



HÉLVIA MARA RIBEIRO SALGADO

**ADSORÇÃO DE CORANTE CRISTAL VIOLETA
EM CINZA DE LAVADOR DE GASES
PROVENIENTE DE ATIVIDADE
AGROINDUSTRIAL**

LAVRAS - MG

2016

HÉLVIA MARA RIBEIRO SALGADO

**ADSORÇÃO DE CORANTE CRISTAL VIOLETA EM CINZA DE
LAVADOR DE GASES PROVENIENTE DE ATIVIDADE
AGROINDUSTRIAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologias e Inovações Ambientais, área de concentração em Gestão de Resíduos e Efluentes, para a obtenção do título de Mestre.

Profa. Dra. Zuy Maria Magriotis

Orientadora

LAVRAS – MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Salgado, Hélvia Mara Ribeiro.

Adsorção de corante cristal violeta em cinza de lavador de
gases proveniente de atividade agroindustrial / Hélvia Mara Ribeiro
Salgado. – Lavras : UFLA, 2016.

110 p. : il.

Dissertação(mestrado profissional)–Universidade Federal de
Lavras, 2016.

Orientadora: Zuy Maria Magriotis.

Bibliografia.

1. Tratamento químico. 2. Planejamento fatorial completo. 3.
Metodologia de superfície de resposta. 4. Adsorção. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

HÉLVIA MARA RIBEIRO SALGADO

**ADSORÇÃO DE CORANTE CRISTAL VIOLETA EM CINZA DE
LAVADOR DE GASES PROVENIENTE DE ATIVIDADE
AGROINDUSTRIAL**

**ADSORPTION DYE IN VIOLET CRYSTAL GRAY GAS WASHER
ARISING FROM AGRO-INDUSTRIAL ACTIVITY**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologias e Inovações Ambientais, área de concentração em Gestão de Resíduos e Efluentes, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 03 de Junho de 2016.

Profa. Dra. Adelir Aparecida Sackz UFLA

Profa. Dra. Priscila Ferreira de Sales IF-MG

Profa. Dra. Zuy Maria Magriotis
Orientadora

LAVRAS – MG

2016

*Aos meus pais Hlvio e Filomena, ao meu esposo Rogério, ao meu filho Rafael e
ao meu irmão Felipy, pelo amor, incentivo e compreensão.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre ao meu lado e me mostrar que Ele guia meu caminho todos os dias.

Aos meus pais e irmão, por sempre me apoiarem em todos os meus sonhos.

Ao meu esposo (amigo, parceiro e companheiro), por confiar em mim e estar presente em todos os momentos, me dando força e apoio.

Ao meu filho, que mesmo tão pequenininho e sem dizer uma palavra foi minha maior dose de inspiração e força para concluir este trabalho.

À minha orientadora, Zuy, pelos ensinamentos, paciência, compreensão e todas as oportunidades. Mas, antes de tudo, pela amizade e confiança demonstradas ao longo do tempo.

À professora Adelir, pela compreensão, acompanhamento e apoio nos trabalhos desenvolvidos.

À Gisele, pela amizade, paciência, parceria nos momentos alegres e também nos de desespero, sempre me ouvindo e ajudando.

À Ana Paula, Priscila e Fernanda, pela disponibilidade em me ajudar e ensinar e pelo apoio na realização deste trabalho. Serei eternamente grata a vocês.

À Adrielly pela amizade e disponibilidade do material utilizado neste trabalho.

À equipe do LGRQ (alunos, servidores e funcionários), do Laboratório de Eletroanalítica e do Laboratório de Catálise e Biocombustível pelo auxílio e bate papo tornando o dia a dia sempre agradável.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), à Diretoria de Meio Ambiente e ao

programa de Pós-graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais pela oportunidade concedida para realização do mestrado.

Ao Departamento de Ciências dos Solos (DCS), ao Departamento de Ciências Florestais (DCF), ao Departamento de Química (DQI) e à Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) pelas análises realizadas que foram imprescindíveis para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, o lodo de lavador de gases gerado durante a produção de fertilizante foi empregado como adsorvente de baixo custo para remoção do corante catiônico cristal violeta (CV) de soluções aquosas. O material foi utilizado em quatro formas diferentes: lavado com água deionizada (LAD), tratado com ácido acético (LAA), tratado com ácido sulfúrico (LAS) e tratado com hidróxido de sódio (LHS). Os materiais foram caracterizados por fluorescência de raios-X (XRF), análise elementar CHN-S, espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), potencial zeta e área superficial específica (BET). O processo de adsorção foi otimizado utilizando metodologia de superfície de resposta desenvolvida pela aplicação de um planejamento fatorial completo com 11 experimentos que considerou os pontos mínimo, médio e máximo de três variáveis independentes: pH, concentração inicial de corante (mg L^{-1}) e massa de adsorvente (g), sendo a capacidade de adsorção (Q_e) a variável de resposta. As condições otimizadas de adsorção foram pH 3,5, concentração inicial de corante de 170 mg L^{-1} e massa de adsorvente de 0,07g. O estudo cinético de adsorção, conduzido utilizando as condições otimizadas, estabeleceu que o tempo de equilíbrio foi de 122, 35, 91 e 45 minutos para LAD, LAA, LAS, e LHS, respectivamente. Os dados cinéticos do LAD foram melhores ajustados para o modelo de pseudoprimeira ordem, já para os demais (LAA, LAS e LHS) os dados se ajustaram para o modelo de pseudossegunda ordem. As capacidades máximas de adsorção para o LAD, LAA, LAS e LHS foram de 107,3; 77,3; 95,6 e 94,6 mg L^{-1} respectivamente. Os dados de isoterma ajustados mostraram que o modelo de Sips foi o mais satisfatório para todos os adsorventes. Os resultados mostraram que não houve diferença significativa na adsorção de CV pelos adsorventes tratados com ácidos e base, sendo, portanto, a utilização do material adsorvente na forma in natura a maneira mais eficiente e econômica de utilização do resíduo de lavador de gases na remoção do corante cristal violeta.

Palavras-chave: Tratamento químico. Planejamento fatorial completo. Metodologia de superfície de resposta. Adsorção.

ABSTRACT

In this work, the sludge derived from gas washer and generated during the production of fertilizers was employed as low cost adsorbent for the removal of aqueous solution of crystal violet (CV) dye. The material was used in four distinct forms: washed with deionized water (LAD), treated with acetic acid (LAA), treated with sulfuric acid (LSA) and treated with sodium hydroxide (LHS). The materials were characterized by means of X-ray fluorescence (XRF), CHN-S elemental analysis, vibrational Fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR), zeta potential and specific surface area (BET). The adsorption process was optimized using surface response methodology developed by the application of a complete factorial planning with 11 experiments, considering the minimum, intermediate and maximum points of three independent variables: pH, initial dye concentration (mg L^{-1}) and adsorbent mass (g), with the adsorption capacity (Q_e) as response variable. The optimized adsorption conditions were of pH 3.5, initial dye concentration of 170 mg L^{-1} and adsorbent mass of 0.07 g. The kinetic adsorption study, conducted using the optimized conditions, established that the equilibrium time was of 122, 35, 91 and 45 minutes for LAD, LAA, LAS and LHS, respectively. The kinetic data for LAD were better adjusted for the pseudo-first order model, while for LAA, LAS and LHS, the data were adjusted to the pseudo-second order model. The maximum adsorption capacities for LAD, LAA, LAS and LHS were of 107.3, 77.3, 95.6 and 94.6 mg L^{-1} , respectively. The adjusted isotherm data showed that the Sips model was the most satisfactory for all adsorbents. The results showed that there was no significant difference in CV adsorption by the treated adsorbents in the *in natura* form, the most efficient and economic form of use for gas washer residue in removing crystal violet dye.

Keywords: Chemical treatment. Complete Factorial Planning. Surface Response Methodology. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Fórmula estrutural do cristal violeta.	23
Figura 2 -	Estruturas ressonantes do corante CV.	23
Figura 3 -	Estruturas do CV nos pH's a)1; b) 2; C) próximo de 7 e d) fortemente alcalino.	25
Figura 4 -	Tipos de isotermas de adsorção.	32
Figura 5 -	Classificação das isotermas de adsorção.	33
Figura 6 -	Processo de produção de adubo a partir da cama aviária e de formação da cinza residual utilizada neste trabalho.	50
Figura 7 -	Espectro FTIR para LAA, LAD, LHS e LAS.	63
Figura 8 -	Variação do potencial zeta (mV) para os adsorventes LAD, LAA, LAS e LHS.	67
Figura 9 -	Distribuição do tamanho de poros dos adsorventes LAD, LAA, LAS e LHS.	69
Figura 10 -	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (-196°C) para LAD, LAA, LAS e LHS.	71
Figura 11 -	Gráfico de Pareto para adsorção de CV em LAD, LAS, LAA e LHS.	75
Figura 12 -	Gráfico da superfície de resposta para a capacidade de adsorção versus o efeito da concentração inicial e pH inicial da solução de CV na adsorção de CV por LAD (A), LAA (B), LAS (C) e LHS (D).	81
Figura 13 -	Gráfico da superfície de resposta para a capacidade de adsorção versus o efeito da massa de adsorvente e pH inicial da solução de CV na adsorção de CV por LAD (A), LAA (B), LAS (C) e LHS (D).	84

