outros materiais (KUNZ *et al.*, 2002).

Além do carvão ativado, outros materiais são empregados como adsorventes em processos de adsorção. Na maioria das vezes, o uso destes adsorventes alternativos visa à diminuição do custo do processo e a utilização de materiais abundantes provenientes de resíduos industriais e agrícolas ou naturais como argilas. Além destes, outros materiais são preparados exclusivamente para determinados processos de adsorção (BALDISSARELI, 2008).

Neste sentido, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes, em substituição ao carvão ativado, tais como argilas, sílicas, quitosana, bagaço de cana, madeira, e outros resíduos celulósicos.

3.3.1 Tipos de Adsorção

Os fenômenos de adsorção são classificados em dois tipos: adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção).

A separação entre substâncias pode ocorrer no processo de adsorção, pois as diferenças no peso molecular ou na polaridade do componente a ser adsorvido fazem com que algumas moléculas sejam presas mais fortemente na superfície do que outras ou devido aos poros serem muito pequenos para admitirem moléculas maiores (McCABE *et al.*, 1993).

A adsorção física, ou fisissorção, é o resultado de forças de atração intermoleculares, forças de van der Waals, entre as moléculas do sólido e da substância adsorvida. Não há alteração química das moléculas adsorvidas e o calor de adsorção é pequeno (TREYBAL, 1980; FIGUEIREDO *et al.*, 1989).

A adsorção química, ou quimissorção, envolve a formação de ligações químicas, pelo que o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação. A força das ligações químicas pode variar consideravelmente, mas a força atrativa é geralmente muito maior do que a encontrada na adsorção física. O processo é frequentemente irreversível, porém quando há dessorção verifica-se normalmente que o adsorbato inicial sofreu uma alteração química TREYBAL, 1980; FIGUEIREDO *et al.*, 1989).

Na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas de adsorbato na superfície do adsorvente e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta. Na adsorção química forma-se uma única camada molecular adsorvida (monocamada ou camada monomolecular) e a força de adsorção diminui à medida que a extensão da superfície ocupada aumenta (FIGUEIREDO *et al.*, 1989). Na Tabela 1 apresenta-se uma comparação entre os dois tipos de adsorção.

Tabela 1 - Comparação entre adsorção física e química

Adsorção	Física	Química
Zona de Temperatura	Baixa	Geralmente Alta
Quantidade adsorvida/unidade de massa	Alta	Baixa
Especificidade	Baixa (toda a superfície disponível)	Alta (adsorção só em sítio ativos)
Cobertura Superficial	Camadas múltiplas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Frequentemente irreversível
Calor de adsorção	Baixo ($0,5 - 5 \text{ kcal. mol}^{-1}$)	Alto ($5 - 100 \text{ kcal. mol}^{-1}$)
Energia de ativação	Baixa ($< 1 \text{ kcal. mol}^{-1}$)	Alta

Fonte: (Figueiredo *et al.*, 1989).

Uma substância que, para um dado sólido, a temperaturas baixas, sofre adsorção física, pode por vezes exibir adsorção química a temperaturas elevadas, podendo até ocorrer os dois fenômenos simultaneamente (TREYBAL, 1980). Aliás, a grande maioria dos processos de adsorção conjugam os dois tipos, não sendo fácil distinguir entre adsorção física e química.

3.3.2 Fatores que influenciam a adsorção

A capacidade de um adsorvente adsorver uma substância presente numa solução é uma função complexa de várias variáveis, sendo praticamente impossível determinar essa capacidade sem recorrer a experimentação direta. Entre as variáveis de maior importância estão as propriedades físicas e químicas do adsorvente, a composição e concentração da fase líquida, a temperatura do sistema e o tipo e tempo de contato (GURNHAM, 1955).

3.3.2.1 Características do adsorvente

As propriedades físicas e químicas do adsorvente são importantes para o processo, dentre elas estão a área superficial específica, a porosidade, o tamanho e distribuição dos poros e o tipo de grupos existentes na superfície.

Como a adsorção é um fenômeno de superfície, quanto maior a superfície disponível maior a capacidade do adsorvente para o adsorbato (THOMAS; CRITTENDEN, 1998). Ou seja, a extensão da adsorção é diretamente proporcional à área superficial específica do adsorvente onde ocorre. Por isso, a quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente é tanto maior quanto mais finamente dividido e mais poroso for o adsorvente.

3.3.2.2 Características do adsorbato

A solubilidade do adsorbato (soluto) no solvente tende a influenciar a adsorção, onde o grau de adsorção tem uma relação inversa com a solubilidade do adsorbato. Quanto maior a solubilidade, mais fortes são as ligações soluto-solvente e menor será a extensão da adsorção.

A estrutura molecular do adsorbato também pode, por várias razões, influenciar o processo em análise. Levando em consideração o adsorbato, quanto maior for o comprimento da sua cadeia menor a solubilidade e, conseqüentemente, melhor a adsorção. A adsorção varia também com a polaridade do adsorbato: se o adsorvente for apolar, as moléculas com baixa polaridade são preferidas às que apresentam elevada polaridade (ECKENFELDER, 1989).

3.3.2.3 pH

A adsorção de determinada substância pode ser influenciada pelo pH da solução onde se encontra, uma vez que este pode afetar o seu grau de ionização (HO *et al.*, 2006).

Este fator também pode ter influência sobre o adsorvente se este possuir cargas na superfície. Como a adsorção de íons H^+ e HO^- é muito forte, a adsorção de outros íons é influenciada pelo pH da solução. Este efeito pode ser mais ou menos intenso conforme o adsorvente, dado que as cargas à superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da própria superfície (LUÍS, 2009).

3.3.2.4 Temperatura

Com a variação da temperatura, ocorre a variação da capacidade de equilíbrio do adsorvente para um determinado adsorbato. No entanto, a influência da temperatura depende do tipo de adsorção que ocorre: para a adsorção física, que é um processo exotérmico, a sua extensão aumenta com a diminuição da temperatura e para a adsorção química, que é endotérmica, acontece exatamente o oposto (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Quando a adsorção física ocorre é sempre liberada energia, o que contrasta com a adsorção química que, devido às ligações químicas relativamente fortes que se desenvolvem, as moléculas necessitam de obter energia suficiente para superar a barreira de energia e atingir o conveniente potencial mais baixo do estado de quimissorção (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Na adsorção física a ocorrência de temperaturas mais elevadas faz com que a energia total das moléculas de adsorbato aumente provocando um aumento na sua tendência para escapar da superfície do adsorvente, uma vez que as forças que os unem são mais fracas que na adsorção química, e, conseqüentemente, uma redução na extensão da adsorção.

A adsorção pode ser favorecida pelo aumento da temperatura devido às seguintes razões:

- Aumenta a velocidade de difusão das moléculas de adsorbato, através da camada laminar de fluído que envolve externamente a partícula de adsorvente e dentro dos seus poros, devido à diminuição da viscosidade da solução (DOĞAN *et al.*, 2004);
- Um maior número de moléculas pode adquirir energia suficiente para interagir com os sítios ativos da superfície do adsorvente (DOĞAN *et al.*, 2003);
- Pode ocorrer um efeito de dilatação dos poros permitindo uma maior penetração das moléculas de adsorbato (DOĞAN *et al.*, 2003).

3.3.2.5 Tempo de contato

A capacidade de adsorção e a eficiência de remoção de um adsorbato por um adsorvente aumentam quando o tempo de contato é prolongado. Em geral, a capacidade de adsorção aumenta com o tempo até atingir um valor constante, não havendo mais remoção de adsorbato da solução a partir desse momento.

3.3.2.6 *Tipo de contato*

A mistura entre o adsorvente e o adsorbato deve ser o mais uniforme e melhor possível para um contato superficial eficiente, mais extensa será a adsorção. Por outro lado, o aumento da agitação entre os dois intervenientes pode diminuir a resistência à transferência de soluto através da camada laminar de fluido que envolve cada partícula de adsorvente. Quando esta resistência é relevante, a adsorção sai favorecida com a sua diminuição.

3.3.2.7 *Quantidade de adsorvente*

Para a mesma concentração inicial de soluto, aumentando a quantidade de adsorvente, aumenta a quantidade de adsorbato removida dado que, ao aumentar a dose de adsorvente, aumenta-se a área superficial disponível para adsorção e, por conseguinte, a velocidade de adsorção do adsorbato.

3.3.3 *Equilíbrio de adsorção*

Na adsorção, o estudo do equilíbrio fornece informações fundamentais para avaliar a afinidade ou capacidade de adsorção de um adsorvente pelo adsorbato, sendo este um dos critérios mais importantes na seleção de um bom adsorvente (ERNEST, 2004).

A condição de equilíbrio de adsorção é descrita através de isotermas que relacionam a quantidade de soluto adsorvida com a concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio. Estas isotermas de adsorção refletem a capacidade de adsorção do adsorvente pelo soluto sob determinadas condições experimentais em que o processo é submetido. Em geral, as isotermas são descritas e baseadas em modelos matemáticos e são uma simplificação do quadro de adsorção e dessorção. (CHAKROBORTY, 2005).

As isotermas de adsorção fornecem informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação desejada poderá ser obtida. Além disso, pode-se ter uma estimativa da quantidade máxima de impurezas que será adsorvida e, ainda, é útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente e na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de efluentes (ROOSTAEI; TEZE, 2004).

Os dados de adsorção são comumente representados por uma isoterma de adsorção, a qual mostra a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração na fase fluida em uma dada temperatura (DABROWSKI, 2001). A forma da

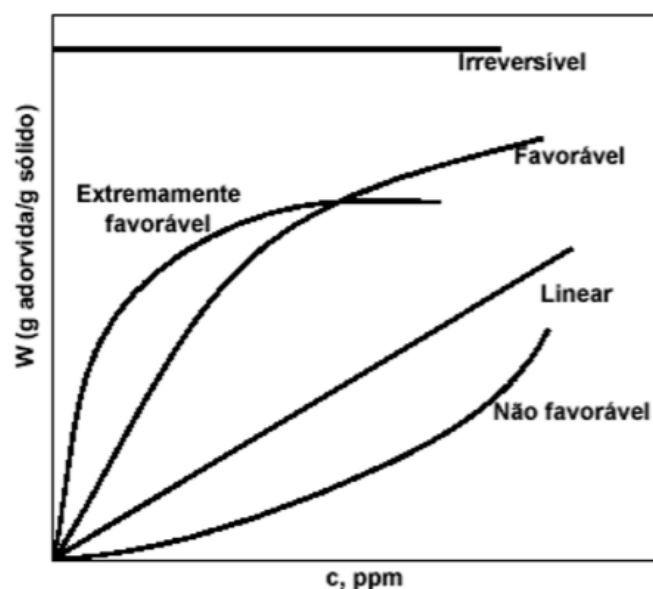
isoterma é determinada pelo mecanismo de adsorção e pode ser usada para sugerir o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o adsorbato (FERREIRA, 2011).

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, frequentemente, ser representadas por equações matemáticas simples que relacionam diretamente a quantidade do material adsorvido em função da concentração do material no fluido. Entre as isotermas mais frequentemente utilizadas destacam-se as de Langmuir, Freundlich, Tempkin, Toth, Sips, Redlich-Peterson, Fritz-Schlüder, Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T), e Dubinin-Radushkevich, sendo as isotermas de Langmuir e Freundlich as mais frequentemente usadas para descrever as isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes (PERRICH, 1981; FAUST; ALY, 1987).

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas, para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver um determinado adsorbato.

As isotermas de adsorção apresentam-se de várias formas que refletem o comportamento do mecanismo de adsorção e as formas mais comuns de isotermas estão representadas na Figura 4.

Figura 4 – Exemplos de isotermas de adsorção.

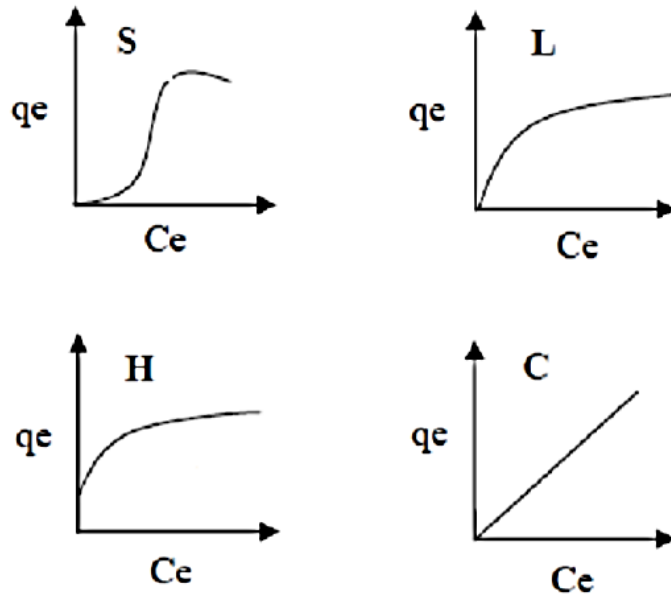


Fonte: McCABE *et al.*, (2003).

De modo geral, isotermas convexas são favoráveis e representam geralmente a adsorção por sólidos microporosos. As formas mais complexas podem estar associadas com adsorção multicamada e/ou com variações nos tamanhos dos poros do material adsorvente (MAGDALENA, 2010).

Giles *et al.* (1960) dividiram as isotermas de adsorção em quatro classes principais, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”) e estão apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Classificação de isotermas de adsorção



Fonte: GILES *et al.*, (1960).

A isoterma do tipo S indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas chamada de adsorção cooperativa.

A isoterma do tipo L possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

A isoterma do tipo H trata-se de um caso especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

A isoterma do tipo C corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto.

As isotermas do tipo C e L são frequentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo.

O equilíbrio de adsorção atinge-se quando a velocidade a que as moléculas de adsorbato adsorvem na superfície do adsorvente é igual à velocidade a que elas desorvem.

A capacidade de um adsorvente para um determinado adsorbato envolve a interação de três propriedades: a concentração do adsorbato na fase fluida (C), a concentração do adsorbato na fase sólida (q) e a temperatura do sistema (T). Se uma destas propriedades for mantida constante, as outras duas podem ser representadas graficamente caracterizando o equilíbrio. Como a prática mais comum é manter a temperatura constante, um processo de adsorção é geralmente caracterizado pela respectiva isotérmica de equilíbrio.

No caso da interface líquido-sólido, quando um adsorvente é adicionado a uma solução binária, tanto ocorre a adsorção do soluto como do solvente. Como a adsorção total não pode ser determinada é feita a determinação da adsorção aparente. O processo habitual baseia-se no tratamento de um determinado volume (V) de solução com uma massa conhecida de adsorvente (m). Como resultado da adsorção preferencial de soluto, a sua concentração na solução diminui desde o valor inicial C_0 até ao valor final de equilíbrio C_e . A capacidade de adsorção aparente de soluto no equilíbrio, q_e , negligenciando qualquer alteração do volume da solução, é dada por:

$$q_e = \frac{V}{m}(C_0 - C_e) \quad (1)$$

o que é satisfatório para soluções diluídas, quando a fração de solvente que pode ser adsorvida é pequena (LUÍS, 2009).

3.3.3.1 *Isoterma de Langmuir*

Langmuir (1916) propôs inicialmente uma teoria para descrever a adsorção de moléculas de gás sobre a superfície de um metal. Desde então, a isoterma de Langmuir vem sendo aplicada a muitos outros processos de adsorção principalmente na adsorção de corantes sobre superfícies sólidas. Sendo derivada de uma hipótese de adsorção gás-sólido, a utilidade desta equação para interfaces sólido-líquidas pode ser validada através de comparação direta para dados experimentais.

A equação de Langmuir é baseada em um modelo teórico e assume que a máxima adsorção ocorre em uma monocamada saturada com moléculas de adsorbato na superfície do adsorvente que é energeticamente homogênea contendo um número finito de sítios idênticos (NAMANE, 2005). A formação da monocamada depende da suposição que as forças

intermoleculares diminuem com a distância e com isso só deve ocorrer uma única camada de soluto adsorvido.

Segundo o modelo de Langmuir, todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme, uma molécula se liga a um sítio independentemente se os demais estão ocupados ou não. Teoricamente, o adsorvente tem capacidade finita pelo adsorbato (ÖZCAN; ÖZCAN, 2004).

Esta isoterma, proposta originalmente por Langmuir em 1916, descreve sistemas adsorbato/adsorvente onde a extensão da cobertura de adsorbato é limitada a uma camada molecular (LUÍS, 2009).

Para além de assumir um equilíbrio químico dinâmico, a isoterma de Langmuir tem também por base os seguintes pressupostos:

- a) As moléculas adsorvidas estão ligadas à superfície em locais fixos, isto é, não têm mobilidade (adsorção localizada);
- b) Cada local de adsorção (sítio ativo) da superfície só pode acomodar uma molécula adsorvida (adsorção em monocamada);
- c) Não existe interação lateral entre moléculas vizinhas adsorvidas;
- d) A energia de adsorção é idêntica em todos os centros ativos e independente do grau de cobertura da superfície (adsorção homogênea).