Figura 14 - Gráfico da superfície de resposta para a capacidade de adsorção versus o efeito da massa de adsorvente e concentração da solução de CV na adsorção de CV por LAD (A), LAA (B), LAS (C) e LHS (D).....	87
Figura 15 - Efeito do tempo de contato na remoção do CV por LAD, LAA, LAS e LHS.	91
Figura 16 - Teste de reuso dos adsorventes LAD, LAA, LAS e LHS.....	95
Figura 17 - Espectro FTIR do corante cristal violeta puro (CV) e após adsorção do CV para LAA, LAD, LHS e LAS.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características gerais do corante CV.....	24
Tabela 2 - Estudos envolvendo a aplicação da metodologia da superfície de resposta nos processos de adsorção.	47
Tabela 3 - Níveis para os fatores e seus valores codificados para a adsorção do corante CV em LAD, LAS, LAA e LHS.	54
Tabela 4 - Composição elementar inorgânica presente no LAD, LAA, LAS e LHS expressa em mg L^{-1}	59
Tabela 5 - Composição elementar orgânica presente no LAD, LAA, LAS e LHS.	61
Tabela 6 - Modos vibracionais dos grupos funcionais dos adsorventes LAD, LHS, LAA e LAS.....	64
Tabela 7 - Matriz de experimentos definida pelo planejamento experimental e capacidade de adsorção (mg g^{-1}) para adsorção do CV em LAD, LAS, LAA E LHS.....	74
Tabela 8 - Teste de coeficiente e significância de variáveis obtidos pela adsorção de CV em LAD, LAS, LAA e LHS.	79
Tabela 9 - Ajuste dos dados experimentais da adsorção de CV em LAD, LAA, LAS e LHS aos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Avrami.	92
Tabela 10 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos de isoterma.	94

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos específicos	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1	Corantes	19
3.1.1	Toxicologia dos corantes	20
3.1.2	Corante cristal violeta	21
3.2	Métodos de tratamento de efluentes coloridos	25
3.3	Adsorção	26
3.3.1	Os modelos cinéticos	28
3.3.1.1	Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	29
3.3.1.2	Modelo cinético de pseudossegunda ordem	30
3.3.1.3	Modelo de Avrami	31
3.4	Isotermas de adsorção	31
3.4.1	Isoterma de Langmuir	34
3.4.2	Isoterma Freudlich	35
3.4.3	Isoterma Sips	36
3.5	Dessorção	37
3.6	Adsorventes	37
3.6.1	Resíduos agrícolas como uma alternativa de baixo custo ambientalmente correta para adsorção	39
3.6.2	Processo de modificação de adsorventes	41
3.7	Quimiometria: uma eficiente ferramenta na análise de processos	43
3.7.1	Planejamento fatorial	44
3.7.2	Metodologia de superfície de resposta (MSR)	45
3.7.3	Quimiometria aplicada na adsorção	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	Adsorvatos	49
4.2	Material de estudo	49
4.2.1	Preparação do material de estudo	50
4.3	Caracterizações dos adsorventes	51
4.3.1	Composição elementar orgânica e inorgânica	51
4.3.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	52
4.3.3	Potencial Zeta	52
4.3.4	Cálculo da área superficial - BET	53
4.4	Planejamento experimental	53

4.5	Ensaio de adsorção.....	54
4.5.1	Cinética de adsorção	55
4.5.2	Isoterma de adsorção	55
5	TESTE DE REUSO.....	57
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
6.1	Caracterização dos adsorventes	59
6.1.1	Composição elementar inorgânica e orgânica	59
6.1.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	62
6.1.3	Potencial zeta	66
6.1.4	BET.....	69
6.2	Ensaio de adsorção.....	73
6.2.1	Ajuste do modelo a MSR e otimização das condições de adsorção.....	73
6.2.2	Estudo cinético do processo de adsorção.....	89
6.2.2.1	Modelos cinéticos.....	91
6.3	Isotermas de adsorção.....	93
7	TESTES DE REUSO.....	95
8	CONCLUSÃO	99
	REFERÊNCIAS	101

1 INTRODUÇÃO

Ao longo do desenvolvimento da sociedade e do sistema capitalista, o homem utilizou os recursos naturais, de forma desenfreada, sem se preocupar com os problemas ambientais causados por suas ações, pois, acreditava erroneamente, que estes recursos eram ilimitados e de livre apropriação pelo homem.

As indústrias muitas vezes não possuem métodos adequados e eficientes de tratamento dos resíduos gerados, o que acaba levando ao despejo de rejeitos nas águas, sem tratamento prévio, causando graves danos ambientais. Dentre os setores que contribuem nesse sentido, as indústrias têxteis se destacam, pois são responsáveis por lançar rejeitos contendo compostos coloridos e de difícil degradação, que acabam reduzindo a taxa fotossintética e a disponibilidade de oxigênio, interferindo na biota aquática, além de estarem relacionados a problemas de toxicidade e apresentarem riscos à saúde humana (CARVALHO, 2010).

O corante cristal violeta é amplamente utilizado para os mais diversos fins como desinfecção, identificação de bactérias pelo método de coloração de Gram, tratamento de queimaduras sérias e outras lesões da pele e gengivas, tingimento de papel, couro e fibras acrílicas, carimbo de cortes de carne, na mistura em rações para aves e principalmente na indústria têxtil. O descarte inadequado deste corante no curso d'água pode provocar graves problemas ambientais, uma vez que sua molécula pode sofrer biotransformação e biomagnificação, causando danos ao longo da cadeia alimentar.

A geração de efluentes contaminados com corantes provenientes de diferentes atividades continua preocupando grande parte da comunidade científica e empresarial ao passo que, à medida que as pesquisas e o processo industrial avançam, a geração desses contaminantes cresce vertiginosamente.

Neste contexto, têm surgido vários processos destinados a tratar as águas residuais, tais como a degradação fotocatalítica, a degradação eletroquímica, o processo Fenton, a floculação-coagulação, além de diversos tratamentos físicos, químicos e biológicos. Contudo, a adsorção, processo que envolve a adesão de moléculas de uma solução (adsorvato) a uma superfície sólida (adsorvente) resultando na separação destas moléculas da solução; é considerado o caminho alternativo mais adequado e viável para a recuperação das águas contidas em rejeitos.

Mediante a enorme variedade de adsorventes existentes, os resíduos agrícolas têm recebido destaque, devido ao seu bom desempenho na remoção de compostos orgânicos e por serem de baixo custo.

Dentre os resíduos gerados na produção agrícola, o lodo formado pelas cinzas depositadas no lavador de gás durante a produção de fertilizantes a partir da cama aviária (resíduo da mistura de excrementos de aves, penas e outras substâncias utilizadas sobre o piso dos aviários) tem se mostrado como potencial adsorvente para remoção de corantes de resíduos industriais atuando na minimização dos impactos ambientais causados pelas indústrias têxteis, além de tornar a rota de produção dos fertilizantes ambientalmente sustentável. O seu aproveitamento como adsorvente apresenta vantagens no tratamento de águas residuais, bem como na preservação ambiental, visto que podem estar associadas à destinação das sobras da produção dos fertilizantes e, ainda ser um potencial promissor para a substituição de adsorventes sintéticos como o carvão ativado e as resinas poliméricas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a remoção do corante cristal violeta utilizando um adsorvente alternativo produzido a partir do lodo formado pela deposição de cinzas no lavador de gás geradas durante a produção de fertilizantes agrícolas, que possuem como substrato o resíduo agrícola conhecido como cama aviária.

2.2 Objetivos específicos

- a) Realizar modificações químicas no lodo in natura;
- b) Caracterizar os materiais adsorventes tratados quimicamente empregando as técnicas de Fluorescência de raio X por reflexão total, análise elementar CHNS-O, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, potencial zeta e adsorção/dessorção de nitrogênio.
- c) Avaliar o processo de adsorção utilizando quimiometria e planejamento fatorial completo;
- d) Realizar estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção;
- e) Verificar a capacidade de reuso do adsorvente,
- f) Propor mecanismos que expliquem as interações adsorvente-adsorvato.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Corantes

Corantes são substâncias orgânicas que possuem a característica de serem coloridas ou fluorescentes, podendo ser de origem natural ou sintetizado, tendo a propriedade de alterar a cor de diversos materiais pela absorção seletiva da luz (BAZZO, 2015).

Há mais de 20 mil anos o homem utiliza cores, sendo o negro-de-fumo o primeiro corante de que se tem conhecimento. Em 1856, W.H.Perkin obteve por acaso o primeiro corante orgânico sintético com cor violeta, marcando o início da indústria de corantes sintéticos. Nos últimos 150 anos, vários milhões de diferentes compostos coloridos foram sintetizados e, hoje, pode-se dizer que os corantes produzidos em escala industrial são essenciais na sociedade moderna, uma vez que eles são utilizados nas mais diversas aplicações, que incluem tingimento de tecidos, coloração de alimentos, cosméticos, bactérias, plásticos e até mesmo como drogas terapêuticas (CARVALHO, 2010).

Para identificar um mesmo corante comercializado com diferentes nomes, utiliza-se o *Colour Index (CI)*, publicação da *American Association of Textile Chemists and Colorists* e da *British Society of Dyers and Colourists*, que contém uma lista de nomes e números para designar diversos corantes. Os números do Colours Index são atribuídos quando a estrutura química é definida e conhecida (HASSEMER, 2006).

Os corantes podem ser classificados quanto à sua estrutura química (corantes azóico, nitro, ftalocianina, antraquinona, diazo, etc) e quanto à forma de fixação que ocorre entre o corante e a fibra em meio aquoso (corantes reativos, catiônicos, aniônicos, dispersos e diretos) (KHARAT, 2015). A absorção seletiva da luz pelos corantes ocorre devido à presença de grupos cromóforos distintos, tais como nitro, nitroso, azo e carbonila, sendo que a cor

desses compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos, que podem acarretar um deslocamento no comprimento de onda de máxima absorção do composto, como os grupos etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metoxi, etóxi, cloro e bromo. A estabilidade da molécula do corante é diretamente associada à força da ligação química dos átomos componentes dos grupos cromóforos e auxocromos (CARVALHO, 2010).

Quando liberados em corpos de água são considerados poluentes orgânicos, uma vez que a descarga de efluentes contendo corantes no corpo hídrico é proibida não só por causa de sua cor, que causa a redução da penetração da luz solar que inibe a fotossíntese interferindo na cadeia alimentar, mas também por causa da natureza tóxica, cancerígena e mutagênica de seus produtos de degradação. Se métodos de remoção adequados não forem usados, muitos corantes permanecem no sistema aquático por um longo espaço de tempo, sendo relatados tempos superiores há mais de 40 anos (BAZZO, 2015).

3.1.1 Toxicologia dos corantes

Efluentes contendo corantes causam sérios danos ao meio ambiente, uma vez que possuem elevados valores de Demanda Química de Oxigênio (DQO), indicando a difícil degradação desta substância e forte coloração.

Os corantes sintéticos são potencialmente perigosos não apenas para o meio ambiente como também para o ser humano. É importante ressaltar que os riscos toxicológicos destas substâncias estão relacionados ao modo e ao tempo de exposição. Muitos corantes, quando em contato com a pele e as vias aéreas podem provocar dermatites, asma e rinite alérgica. Esses danos são pequenos quando comparados ao que pode acontecer pela ingestão de certos tipos de corantes, visto que, muitos deles, são bioacumulativos e possuem potencial mutagênico e carcinogênico (BAZZO, 2015).

Quando ingeridos, sofrem biotransformação, passando por reações de oxidação, redução, hidrólise e conjugação que levam à formação de produtos intermediários como aminas e benzidinas, que são potenciais carcinogênicos. Apesar de mais de 3000 corantes azo já terem sido catalogados como carcinogênicos, muitos destes ainda continuam sendo utilizados em países menos desenvolvidos, como Brasil, México, Argentina e Índia.

Para minimizar os possíveis danos provenientes da produção e das aplicações desses corantes, foi fundada a ETAD (Ecological and Toxicological Association of the dyestuff Manufacturing Industry) em 1974, com o objetivo de identificar e avaliar os riscos agudos e crônicos causados pelos corantes e seus intermediários. Pesquisas realizadas pelos grupos de ETAD demonstram que os corantes potencialmente tóxicos ao homem são os corantes bi-azo e os catiônicos, por serem os mais solúveis em meio aquoso e lipídico (CARVALHO, 2010).

Antagonicamente aos estudos apresentados pela ETAD, muitos estudiosos como Frijtersa et al. (2006) e Umbuzeiro et al. (2004) afirmam que a maior parte dos corantes utilizados na indústria têxtil é tóxica e mutagênica e não é totalmente removida pelos tratamentos físico-químicos convencionais.

Dessa forma, pode-se inferir que o principal perigo de contaminação para a população em geral ocorre devido à liberação de corantes nos cursos d'água que podem ser absorvidos via ingestão oral levando à bioacumulação e à biotransformação no organismo humano.

3.1.2 Corante cristal violeta

O cristal violeta (CV) também conhecido como cloreto de hexametilpararosanilina, violeta genciana ou metil violeta 10B, é um corante roxo que foi sintetizado por um químico francês Charles Lauth em 1861 sob o

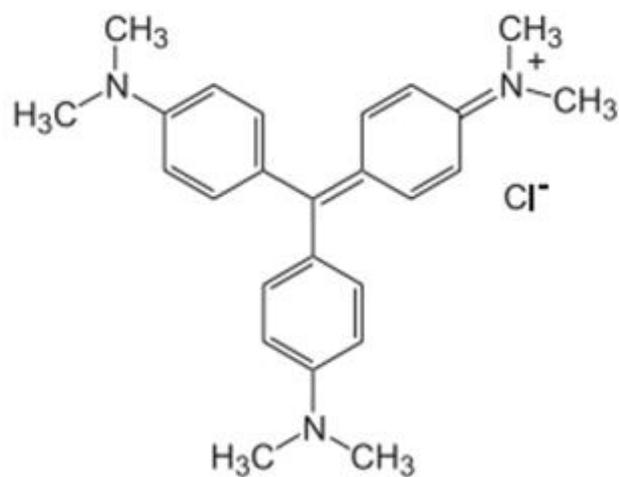
nome de “Violeta Paris” e foi popularizado por George Grubler, um farmacêutico alemão, em 1880 (MALEY; RBISER, 2013).

Este corante é empregado em diversas atividades que incluem: desinfecção, por possuir atividade antisséptica e anti-micótica, identificação de bactérias pelo método coloração de Gram, tratamento de queimaduras sérias e outras lesões da pele e gengivas e tingimento de papel, couro e fibras acrílicas. No Brasil é comum sua utilização no carimbo de cortes de carne e na mistura em rações para aves (MORI; CASSELLA, 2009).

Apesar de amplamente utilizado, o corante é nocivo, podendo causar irritação moderada nos olhos e no trato digestivo. Em casos extremos, pode levar à insuficiência respiratória e renal e cegueira permanente (MITTAL et al., 2010). Além disso, este corante é carcinogênico e em ambientes aquáticos pode causar efeitos a longo prazo (GÓES, 2013).

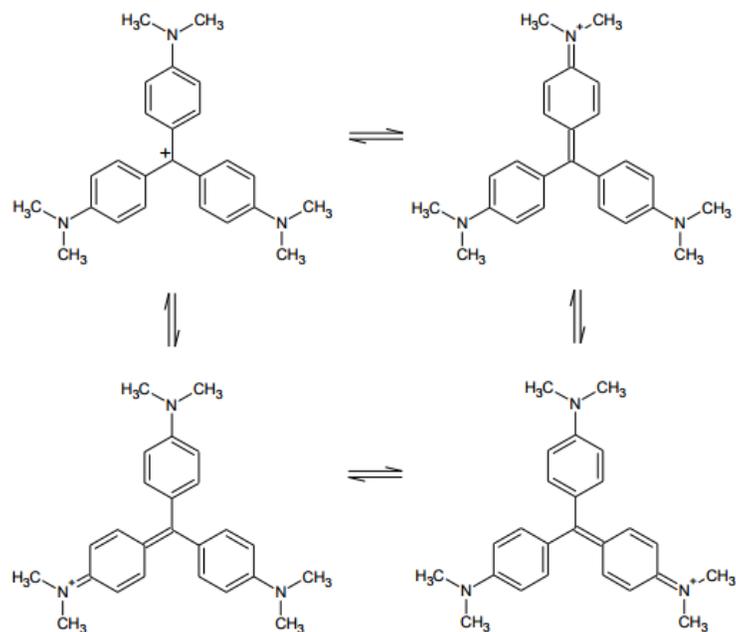
Segundo Maley e Rbiser (2013), quimicamente, trata-se de um corante catiônico do grupo triarilmetanos que possui uma molécula simétrica, onde cada grupo amino contém 2 grupos metila (FIGURA 1), estabilizados por ressonância. As estruturas ressonantes do CV podem ser visualizadas na Figura 2 e as características gerais do corante podem ser avaliadas na Tabela 1.

Figura 1 - Fórmula estrutural do cristal violeta.



Fonte: Maley e Rbiser (2013).

Figura 2 - Estruturas ressonantes do corante CV.



Fonte: Maley e Rbiser (2013).

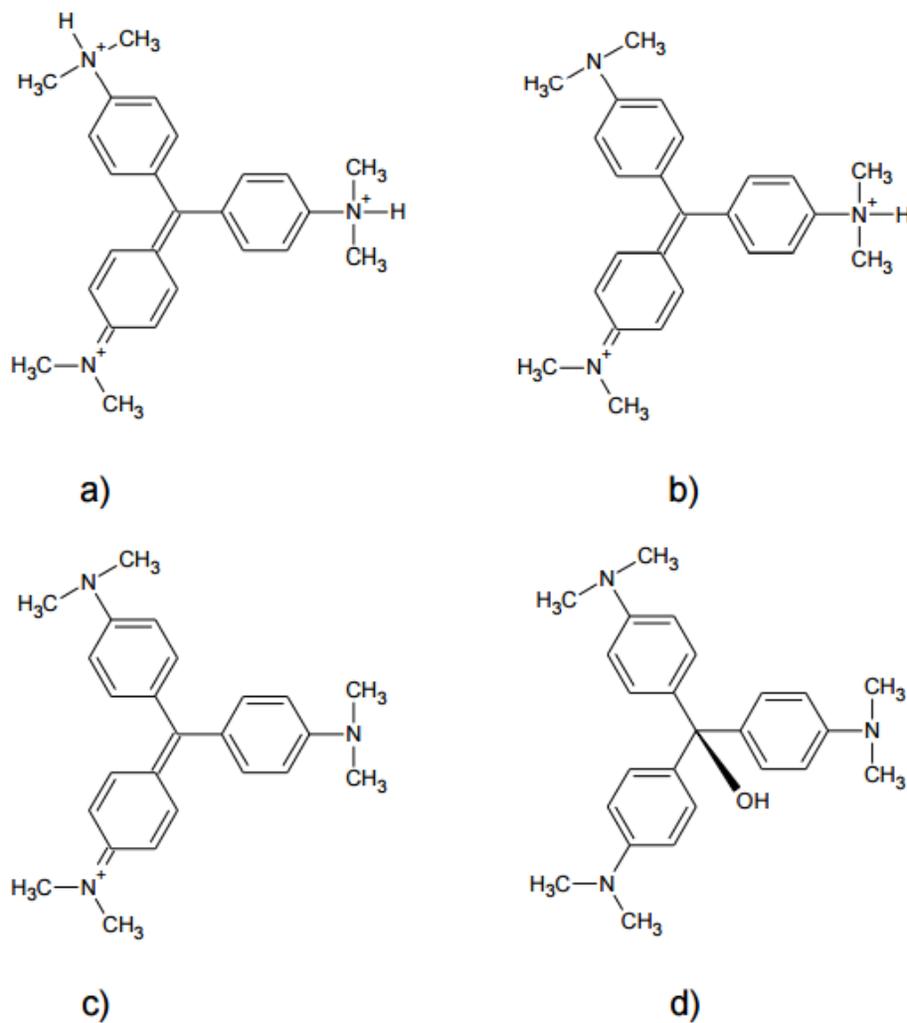
Tabela 1 - Características gerais do corante CV.