A isoterma de Langmuir é traduzida pela seguinte expressão (Langmuir, 1918):

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

onde q_e é a massa de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), $q_{\max}$ é a massa de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente, formando uma monocamada completa na superfície (mg g^{-1}), K_L é a constante de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}) e C_e é a concentração de adsorbato na fase líquida em equilíbrio com a sua concentração na superfície do adsorvente (mg L^{-1}).

O parâmetro K_L também é referido como constante de equilíbrio de adsorção (ZOHRA *et al*, 2007), constante de energia de ligação (EREN *et al*, 2007), constante relacionada com a afinidade aos locais de fixação (ALKAN *et al.*, 2004), constante relacionada com a energia livre de adsorção (ÖZCAN *et al.*, 2005) e constante que aumenta com o aumento do tamanho das moléculas adsorvidas (ECKENFELDER, 1989). Na prática, q_m representa a capacidade de adsorção limite que corresponde à cobertura total da superfície

do adsorvente com moléculas de adsorbato, sendo um parâmetro útil para comparar o desempenho da adsorção.

A isoterma de Langmuir nem sempre é verificada na prática, devido, sobretudo, à hipótese de assumida na sua derivação. Com efeito, verifica-se frequentemente que a energia de adsorção diminui à medida que aumenta a quantidade adsorvida. Isto significa que a superfície não é homogênea e que os centros mais ativos são ocupados em primeiro lugar (FIGUEIREDO *et al.*, 1989).

3.3.3.2 Isoterma de Freundlich

A expressão Isoterma de Freundlich é uma equação exponencial empírica que considera energias superficiais heterogêneas. Sendo a superfície heterogênea, os sítios de adsorção têm energias diferentes e por isso nem sempre estão disponíveis. A energia de adsorção sofre variação em função da cobertura da superfície (WALKER, 2001).

A isoterma de Freundlich é usada para energias de superfície heterogêneas, onde o termo energia na equação de Langmuir varia como uma função da cobertura da superfície estritamente como um resultado das variações no calor de adsorção. Este modelo se aplica bem em dados experimentais de faixa de concentração limitada (SUZUKI, 1990).

A isoterma de Freundlich, que não está restrita à formação de uma monocamada e é utilizada para descrever superfícies heterogêneas e adsorção reversível, é representada pela expressão (Freundlich, 1906):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde q_e é a massa de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração de adsorbato na fase líquida em equilíbrio com a sua concentração na superfície do adsorvente (mg L^{-1}) e K_f ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) e n são as constantes de adsorção de Freundlich.

K_f e n dependem da temperatura, do adsorvente e do adsorbato (ECKENFELDER, 1989), sendo que a primeira, também designada por coeficiente de adsorção, é um indicador da capacidade de adsorção do adsorvente e a segunda está relacionada com a intensidade da adsorção e é também uma medida do desvio da adsorção da linearidade.

Se n for igual a 1 a adsorção é linear, o que significa que os locais de adsorção são homogêneos em termos de energia e que não há interação entre as moléculas adsorvidas. Se n

for menor que 1, o processo será uma quimissorção e, quando n é muito menor que 1, as ligações de adsorção são fracas, a capacidade de adsorção é menor e, naturalmente, a adsorção é desfavorável. Se n for maior que 1, a adsorção é favorável, o processo é físico existindo maior número de locais de adsorção e, conseqüentemente, maior capacidade de adsorção (ÖZCAN; ERDEM; ÖZCAN, 2004). A adsorção é benéfica quando $1 < n < 10$ (REBELO, 2000).

Esta isoterma, a primeira desenvolvida para descrever o fenômeno de adsorção, foi originalmente introduzida, por Freundlich em 1906, como uma correlação empírica de dados experimentais (FIGUEIREDO *et al.*, 1989) e só muito mais tarde, em 1935, foi derivada matematicamente por Zeldowitch (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Zeldowitch baseou-se no fato de que, para muitos sistemas, a energia de adsorção diminui com o aumento da extensão da adsorção e assumiu que, se o decaimento da energia de adsorção for logarítmico, então os locais de adsorção distribuem-se de forma exponencial relativamente à energia de adsorção, que difere entre grupos de locais de adsorção (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

3.3.3.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich

A isoterma de Langmuir-Freundlich é o modelo que é a junção do modelo teórico de Langmuir com o modelo experimental de Freundlich, assim, representam melhor os dados (NAVARRO, 2007).

A isoterma é representada pela equação:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot (K_s \cdot C_e)^n}{1 + (K_s \cdot C_e)^n} \quad (4)$$

onde K_s é a constante de equilíbrio, $q_{\text{máx}}$ é a constante que representa a cobertura de adsorbato em uma monocamada, sendo a máxima adsorção possível, C_e é a concentração de equilíbrio, n é a constante do modelo e q_e é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente.

3.3.4 Cinética de Adsorção

Estes estudos envolvem a relação da dependência da eficiência de adsorção com o tempo de agitação. A concentração do poluente que permanece em solução decresce com o tempo e, em certo ponto, alcança um valor constante além do qual não ocorre mais a remoção do poluente da solução. Neste ponto, a quantidade de poluente que está sendo adsorvida pelo

adsorvente está em estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de poluente que está desorvendo. O tempo requerido para atingir este estado é chamado de tempo de equilíbrio e a quantidade de poluente adsorvida neste tempo reflete a capacidade de adsorção máxima do poluente pelo adsorvente sob condições de operação particulares.

O processo de adsorção de um fluido em um sólido poroso envolve as seguintes etapas:

1. Transporte das moléculas da solução através do filme líquido para a superfície exterior do adsorvente;
2. Adsorção do soluto dentro do poro do adsorvente e mecanismo de difusão intrapartícula;
3. Adsorção do soluto nas superfícies interiores dos poros e espaços capilares do adsorvente.

A primeira etapa de adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do sólido (SOARES, 1998). A última etapa é considerada uma reação de equilíbrio e assume-se que a velocidade da reação é tão rápida que pode ser negligenciada (CRANK, 1956).

A velocidade de adsorção de corantes pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração de sais, concentração inicial, a agitação, o tamanho das partículas, distribuição do tamanho dos poros e da variabilidade do efluente (SUN; XIANGJING, 1997).

O estudo da cinética de adsorção revela-se significativo, uma vez que mostra informações sobre as reações e os mecanismos de adsorção. A cinética descreve a velocidade de remoção de adsorbato que, por sua vez, controla o tempo de residência para remoção do adsorbato na interface sólido-líquido, sendo que para desenvolver sistemas de tratamento adequados é indispensável poder prever a velocidade a que um poluente é removido da solução aquosa.

É também importante conhecer a forma como a velocidade de adsorção depende da concentração de adsorbato na solução e como é afetada pela capacidade de adsorção ou pelas características do adsorvente. Nesse sentido, têm sido feitos vários esforços para encontrar uma expressão geral que descreva a cinética de adsorção, numa superfície sólida, para sistemas de adsorção líquido-sólido.

Existem várias resistências que podem retardar o movimento das moléculas de adsorbato desde o fluído até aos locais de adsorção na superfície interna do adsorvente (RICHARDSON *et al.*, 2002).

O processo de adsorção pode, em termos gerais, ser descrito da seguinte forma: uma molécula de adsorbato, sob a influência do gradiente de concentração, difunde-se desde o seio da solução, através da camada laminar de fluído que envolve a partícula de adsorvente, até à sua superfície; difunde-se utilizando vários possíveis mecanismos, através dos poros ou ao longo das suas superfícies disponíveis, até se fixar num local de adsorção (RICHARDSON *et al.*, 2002).

A ligação da molécula de adsorbato ao adsorvente, na adsorção física, é normalmente referida como muito rápida não sendo o passo limitante na velocidade do processo. O mesmo não se pode dizer do transporte no interior da estrutura porosa do adsorvente até à superfície disponível. O transporte interparticular, do fluído até à superfície externa das partículas, em algumas circunstâncias, também pode contribuir significativamente para a velocidade total de adsorção (THOMAS; CRITTENDEN, 1998). No entanto, quando ocorre quimissorção, o processo é mais complicado, sendo muitas vezes a própria ligação química o passo limitante.

As várias resistências ao transporte da molécula de adsorbato desde a solução até ao local de adsorção que influenciam a velocidade total de adsorção são:

- Transferência de massa de adsorbato da solução para a superfície exterior do adsorvente e vice-versa (transporte interparticular);
- Difusão nos poros (transporte intraparticular):
 - Difusão molecular (difusão de Maxwellian e/ou Knudsen dependendo do tamanho dos poros)
 - Difusão convectiva (ocasionada pela substituição de uma espécie molecular por outra)
 - Difusão superficial (quando as moléculas de adsorbato se movem livremente na superfície interna do adsorvente);

Todas as resistências à transferência de massa também afetam a transferência de calor, embora numa extensão diferente (RICHARDSON *et al.*, 2002).

A importância relativa destas resistências depende fortemente da natureza do adsorvente e do adsorbato e da temperatura a que a adsorção ocorre. As resistências interparticulares (exteriores à partícula) ocorrem em série com as intraparticulares (interiores à partícula) que, caso estejam presentes nas várias formas, ocorrem em paralelo (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Têm sido divulgados modelos cinéticos baseados em diferentes mecanismos de adsorção. Os mais citados na literatura envolvem reações reversíveis de primeira e segunda

ordem, reações irreversíveis de primeira e segunda ordem, reações de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem baseadas na concentração da solução, o modelo de Elovich, e as reações de pseudoprimeira ordem de Lagergren e de pseudosegunda ordem de Ho baseadas na capacidade do adsorvente (HO *et al.*, 2006).

É preciso ter presente que, mesmo quando se ajustam perfeitamente, estes modelos podem ser apenas expressões capazes de descrever os resultados experimentais, sem se basearem nos mecanismos de adsorção que realmente ocorrem.

3.3.4.1 Modelo de Pseudoprimeira ordem de Lagergren

A velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão de velocidade de pseudoprimeira ordem dada por Lagergren para a adsorção em sistema líquido/sólido baseada na capacidade do sólido (LAGERGREN, 1898). Ele assumiu que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. A equação cinética de Lagergren é a mais usada para a adsorção de um adsorbato de uma solução aquosa (HO; McKAY, 1998a).

A equação geral é expressa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

onde q_t é a quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg g^{-1}), k_1 é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem ou de Lagergren (min^{-1}), q_e é a quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}).

Integrando para as condições limite $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ resulta:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

O ajuste da equação aos dados experimentais exige que a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e , seja conhecida. Em muitos casos, q_e é desconhecido e a medida que a adsorção tende a ficar imensuravelmente lenta, a quantidade adsorvida ainda é significativamente menor que a quantidade em equilíbrio. Além do mais, na maioria dos casos a equação de pseudoprimeira ordem de Lagergren não se ajusta bem a faixa inteira do tempo de contato e é geralmente aplicável nos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (HO; McKAY, 1998b).

3.3.4.2 Modelo de Pseudosegunda ordem de Lagergren

A velocidade da reação de pseudosegunda ordem é dependente da quantidade de soluto adsorvida na superfície do adsorvente a qualquer tempo e da quantidade adsorvida no equilíbrio (HO; OFOMAJA, 2006). A equação de velocidade pode ser representada da seguinte forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

onde q_t é a quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg g^{-1}), k_2 é a constante de velocidade de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), q_e é a quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}).

Integrando para as condições limite $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ resulta:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (8)$$

Rearranjando tem-se:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (9)$$

em que a velocidade de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é dada por:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (10)$$

A equação de pseudo segunda ordem tem a vantagem de permitir a avaliação da capacidade de adsorção efetiva, a velocidade inicial de adsorção e a constante de velocidade do modelo cinético de pseudo segunda ordem (HO; McKAY, 2006), ao contrário do modelo cinético de primeira ordem, não há necessidade do conhecimento de algum parâmetro prévio e este modelo prevê o comportamento sobre o período completo da adsorção e está de acordo com um mecanismo de adsorção responsável pela etapa controladora da velocidade (HO; McKAY, 1999).

Esta expressão cinética de pseudo segunda ordem será mais adequada para a adsorção de íons metálicos, uma vez que o seu tamanho é inferior ao das moléculas de corantes e apresentam um tempo de contato menor para atingir o equilíbrio (HO; McKAY, 2006). No entanto, vários trabalhos de investigação concluíram que esta equação também pode ser aplicada a corantes (HO; McKAY, 1998c; HO; McKAY, 1999).

3.4 Adsorventes

Atualmente, observa-se na literatura grande interesse na utilização de matrizes sólidas naturais ou sintéticas mecanicamente estáveis em muitas aplicações. Nesta concepção, uma importante propriedade explorada está relacionada à adsorção de elementos em superfícies sólidas, levando em consideração a separação e pré-concentração, onde um único elemento, ou uma série de elementos com características similares, podem ser separado de uma mistura complexa e determinado quantitativamente (VILAR *et al.*, 2008).

Os adsorventes são sólidos com elevada porosidade, de origem orgânica ou inorgânica, sintética ou natural, que em algumas circunstâncias podem ter propriedades de peneira molecular. A elevada área superficial interna de um adsorvente é um dos fatores determinantes na sua capacidade de efetuar uma separação bem sucedida. Os adsorventes podem ter áreas superficiais internas entre 100 e 3000 m² g⁻¹, mas para aplicações práticas essa gama é restringida para 300 – 1200 m² g⁻¹ (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Um adsorvente, para ser tecnicamente eficaz, deve ter um elevado volume interno acessível aos componentes a remover do fluído. Deve também possuir boas propriedades mecânicas, como a resistência ao atrito, e cinéticas, sendo capaz de transferir as moléculas adsorvidas rapidamente para os locais de adsorção. Na maior parte das aplicações o adsorvente deve poder ser regenerado após utilização, pelo que é desejável que a regeneração possa ser realizada de forma eficiente e sem causar danos nas propriedades mecânicas e adsorventes. Por último, as matérias-primas e os métodos utilizados para produzir adsorventes devem ser economicamente acessíveis para que a adsorção possa competir com sucesso com outros processos de separação alternativos (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Andrzejewska, Krysztafkiewicz e Jesionowski (2007) utilizaram sílica gel funcionalizada com 3-aminopropiltriétoxisilano para a remoção do corante reactive blue 19 e obtiveram uma remoção superior a 90% para uma concentração de 50mg L⁻¹ do adsorbato.

Atia, Donia e Al-Amrani (2009) utilizaram sílica gel modificada com 3-aminopropiltriétoxisilano e 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano para a remoção de íons metálicos (mercúrio) e obtiveram uma remoção de 2,10 mmol g⁻¹ a uma temperatura de 30°C.

Mahmoodi, Khorramfar e Najafi (2011) utilizaram nanopartículas de silicato funcionalizada com 3-aminopropiltrimetoxisilano para a remoção dos corantes acid red 14, acid black 1 e acid blue 25. Para o acid blue 25 foi observada uma remoção de 160mg g⁻¹ no adsorvente utilizado.

Muitos materiais adsorventes, como o carvão, a sílica gel e a alumina, são amorfos e contêm complexas redes de poros, com vários tamanhos e interligados. No entanto, existem outros, os adsorventes zeolíticos, cujos poros e canais têm dimensões exatas (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Os poros são usualmente classificados em três gamas: macroporos, com diâmetros superiores a 50 nm, mesoporos, com diâmetros entre 2 e 50 nm e microporos, com diâmetros inferiores a 2 nm. Normalmente, os maiores poros encontrados num adsorvente têm diâmetros inferiores a 1 μm e correspondem a uma pequena fração do volume total de poros (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Existem inúmeros materiais que podem ser aplicados como adsorventes na purificação de fluidos, alguns de origem natural, porém em sua grande maioria são sintéticos. Cada material tem as suas características específicas (porosidade, estrutura dos poros e tipo de superfície) que, individualmente ou em conjunto, desempenham um papel no processo de adsorção (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Dessa forma, a síntese de materiais multifuncionais com característica nanométrica tem sido proposta devido ao elevado potencial de aplicação nos campos acadêmicos e tecnológicos. Uma das formas de obtenção de sólidos com propriedades nanométricas é através da imobilização de moléculas orgânicas em polímeros inorgânicos, em especial a sílica gel, que surge como uma alternativa promissora neste campo. Nessa direção, sílicas organofuncionalizadas com essa característica são obtidas através do uso do método de síntese por enxertia, que permite imobilizar uma grande variedade de espécies orgânicas na superfície da matriz silicosa (JAL; PATEL; MISHRA, 2004).

Entre os adsorventes aplicados no tratamento de efluentes incluem-se: argilas, carvões, aluminas, magnésias e sílicas. Dentre esses, o carvão ativado é o mais largamente utilizado, principalmente para a remoção de contaminantes dos efluentes. Os outros, apesar de não serem utilizados nas indústrias em grande escala, são tidos como promissores nesse campo, por conseguirem ter uma remoção significativa e também por serem economicamente mais viáveis, onde esse é um dos fatores mais determinante na procura de novos materiais adsorventes.