Color Index	42555
Fórmula química	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Massa molecular ($g\ mol^{-1}$)	407,979
Absorbância – $\lambda\ max$	589 – 630nm
Classe química	Básico
Grupo cromóforo	-C=C-; -C=N-; anel quinóide
Densidade	$1,19\ g\ cm^3$
Temperatura de fusão	189 – 194°C
Solubilidade	10g/L (20°C)
LD 50 oral	LD50 Rat 420 mg/kg

Fonte: Do autor (2016)

O CV apresenta diversos equilíbrios de protonação. Em valores de pH ácidos (≤ 1) adquire coloração verde ($pK_a = 1,15$) com absorvância máxima próxima de 620 nm e todos os três átomos de nitrogênio ficam carregados positivamente, sendo dois deles na forma protonada. Para valores de pH próximos de 2 ($pK_a = 1,8$), um dos nitrogênios sofre desprotonação e a molécula fica com duas cargas positivas, apresentando uma coloração azulada com máximo de absorção em 595 nm. Quando o pH está próximo de 7 o corante tem cor violeta e um máximo de absorção em 589 nm. Neste caso, todos os átomos de nitrogênio estão desprotonados tendo sido liberados para a solução apresentando carga positiva. Outro processo ocorrerá em pH próximo a 14, quando as hidroxilas realizam um ataque nucleofílico ao carbono central, produzindo o trifenilmetanol, que é incolor. As formas protonadas do CV estão ilustradas na Figura 3a, 3b, 3c e 3d (GÒES, 2013).

Figura 3 - Estruturas do CV nos pH's a) 1; b) 2; c) próximo de 7 e d) fortemente alcalino.



Fonte: Gões (2013).

3.2 Métodos de tratamento de efluentes coloridos

De um modo geral, os efluentes são tratados principalmente por tecnologias convencionais, como tratamento aeróbio (HOSSEINI;

MOGHADDAM; HASHEMI, 2011), anaeróbio (KOUPAIE; MOGHADDAM; HASHEMI, 2011), precipitação e coagulação química (GARCIA-MONTAÑO et al., 2008). Porém, muitas vezes, estas técnicas não são capazes de remover todos os compostos prejudiciais de águas residuais e acabam gerando grande quantidade de lamas tóxicas (SÄRKKÄ; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2015).

Para tentar resolver o problema, outros métodos têm sido aplicados juntamente com estas técnicas clássicas. Estes incluem processos oxidativos avançados, ozonização, troca-iônica, eletro-coagulação, adsorção entre outros (PEREZ; POZNYAK; CHAIREZ, 2014).

3.3 Adsorção

Adsorção é um processo de transferência de massa, que explora a habilidade de certos sólidos (adsorventes) em concentrar, na sua superfície, substâncias contidas em soluções aquosas ou em gases (adsorvato), resultando em uma separação que envolve as interações entre os componentes de um determinado sistema (ATKINS; PAULA, 2008).

As forças que mantêm unidos o adsorvato e adsorvente diferenciam-se quanto a sua natureza, podendo ser física (fisissorção) ou química (quimissorção).

As mais importantes diferenças entre a fisissorção e quimissorção são (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 2013):

- a) A fisissorção caracteriza-se por atrações intermoleculares entre sítios de energia favoráveis, independentemente das propriedades eletrônicas das moléculas envolvidas. Já na quimissorção há troca de elétrons entre sítios específicos na superfície da molécula e do soluto, resultando em ligações químicas.

- b) Na fisissorção, as forças envolvidas são chamadas de forças de van der Waals e são relativamente fracas. Como possui energia comparável à energia de ligação química, a quimissorção é mais forte e mais estável a altas temperaturas que a adsorção física.
- c) A fisissorção é um fenômeno com um grau relativamente baixo de especificidade, enquanto a quimissorção depende da reatividade entre adsorvente e adsorvato, sendo bastante específico.
- d) Moléculas quimissorvidas estão ligadas a partes reativas da superfície e a adsorção é necessariamente confinada na monocamada. À alta pressão relativa, a fisissorção pode ocorrer em múltiplas camadas do adsorvente.
- e) Uma molécula fisissorvida mantém sua identidade e quando ocorre a dessorção retorna para a fase fluida em sua forma original. Se uma molécula quimissorvida sofre dissociação, ela perde sua identidade, e não pode ser recuperada pela dessorção.
- f) A energia de quimissorção é da mesma ordem de magnitude que a energia envolvida em uma reação química. Fisissorção é exotérmica, e a energia envolvida é geralmente não muito maior que a energia de condensação. Contudo, é sensivelmente aumentada quando a fisissorção ocorre em poros muito estreitos.
- g) Uma energia de ativação é frequentemente envolvida na quimissorção e a baixas temperaturas o sistema pode não ter energia térmica suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico. Sistemas de fisissorção geralmente atingem o equilíbrio rapidamente, mas o equilíbrio pode ser lento se o processo de transporte é determinante da velocidade.

Segundo Carvalho (2010), frequentemente, tenta-se distinguir a fisissorção da quimissorção levando em consideração o calor de adsorção. Porém, este não é um critério totalmente satisfatório. O menor calor de adsorção física seria levemente maior que o calor de liquefação do adsorvato e, neste caso, o vapor condensaria e não seria adsorvido. O limite superior para a adsorção física pode ser maior que 20 kcal/mol para adsorção em adsorventes com poros muito estreitos, como géis, sílicas e zeólitas

A adsorção em fase líquida é mais complexa do que em fase gasosa, pois envolve a competição entre o solvente e o soluto. Neste caso, as interações soluto/superfície, solvente/superfície e soluto/solvente ocorrem simultaneamente. Normalmente, o interesse do processo recai na adsorção do adsorvato (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 2013).

Para otimizar o processo de adsorção e descrever como o adsorvente interage com o adsorvato é preciso definir as propriedades e os dados do equilíbrio desse processo. O planejamento e otimização de processos de adsorção exigem o conhecimento não só da capacidade de adsorção, mas também da cinética de adsorção para o adsorvente (TRESINTSI et al., 2015).

3.3.1 Os modelos cinéticos

A predição da taxa à qual ocorre a adsorção é um fator essencial para se obter um sistema de adsorção eficiente. Os modelos cinéticos disponibilizam informações sobre mecanismos de adsorção e passos controladores das taxas de transporte de massa e processos de reações químicas, ajudando a determinar o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio (MALAMIS; KATSOU, 2013).

Quando se realiza uma análise cinética da adsorção, devem-se levar em conta as características físico-químicas do adsorvente, definidas pela estrutura e tamanho dos poros; as características do adsorvato, associadas ao peso

molecular, solubilidade, carga iônica e natureza; e os aspectos da solução, que incluem as análises de pH, temperatura e concentração da solução (SALES, 2013).

Se considerar os adsorventes como sólidos porosos, o mecanismo de adsorção pode ser dividido em quatro etapas:

- a) Transferência do soluto presente na solução aquosa até o filme presente na interface sólido-líquido que engloba o adsorvente (esta é a etapa rápida do processo caso a agitação do sistema seja eficiente);
- b) Difusão do soluto pelo filme até a superfície do adsorvente, também chamada de transferência de massa no filme ou difusão através da camada interfacial;
- c) Difusão do soluto pelos poros do adsorvente (difusão intrapartícula);
- d) Ligação do soluto aos sítios ativos do adsorvente.

Com exceção da primeira e da última etapa, que são muito rápidas, essas etapas podem ser vistas como um conjunto de resistências em série à transferência de massa (BAZZO, 2015)

Com o intuito de investigar os mecanismos de adsorção e as etapas controladoras do processo que incluem transferência de massa e reações químicas, modelos cinéticos têm sido desenvolvidos para estudar os dados experimentais. Os modelos cinéticos focados neste trabalho foram pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Avrami.

3.3.1.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

Uma das primeiras equações que relacionou a velocidade do processo de adsorção em superfície sólida em um sistema de adsorção sólido/líquido foi a

equação de Lagergren (1898), também conhecida como equação cinética de pseudoprimeira ordem.

Segundo Lagergren (1898), a velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão baseada na capacidade de adsorção do sólido, partindo do princípio de que a velocidade de remoção do adsorvato em relação ao tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. O modelo é representado pela equação 1:

$$Q_t = Q_e[1 - \exp(-k_1t)] \quad (1)$$

Em que k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade para a equação de primeira ordem, Q_t e Q_e (mg g^{-1}) são a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um determinado tempo (t) e no equilíbrio, respectivamente.

Como observado na literatura, este modelo é mais utilizado para a adsorção de adsorbato em solução aquosa, sendo empregado para prever a cinética de adsorção de corantes, tais como: remoção de verde malaquita por carboxilato de nanotubos de carbono (SADEGH et al, 2015) e pré-concentração de azul de metileno em sílica (HE; DING; SU, 2015).

3.3.1.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem

Ho e Mckay propuseram, em 1999, o mecanismo de pseudossegunda ordem que descreve que a cinética de adsorção depende da quantidade de sítios de adsorção contidos na superfície do material adsorvente. A equação proposta por este modelo é descrita na equação 2.

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + Q_e t k_2} \quad (2)$$

Em que, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade para a equação de segunda ordem, Q_t e Q_e (mg g^{-1}) são a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um tempo (t) e no equilíbrio, respectivamente.

Segundo Qui et al. (2009) essa equação tem sido utilizada para descrever a adsorção de íons metálicos, corantes, herbicidas, óleos e substâncias orgânicas de soluções aquosas.

3.3.1.3 Modelo de Avrami

É aplicado na análise de processos lentos que envolvem mais de um mecanismo de adsorção. O modelo de Avrami, segue a equação 3.

$$Q_t = Q_e \{1 - \exp[-(k_{AV}t)^{n_{AV}}]\} \quad (3)$$

Em que k_{AV} (min^{-1}) é a constante cinética de Avrami, n_{AV} constante relacionada com o mecanismo de adsorção e Q_t e Q_e (mg g^{-1}) são a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um tempo (t) e no equilíbrio, respectivamente (VARGAS et al., 2012).

3.4 Isotermas de adsorção

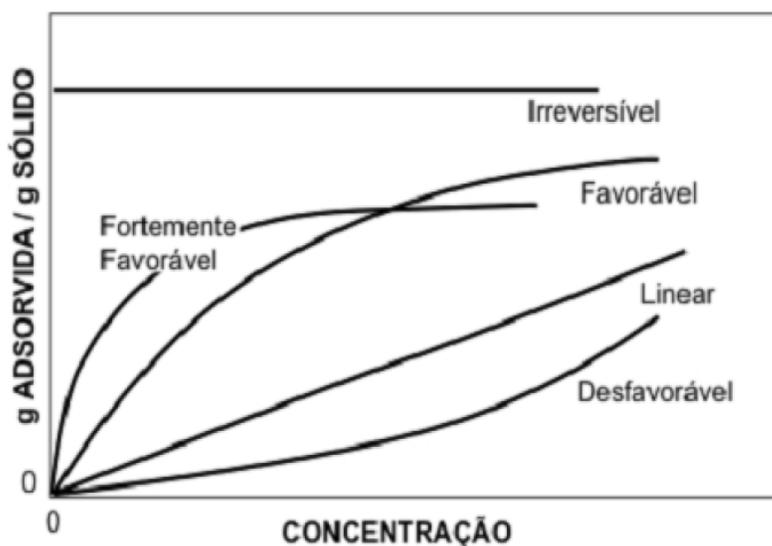
A isoterma de adsorção representa os dados de adsorção e mostra a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração na fase fluida em temperatura constante. As isotermas permitem determinar a forma como o adsorvato interage com o adsorvente e calcular alguns parâmetros que descrevem o comportamento de adsorção para diferentes sistemas, permitindo obter informações como: afinidade do adsorvente, mecanismos de adsorção e as propriedades da superfície do adsorvente (LANGMUIR, 1918).

Para se construir uma isoterma de adsorção coloca-se em contato a solução contendo o adsorvato em diferentes concentrações iniciais e em

temperatura constante até o equilíbrio, determinando-se assim a quantidade de material adsorvido. No processo de adsorção, o pH, a temperatura e o tipo de material adsorvente são parâmetros que influenciam na forma da isoterma. O comportamento gráfico das isotermas pode apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o modelo matemático que o representa (TAGLIAFERRO et al., 2001).

As isotermas podem ser: irreversível, fortemente favorável, favorável, linear e desfavorável (FIGURA 4) (MCGAB; SMITH; HARRIOT, 1993).

Figura 4 - Tipos de isotermas de adsorção.



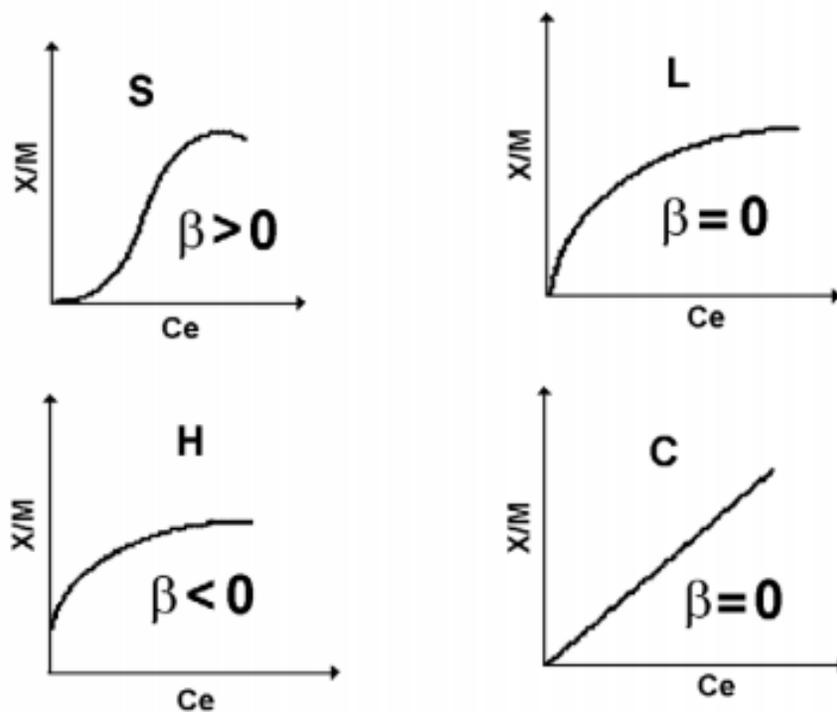
Fonte: Mcgab, Smith e Harriot (1993)

Segundo Mcgab, Smith e Harriot (1993), a isoterma linear indica que a adsorção é proporcional à concentração do adsorvato em solução. Isotermas côncavas são favoráveis, pois, grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de adsorvato. A isoterma irreversível é caracterizada por uma alta e constante adsorção inicial o que define uma elevada

afinidade do adsorvente pelo adsorvato. Já as isotermas desfavoráveis demonstram uma baixa capacidade de adsorção em baixas concentrações de adsorvato.

Giles, Smith e Huitson (1974) dividiram as isotermas de adsorção em quatro principais classes, 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 como: isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”), e são apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Classificação das isotermas de adsorção.



Fonte: Giles, Smith e Huitson (1974)

Isotermas do tipo S: A isoterma tem inclinação linear e convexa em relação à abcissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta, havendo uma associação entre moléculas adsorvidas chamadas de adsorção cooperativa.

Isotermas do tipo L: Possui inclinação não linear e côncava em relação à abcissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

Isotermas 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

Isoterma do tipo C: Corresponde a uma partição constante do adsorvato entre a solução e o adsorvente, originando um aspecto linear à curva. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o adsorvato. As isotermas do tipo C e L são frequentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo (GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

Existem diversas equações que analisam os dados obtidos experimentalmente. As isotermas podem ser representadas por modelos teóricos, empíricos ou uma combinação de ambos. As que serão mais abordadas no presente trabalho consistem nos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

3.4.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir é baseado na proposição de que a interação entre adsorvente e adsorvato forma uma monocamada, onde os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios sendo que cada sítio ativo pode reter apenas uma única espécie de adsorvato. Além disso, pode-se definir que todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre as espécies adsorvidas (LANGMUIR, 1918). Para chegar a

esta equação partiu-se da proposição de que a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção.

No equilíbrio, a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 4 :

$$Q_e = \frac{Q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (4)$$

Em que Q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_m é a capacidade de cobertura da monocamada (mg g^{-1}), K é a constante de equilíbrio (L mg^{-1}) relacionada com a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente e C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (mg L^{-1}) (ATKINS; PAULA, 2008).

Este modelo falha em muitos aspectos devido à heterogeneidade da superfície. Na adsorção química, em muitos casos, tipos diferentes de centros ativos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto. Em outros casos, a adsorção ocorre apenas em centros puramente específicos, sendo o restante do material diferente. Em outros, devido à própria estrutura cristalina do material adsorvente, formado por microcristais, a energia da superfície das faces é diferente da energia das bordas, acarretando, portanto, diferentes calores de adsorção e diferentes capacidades de adsorção. Apesar de todas estas limitações, a equação de Langmuir se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas.

3.4.2 Isoterma Freundlich

O modelo de Freundlich é usado para descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas onde os sítios de adsorção são energeticamente diferentes. São consideradas as interações entre as moléculas adsorvidas e as que se encontram em solução permitindo a formação de multicamadas de adsorvato

na superfície do adsorvente. Neste modelo é considerada uma distribuição logarítmica dos sítios ativos, sendo favorecida quando as moléculas do adsorvato não interagem entre si (ATKINS; PAULA, 2008).

O presente modelo tem a desvantagem de ajustar bem os dados experimentais apenas numa faixa de concentrações moderadas do soluto.

A equação deste modelo é dada por:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

Em que C_e (mg L^{-1}) e Q_e (mg g^{-1}) são, respectivamente, a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução e a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, $1/n$ representa a intensidade da adsorção e K_f , a constante de Freundlich ($\text{mg}^{-1/n} \text{kg}^{-1} \text{L}^{1/n}$) (ATKINS; PAULA, 2008).

3.4.3 Isoterma Sips

O modelo de Sips reflete a combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Além de ser aplicável na predição de sistemas heterogêneos, o modelo ainda é capaz de contornar a limitação de concentrações mais elevadas associadas com o modelo de Langmuir (ELEMEN; KUMBASAR; YAPAR, 2002). A expressão matemática para esse modelo é dada pela equação 6:

$$Q_e = \frac{Q_m (K_s C_e)^{1/m}}{1 + (K_s C_e)^{1/m}} \quad (6)$$

Em que Q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_m é a capacidade máxima de adsorção da monocamada (mg g^{-1}), K_s é a

constante de adsorção de Sips ($L\ mg^{-1}$) e $1/m$ é o expoente de Sips (adimensional).