3.4.1 Caracterização físico-química do adsorvente

A caracterização físico-química de um adsorvente é fundamental para explicar e prever o seu comportamento. A sua estrutura é definida pela distribuição espacial dos átomos ou íons que o constituem e a sua textura, que determina a porosidade, pela geometria dos espaços vazios nas suas partículas (FIGUEIREDO *et al.*, 1989).

Sendo a adsorção um fenómeno de superfície, o conhecimento das propriedades texturais de um adsorvente tem uma grande importância prática, uma vez que a dimensão das partículas e a porosidade têm uma influência direta sobre o número e acessibilidade dos sítios ativos.

A caracterização textural exige a determinação, normalmente recorrendo à análise de isotermas de equilíbrio de adsorção física de um vapor, à porosimetria de mercúrio e à picnometria de hélio, de parâmetros como: área superficial específica, volume específico dos poros, porosidade e distribuição do tamanho dos poros.

A área superficial específica constitui o somatório das áreas superficiais específicas externa e interna das partículas do adsorvente e está diretamente relacionada com o volume específico de poros, que é o volume de vazios por unidade de massa, sendo possível definir volumes de vazios inter e intraparticulares (FIGUEIREDO *et al.*, 1989).

O método normalmente utilizado para determinar a área superficial, método BET, consiste em obter a capacidade da monocamada a partir da isoterma de adsorção experimental de um gás inerte, a baixa temperatura, na superfície do adsorvente em questão. Conhecendo a área ocupada por cada molécula de gás, a quantidade adsorvida permite determinar diretamente a área total da amostra. A escolha do adsorbato deve levar em conta que as dimensões das suas moléculas podem limitar a adsorção. Na maioria dos casos é recomendada a adsorção de nitrogénio a 77 K (FIGUEIREDO *et al.*, 1989).

A picnometria de hélio permite determinar o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por aplicação de pressão. O hélio, além de inerte, penetra facilmente nos poros acessíveis da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, uma determinação mais rigorosa (MOURA; FIGUEIREDO, 2002). Com este método obtém-se então a densidade real do sólido.

A porosidade é definida como a fração do volume aparente de um material que é ocupada por poros ou espaços vazios. É possível determinar porosidade ε através da razão entre o volume de espaços vazios preenchidos com mercúrio, e a porosidade total (teórica), ε_T , através da razão entre o volume total de espaços vazios (FIGUEIREDO *et al.*, 1989).

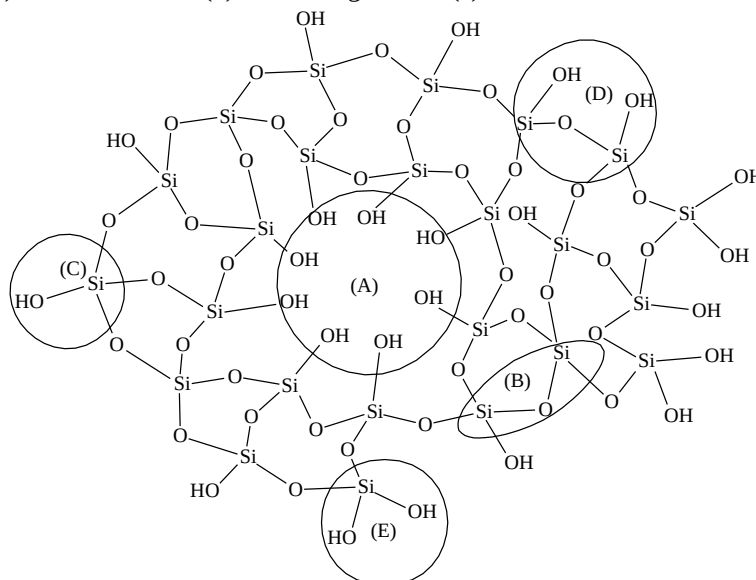
Para conhecer a composição química de um adsorvente podem ser utilizados vários métodos, desde os clássicos até à fluorescência de raios X, absorção atômica, espectrometria de chama, espectrometria de massa, etc.. Todos estes métodos fornecem a composição média dos vários elementos de um adsorvente, mas não indicam como essa composição varia da superfície exterior para o interior. O método ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) permite obter a composição dos vários elementos em função da distância ao centro das partículas de adsorvente (FIGUEIREDO *et al.*, 1989).

Quando os compostos são amorfos ou mal cristalizados utilizam-se métodos gerais que podem dar informações úteis, como a termogravimetria e a análise térmica diferencial que permitem estudar a estabilidade térmica. Outros métodos, como a espectroscopia de infravermelhos podem dar informações sobre a existência de determinadas ligações no composto em estudo, o que permite tirar conclusões sobre a distribuição de alguns elementos no adsorvente (FIGUEIREDO *et al.*, 1989).

3.4.2 Sílica Gel

A sílica gel é um suporte inorgânico que contém disperso por toda sua superfície uma elevada quantidade de grupos silanóis (Si-OH), sensíveis a diversas reações, como por exemplo, agentes silanizantes. Esses grupos silanóis se comportam como ácido fraco de Brønsted – Lowry, sendo responsáveis pela reatividade da sílica, e desempenhando um papel importante nos processos relacionados à sua superfície. Os grupos silanóis conferem à sílica suas propriedades polares, os quais são considerados sítios de adsorção eficientes, podendo ser hidratados através da adsorção de moléculas de água. A estrutura do suporte inorgânico é constituída por unidades tetraédricas de SiO₄ distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), como mostra a Figura 6 (UNGER; BECKER; ROUMELIOTIS, 1976).

Figura 6 - Estrutura da sílica gel mostrando um possível poro da partícula de sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminais (e).



Fonte: Autor (2014).

A presença dos grupos silanóis foi detectada pela primeira vez em 1936 (CHRISTY; EGEBERG, 2005). Vários estudos foram desenvolvidos no intuito de se verificar o número de grupos presentes na superfície da sílica gel, representado por αOH , que normalmente é expresso por unidade de área superficial em nm^2 .

Zhuravlev (2000) utilizou o método de troca de deutério acoplado à espectrometria de massa, chegou a um valor aproximado de αOH na ordem de $5,0 \text{ OH}/\text{nm}^2$. Este valor é considerado como uma constante físico-química da sílica, uma vez que este resultado independe da origem do material ou das suas características estruturais, como área superficial, tipos de poros, empacotamento das partículas e tamanho dos poros. Outros métodos confirmaram este mesmo valor para αOH como, por exemplo, a termogravimetria (FARIAS; AIROLDI, 1998). No entanto os grupos silanóis não apresentam uma distribuição regular, gerando dessa forma, uma irregularidade na densidade eletrônica que mostra o comportamento ácido de Brønsted - Lowry da superfície da sílica, cuja acidez exibe um pK_a próximo a 7 (UNGER; BECKER; ROUMELIOTIS, 1976).

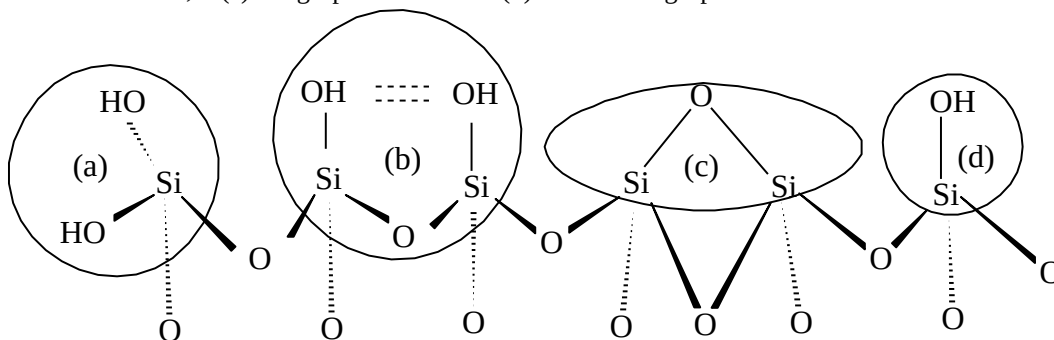
A sílica gel amorfa é, sem dúvida, a mais estudada, com uma variedade incrível de utilidades. Um dos fatos da sílica gel ser a mais estudada está relacionado com a facilidade que ela apresenta em formar ligação covalente simples na superfície. Esta característica faz com que a sílica desperte enorme interesse em várias áreas de pesquisa, como adsorção, catálise, separação e sensores, além da possibilidade de formar híbridos inorgânico-orgânico. Em particular, o grande avanço nesse campo proveniente do método reformador resultante da

formação de micelas, que possibilita a obtenção de sílicas mesoporosas. A reatividade tanto da sílica gel amorfa propriamente dita, como de outros polímeros contendo sílica em suas superfícies está associada à alta concentração de grupos silanóis Si-OH, os quais são centros reativos que possibilitam a imobilização de moléculas, com o objetivo de modificar a superfície e o interior dos poros (AIROLDI, 2008).

3.4.2.1 Estrutura e Propriedades

A sílica gel é um dos óxidos inorgânicos mais utilizados como matriz precursora para a síntese de novos materiais, através de reações simples, baseadas no ancoramento de agentes silanizantes. Esta facilidade de ancoramento é possível porque a sílica é formada por unidades tetraédricas. Este polímero tem mostrado grandes aplicações na química de superfície como suporte (PRICE; CLARK; MACQUARRIE, 2000). Entre as suas diversas vantagens, destacam-se as características peculiares, como: o fato de ser termicamente estável, mantendo sua estrutura mesmo quando submetida a altas pressões, apresenta grande estabilidade, inerte ao meio reacional, podendo ser regenerada para um posterior uso (PRICE; CLARK; MACQUARRIE, 2000; MACQUARRIE, 2000; MACQUARRIE *et al.*, 2003; ARAKAKI *et al.*, 2004). Essas características têm permitido a realização das reações de imobilização de moléculas orgânicas (ARAKAKI *et al.*, 2000; MORAIS; JARDIM, 2005; SILVA *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2007), ampliando seu uso como fase estacionária em cromatografia gasosa (BOTTOLI; COLLINS; COLLINS, 2002; MORAIS; JARDIM, 2005), catalisador (ARAKAKI *et al.*, 2004) e sequestrante de metais tóxicos presentes em água e efluentes (SALES; PRADO; AIROLDI, 2002; ARAKAKI *et al.*, 2003; SALES; AIROLDI, 2005). Os grupos silanóis podem ser classificados em três categorias: silanóis livres (isolados), geminais e vicinais, sendo que estes últimos apresentam-se ligados através de ligações de hidrogênio conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Superfície simplificada da sílica gel. O círculo (a) destaca grupos silanóis geminais, o (b) destaca grupos silanóis vicinais, o (c) um grupo siloxano e o (d) destaca um grupo silanol isolado.



Fonte: Autor (2014).

3.4.2.2 Agentes Silanizantes

Os agentes silanizantes proporcionam uma série de diferentes reações de imobilização nos compostos orgânicos, originando compostos híbridos inorgânico-orgânicos resultantes de vários tipos de materiais como sílicas modificadas, filossilicatos, sílica mesoporosa, entre outros. Esses agentes são bastante eficientes neste tipo de reação e a ligação formada entre o suporte e a parte orgânica é covalente, sendo esta possível devido à reatividade dos grupos alcóxi com os grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel (MORAIS; JARDIM, 2005). A presença deste componente orgânico constitui a fase quimicamente funcionalizada, que pode ser de natureza monomérica ou polimérica. Na estrutura monomérica, as moléculas orgânicas constituem uma camada monomolecular, ligada quimicamente à superfície. Já a estrutura polimérica é caracterizada pela formação de polímeros orgânicos, como acontece nas siliconas que são covalentemente ligadas à superfície (JAL; PATEL; MISHRA, 2004; SALES; PRADO; AIROLDI, 2002).

Alguns compostos podem ser utilizados como agente silanizante como 3-aminopropiltriethoxissilano, 3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-cloropropiltrimetoxissilano, 3-glicoxipropiltrimetoxissilano, dentre outros.

3.4.2.3 Reação de Modificação Química da Superfície da Sílica

A modificação da sílica gel com grupos orgânicos baseia-se na reação dos grupos silanóis com os agentes silanizantes, os quais possuem como estrutura geral $(\text{RO})_3\text{SiY}$, onde o Y é o grupo funcional desejado (PRADO *et al.*, 2005).

Os grupos silanóis quando reagem com os agentes silanizantes, são representados pela seguinte forma genérica $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{X}$, onde $(\text{RO})_3$ pode ser um grupo alcóxi, R é uma cadeia orgânica e X representa o grupo funcional de interesse (AIROLDI; FARIAS, 2000; LU; LINDNER; MAYER, 2002). Observa-se que durante o processo de imobilização, esta nova superfície passa a ter propriedades diferentes, sendo denominada de organofuncionalizada. Para que ocorra a organofuncionalização é necessário haver a ativação dos grupos silanóis, facilitando desta forma, a ligação entre os compostos silanizantes e a estrutura da sílica.

O uso de novos agentes silanizantes tem sido constante na funcionalização da sílica gel. Um exemplo é o silano contendo epóxi cuja reatividade tem permitido a incorporação de amins como etilenodiamina na reação do glicidoxipropiltrimetoxissilano com sílica. Outra possibilidade ainda foi a síntese de agentes silanizantes em laboratório (SALES;

PRADO; AIROLDI, 2005). Esses processos de síntese permitem a obtenção de nanocompostos, que são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Tal como acontece nos compostos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas (AUGUSTO FILHA, 2007). Os nanocompostos são materiais de natureza inorgânico/inorgânico, inorgânico/orgânico ou orgânico/ inorgânico. Como exemplo podemos destacar a funcionalização de sílica gel com 3-aminopropiltrietoxissilano utilizada por Andrzejewska; Krysztalkiewicz; Jesionowski (2007), Atia; Donia; Al-Amrani (2009) e Donia et al. (2009) e ainda podemos citar a modificação de nanopartículas de silicato com 3-aminopropiltrimetoxissilano de Mahmoodi; Khorramfar; Najafi (2011).

3.5 Adsorção em Sílica Gel Funcionalizada

Várias tecnologias e métodos vêm sendo aplicados para o tratamento de efluentes de vários setores industriais, dentre as tecnologias desenvolvidas destacam-se os tratamentos biológicos e os processos que fazem uso de membranas, processos oxidativos, técnicas eletroquímicas e/ou químicas e procedimentos que envolvam fenômenos de adsorção são os processos mais comumente utilizados para remoção de compostos poluentes de efluentes industriais, sejam eles metais pesados ou de natureza orgânica (CRINI, 2005, 2006).

Como alternativa para a recuperação de produtos de alto valor agregado utiliza-se o processo de adsorção, seguido de lavagem e recuperação. A adsorção é um fenômeno no qual as moléculas contidas em um fluido se agregam espontaneamente sobre uma superfície, geralmente sólida, sem haver uma reação química (NOGUEIRA, 2009).

A adsorção de corantes utilizando adsorventes eficientes e economicamente viáveis é considerada um método de tratamento simples e viável. Neste caso, o adsorvente mais amplamente utilizado é o carvão ativado, porém esse é um adsorvente de custo elevado, tem a necessidade de regeneração e há perda de sua eficiência após a regeneração (ACEMIOĞLU, 2004; MÉTIVIER-PIGNON *et al.*, 2003; SALLEH *et al.*, 2011).

Nos últimos anos vem se utilizando outros tipos de adsorventes, como por exemplo, várias argilas, derivados de resíduos agrícolas, carvão, alumina, magnésia, sílica, resinas de troca iônica, sílica-alumina, sílica gel, entre outros, os carvões são muito utilizados para remoção de poluentes orgânicos, os demais são adsorventes com o grau de adsorção mais baixo, porém são consideravelmente mais baratos, e isso, tem sido um fator determinante para a aplicação de novos materiais adsorventes (DEMIRBAS, 2009; GUARATINI; ZANONI, 2000; SALLEH *et al.*, 2011).

Barbusiński e Majewski (2003) investigaram a remoção do Acid red 18 por processo Fenton em meio ácido (pH 3.0). Embora as degradações obtidas tenham sido superiores a 99% num tempo de 15 minutos, contra remoções de 85% em tempos de até 30 minutos.

Ahmad e Kumar (2011) estudaram a remoção do corante Amaranto (acid red 27) por adsorção em composto de poliestireno-alumina em meio ácido (pH 2.0), obtiveram um q_e entorno de $7,836 \text{ mg g}^{-1}$ atingindo o equilíbrio em 120min. Ghodaki et al. (2011) estudaram a biodegradação do acid red 27 com a bactéria *Acinetobacter calcoaceticus* NCIM 2890 obtendo remoções de 71% e de 92% para concentrações iniciais de 50 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} , respectivamente. Ru et al. (2009) estudando a remoção do acid red 66 por meio da fotocatalise com luz visível em nanopartículas de CdS suportadas em quitosana, obtiveram remoções de até 93%, para uma solução com concentração inicial de 20 mg L^{-1} .