Pela análise da equação referente ao modelo proposto, é possível relatar que, enquanto em baixas concentrações de adsorbato a expressão matemática se reduz à isoterma de Freundlich; em elevadas concentrações, o modelo proposto por Sips (1948) prediz a adsorção característica do modelo de Langmuir.

3.5 Dessorção

A dessorção é um processo de regeneração dos adsorventes saturados utilizando soluções que provocam a remoção do adsorbato da superfície do adsorbente, levando à recuperação dos adsorvatos adsorvidos. Este processo auxilia na análise do possível mecanismo envolvido no processo.

3.6 Adsorventes

O processo de adsorção é utilizado para remover diversos materiais do meio aquoso e gasoso, como por exemplo: metais pesados (MASSIE; SANDERS; DEAN, 2015) corantes (KHARAT, 2015) e solventes orgânicos (HONG et al., 2015) e pode ser realizado por adsorventes na forma *in natura* ou modificados.

O carvão ativado é o adsorbente mais empregado na remoção de poluentes, devido a sua grande área superficial e excelentes propriedades de adsorção. No entanto, o uso deste adsorbente tem algumas restrições, tais como o elevado custo, necessidade de regeneração depois de esgotar os sítios ativos do material e a perda de eficiência de adsorção após a regeneração (SALLEH et al., 2011).

Para que um sólido seja um bom adsorbente, é preciso que ele tenha afinidade pelo adsorbato, elevada área superficial interna e externa, seja seletivo e estável térmica e quimicamente, seja pouco solúvel no meio onde ocorre a

adsorção, não permita a ocorrência de reações químicas indesejadas durante o processo de adsorção, tenha baixo custo e boa capacidade de regeneração.

Assim, há um interesse crescente em encontrar adsorventes alternativos para remoção de contaminantes de soluções aquosas. Entre os adsorventes alternativos, podem-se citar:

- a) Adsorventes produzidos a partir de resíduos agrícolas: casca de pinheiro e de coco para remover sulfometaxazol de soluções (TONUCCI; GURGEL; AQUINO, 2015), casca de arroz para adsorver óleo (BAZARGAN et al., 2014), palha de soja que após sofrer pirólise é capaz de adsorver tricloroetileno (AHMAD et al., 2013), resíduo de chá preto para remover íons Cu^{2+} de soluções (WENG et al., 2014), resíduo sólido de mamona proveniente da cadeia produtiva de biodiesel para remover verde de malaquita (MAGRIOTIS et al., 2014), torta de tucumã para adsorção de corantes catiônicos e aniônicos (MAGRIOTIS et al., 2014a).
- b) Bioadsorventes: microrganismos, tais como fungos para remover complexos formados entre metais e corantes (AKSU; KARABAYIR, 2008) e (SONG; YOU; JIA, 2015), bactérias para remoção de metais pesados (ABO-AMER et al., 2013), e de percloratos (SONG et al., 2015).
- c) Argilas minerais: bentonita e caulinita para remoção de íons Cu^{2+} (KOMY et al., 2014), montmorilonita intercalada com compostos orgânicos e inorgânicos para remoção de contaminantes diversos (RATHNAYAKE et al., 2015), montmorilonita na remoção de corantes catiônicos (ATTA et al., 2015), caulinita submetida ao tratamento ácido para adsorção de tropaeolina (SALES, et al., 2015),

caulinita e zeólita beta para remoção de eteramina (MAGRIOTIS et al., 2010).

- d) Materiais residuais: Utilização de biomassa de lodo ativado modificado quimicamente para remoção de Zn^{+2} de soluções aquosas (REZGUI et al., 2015), utilização de lamas de depuração para remoção de dois poluentes recalcitrantes (lignina e amoxicilina) por adsorção (GUPTA; GARG, 2015), lodo de indústria têxtil incinerado para adsorção de azul de remazol (JAHAGIRDAR; SHRIHARI; MANU, 2015), entre outros.

3.6.1 Resíduos agrícolas como uma alternativa de baixo custo ambientalmente correta para adsorção

De acordo com Chakraborty, Chowdhury e Saha (2011), o Brasil possui um grande potencial agrícola e agropecuário, o que implica a geração de grandes volumes de resíduos, que na maioria das vezes são descartados inadequadamente provocando efeitos adversos à saúde e à qualidade ambiental. Existem vários estudos que visam identificar a viabilidade em transformar os resíduos agrícolas e agropecuários em fonte de matéria-prima para novos produtos ou em materiais que ajudem a remover contaminantes do meio ambiente.

Como nas demais atividades agropecuárias, a avicultura de corte gera uma quantidade muito grande de resíduos que, se bem manejados, poderão tornar-se não apenas uma importante fonte de renda e agregação de valor à atividade, mas também um modelo de produção sustentável, o que vem tornando-se cada vez mais uma exigência de mercado. Para tanto, é necessário que haja a adoção de um sistema de tratamento desses resíduos a fim de evitar possíveis contaminações do ambiente.

A cama aviária é definida como o produto da mistura de excrementos de aves, penas, fragmentos de material sólido e orgânico utilizados sobre os pisos

dos aviários, acrescidos da ração desperdiçada dos comedouros (BRATTI, 2013). É considerada uma boa fonte de nutrientes, especialmente de nitrogênio, e quando manejada adequadamente, pode suprir parcialmente o fertilizante químico. Além disso, seu uso adiciona matéria orgânica ao solo melhorando os atributos físicos, aumenta a capacidade de retenção de água, reduz a erosão, melhora a aeração e cria um ambiente mais adequado para o desenvolvimento da flora microbiana do solo.

Apesar de apresentar tantos benefícios, existem restrições legais para o uso da cama aviária estabelecidas pela instrução normativa número 25 de julho de 2009 do Ministério da Agricultura e do Abastecimento, que limita a utilização da cama aviária para a adubação de pastagens sem que se tenha obedecido um intervalo de 40 dias após a adubação para entrada dos animais ruminantes (BRATTI, 2013).

Com o objetivo de utilizar o resíduo proveniente da cama aviária para obter fertilizantes com índices de nutrientes controlados, algumas indústrias de fertilizantes produzem seus produtos a partir da compostagem da cama aviária. Após o tempo pré-definido de compostagem, em média de 100 dias, o material obtido passa por processos térmicos, que geram vapores, gases e material particulado, que precisam ser coletados por sistemas de ciclones em lavador de gás gerando lodo, um resíduo agroindustrial que precisa de tratamento antes de ser descartado e, que segundo Ferreira (2014), possui excelentes propriedades adsorptivas.

Liu et al. (2015) avaliaram a utilização do biocarvão produzido a partir da cama aviária na adsorção de antrazina de soluções aquosas e concluiu que o adsorvente possui diâmetro médio dos poros de 382.7 \AA , volume dos poros $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$, e capacidade de adsorção maior que o biocarvão produzido a partir do resíduo de esterco suíno e menor capacidade que aquele produzido a partir do resíduo de soja, milho, talo de arroz, esterco bovino.

3.6.2 Processo de modificação de adsorventes

Várias tecnologias, incluindo tratamentos biológicos, químicos e físicos são empregadas para modificar adsorventes brutos fazendo com que estes passem a apresentar maior capacidade de adsorção.

O pré-tratamento de resíduos agrícolas pode ser realizado utilizando soluções básicas, como hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e carbonato de sódio; soluções ácidas e minerais como ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico e ácido cítrico; compostos orgânicos, como etilenodiamina, formaldeído e metanol; e agentes de oxidação, como peróxido de hidrogênio, entre outros (KYZAS; KOSTOGLU, 2014; MAHMOOD-UL-HASSAN et al., 2015).

A modificação química do material pode aumentar o número de sítios ativos de sua superfície, melhorar as propriedades de troca iônica e formar novos grupos funcionais, que favoreçam a adsorção dos poluentes (KYZAS; KOSTOGLU, 2014). Além disso, o pré-tratamento remove compostos orgânicos solúveis e aumenta a porosidade e a área superficial do material (MAHMOOD-UL-HASSAN et al., 2015). Diante disso, estudos são desenvolvidos com o objetivo de se avaliar as propriedades superficiais de adsorventes produzidos a partir de resíduos agrícolas.

No intuito de atender a este objetivo, Mahmood-ul-Hassan et al. (2015) avaliaram a capacidade de adsorção de cádmio, cromo e chumbo utilizando como adsorvente o bagaço de cana de açúcar submetido a três tipos de modificação química: No primeiro, o material foi modificado usando solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio. No segundo, o bagaço de cana de açúcar foi modificado colocando-o em contato com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, seguido de agitação por 4 horas com HNO_3 1 mol L^{-1} e na terceira modificação o resíduo agrícola foi colocado em contato com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, seguido de agitação por 4 horas com H_2SO_4 1 mol L^{-1} . Neste estudo, os autores concluíram que o

tratamento químico aumentou a capacidade de adsorção devido à hidrólise da hemicelulose durante os tratamentos tanto alcalinos quanto ácidos sendo que o tratamento apenas com NaOH foi mais efetivo que os demais, uma vez que este eliminou a lignina residual levando à quebra de fibras do material, aumentando assim a área superficial efetiva e expondo mais grupos hidroxila e carboxila.

Sun et al. (2015) produziram um adsorvente para remoção do corante azul de metileno a partir de serragem de eucalipto modificado com ácido cítrico, tartárico e acético a baixas temperaturas. Análises mostraram que o tratamento ácido introduziu grupos carboxila na superfície do material, sendo que o adsorvente preparado pela ativação com ácido cítrico mostrou-se mais eficiente na remoção do corante que os demais. A capacidade máxima de adsorção para a casca de eucalipto modificada com ácido cítrico, tartárico e acético foi respectivamente de 178,57; 99,01, e 29,94 mg g⁻¹, a 35°C.