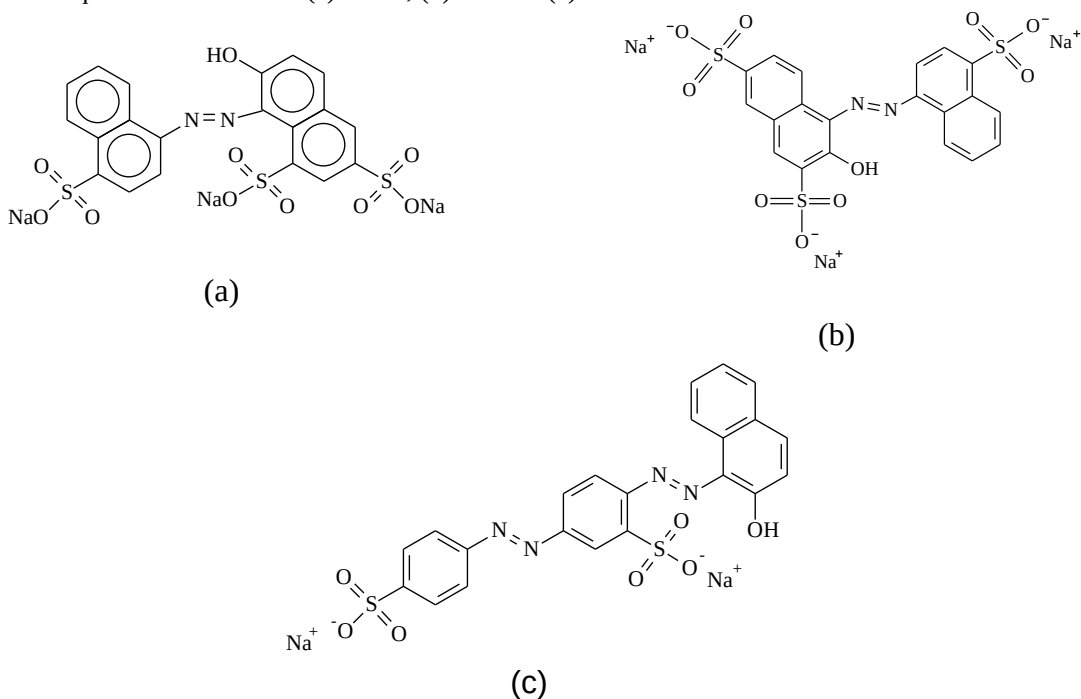
Sukumar et al. (2009) investigaram a biodegradação do acid red 66 com o fungo *Trametes versicolor*, obtendo remoções de, no máximo, 95%, para concentrações iniciais de 10 mg L^{-1} a 100 mg L^{-1} .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Corantes Aniônicos

Os corantes utilizados neste trabalho foram os alimentícios acid red 18 e acid red 27 e o corante têxtil acid red 66, fornecidos pela SIGMA-ALDRICH, os quais foram escolhidos pelo fato de a indústria brasileira ser voltada mais para esses campos de trabalho. Abaixo, na Figura 8 estão apresentadas as estruturas químicas e na Tabela 2 estão dispostas algumas características dos respectivos corantes, inclusive seus comprimentos de máxima absorvância ($\lambda_{\text{máx}}$).

Figura 8 – Estrutura química dos corantes (a) AR18; (b) AR27 e (c) AR66.



Fonte: Autor (2014).

Tabela 2 – Características dos corantes AR18, AR27 e AR66.

Corante	C.I.	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g/mol)	Classificação Química	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)
AR18	16255	$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$	604,47	Monoazo Trissulfonado	510
AR27	16185	$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$	604,47	Monoazo Trissulfonado	520
AR66	26905	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$	556,48	Diazo Dissulfonado	505

Fonte: Autor (2014).

Soluções aquosas de 50 mg L^{-1} dos corantes escolhidos foram preparadas e varreduras espectrofotométricas na faixa do visível (400 nm a 800 nm) foram realizadas para caracterizar os adsorbatos quanto a degradação fotolítica.

Volumes de 100 mL dos corantes foram armazenados em frascos de vidro transparente expostos à luz visível (04 lâmpadas fluorescentes) em ambiente laboratorial mantido a 20°C e 55% de umidade relativa do ar, durante 14 horas diárias consecutivas por duas semanas (14 dias), para ser feito o estudo de degradação.

A determinação das concentrações das soluções de corante ao longo do tempo foi realizada em espectrofotômetro de absorção UV/VIS (Shimatzu modelo UV 1601PC), nos comprimentos de onda de máxima absorbância ($\lambda_{\text{máx}}$), determinados nas varreduras realizadas. As concentrações relativas, num dado tempo e a concentração inicial das soluções de cada corante foram determinadas e testadas estatisticamente (nível de significância de 5%) para a hipótese nula de sua média ser superior a 0,99; o que indicaria a não degradação desses compostos no período considerado.

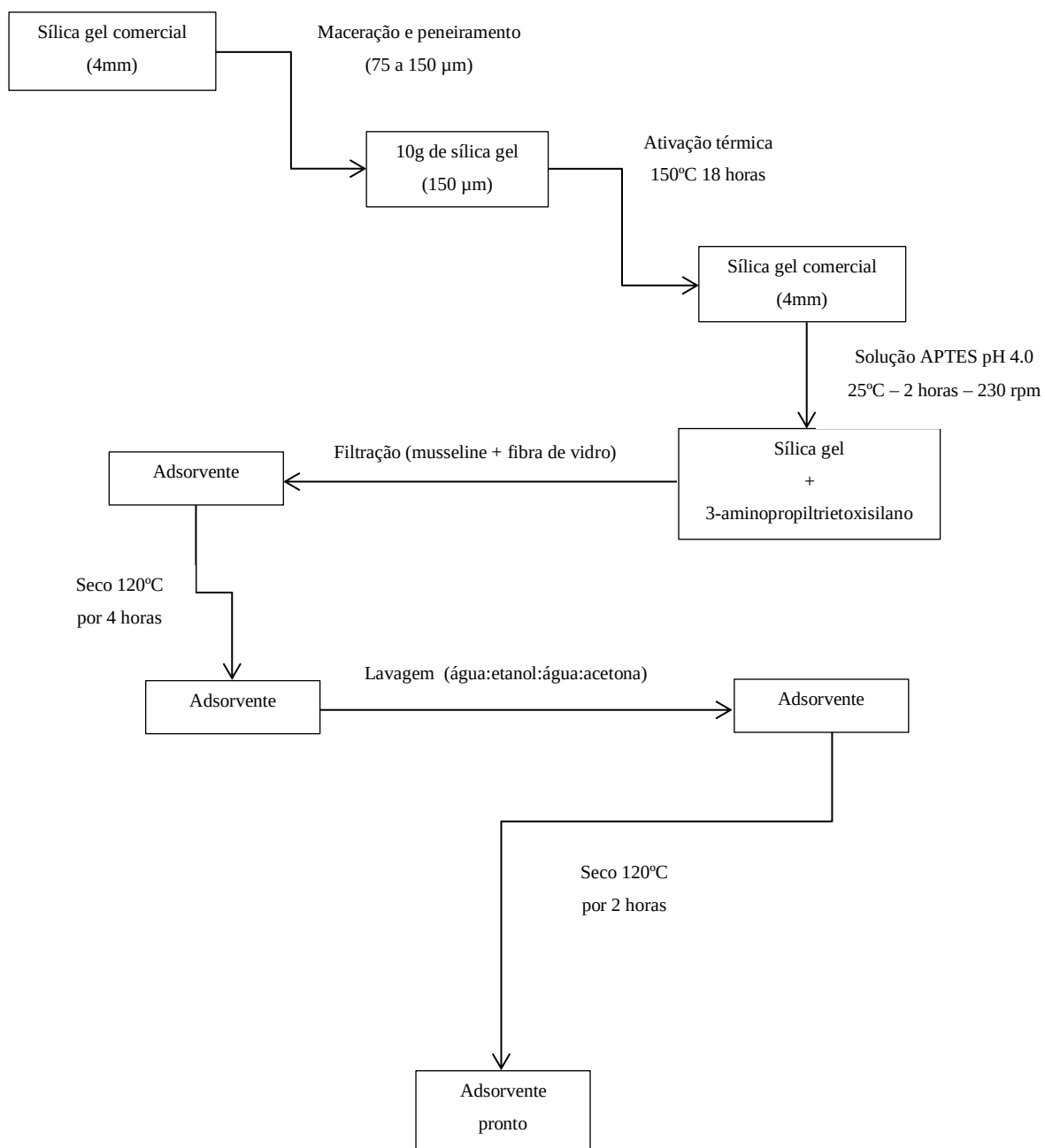
4.2 Adsorvente

A sílica gel comercial (4 mm) utilizada neste estudo, marca VETEC, foi inicialmente macerada e peneirada na faixa de 75 a 150 μm e posteriormente funcionalizada com silanizante 3-aminopropiltriétóxissilano (APTES), marca SIGMA-ALDRICH, de acordo com o procedimento de Donia *et al.* (2009).

4.2.1 Funcionalização da Sílica Gel com 3-aminopropiltriétóxissilano (SIL-APTES)

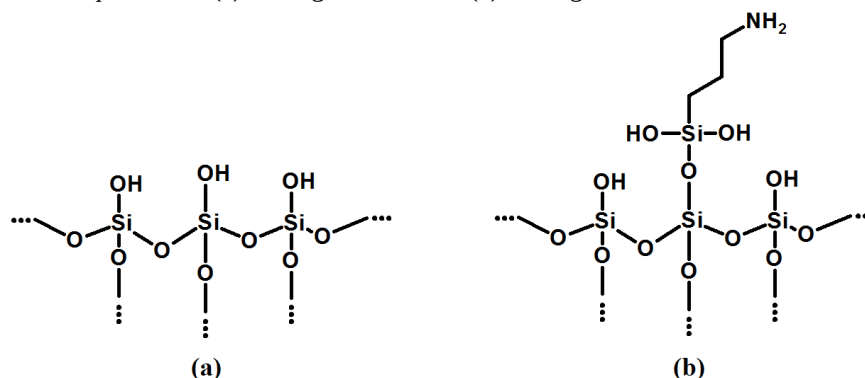
Pesa-se 10g de sílica gel peneirada, a qual era inicialmente ativada termicamente a 150°C por 18 horas. Após a ativação, o adsorvente era colocado em contato, por 2 horas e a temperatura ambiente (25°C), com uma solução aquosa de APTES (1:100) previamente acidificada com ácido acético (pH 4.0) e agitada (230 rpm) por 10 minutos. Posteriormente, o produto era filtrado e colocado na estufa a 120°C por 4 horas. O sólido seco era então lavado com água deionizada, álcool etílico e acetona, nesta ordem, para remover o silanizante não reagente. O adsorvente lavado era novamente seco em estufa a 120°C por 2 horas. As estruturas da sílica gel e sílica gel funcionalizada estão apresentadas na Figura 10. Pode-se observar o fluxograma abaixo simplificando o procedimento de funcionalização da sílica gel comercial.

Figura 9 – Fluxograma da funcionalização da sílica gel comercial com 3-aminopropiltietoxissilano.



Fonte: Autor (2014).

Figura 10 – Estrutura química da (a) sílica gel comercial, (b) sílica gel modificada.



Fonte: Autor (2014).

4.2.2 Caracterização dos Adsorventes

4.2.2.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Ensaio de ponto de carga zero (PCZ) foram realizados para a sílica gel comercial e para a SIL-APTES, seguindo o procedimento de Guillarduci *et al.*, (2006), de modo a estimar o pH de mudança da carga superficial do adsorvente, o que pode ser útil na determinação das condições mais adequadas para a adsorção de compostos aniônicos ou catiônicos, haja vista que quando o pH da solução adsortiva é maior que o PCZ, a superfície do adsorvente estará carregada negativamente e a adsorção de cátions será favorecida devido à atração eletrostática. Por outro lado, em valores de pH inferiores ao PCZ, a carga superficial do adsorvente será predominantemente positiva, favorecendo, então, a adsorção de ânions.

O procedimento consistiu em misturar 50 mg da SIL-APTES em 50 mL de solução aquosa sob 12 (doze) diferentes valores de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) e medir o pH após 24 h de equilíbrio. Fazendo-se o gráfico de pH final *versus* pH inicial, o PCZ corresponde à faixa onde o pH final é o mesmo que o pH inicial, ou seja a superfície comporta-se como um tampão.

4.2.2.2 Caracterização por FTIR

A funcionalização da SIL-APTES foi avaliada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), realizada no adsorvente não modificado e na sílica funcionalizada com APTES usando espectrômetro FTIR da marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1 (Figura 11), visando confirmar a funcionalização da sílica conforme proposto por Donia *et al.* (2009).

Figura 11 – Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier.



Fonte: Autor (2014).

O procedimento de análise/confirmação consistia na obtenção dos espectros de absorção infravermelha, empregando-se pastilhas de KBr, constituídas por 196 mg de KBr e 4 mg do adsorvente analisado, previamente secos em estufa, a 150°C por 24 horas, e posteriormente prensados hidraulicamente, por 10 minutos, sob força de 70-80 kN e purga a vácuo. Os espectros foram obtidos na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} e número de acumulações igual a 32 scans.

4.2.2.3 Estimativa da Porosidade Mínima da Partícula com Picnometria com Água

A porosidade de uma partícula (ε) é dada pela relação entre o volume total de poros acessíveis e o volume aparente da partícula. O volume aparente da partícula é calculado pela soma do volume específico de sólidos e o volume de vazios, conforme mostrado na Equação 1.

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_p + V_s} \quad (11)$$

O procedimento de análise consistia em utilizar um picnômetro de volume de 50 mL, pesou-se o picnômetro em seguida coloca-se o sólido e completa-o com água. Essa pesagem é a primeira que estima a densidade aparente do sólido. Em seguida, como se espera que o sólido seja poroso e possua espaços vazios, esses espaços vazios inicialmente

preenchidos com ar serão inundados com água, a medida que os espaços vazios são inundados, completa-se o volume até ter um peso constante.

4.2.2.4 Distribuição do Tamanho de Partícula

Uma alíquota da amostra passa através de uma área de medição da intensidade de luz dispersa, em que um feixe de laser ilumina as partículas. Uma série de detectores mede com precisão a intensidade da luz dispersa pelas partículas na amostra ao longo de uma ampla gama de ângulos, usando Mastersizer 2000, marca Malvern.

4.3 Estudos Adsorptivos

4.3.1 Efeito do pH

Como a adsorção pode ser influenciada pelo pH da solução corante utilizada nesse estudo, podendo afetar o grau de ionização, foi preliminarmente aos ensaios cinéticos e de equilíbrio de adsorção avaliados os valores de pH ótimos para tais ensaios, numa faixa de pH de 3,0 a 9,0 e em concentrações de $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ (18 mg L^{-1}) a $120 \mu\text{mol L}^{-1}$ (72 mg L^{-1}). Utilizou-se da técnica de delineamento composto central rotacional (DCCR) com quatro pontos axiais e quatro pontos centrais e análise de curvas de superfícies para tal avaliação (RODRIGUES, EMMA, 2005). Os valores de pH e de concentração inicial do adsorptivo (fatores) usados neste delineamento são mostrados na Tabela 3. A variável resposta utilizada foi a quantidade adsorvida nos testes. A ordem dos experimentos foi aleatoriamente determinada.

Tabela 3 – Planejamento de experimentos para avaliação da faixa ótima de pH.

ORDEM	pH	Co ($\mu\text{mol/L}$)
1	6,0	138,6
2	6,0	11,4
3	3,0	120,0
4	10,2	75,0
5	1,8	75,0
6	6,0	75,0
7	6,0	75,0
8	6,0	75,0
9	3,0	30,0
10	9,0	30,0
11	9,0	120,0
12	6,0	75,0

Fonte: Autor (2014).

4.3.2 Cinética de Adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados em meio ácido (pH 3), previamente avaliado como o melhor meio para o processo, e sob temperatura de 30°C, seguindo a metodologia da imersão em banho finito, conforme descrita em Rouquerol et al. (1999). Todos estes ensaios cinéticos foram conduzidos em células constituídas por erlenmeyers de borosilicato de 125 mL, no qual eram adicionados inicialmente 20 mL de água destilada, aproximadamente 0,2 g do adsorvente (Sil-APTES) e, posteriormente, mais 20 mL de soluções aquosas de 100 mg L⁻¹ e de 200 mg L⁻¹ preparadas com cada corante. Deste modo, assumiram-se as soluções de corante nas células cinéticas com concentrações iniciais de 50 e de 100 mg L⁻¹, respectivamente. Os erlenmeyers foram agitados a 160 rpm numa incubadora com agitação orbital, marca Marconi modelo MA 410/CF ao longo de 24 horas, conforme mostrado na Figura 12. Então, em tempos pré-definidos, alíquotas de 7 mL eram retiradas das células, tamponadas a pH 7,0, centrifugadas e analisadas espectrofotometricamente, em espectrofotômetro de absorção UV/VIS (Shimatzu modelo UV 1601PC).

Os dados cinéticos obtidos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem expressos na Equação (12) e na Equação (13), respectivamente. Os coeficientes de determinação e os desvios relativos médios para os ajustes foram calculados.

$$q_t = q_{e1} \cdot (1 - e^{-K_1 t}) \quad (12)$$

$$q_t = \frac{q_{e2}^2 \cdot K_2 \cdot t}{1 + q_{e2} \cdot K_2 \cdot t} \quad (13)$$

em que q_t é a quantidade adsorvida num instante t , k_1 , k_2 , q_{e1} e q_{e2} são os parâmetros dos modelos.

4.3.3 Isotermas de Adsorção

Os ensaios de equilíbrio também foram realizados em pH 3 e em temperatura de 30°C, conduzidos nas mesmas células utilizadas no ensaio de cinética, seguindo a metodologia da imersão em banho finito. Foram adicionadas alíquotas de 20 mL de solução de corante com concentrações de 5 mg.L⁻¹ até 600 mg.L⁻¹, no qual já estavam presentes 20 mL de água destilada e cerca de 0,2 g do adsorvente. Os erlenmeyers foram feitos agitar a 160 rpm numa incubadora com agitação orbital, marca Marconi modelo MA 410/CF, a solução ficou em contato com o adsorvente por 24 horas de modo a garantir o equilíbrio. As alíquotas eram então retiradas das células, tamponadas para pH 7,0, centrifugadas, e

analisadas espectrofotometricamente, em espectrofotômetro de absorção UV/VIS (Shimatzu modelo UV 1601PC).

Os dados de equilíbrio determinados foram feitos ajustar as isotermas de Langmuir, de Freundlich e de Langmuir-Freundlich representadas na Equação (14), na Equação (15) e na Equação (16), respectivamente. Os coeficientes de determinação e os desvios relativos médios para os ajustes foram calculados.

$$q_e = \frac{q_{máx} \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (14)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}, \quad (15)$$

$$q_e = \frac{q_{máx} \cdot (K_S \cdot C_e)^n}{1 + (K_S \cdot C_e)^n}, \quad (16)$$

em que q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio, $q_{máx}$, K_L , K_F , C_e , K_S e n são os parâmetros dos modelos.

Figura 12 – Mesa Incubadora com Agitação Orbital.



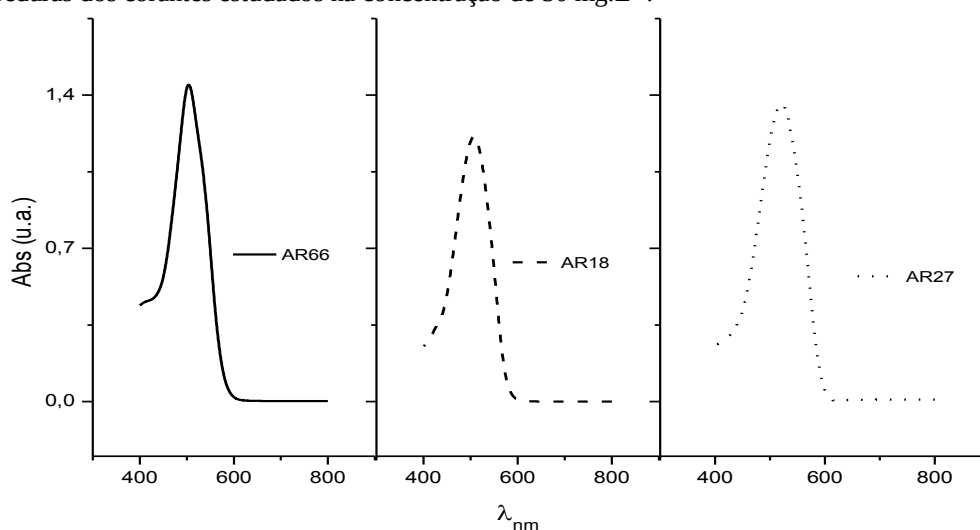
Fonte: Autor (2014).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos corantes

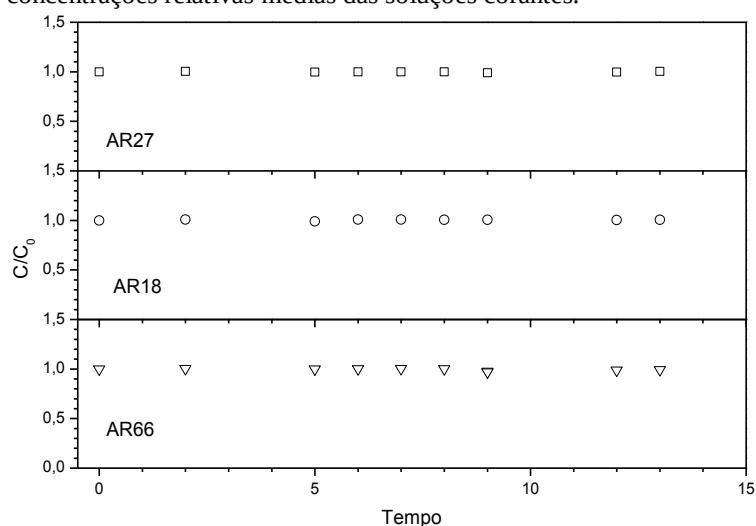
As varreduras espectrofotométricas dos corantes (50 mg L^{-1}) utilizados nos experimentos e as concentrações relativas médias das soluções corantes pelo período de tempo determinado estão dispostas na Figura 13 e na Figura 14. Os comprimentos de onda de absorbância máxima determinados nas varreduras espectrofotométricas, as concentrações relativas médias das soluções corantes ao longo das duas semanas de estudo estão apresentados na Tabela 4.

Figura 13 – Varreduras dos corantes estudados na concentração de 50 mg.L^{-1} .



Fonte: Autor (2014).

Figura 14 – Disposição das concentrações relativas médias das soluções corantes.



Fonte: Autor (2014).

Tabela 4 – Comprimentos de onda de máxima absorbância e concentrações relativas médias dos corantes estudados no período de duas semanas (14 dias).

Corantes	AR18	AR27	AR66
λ máx (nm)	510	523	505
$\bar{X}$	0,998	0,998	0,994

Fonte: Autor (2014).

Nota: $\bar{X}$ – média da concentração relativa (C/C_0) do corante ao longo do período.

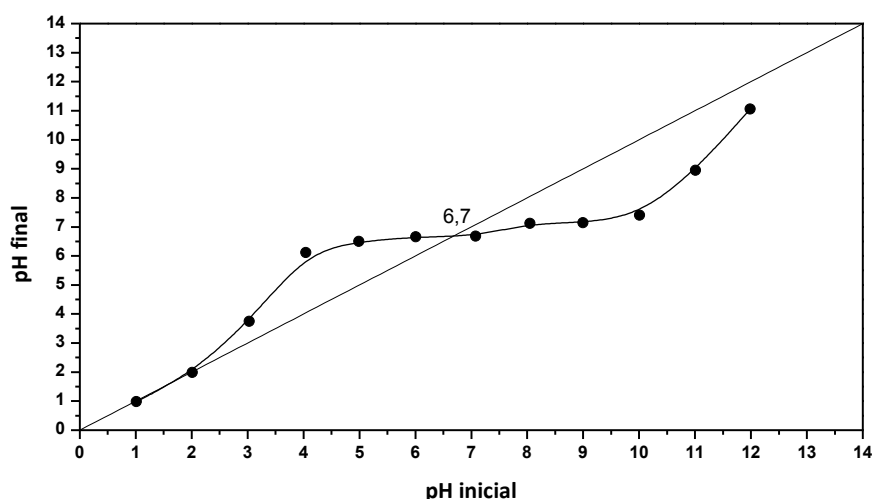
A partir da Tabela 4, observa-se os comprimentos de onda máximos para os corantes em estudo, os quais foram de 510 nm para acid red 18, 523 nm para acid red 27 e 505 nm para acid red 66. Verifica-se que para os corantes selecionados nenhum teve uma significativa degradação ao longo das duas semanas (14 dias), foi realizado monitoramento a cada dia, onde o sistema se estabilizou no período informado nesse estudo.

5.2 Caracterização do Adsorvente

5.2.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Na Figura 15 está disposta a curva obtida nos ensaios de PCZ realizados com a sílica gel e com sílica gel funcionalizada com APTES.

Figura 15 – Curva de PCZ obtida para a sílica gel funcionalizada com APTES.



Fonte: Autor (2014).

A curva obtida nos ensaios de PCZ indicaram uma mudança na carga superficial do adsorvente avaliado em pH 6,7. Isto é, o adsorvente em meio aquoso ácido ($pH < 6,7$) tem sua carga superficial líquida positiva, o que deve favorecer a adsorção de contaminantes orgânicos aniônicos, a exemplo de corantes azoicos contendo grupos sulfônicos. Contrariamente, em meio básico ($pH > 6,7$) as cargas superficiais da sílica modificada são

predominantemente negativas, potencializando a adsorção de espécies catiônicas, tais como metais pesados.

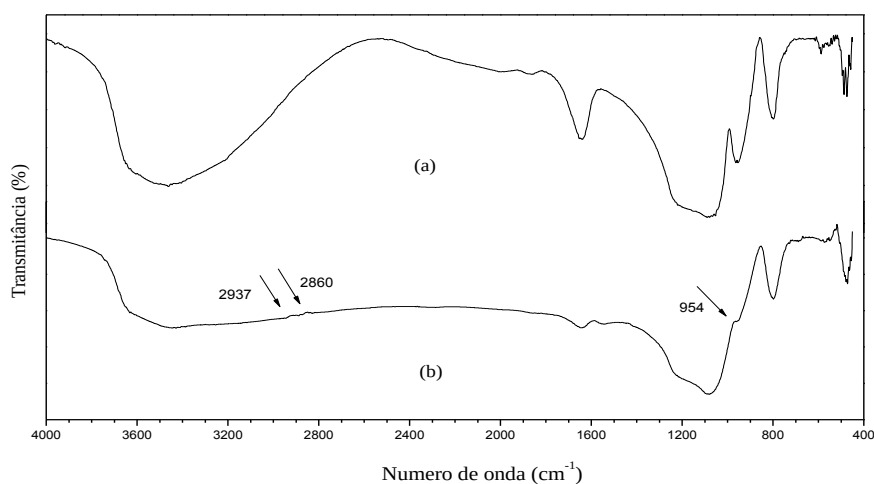
Comportamento semelhante ao mostrado na Figura 15 foi observado por outros autores. Deolin et al. (2013) avaliaram o ponto de carga zero de alguns materiais adsorventes, dentre eles a sílica gel comercial, porém essa estava sem modificação, apresentando um pH_{PCZ} 4,7. Já Torres, Cunha e Prado (2006) avaliaram o ponto de carga zero da sílica gel modificada com ácido cloroacético e obtiveram um $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 5,15$. Pode-se observar que o PCZ da sílica gel é inferior ao do material modificado com APTES, o que deve ao fato de que a sílica funcionalizada possui grupamentos amino em sua estrutura fazendo com que o ponto de carga zero seja um pouco diferente.

5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A confirmação da funcionalização da sílica gel foi realizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), técnica que se baseia no fato das ligações químicas das substâncias possuírem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a picos de absorção cujas alterações indicam modificação das ligações superficiais dos materiais.

A comparação dos espectros obtidos nos ensaios de FTIR, nas mesmas condições, para a sílica gel comercial antes e depois do procedimento de funcionalização, é mostrada na Figura 16.

Figura 16 – Espectros de FTIR: (a) sílica gel comercial e (b) sílica gel funcionalizada com APTES.



Fonte: Autor (2014).

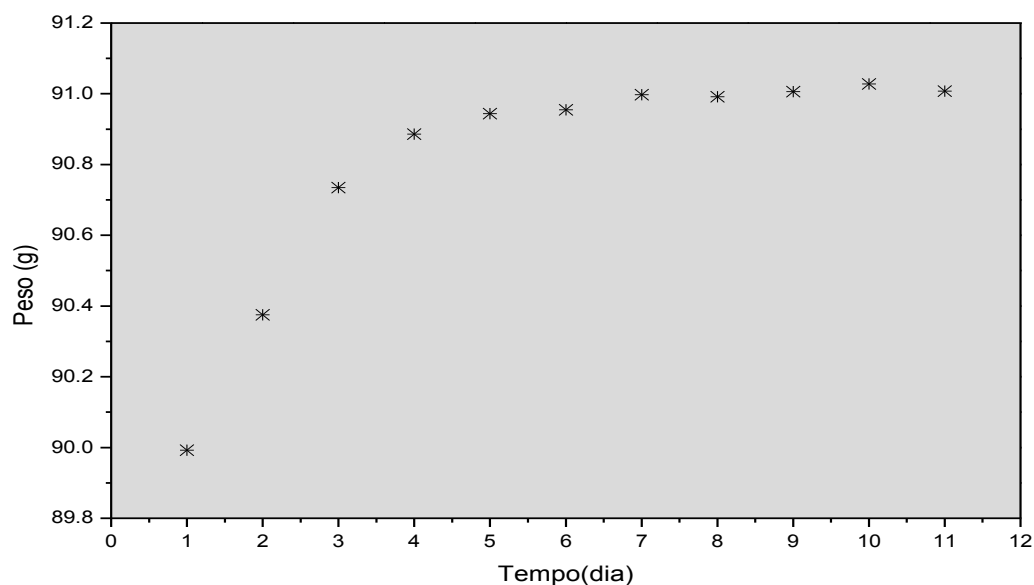
A sílica gel comercial (Figura 16-a) exibe uma série de bandas características em 3448 cm^{-1} que caracteriza o alongamento da ligação do hidrogênio ao grupo silanol ($=\text{Si-OH}$), 1085 cm^{-1} dissociação de água ($-\text{OH}$), 954 cm^{-1} mostra o grupo silanol ($=\text{Si-O-Si}\equiv$), 799 cm^{-1} apresenta o silanol livre ($=\text{Si-OH}$) e anel tetraedro (SiO_4) e apresenta uma banda forte em 466 cm^{-1} que caracteriza a deformação do grupo silanol ($=\text{Si-O-Si}\equiv$).

Já a sílica gel funcionalizada com APTES (Figura 16-b) exibe praticamente as mesmas bandas características de sílica gel comercial, porém a intensidade do grupo silanol livre em 954 cm^{-1} foi reduzida sob a forma de sílica modificada, além disso, o espectro apresenta duas bandas discretas em 2860 cm^{-1} e 2937 cm^{-1} que são atribuídas ao alongamento de ($=\text{CH}_2$). Esse comportamento foi observado também por Donia *et al.* (2009) mostrando um bom indicador de que a funcionalização da sílica gel foi realizada com sucesso.

5.2.3 Estimativa da Porosidade Mínima da Partícula com Picnometria com Água

A estimativa da porosidade mínima foi calculada após 11 pesagens, como disposto na Figura 17. Os dados de pesagens por cada dia estão dispostos na Tabela 05.

Figura 17 – Pesagens do picnômetro para estimar a porosidade mínima.



Fonte: Autor (2014).

Após 11 pesagens o peso estabilizou constatando que os espaços vazios estavam com água, então utilizando a Equação 11 obteve-se uma porosidade $\varepsilon = 0,35$ do adsorvente utilizado nesse trabalho.

Tabela 05 – Dados das pesagens realizadas para a estimativa da porosidade da sílica gel funcionalizada.

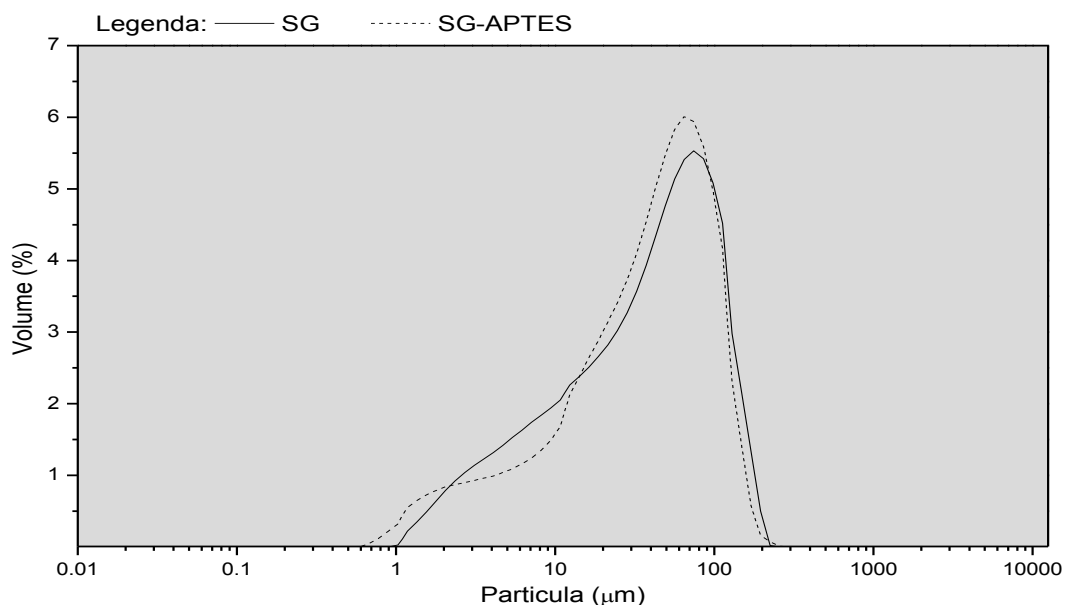
Tempo (dia)	Peso
1	89.992
2	90.376
3	90.735
4	90.886
5	90.944
6	90.955
7	90.997
8	90.991
9	91.006
10	91.028
11	91.007

Fonte: Autor (2014).