Yao et al. (2015) avaliaram a remoção do corante cristal violeta de soluções aquosas usando lodo de esgoto modificado como adsorvente. O lodo de esgoto foi ativado mantendo-o por 24 horas em contato com uma solução de ativação composta por ZnCl₂ (5 mol L⁻¹) e H₂SO₄ (5 mol L⁻¹) à 100°C. Testes de adsorção do cristal violeta no adsorvente modificado mostraram que a modificação resultou na formação de poros irregulares e maior rugosidade, além de possuir maior estabilidade térmica devido ao aumento dos grupos hidroxila expostos na superfície, levando ao aumento da capacidade de remoção do corante.

A utilização de resíduo de casca de arroz modificado com NaOH foi avaliada por Chakraborty, Chowdhury e Saha (2011) para remoção de cristal violeta de soluções aquosas. Após o tratamento do adsorvente houve um significativo aumento da área superficial do adsorvente de 17 m² g⁻¹ para 116 m² g⁻¹, aumento no grau de cristalinidade e remoção de gorduras naturais, lignina e celulose da superfície do material.

O resíduo de caqui foi modificado quimicamente por ácido sulfúrico concentrado para se obter um novo tipo de gel de adsorção, que exibiu elevada capacidade de adsorção seletiva de Mo (VI) (0,56 mol/kg de gel seco) (XIONG et al., 2011).

Para se concluir sobre a eficiência de um tratamento químico no processo de adsorção, é importante que seja analisado o processo de adsorção antes e após a modificação química do adsorvente, o que acarreta aumento do número de experimentos a serem realizados, levando, conseqüentemente, ao aumento do custo, geração de resíduos e tempo de estudos. Para se reduzir o número de experimentos a serem realizados na análise de adsorção, muitos estudos utilizam a quimiometria, uma técnica que utiliza ferramentas estatísticas e matemáticas para planejar e otimizar as condições experimentais e extrair informação química relevante de dados químicos multivariados, fazendo o menor número possível de experimentos.

3.7 Quimiometria: uma eficiente ferramenta na análise de processos

Em análise química, otimização é um passo crítico para encontrar o valor que cada variável deve ter para obter a melhor superfície de resposta. Segundo Ghoreishi et al. (2015), em relação à análise univariada, a interação multivariada tem a vantagem de levar em consideração as interações entre os parâmetros e extenuar menos tempo, esforços e recursos, além de permitir obter muitas informações, com baixo número de experimentos.

Planejamentos experimentais disponíveis para otimização de processos incluem: Planejamento fatorial completo (FFD), Plackett-Burman (PBD), Taguchi (TD), composto central (CCD) e Box-Behnken (BBD), sendo que a escolha do planejamento experimental depende do número de variáveis analisadas, objetivos do estudo, intenção dos investigadores, viabilidade do

experimento, relação custo-eficácia, tempo e muitos outros fatores importantes (AKALIN et al., 2015).

3.7.1 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial pode estudar uma ou mais variáveis, comumente chamadas de fatores (características que podem variar nos sistemas, como por exemplo: pH, temperatura, força iônica, etc.), em dois ou mais níveis (grau ou faixa de variação que um fator sofrerá). Geralmente, no planejamento fatorial a variável atual é convertida em uma variável codificada: (-) para o menor valor do fator, (0) para o ponto central e (+) para o maior valor do fator, promovendo melhor uniformidade dos dados e fornecendo coeficientes dos modelos adimensionais, permitindo esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento (SHARIF et al., 2014).

O número de fatores e o número de níveis de cada fator são usados para classificar o planejamento fatorial em planejamento fatorial completo ou planejamento fatorial parcial.

Um planejamento fatorial completo pode ter dois ou três níveis. O planejamento usando dois níveis é útil quando poucas variáveis precisam ser estudadas (DEJAEGHER; DURAND; HEYDEN, 2013). Este tem a vantagem de permitir identificar o principal efeito e a interação de fatores, permitindo julgar quais são significativos e têm a desvantagem de não ser viáveis para experimentos que possuem elevado número de fatores.

Já com o planejamento fatorial completo com ponto central, ou seja, 3 níveis, além de saber quais são os efeitos principais e as interações, é possível calcular o grau de curvatura da superfície e obter uma estimativa dos coeficientes do erro de regressão utilizando uma quantidade menor de replicatas, pois através das replicatas do ponto central é possível obter uma estimativa dos erros.

De acordo com Sharif et al. (2014), algumas vezes, o efeito dos fatores estudados em uma resposta particular pode ser descrito por um modelo polinomial e se necessário, a resposta deverá ser otimizada por outro tipo de planejamento.

3.7.2 Metodologia de superfície de resposta (MSR)

Métodos de planejamento experimental estatísticos envolvem o uso de modelos matemáticos para a concepção de processos químicos e para análise dos resultados do processo (ZHANG et al., 2010). Entre estes modelos, a metodologia de superfície de resposta (MSR) destaca-se como um método popular utilizado em muitos campos, uma vez que, uma combinação de técnicas matemáticas e estatísticas é utilizada para desenvolver, aumentar e otimizar os processos por meio da validação significativa dos fatores isolados e combinados, permitindo identificar as condições ótimas de um experimento (TRIPATHY; RAMAMURTHY; KUMAR, 2010).

A metodologia da superfície de resposta é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzida por G.E.Box, na década de 1950, e que, desde então, vem sendo utilizada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (BOX; HUNTER; HUTER, 1978).

Modelagem e deslocamento são duas etapas distintas da MSR, as quais são repetidas quantas vezes forem necessárias, com o objetivo de encontrar um ponto ótimo ou uma região ótima da superfície de experimentos investigada. A etapa da modelagem na química é realizada inicialmente por meio de métodos simples, em geral lineares ou quadráticos, ajustando-os às respostas experimentais obtidas com planejamentos de experimentos fatoriais completos ou fracionados (BRUNS; BARROS NETO; SCARMINIO, 2010). A etapa de deslocamento realiza-se na direção do caminho de máxima inclinação de um

determinado modelo, que corresponde à trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada (BÔSSO, 2012).

3.7.3 Quimiometria aplicada na adsorção

A otimização por meio do planejamento fatorial e análise de superfície de resposta se mostra aplicável a uma grande área do conhecimento. Nos anos recentes, a otimização tem sido muito aplicada em processos de adsorção para remoção de poluentes, visando diminuir os custos de desenvolvimento e aumentar o rendimento de processos de adsorção. Exemplos da utilização do planejamento fatorial e da análise de superfície de resposta nos processos de adsorção podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Estudos envolvendo a aplicação da metodologia da superfície de resposta nos processos de adsorção.

Adsorvente	Adsorvato	Variável	Referência
Casca de laranja, banana, arroz e coco	Cobre, chumbo e zinco	Massa de adsorvente, concentração de adsorvato e tempo de contato.	JANYASUTHIWONG et al. (2015)
Goetita	Chumbo	Ph, massa de adsorvente e concentração do adsorvato.	RAHINI et al. (2015)
Nanocompósito magnético	Cristal violeta	Temperatura, pH e concentração da solução do adsorvato e massa de adsorvente.	SINGH et al.(2011)
Semente de tamarindo	Verde de malaquita	Temperatura, massa de adsorvente e tempo de contato.	RAJESHKANNAN; RAJASIMMAN; RAJAMOHAN; (2011)
Bagaço de cana	Azul básico, azul de metileno e amarelo básico	pH, tempo de contato, concentração do corante, massa de adsorvente.	ONG et al.(2011).
Caulinita	Tropaeolina	Massa de adsorvente, concentração do adsorvato e pH	SALES et al. (2015)
Algamatolito e Caulinita	Azul coomassie	Concentração, pH e massa de adsorvente	SALES et al. (2013)

Fonte: Do autor (2016)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Adsorvatos

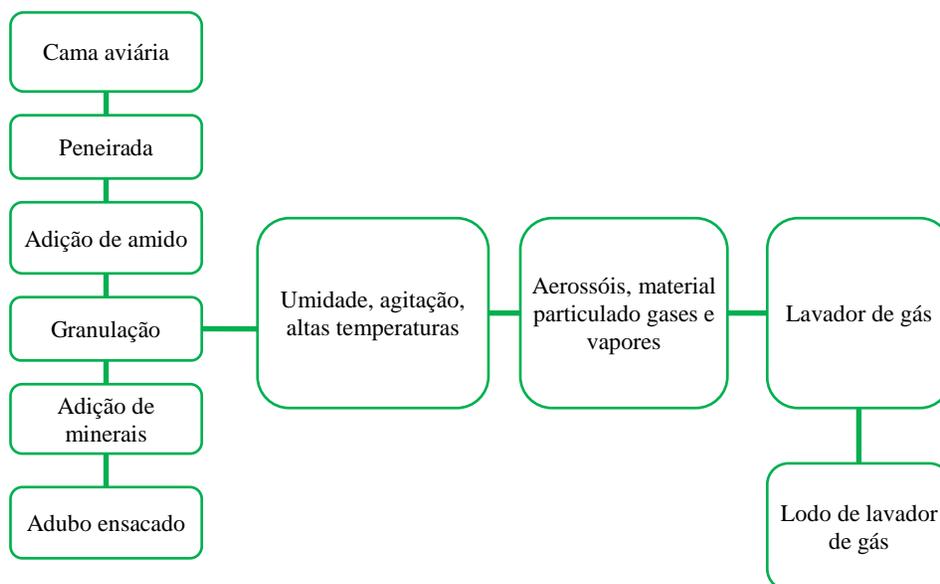
Foi utilizado como adsorvato o corante Cristal violeta (CV) a partir de solução estoque de 200 mg L^{-1} , por meio das quais foram realizadas as devidas diluições, para serem obtidas as demais soluções em variadas concentrações utilizadas neste trabalho.