5.2.3 Distribuição do Tamanho de Partícula

A comparação da distribuição do tamanho de partícula para sílica gel comercial e para a sílica gel funcionalizada com APTES estão dispostas na Figura 18. Os dados dos diâmetros médios das partículas dos dois sólidos comparados, juntamente com as estimativas de diâmetro médio volumétrico, diâmetro médio superficial e área superficial específica estão dispostos na Tabela 06.

Figura 18 – Gráficos comparativos da distribuição do tamanho de partículas da sílica gel comercial e sílica gel funcionalizada com APTES.



Fonte: Autor (2014).

Tabela 06 - Dados dos diâmetros médios das partículas, estimativas de diâmetro médio volumétrico, diâmetro médio superficial e área superficial específica da sílica gel comercial e da sílica gel funcionalizada com APTES.

Adsorvente	Diâmetro Médio das Partículas			Diâmetro Médio Volumétrico (μm)	Diâmetro Médio Superficial (μm)	Área Superficial Específica (m^2/g)
	0,1 (μm)	0,5 (μm)	0,9 (μm)			
SG	5,917	54,218	162,737	70,769	16,317	0,368
SG-APTES	6,276	61,5960	168,330	76,393	15,840	0,379

Fonte: Autor (2014).

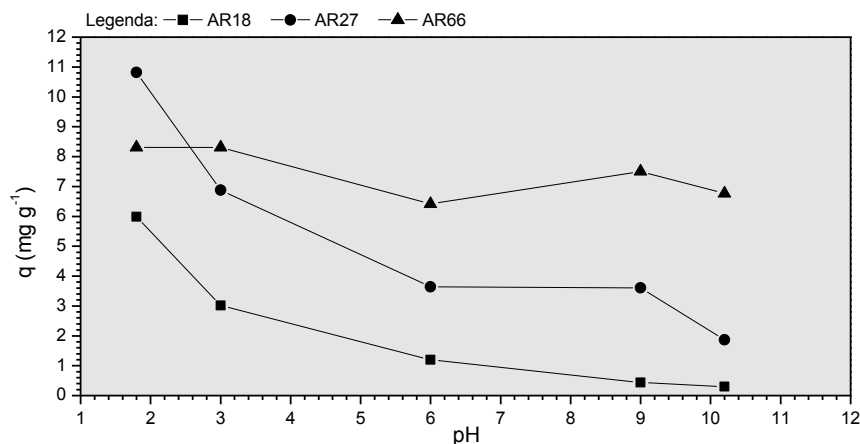
Pode-se observar que a distribuição do tamanho de partícula encontrada confirma a granulometria desejada para os experimentos, que são partículas com diâmetros médios menores que 150 μm , pelo estudo feito para a sílica gel comercial temos que 10% dos diâmetros médios das partículas são menores que 5,917 μm , 50% das partículas são menores que 54,218 μm e que 90% das partículas são menores que 162,737 μm . Já para a sílica gel funcionalizada com APTES 10% das partículas são menores que 6,276 μm , 50% das partículas são menores que 61,5960 μm e que 90% das partículas são menores que 168,330 μm . Essa diferença encontrada nos diâmetros médios das partículas pode está relacionada com a introdução da molécula orgânica (APTES) na sua superfície, onde o diâmetro médio das partículas da sílica gel funcionalizada com APTES se mostrou um pouco maior que o diâmetro médio das partículas da sílica gel comercial.

5.3 Estudos Adsorptivos

5.3.1 Efeitos do pH

Os ensaios de otimização do pH realizados para os corantes estudados estão dispostos na Figura 19.

Figura 19 – Otimização de pH realizado para os corantes (acid red 18, acid red 27 e acid red 66) a uma dada temperatura de 30°C.



Fonte: Autor (2014).

Na Figura 19, observando os corantes acid red 18 e acid red 27 as capacidades de adsorção desses corantes no adsorvente utilizado são aumentadas a medida que o pH do meio diminui, principalmente quando os valores estão inferiores a 4,0. Isso se dá pelo fato desses dois corantes serem isômeros, e possuírem assim algumas propriedades e comportamentos semelhantes.

Já para o corante acid red 66 a variação da capacidade adsorptiva é pequena quando se varia o pH, deixando claro que o pH não é uma variável que influencia a adsorção desse corante estudado.

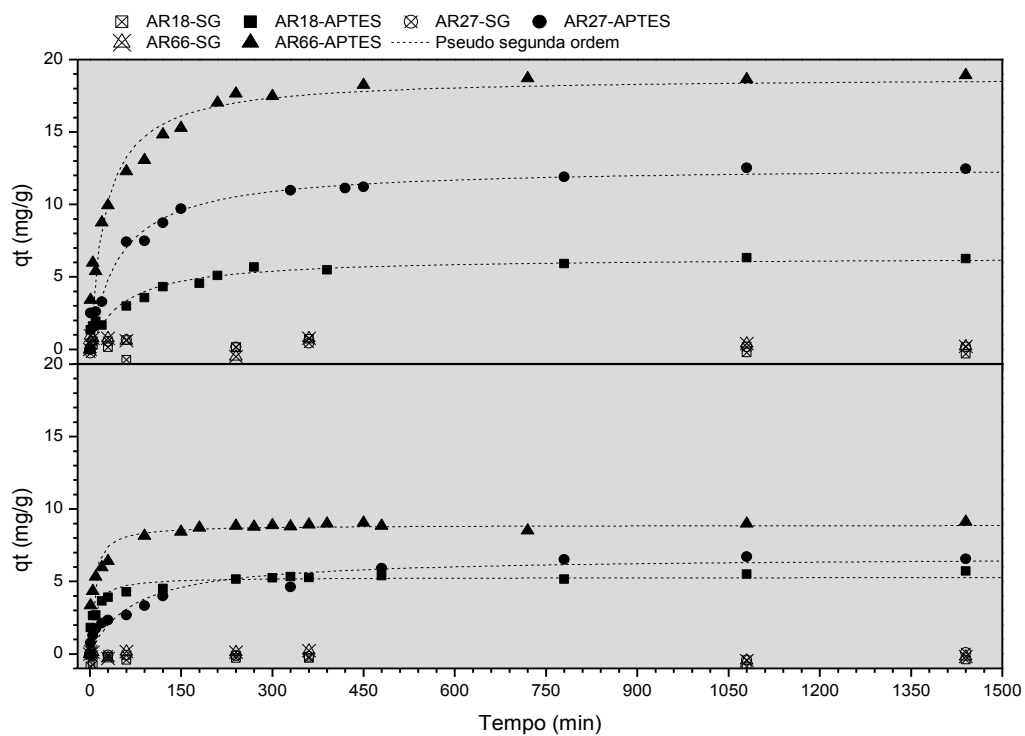
Assim, foi adotado um meio ácido (pH 3,0) nos ensaios de adsorção em batelada, de modo a possibilitar comparações com outros estudos já realizados (DONIA et al., 2009). E para os ensaios em leito fixo foi adotado meio ácido diferente (pH 5,4), pela limitação do equipamento utilizado.

5.3.2 Cinética de Adsorção

Os dados experimentais para a cinética de adsorção dos corantes estudados em Sil-APTES e os respectivos modelos Lagergren de Pseudo primeira e de Pseudo segunda ordem estão ilustrados na Figura 20.

Na Tabela 7 estão apresentados os parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste dos modelos de Pseudo primeira e Pseudo segunda ordem para o sistema corante/SIL-APTES.

Figura 20 – Curvas cinéticas para a adsorção dos corantes acid red 18, acid red 27 e acid red 66 na sílica gel funcionalizada com APTES a temperatura de 30°C.



Fonte: Autor (2014).

Tabela 7 – Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados na remoção dos corantes Acid red 18, Acid red 27 e Acid red 66 sobre a sílica gel funcionalizada com APTES a 30°C.

Adsorbato	Concentração Inicial (mg/L)	q_{exp}	Pseudo primeira ordem				Percentual de Remoção (%)
			q_{e1} (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	δ (%)	
AR18	50	5,37	5,10 ± 0,19	0,079 ± 0,02	0,853	5%	57%
	100	6,26	5,88 ± 0,32	0,010 ± 0,00	0,890	6%	31%
AR27	50	6,57	6,11 ± 0,35	0,010 ± 0,00	0,890	7%	66%
	100	12,46	11,61 ± 0,43	0,010 ± 0,00	0,942	7%	62%
AR66	50	9,12	8,67 ± 0,23	0,089 ± 0,01	0,875	5%	91%
	100	18,93	17,35 ± 0,63	0,030 ± 0,00	0,908	8%	95%
Adsorbato	Concentração Inicial (mg/L)	q_{exp}	Pseudo segunda ordem				Percentual de Remoção (%)
			q_{e2} (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R ²	δ (%)	
AR18	50	5,37	5,29 ± 0,15	0,026 ± 0,00	0,925	1%	57%
	100	6,26	6,36 ± 0,34	0,002 ± 0,00	0,924	1%	31%
AR27	50	6,57	6,70 ± 0,36	0,002 ± 0,00	0,936	2%	66%
	100	12,46	12,62 ± 0,42	0,002 ± 0,00	0,966	1%	62%
AR66	50	9,12	8,89 ± 0,18	0,020 ± 0,00	0,939	2%	91%
	100	18,93	18,80 ± 0,54	0,002 ± 3,74	0,965	0,5%	95%

Fonte: Autor (2014).

Para o sistema adsorativo que utiliza o acid red 18 como adsorbato, o modelo que melhor se ajustou foi de pseudo segunda ordem para as duas concentrações estudadas (50mg/L e 100mg/L) com desvios relativos médios de 0,924. Observou-se que os valores de q_{exp} e dos q_{e1} e q_{e2} estatisticamente não diferem pelo fato de terem apenas um erro relativo de no máximo 2% caracterizando como um sistema adsorvente/adsorbato complexo.

Barbusiński e Majewski (2003) investigaram a remoção do acid red 18 por processo Fenton em meio ácido (pH 3). Embora as degradações obtidas tenham sido superiores a 99% num tempo de 15 minutos, contra remoções de 57% em tempos de até 420 minutos neste estudo, para concentrações iniciais de 50 mg L⁻¹ da solução corante, deve-se ter em mente que há um custo elevado inerente àquele processo, devido ao consumo dos reagentes Fenton, como também à possível formação de subprodutos ainda tóxicos no meio reacional; diferentemente da adsorção, em que os custos relativos são menores, o adsorvente por ser regenerado diversas vezes e o corante recuperado numa etapa dessortiva.

Para o sistema adsorativo utilizando o AR27 o comportamento de remoção de contaminantes é bem semelhante ao do AR18, vale ressaltar que esse comportamento é devido os dois corantes serem isômeros e que suas propriedades são semelhantes. O modelo que melhor ajustou foi o de pseudo segunda ordem com desvios relativos médios superiores a 0,93 para a concentração inicial de 50mg/L e superior a 0,96 para a concentração inicial de 100mg/L.

Ahmad e Kumar (2011) estudaram a remoção do corante Amaranto (acid red 27) por adsorção em composto de poliestireno-alumina em meio ácido (pH=2,0), obtiveram um q_e entorno de 7,836 mg/g atingindo o equilíbrio em 120min. Observa-se que nesse estudo foi obtido um q_e de 12,46 mg/g com concentração inicial de 100mg/L com um percentual de remoção de 62%. Vale ressaltar que além da capacidade adsorativa do adsorvente utilizado no estudo ser maior, ele é economicamente viável e que a regeneração é possível.

Ghodaki et al. (2011) estudaram a biodegradação do acid red 27 com a bactéria *Acinetobacter calcoaceticus* NCIM 2890 obtendo remoções de 71% e de 92% para concentrações iniciais de 50 mg.L⁻¹ e 100 mg. L⁻¹, respectivamente. Nesse estudo foi obtido uma remoção de 66% desse mesmo corante com uma cinética reacional bem mais rápida. Vale ressaltar que a biodegradação gera subprodutos em grande quantidade e muitas vezes o seu descarte é dificultado. Já no processo adsorativo o adsorvente muitas vezes pode ser regenerado e o corante reaproveitado no processo produtivo.

O sistema de adsorção utilizando o corante acid red 66 como adsorbato foi avaliado e o modelo que melhor ajustou foi o de pseudo segunda ordem com desvios médios

relativos superiores a 0,93 para a concentração de 50mg/L e superiores a 0,96 para a concentração de 100mg/L.

Ru et al. (2009) estudando a remoção do acid red 66 por meio da fotocatalise com luz visível em nanopartículas de CdS suportadas em quitosana, obtiveram remoções de até 93%, para uma solução com concentração inicial de 20 mg L⁻¹, enquanto que nesse estudo foi obtido um percentual de até 95% para solução com concentração inicial de 100 mg L⁻¹.

Outros autores também investigaram a remoção deste mesmo corante como é o caso de Sukumar et al. (2009) e Lima et al. (2012) que utilizaram fungo *Trametes versicolor* e processo Fenton respectivamente, com remoção superiores a 90% para concentrações semelhantes. Deve-se destacar que, em todas estas técnicas, os custos relativamente elevados com insumos e com o processo (radiação ultravioleta) e a possibilidade de geração de subprodutos indesejados da degradação do corante são desvantagens importantes para o uso comercial desses processos.

De acordo com Crini et al. (2007), o modelo de pseudo segunda ordem caracteriza que a adsorção tem a quimissorção como etapa limitante da cinética. Semelhante ao que foi relatado por Bulut et al. (2008), processos físicos de adsorção e a própria quimissorção podem ser indiscrimináveis e em alguns casos podem ocorrer simultaneamente, principalmente quando as interações covalentes entre os átomos apresentam um certo caráter iônico. A quimissorção pode ser explicada neste caso através do compartilhamento de forças de valência, troca de elétrons e/ou atrações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato.

Em todos os sistemas os valores de q_e calculados para cada modelo são muito próximos dos valores experimentais. Este comportamento veio a confirmar junto aos resultados de remoção de corantes ácidos e básicos em meio aquoso relatados por Bulut et al. (2008), Anbia e Salehi (2012), Kannan et al. (2008) e Konicki et al. (2013) para estudos com materiais mesoporosos.

Pode-se ainda avaliar o percentual de remoção de cada corante, observando que o acid red 18 e acid red 27 obtiveram uma capacidade adsortiva semelhante para a concentração mais baixa (50 mg L⁻¹), isso pode ser pelo fato de possuírem estruturas químicas semelhantes e possuem também moléculas maiores (604,47g mol⁻¹) do que o acid red 66 (556,48 g mol⁻¹). Isso mostra a possibilidade de o acid red 66 ter mais facilidade de se agregar no poro do adsorvente, utilizando mais sítios ativos do adsorvente. Outra possibilidade poderia ser o número de grupos sulfônicos que possuem cada molécula de corante para se ligarem ao adsorvente, que por sua vez, após realizado o PCZ ficou constatado que com a modificação realizada a afinidade do mesmo é para corantes aniônicos. Porém, não podemos afirmar que

quanto mais grupos sulfônicos, mais a molécula será adsorvida, já que o corante que tem uma taxa de adsorção mais elevada tem apenas dois grupamentos sulfônicos contra três dos outros dois corantes.

Então podemos ver a possibilidade de que quanto menor e mais plana a molécula maior será a capacidade adsortiva do adsorvente utilizado nesse estudo.

Fazendo uma comparação entre os corantes todos se ajustaram melhor no modelo de pseudo segunda ordem com fatores de correlação superiores a 0,924.

Na cinética reacional os valores de k_2 para os corantes em estudo, se comportam de acordo com a velocidade da adsorção, deixando claro que, para a concentração de 50 mg/L o que obteve uma cinética mais rápida foi o acid red 18, seguido do acid red 66 e em seguida pelo acid red 27. Já para a concentração de 100 mg/L, não se dá para ter uma ordem de velocidade de adsorção a partir dos valores de k_2 , pois os valores estão praticamente os mesmos, porém pelo erro relativo podemos dizer que o de mais rápida adsorção é acid red 66, seguido pelo acid red 27 e acid red 18.

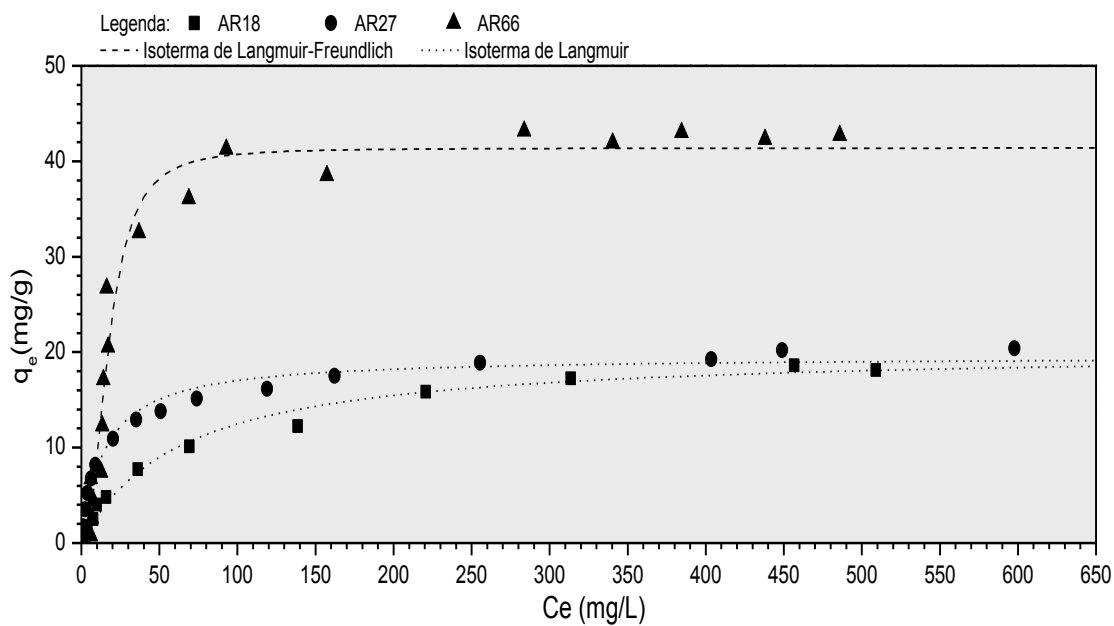
Foram realizados estudos adsortivos de sílica gel comercial para fazer uma comparação com a sílica gel modificada, pode-se observar na Figura 20, que a sílica gel comercial nas mesmas condições da sílica gel modificada com APTES não teve uma capacidade adsortiva significativa para a remoção dos poluentes específicos utilizados nesse estudo, porém com a introdução de compostos orgânicos em sua estrutura, podemos utilizá-la para adsorver muitos poluentes, podendo ser um adsorvente promissor, economicamente viável e de fácil regeneração para ser utilizado diversas vezes em outros processos adsortivos.

5.3.3 Equilíbrio de Adsorção

Os dados experimentais para o equilíbrio de adsorção dos corantes estudados em solução aquosa foram modelados segundo as Isotermas de Langmuir, de Freundlich e de Langmuir-Freundlich. Na Figura 21 estão apresentadas as modelagens de equilíbrio da adsorção dos azo corantes sobre sílica gel funcionalizada com APTES segundo tais modelos.

Na Tabela 8 estão apresentados os parâmetros de equilíbrio segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o sistema corante/SIL-APTES.

Figura 21 – Isotermas de equilíbrio para a adsorção dos corantes acid red 18, acid red 27 e acid red 66 na sílica gel funcionalizada com APTES a temperatura de 30°C.



Fonte: Autor (2014).

Tabela 8 – Parâmetros dos modelos ajustados das isotermas de Langmuir, de Freundlich e de Langmuir-Freundlich na remoção dos corantes AR18, AR27 e AR66 sobre a sílica gel funcionalizada com APTES a 30°C.

Adsorbato	q_{exp} (mg/g)	Parâmetros de Langmuir				Parâmetros de Freundlich				
		$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	δ (%)	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	K_F (L/mg)	n	R^2	δ (%)
AR18	18,60	$20,32 \pm 0,71$	$0,016 \pm 0,002$	0,986	9%	19,04	$1,644 \pm 0,305$	$2,50 \pm 0,21$	0,966	2%
AR27	20,40	$19,55 \pm 0,46$	$0,067 \pm 0,007$	0,979	4%	22,58	$4,401 \pm 0,571$	$3,91 \pm 0,37$	0,924	11%
AR66	42,72	$47,13 \pm 2,43$	$0,035 \pm 0,006$	0,922	10%	49,03	$6,752 \pm 1,807$	$3,12 \pm 0,49$	0,788	15%
Adsorbato	q_{exp} (mg/g)	Parâmetros de Langmuir-Freundlich								
		$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	K_s (L/mg)	n	R^2	δ (%)				
AR18	18,60	$20,96 \pm 1,60$	$0,014 \pm 0,003$	$1,00 \pm 0,13$	0,984	12%				
AR27	20,40	$21,66 \pm 1,17$	$0,048 \pm 0,009$	$1,00 \pm 0,15$	0,951	6%				
AR66	42,72	$41,39 \pm 1,20$	$0,057 \pm 0,004$	$2,35 \pm 0,42$	0,964	3%				

Fonte: Autor (2014).

NOTA: δ - Erro relativo

Para os sistemas contendo AR18 e AR27 como adsorbato, o modelo de Langmuir foi o que melhor reproduziu os dados experimentais com fatores de correlação (R^2) superiores a 0,978.

Para o sistema contendo AR66 como adsorbato, o modelo que melhor se ajustou foi Langmuir-Freundlich com fator de correlação maior que 0,96. Observou-se que todos os sistemas são favoráveis à adsorção, pelo fato de o parâmetro n de Freundlich está entre 1 e 10.

Com isso podemos dizer que a interação adsorvente/adsorbato é monocamada, que o empacotamento é vertical na superfície do adsorvente e que há uma competição das moléculas do solvente com as moléculas do adsorbato.

De acordo com Özcan, Erdem e Özcan (2004) se n for igual a 1 a adsorção é linear, o que significa que os locais de adsorção são homogêneos em termos de energia e que não há interação entre as moléculas adsorvidas. Se n for menor que 1, o processo será uma quimissorção e, quando n é muito menor que 1, as ligações de adsorção são fracas, a capacidade de adsorção é menor e, naturalmente, a adsorção é desfavorável. Se n for maior que 1, a adsorção é favorável, o processo é físico existindo maior número de locais de adsorção e, conseqüentemente, maior capacidade de adsorção.

Suresh et al. (2011) estudaram a adsorção do Acid red 18 em carvão ativado produzido a partir de sementes de *Murraya koenigii* (árvore curry). Observa-se que as capacidades de adsorção (53,19 mg/g) obtidas por eles foram pouco superiores aos valores obtidos neste estudo (47,22 mg/g). Além disso, os resultados também indicam que a cinética de adsorção do corante na sílica gel modificada é muito superior àquelas determinadas no carvão ativado daquele estudo.

Shirmardi et al. (2012) estudaram a adsorção do Acid red 18 em nanotubos de carbono multicamadas (MWCNTs). Observa-se que as capacidades adsorptivas (166,67 mg/g) obtidas foram bem maiores (18,60 mg/g) do que as obtidas neste estudo. Deve-se destacar que, os custos relativamente elevados com insumos utilizados para a síntese desse adsorvente e a possibilidade de geração de subprodutos indesejados da degradação do corante são desvantagens importantes para o uso comercial desse adsorvente.

Camargo e Corso (2002) estudaram a biodegradação do corante Amaranto utilizando leveduras do gênero *Candida*: *C. catenulata*, *C. utilis*, *C. kefir* e *C. rugosa*, em meio ácido (pH 1,5 – 6,5) e atingindo o equilíbrio em 120 minutos. Observou-se que as leveduras *C. catenulata* e *C. kefir* apresentaram maior afinidade na remoção do corante, atingindo níveis de remoção superiores a 90%. Apesar de nesse estudo as remoções tenham sido um pouco inferiores (88%), o adsorvente utilizado não gera grandes volumes de resíduos

e ainda é um material que pode ser regenerado e reutilizado em vários ciclos de adsorção, além da possibilidade de regeneração do corante para sua reutilização no processo industrial.

A capacidade máxima de adsorção $q_{máx}$ seguiu a sequência: AR66 (42,71 mg/g) > AR27 (20,4 mg/g) > AR18 (18,6 mg/g). Comportamento este observado também por Oliveira (2013) que estudou a adsorção desses três corantes em resíduo celulósico (pó da casca do coco), carvão ativado e material mesoporoso AL-MCM-41. Observa-se que as capacidades de adsorção encontradas por Oliveira (2013) são superiores às encontradas nesse estudo, pelo fato de utilizar adsorventes com custo relativo mais elevado.

A sílica gel funcionalizada utilizada nesse estudo é um adsorvente promissor para a substituição desses adsorventes com custos mais elevados por possuir propriedades semelhantes aos adsorventes utilizados atualmente, como o poder alto de regeneração, além de ser de baixo custo relativo e não produzir subprodutos de degradação tóxicos, podendo, inclusive, ser passível de recuperação dos corantes.

6 CONCLUSÃO

A partir da realização dos ensaios de fotodegradação dos corantes selecionados, pode-se constatar que não foi possível detectar uma fotodegradação significativa desses azo corantes, deixando claro que com apenas a incidência de luz artificial e/ou solar é um pouco improvável de acontecer a degradação desses corantes.

A caracterização realizada através do ponto de carga zero (PCZ) do adsorvente utilizado (sílica gel funcionalizada) constatou que em meio ácido ($\text{pH} < 6,7$) há o favorecimento da adsorção de contaminantes orgânicos aniônicos, onde estão inseridos os azo corantes utilizados nesse estudo.

Os espectros obtidos através dos ensaios de FTIR para sílica gel comercial antes e depois do procedimento de funcionalização confirmam a modificação da sílica gel comercial utilizada, haja vista que se observa que as bandas características dos grupos silanóis e siloxanos diminuem consideravelmente, aliado ao surgimento de bandas características muito discretas de estiramento.

Os ensaios de efeito do pH para os processos de adsorção avaliados, mostra que a capacidade adsorptiva para os azo corantes acid red 18 e acid red 27 aumentam a medida que o pH do meio diminui, enquanto que a capacidade adsorptiva do acid red 66 independe do valor do pH do meio aquoso.

Os comportamentos cinéticos foram melhor descritos pelo modelo matemático de pseudo segunda ordem de Lagergren, com fatores de correlação superiores a 0,923. Na cinética reacional os valores de k_2 produziram um perfil, que no geral, segue a ordem: AR66 > AR18 > AR27 para a concentração inicial de 50mg/L e AR18 > AR66 > AR27 para a concentração inicial de 100mg/L.

Dentre os modelos aplicados para ajuste dos resultados de equilíbrio, o de Langmuir-Freundlich mostrou melhores coeficientes de correlação para o corante acid red 66 e o modelo de Langmuir mostrou melhores coeficientes de correlação para os corantes acid red 18 e acid red 27, quando comparado com o de Freundlich. Nos sistemas adsorvente/adsorbato estudados a ordem de capacidades máximas adsorvidas ($q_{\text{máx}}$) seguiu a sequência: AR66 (42,71 mg/g) > AR27 (20,4 mg/g) > AR18 (18,6 mg/g).

Em geral, a eficiência da remoção de todas as moléculas do adsorvente utilizado seguiu a ordem: AR66 (95%) > AR27 (66%) > AR18 (31%), que mostra o processo de adsorção é uma alternativa promissora para a remoção de azo corantes, em meio aquoso.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar novos estudos de adsorção em batelada multicomponente com sílica gel funcionalizada com 3-aminopropiltietoxissilano em diferentes temperaturas;
- Realizar ciclos de adsorção/dessorção em leito fixo com sílica gel funcionalizada com 3-aminopropiltietoxissilano e outros silanizantes em diferentes temperaturas;
- Realizar a caracterização do adsorvente, como BET e diâmetro/volume de poro;
- Realizar uma avaliação de viabilidade econômica para o uso do processo estudado em escala industrial.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACEMIOĞLU, B. Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution onto Calcium-Rich Fly Ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, p. 371-379, 2004.
- AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 1628-1633, 2010.
- AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorption of Amaranth Dye onto Alumina Reinforced Polystyrene. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 39, p. 74-82, 2011.
- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F., O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente seqüestrante para metais. **Química Nova**, v. 23, p. 496-503, 2000.
- AIROLDI, C. A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. **Química Nova**, v. 31, p. 144-153, 2008.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 997-1026, 2005.
- ALI, H. Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review. **Water Air Soil Pollut**, v. 213, p. 251-273, 2010.
- ALKAN, M.; DERMIBAS, O.; ÇELİKÇAPA, S.; DOĞAN, M. – Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 116:1-2, p. 135-145, 2004.
- ANBIA, M.; SALEHI, S. Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3. **Dyes and Pigments**, v. 94, p. 1 - 9, 2012.
- ANDRZEJEWSKA, A; KRYSZTAFKIEWICZ, A; JESIONOWSKI, T. Treatment of textile dye wastewater using modified silica. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 116-124, 2007.
- ARAKAKI, L. N. H.; NUNES, L. M.; SIMONI, J. A.; AIROLDI, C. Ethyleneimine Anchored on Thiol- Modified Sílica Gel Surface- Adsorption of Divalent Cations and Calorimetric Data. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 228, p. 46-51, 2000.
- ARAKAKI, L. N. H.; AUGUSTO FILHA, V. L. S.; ESPINOLA, J. G. P.; FONSECA, M. G.; OLIVEIRA, S. F.; ARAKAKI, T.; AIROLDI, C. New thiol adsorbent grafted on silica gel: synthesis, characterization and employment for heavy metal adsorptions. **Journal Environmental Monitoring**, v. 5, p. 366-370, 2003.
- ARAKAKI, L. N. H.; ESPINOLA, J. G. P.; FONSECA, M. G.; OLIVEIRA, S. F.; SOUSA, A. N.; ARAKAKI, T.; AIROLDI, C. Thioglycolic acid grafted onto silica gel and its properties in relation to extracting cations from ethanolic solution determined by calorimetric technique. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, p. 211-217, 2004.

ARAMI, M.; LIMAEE, N.Y.; MAHMOODI, N.M.; TABRIZI, N.S. Removal of Dyes from Colored Textile Wastewater by Orange Peel Adsorbent: Equilibrium and Kinetic Studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 371-376, 2005.

AUGUSTO FILHA, V. L.S. **Sílicas modificadas com centros básicos de nitrogênio, enxofre e oxigênio como adsorventes para cátions metálicos**. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2007. Dissertação de Mestrado, 58p.

BALDISSARELI, V.Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: Caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. Dissertação (Mestrado em Química). Blumenau, SC: Universidade Regional de Blumenau, 2008.

BARBUSIŃSKI, K., MAJEWSKI, J. Discoloration of Azo Dye Acid red 18 by Fenton Reagent in the Presence of Iron Powder. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 12, p. 151-155, 2003.

BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A.K. Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water. **Indian Journal Chemical Technology**, v.13, p. 203-217, 2006.

BOTTOLI, C. B. G.; CHAUDHRY, Z. F.; FONSECA, D. A.; COLLINS, K. E.; COLLINS, C. H. Poly(alkylmethylsiloxanes) thermally immobilized on silica as stationary phases for high-performance liquid chromatography. **Journal Chromatography A**, v. 948, p. 121-128, 2002.

BULUT, E.; ÖZACAR, M.; Ayhan Şengil, İ. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, p. 234 - 246, 2008.

CAMARGO, A. T.; CORSO, C. R. Remoção do corante amarantho (C.I. 16.185) por biomassa de leveduras do gênero *Candida* através de biosorção. **Publicatio UEPG Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 8, p. 75-85, 2002.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; VIEIRA, G. S.; DA COSTA, L. P.; TAVARES, A. M. G.; LOH, W.; AIROLDI, C. The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant—The temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 307-316, 2009.

CHAKRABORTY, S.; DE, S.; DASGRUOTA, S.; BASU, J.K. Adsorption study for the removal of a basic dye experimental and modeling. **Chemosphere**, v. 58, p. 1079-1086, 2005.

CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização**. Tese (Doutorado em Química). João Pessoa: UFPB/BC, 2009, 96 p.

CHOO, K.H., CHOI, S.J.; SWANG, E.D. Effect of coagulant types on textile wastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system. **Desalinization**, v. 70, p. 202 – 262, 2007.

CHRISTY, A. A.; EGEBERG, P. K. Quantitative determination of surface silanol groups in silicagel by deuterium exchange combined with infrared spectroscopy and chemometrics. **The Analyst**, v. 130, p. 738-744, 2005.

COTORUELO, L. M.; MARQUÉS, M. D.; DÍAZ, F. J.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; RODRÍGUEZ, J. J.; CORDERO, T. Equilibrium and Kinetic Study of Congo Red Adsorption onto Lignin-Based Activated Carbons. **Transp Porous Med**, v. 83, p. 573-590, 2010.

COSTA, C. A., “Sorção de Íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do beneficiamento de Carvões e outros Matérias Alternativos”, Dissertação de Mestrado, Universidade federal do rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, Brasil, 64p., 1998.

CRANK, J. The mathematics of diffusion. Clarendon. Oxford, 1956.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbent in wastewater treatment. **Progress in Polymer. Science**, v. 30, p. 38-70, 2005.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061-1085, 2006.

CRINI, G.; PEINDY, H. N.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. Removal of C.I basic green 4 (malachite green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: kinetic and equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 53, p. 97-110, 2007.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; DE OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos Sólidos de Curtumes como Adsorventes para a Remoção de Corantes em Meio Aquoso. **Química Nova**, v. 28, p. 433-437, 2005.

DEMIRBAS, A. Agricultural Based Activated Carbons for the Removal of Dyes from Aqueous Solutions: A Review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 1-9, 2009.

DOĞAN, M.; ALKAN, M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. **Chemosphere**, v. 50:4, p. 517-528, 2003.

DOĞAN, M.; ALKAN, M.; TÜRKYILMAZ, A.; ÖZDEMİR, Y. – Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109:1-3, p. 141-148, 2004.

DONIA, A. M.; ATIA, A. A.; AL-AMRANI, W. A.; EL-NAHAS, A. M. Effect of Structural Properties of Acid Dyes on their Adsorption Behaviour from Aqueous Solutions by Amine Modified Silica. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1544-1550, 2009.

ECKENFELDER, W. W. **Industrial Water Pollution Control**. 2ª ed. New York: MacGraw-Hill, 1989.

EREN, E.; AFSIN, B. – Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces. **Dyes and Pigments**, v. 73:2, p. 162-167, 2007.

FARIA, P.C.C.; ÓRFÃO, J.J.M.; PEREIRA, M.F.R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**, v. 38, p. 2043–2052, 2004.

FARIAS, R.F.; AIROLDI, C. Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanols on a silica gel surface. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 53, p. 751-756, 1998.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. **Adsorption process for water treatment**, Butterworths, London, Wellington, p.16-18, 1987.

FERREIRA, P. C. **Estudos sobre a Adsorção do Corante Reativo Preto 5 de Solução Aquosa usando Zeólita de Cinzas de Carvão**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). São Paulo: IPEN, 2011.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of Synthetic Dyes from Wastewaters: A Review. **Environment international**, v. 30, p. 953-971, 2004.

FREITAS, A. S. Tartrazina: uma revisão das propriedades e análises de quantificação. **Acta Tecnológica**, v. 7, p. 65 - 72, 2012.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, v. 57, p. 385-471, 1906.

FU, Y.; VIRARAGHEVAN, T. Removal of Congo Red from an Aqueous Solution by Fungus *Aspergillus niger*. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 239-247, 2002.

FURLAN F.R. **Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis..** Dissertação (Mestrado) – Santa Catarina: UFSC, 2008.

GHODAKE, G.; JADHAV, U.; TAMBOLI, D.; KAGALKAR, A.; GOVINDWAR, S. Decolorization of Textile Dyes and Degradation of Mono-Azo Dye Amarant by *Acinetobacter calcoaceticus* NCIM 2890. **Indian Journal of Microbiology**, v. 51, p. 501-508, 2011.

GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHUA, S.N.; SMITH, D. Studies in adsorption, 11. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society London**, p. 3973-3993, 1960.

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

GUILARDUCI, V. V. S., MESQUITA, J. P., MARTELLI, P. B., GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, p. 1226-1232, 2006.

GURNHAM, C. F. **Principles of Industrial Waste Treatment**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 1955.

HAITAO, L.; MANCAI, X.; ZUOQING; BINGLIN, H. Isotherm analysis of phenol adsorption on polymeric adsorbents from nonaqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 47 - 53, 2004.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação Fotoquímica – UV/H₂O₂ – para Degradação de Poluentes em Efluentes da Indústria Têxtil**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Florianópolis: UFSC, 2006.

HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. **Can. J. Chem. Eng.**, v. 76, p. 827, 1998a.

HO, Y.S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Trans IChemE.**, v. 76, p. 332-340, 1998b.

HO, Y. S.; MCKAY, G. – Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70:2, p. 115-124, 1998c.

HO, Y. S.; MCKAY, G. – The sorption of lead (II) ions on peat. **Water Research**, v. 33:2, p. 578-584, 1999.

HO, Y. S.; OFOMAJA, A. E. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129:1-3, p. 137-142, 2006.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente**. Dissertação (Mestrado em) – Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

JAL, P. K.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. **Talanta**, v. 62, p. 1005-1028, 2004.

KACZMARSKI, K.; MAZZOTTI, M.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. Modeling fixed – bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements. **Computers & Chemical Engineering**, v. 21, n. 6, p. 641-660, 1997.

KANNAN, C.; SUNDARAM, T.; PALVANNAN, T. Environmentally stable adsorbent of tetrahedral silica and non-tetrahedral alumina for removal and recovery of malachite green dye from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 137-145, 2008.

KAPOR, M. A. Eletroanálise de Corantes Alimentícios: Determinação de Índigo Carmim e Tartrazina. **Eclética Química**, v. 26, p. 53 - 68, 2001.

KHANNA, A.; SHETTY, V. K. Solar light induced photocatalytic degradation of Reactive Blue 220 (RB-220) dye with highly efficient Ag@TiO₂ core-shell nanoparticles: A comparison with UV photocatalysis. **Solar Energy**, v. 99, p. 67-76, 2014.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES Jr., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, p. 51-57, 1999.

KONICKI, W.; CENDROWSKI, K.; CHEN, X.; MIJOWSKA, E. Application of hollow mesoporous carbon nanospheres as an high effective adsorbent for the fast removal of acid dyes from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 824 - 833, 2013.

KULEYIN, A.; AYDIN, F. Removal of reactive textile dyes (remazol brilliant blue R and remazol yellow) by surfactant-modified natural zeolite. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 30, p. 141 - 151, 2011.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 2212 – 2295, 1916.

LEE, J. W.; CHOI, S. P.; THIRUVENKATACHARI, R.; SHIM, W. G.; MOON, K. Evaluation of the Performance of Adsorption and Coagulation Processes for the Maximum Removal of Reactive Dyes. **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 196-203, 2006.

LIMA, M. R. P., CASTRO, A. H. S., MARINHO, C. O., PIRES, A. P. M., SALGADO, B. C. B., ARAÚJO, R. S. Oxidativa avançada do azo corante Acid red 66 usando processos Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) e Foto-Fenton (UV/ H_2O_2/Fe^{2+}). In: Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, 7, 2012, Palmas, TO. Anais... Palmas, TO: IFTO, 2012. p. 1. CD-ROM.

LU, Z.; LINDNER, E.; MAYER, H. A., Applications of sol-gel-processed interphase catalysts. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 3543-2578, 2002.

LUCAS, M. S.; DIAS, A. A.; SAMPAIO, A.; AMARAL, C.; PERES, J. A. Degradation of a Textile Reactive Azo Dye by a Combined Chemical–Biological Process: Fenton’s Reagent-Yeast. **Water Research**, v. 41, p. 1103-1109, 2007.

LUÍS, P. M. S. S. **Remoção de Cor em Efluentes Têxteis por Adsorção em Materiais Inorgânicos de Origem Natural**. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente – Tratamento de Águas e Águas Residuárias). Porto: FEUP, 2009.

MACHADO JR., M “Simulação numérica da separação de misturas CH_4/He e CO_2/He em colunas de adsorção em leito fixo”. Dissertação de mestrado pela Universidade federal de Santa Catarina-UFSC. Florianópolis-SC-junho de 2009.

MACQUARRIE, D. J. Chemistry on the inside: green chemistry in mesoporous materials. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 358, p. 419-430, 2000.

MACQUARIE, D. J.; MAGGI, R.; MAZZACANI, A.; SARTORI, G.; SARTORIO, R. Understanding the influence of the immobilization procedure on the catalytic activity of aminopropylsilicas in C–C forming reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, p. 183-188, 2003.

MAGDALENA, C.P. **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinza de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis***. Dissertação (Mestrado em). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – São Paulo: USP, 2010.

MAHMOODI, N. M.; KHORRAMFAR, S.; NAJAFI, F. Amine-Functionalized Silica Nanoparticle: Preparation, Characterization and Anionic Dye Removal Ability. **Desalination**, v. 279, p. 61-68, 2011.

McCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P. **Units operations of chemical engineering**. Editora McGraw Hill, 5a. ed., p. 810-821, 1993.

MÉTIVIER-PIGNON, H.; FAUR-BRASQUET, C.; LE CLOIREC, P. Adsorption of Dyes onto Activated Carbon Cloths: Approach of Adsorption Mechanisms and Coupling of ACC with Ultrafiltration to Treat Colored Wastewaters. **Separation and Purification Technology**, v. 31, p. 3-11, 2003.

MORAIS, L. S. R.; JARDIM, I. C.S. F. Characterization of a new stationary phase based on microwave immobilized polybutadiene on titanium oxide-modified silica. **Journal of Chromatography A**, v. 1073, p. 127-135, 2005.

MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização da madeira E. globulus. **Silva Lusitana**, v. 10, p. 207-216, 2002.

MOZIA, S., TOMASZEWSKA, M., MORAWSKI, A. W. Photocatalytic degradation of azo-dye Acid red 18. **Desalination**, v. 185, p. 449-456, 2005.

NAM, S., RENGANATHAN, V. R.T. Utilizing biogas residual slurry for dye adsorption. **American Dyestuff Reporter**, v. 83, p. 22-28, 2000.

NAMASIVAYAM C., ARASHI, D.J.E.E., A review on the utilization of fly ash. **Chemosfere**, v. 34, p. 401-417, 1997.

NASSAR, M.M.; MAGDAY, Y.H. removal of different basic dyes from aqueous solution by adsorption by pal-fruit bunch particles. **Journal Chemical Engineer**, v. 66, p. 223 – 226, 2007.

NAVARRO, M.L.M.C. **Dessulfurização da gasolina or adsorção em zeolitas y trocadas com cobre**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Santa Catarina: UFSC, 2003.

NOGUEIRA, M. I. C. **Tratamentos adsortivos e de oxidação avançada de Fenol, 2-Nitrofenol e 4-Nitrofenol em solução aquosa**. 2009. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Fortaleza, 171 p., 2009.

OLIVEIRA, D. P. **Corantes como importante classe de contaminantes ambientais – um estudo de caso**. Tese (mestrado) - FCFarmac, USP- Ribeirão Preto, 2005.

OIVEIRA, M. S. **Remoção de azo corantes *acid red* em meio aquoso usando processo de adsorção**. Tese (mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental) – PGTGA, IFCE-Fortaleza, 2013.

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

ÖZCAN, A. S.; ERDEM B.; ÖZCAN A. – Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280:1, p. 44-54, 2004.

ÖZCAN, A. S.; ERDEM B.; ÖZCAN A. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. **Colloids and Surfaces**, v. 266:1-3, p. 73-81, 2005.

PERRICH, J.R. **Activated carbon adsorption for waste water treatment**. CRC Press, Boca Raton, FL, 1981.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes Artificiais em Alimentos. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v.14, n.2, p. 237-250, 2003.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e Modificação Química da Sílica Gel Obtida de Areia. **Química Nova**, v. 28, p. 544-547, 2005.

PRICE, P. M.; CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J. Modified silicas for clean technology. **Journal of Chemistry Society Dalton Transactions**, v. 2, p. 101-110, 2000.

REBELO, F. M. R. **Remoção de corantes têxteis usando resíduos industriais adsorventes naturais de baixo custo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2000.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST J. R. *Chemical Engineering*. 5a ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 2002.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

RODRIGUES, A. E. et. al.. “Processos de adsorção em leito fixo: fundamentos”. In: REINOSO, Francisco Rodríguez (Comp.). *Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales*. Madrid: CYTED, 2004. Cap.1, p. 1-14.

ROOSTAEI.N.; TEZE,F.H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **Journal Environmental Manag.**, v.70, p.157-164, 2004.

ROSALEN, L. A.; MONTEIRO, R. T. R.; DELLAMATRICE, P. M.; KAMIDA, H. M.; Biodegradação de Efluente Têxtil e Novos Corantes Técnicos Utilizando Fungos Basidiomicetos. **Química Têxtil**, 2004.

RU, J.; HUAYUE, Z.; XIAODONG, L.; LING, X. Visible light photocatalytic decolourization of C.I. Acid red 66 by chitosan capped CdS composite nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, v. 152, p. 537-542, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley and Sons, 1984.

SALES, J. A. A.; PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. The incorporation of propane-1,3-diamine into silylant epoxide group through homogeneous and heterogeneous routes. **Polyhedron**, v. 21, p. 2647-2651, 2002.

SALES, J. A. A.; PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Thermodynamic data for divalent cations onto new modified glycidoxy silica surface at solid/liquid interface. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 70, p. 135-141, 2002.

SALES, J. A. A.; AIROLDI, C. Calorimetric investigation of metal ion adsorption on 3-glycidoxypropyltrimethylsiloxane + propane-1,3-diamine immobilized on silica gel. **Thermochimica Acta**, v. 427, p. 77-83, 2005.

SALES, J. A. A.; PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Interaction of divalent copper with two diaminealkyl hexagonal mesoporous silicas evaluated by adsorption and thermochemical data. **Surface Science**, v. 590, p. 51-62, 2005.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and Anionic Dye Adsorption by Agricultural Solid Wastes: A Comprehensive Review. **Desalination**, v. 280, p. 1-13, 2011.

SAQUIB, M.; MUNEEER, M. Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source. **Dyes and Pigments**, v. 53, p. 237-249, 2002.

SCHULER, A. **Cromatografia - A Gás e a Líquido**, 10ª edição, Pernambuco: Universidade Federal de Pernambuco, 2007.

SHARMA, P.; KAUR, H. Sugarcane bagasse for the removal of erythrosin B and methylene blue from aqueous waste. **Applied Water Science**, v. 1, p. 135 - 145, 2011.

SHIRMARDI, M., MESDAGHINIA, A., MAHVI, A. H., NASSERI, S., NABIZADEH, R. Kinetics and Equilibrium Studies on Adsorption of Acid red 18 (Azo-Dye) Using Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNTs) from Aqueous Solution. **E-Journal of Chemistry**, v. 9, p. 2371-2383, 2012.

SILVA, C. R.; AIROLDI, C.; COLLINS, K. E.; COLLINS, C. H. Influence of the TiO₂ content on the chromatographic performance and high pH stability of C18 titanized phases, **Journal Chromatography A**, v. 1114, p. 45-52, 2006.

SOARES, J.L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Dissertação (Mestrado). Santa Catarina: UFSC, 1998.

SOLMAZ, S.K.; BIRGÜL, A.; TASDEMİR, Y. Treatability studies with chemical precipitation and ion exchange for an organized industrial district (OID) effluent in Bursa, Turkey. **Desalinization**, v. 217, p. 301 – 312, 2007.

SUKUMAR, M., SIVASAMY, A., SWAMINATHAN, G. In situ biodecolorization kinetics of Acid red 66 in aqueous solutions by *Trametes versicolor*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 660-663, 2009.

SUN, G.; XIANGJING, X. U. Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 808-812, 1997.

SURESH, S., SUGUMAR, R. W., MAIYALAGAN, T. Adsorption of Acid red 18 from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from *Murraya koenigii* (Curry Tree) Seeds. **Asian Journal of Chemistry**, v. 23, p. 219-224, 2011.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. D. **Adsorption technology and design**. Oxford; Boston: Butterworth-Heinemann, 1998.

TONG, D. S.; ZHOU, C. H. C.; LU, Y.; YU, H.; ZHANG, G. F.; YU, W. H. Adsorption of Acid red G dye on octadecyl trimethylammonium montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 50, p. 427 - 431, 2010.

TOOR, A. P.; VERMA, A.; JOTSHI, C. K.; BAJPAI, P. K.; SINGH, V. Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. **Dyes and Pigments**, v. 68, p. 53-60, 2006.

TREYBAL, R. E. – **Mass-transfer operations**. 3a ed. New York: MacGraw-Hill, 1980.

UNGER, K.K.; BECKER, N.; ROUMELIOTIS, P. Recent developments in the evaluation of chemically bonded silica packings for liquid chromatography. **Journal Chromatography**, v. 125, p. 115-127, 1976.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Florianópolis: UFSC, 2008.

VILAR, R. B. C.; JESUS, A.; BENVENUTTI, E. V.; SILVA, M. M. Sílica quimicamente modificada com os grupos P- anisidina, P-fenitidina e P-fenilenodiamina usada como adsorvente para Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺ em soluções aquosa e etanólica. **Química Nova**, v. 31, p. 285-289, 2008.

WALKER, G.M.; WEATHERLEY, L.R. Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pores size distribution and dye aggregation. **Chemical Engineer Journal**, v. 83, p. 201–206, 2001.

WANG, Y. Q; ZHANG, H. M.; TANG, B. P. The interaction of C.I. acid red 27 with human hemoglobin in solution. **Journal Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 100, p. 76 - 83, 2010.

WU, X. Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 91 - 98, 2012.

ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A.; O Descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v.29, p. 61- 64, 2001.

ZHANG, L.; YU, C.; ZHAO, W.; HUA, Z.; CHEN, H.; LI, L.; SHI, J. Preparation of multi-amine-grafted mesoporous silicas and their application to heavy metal ions adsorption. **Journal of Non- Crystalline Solids**, v. 353, p. 4055-4061, 2007.

ZHURAVLEV, L. T. The surface chemistry of amorphous silica: Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A**, v. 173, p. 1-38, 2000.

ZOHRA, B.; AICHA, K.; FATIMA, S.; NOURREDINE, B.; ZOUBIR, D. Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. **Chemical Engineering Journal**, v. 136:2-3, p. 295-305, 2007.