4.2 Material de estudo

O material orgânico testado como adsorvente para remoção do corante CV foi obtido a partir de resíduo de lavador de gás oriundo de empresa produtora de fertilizantes orgânicos situada no estado do Espírito Santo que utiliza a cama aviária como matéria-prima principal para fabricação de seus produtos.

Ao chegar à empresa, a cama aviária é encaminhada às baias de compostagem, na qual são feitos os ajustes quanto à umidade, relação carbono/nitrogênio, temperatura e aeração. Após atingir o tempo ideal para sua estabilização, cerca de 120 dias, o composto orgânico é enriquecido com amido e levado para granulação a altas temperaturas, que por sua vez, é mantida pela combustão de cavacos de eucalipto, gerando vapores, gases e material particulado. No intuito de conter a poluição atmosférica, os vapores gerados são conduzidos a um lavador de gás onde são depositados em um tanque, gerando uma cinza residual que foi testada como adsorvente neste trabalho. A formação desse resíduo pode ser visualizada na Figura 6.

Figura 6 - Processo de produção de adubo a partir da cama aviária e de formação da cinza residual utilizada neste trabalho.



Fonte: Do autor (2016).

4.2.1 Preparação do material de estudo

Para a realização deste trabalho, a amostra de lodo residual foi coletada no tanque do lavador de gás da empresa produtora de fertilizante de acordo com as diretrizes estabelecidas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para amostragem de resíduos sólidos (ABNT, 2004).

A amostra, devidamente armazenada, foi trazida para a Universidade Federal de Lavras, seca em estufa a 100°C por 24 horas, macerada e peneirada à fração inferior a 0,5 mm (35 mesh). Em seguida, cada 100g do lodo foi lavado com 100 mL de água deionizada para remoção de compostos coloridos solúveis que causam interferência na quantificação do adsorbato pela técnica de UV-VIS. O lodo lavado foi seco em estufa a 100°C por 24 horas, macerado e peneirado à fração inferior a 0,5 mm (35 mesh).

O material lavado foi dividido em quatro partes, que foram colocadas em contato com água deionizada, solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, ácido acético $9,6 \text{ mol L}^{-1}$ e hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, por 24 horas, à temperatura ambiente, sob agitação de 250 rpm. A concentração da solução de ácido acético utilizada foi maior que a concentração de ácido sulfúrico, pois para se obter soluções com o mesmo pH é necessária uma maior concentração do ácido fraco. A relação sólido/líquido utilizada nos tratamentos do lodo foi de 1:20 (1g do lodo seco e peneirado para 20 mL da solução de tratamento). Após o tratamento, as amostras foram submetidas à filtração a vácuo e lavadas com água deionizada até atingirem o pH neutro e, então, foram secas em estufa a 110°C por 24 horas, maceradas e peneiradas à fração inferior a 0,5 mm (35 mesh), originando quatro tipos diferentes de adsorventes: LAD (lodo mantido em contato com água deionizada, que neste trabalho foi considerado como material original), LAS (lodo tratado com ácido sulfúrico), LAA (lodo tratado com ácido acético) e LHS (lodo tratado com hidróxido de sódio).

4.3 Caracterizações dos adsorventes

Os adsorventes foram caracterizados pela composição elementar orgânica e inorgânica, espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), potencial Zeta e cálculo da área superficial – BET.

4.3.1 Composição elementar orgânica e inorgânica

A composição elementar inorgânica dos adsorventes LAD, LAA, LAS e LHS foi avaliada pela técnica de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) utilizando o aparelho de TXRF S2 Picofox com os seguintes parâmetros: voltagem 20 kV; corrente 0,602 mA; anodo Mo; monocromador 17.500 multicamadas; detector de Si; fonte de raios-X tubo de cerâmica metal, resfriado a ar, MCB50-0.7G; alvo de Mo com filamento de W; janela de Be 100

μm ; e energia 17,5 keV. As análises foram realizadas no Departamento de Ciências dos Solos da UFLA.

A composição orgânica, isto é, a porcentagem de C, H, N, S e O (por diferença) nos adsorventes LAD, LAA, LAS e LHS foi determinada por um sistema de análise elementar CHNS-O Flash EA 1112 Series. O analisador opera com base na combustão dinâmica da amostra produzindo os gases N_2 , CO_2 , H_2O e SO_2 , que são detectados por condutividade térmica. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Florestal da UFLA.

4.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do LAD, LAA, LAS e LHS foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos (LGRQ) em equipamento Bruker Vertex 70V, em faixa espectral entre 4.000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans. Os materiais foram analisados utilizando pastilhas de KBr (2 mg de amostra para 198 mg KBr).

4.3.3 Potencial Zeta

O potencial zeta dos adsorventes LAD, LAA, LAS e LHS foi avaliado pelo medidor Zeta Meter 3.0+, modelo ZM 3-D-G (Zeta Meter Inc.). Os adsorventes foram colocados em proveta de 250 mL, e foi adicionada solução de NaNO_3 2 mmol L^{-1} como eletrólito suporte. Com o pH controlado (2-12), a mistura de adsorvente e NaNO_3 foi mantida em repouso por duas horas a 22°C para que ocorresse a sedimentação do material. A tensão aplicada variou entre 75 e 200 mV e foram realizadas 20 medições para a representação do potencial médio medido. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

4.3.4 Cálculo da área superficial - BET

A área superficial específica e o tamanho dos poros do LAD, LAS, LAA e LHS foram determinados pela medida da adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K, de acordo com o método de Brunauer, Emmett, Teller (BET). As análises foram realizadas no departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) utilizando um analisador Micromeritics modelo ASAP 2020 (Dublin, Ireland).

4.4 Planejamento experimental

Neste trabalho, aplicou-se um planejamento experimental para avaliar os efeitos de três parâmetros iniciais e de suas interações na remoção de corante cristal violeta, utilizando LAD, LAA, LAS e LHS como adsorventes. Para isto, utilizou-se um planejamento do tipo fatorial completo, com N experimentos que considerou os pontos mínimo, médio e máximo de três variáveis independentes: pH, concentração inicial de corante (mg L^{-1}) e massa de adsorvente (g). Como N no planejamento fatorial completo é dado por $2^n + c$, sendo n o número de variáveis independentes e c o número de réplicas do ponto central, o planejamento empregado totalizou 11 ensaios (8 pontos fatoriais e 3 pontos centrais). A capacidade de adsorção em mg L^{-1} (Q_e) foi avaliada como variável de resposta. A Tabela 3 apresenta os níveis para os fatores e seus valores codificados.

Tabela 3 - Níveis para os fatores e seus valores codificados para a adsorção do corante CV em LAD, LAS, LAA e LHS.

Fatores	pH	Concentração Inicial de corante (mg L ⁻¹)	Massa adsorvente (g)
Nível			
-1	3,5	80	0,07
0	5,25	125	0,1350
+1	7	170	0,2

Fonte: Do autor (2016)

A análise da interação dos fatores foi realizada por meio do gráfico de Pareto e a condição ótima para adsorção do CV nos adsorventes avaliados foi determinada pela superfície de resposta.

Para definição do planejamento experimental fatorial completo e análise dos dados obtidos foi usado o programa computacional Chemoface versão 1.4 (NUNES et al., 2012).

4.5 Ensaios de adsorção

Uma série de experimentos de adsorção foi conduzida em batelada para se avaliar o efeito do pH, concentração de corante e massa de adsorvente na remoção do corante CV pelos adsorventes LAD, LAA, LAS e LHS. Os testes de adsorção foram conduzidos em batelada utilizando frascos de 20 mL e seguiram as condições descritas na tabela 3. Os experimentos permaneceram sob agitação a 250 rpm em incubadora Shaker por 24 horas à temperatura ambiente e em seguida, o sobrenadante foi centrifugado por 5 minutos a 1540xg (3000 rpm) e levado para análise no UV-vis a 575 nm. Os testes de adsorção foram realizados em duplicata para cada adsorvente.

Como os experimentos foram conduzidos a três pH diferentes (3,5; 5,25 e 7), construíram-se três curvas de calibração diferentes para se determinar a

concentração de corante remanescente após os experimentos de adsorção. A concentração determinada foi utilizada para identificar a capacidade de adsorção (Q_e) de corante pelos adsorventes de acordo com a equação 7.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (7)$$

Em que: C_0 é a concentração inicial de corante (mg L^{-1}) e C_e é a concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1}), V (L) é o volume de solução e m (g) é a massa de adsorvente.

4.5.1 Cinética de adsorção

Foi conduzido um estudo cinético nas condições otimizadas pela MSR no intervalo de tempo entre 5 min e 24h para LAD, LAA, LAS e LHS. Os resultados foram avaliados de acordo com os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Avrami.

4.5.2 Isoterma de adsorção

Para a análise da isoterma de adsorção do corante CV em LAD, LAA, LAS e LHS foram adotadas as condições ótimas descritas pela metodologia da superfície de resposta, de massa de adsorvente e pH da solução do corante definidas pela MSR. A concentração da solução de CV utilizada variou de 10 a 1000 mg L^{-1} . Todos os experimentos foram realizados em duplicata e a quantificação de CV remanescente foi medida em espectrofotômetro UV-vis a 575 nm em toda a faixa de pH avaliada.

5 TESTE DE REUSO

Os testes de reuso dos adsorventes foram conduzidos nas condições otimizadas pelo planejamento experimental. Após a adsorção do CV, realizou-se a dessorção do corante, submetendo os adsorventes à lavagem com água deionizada na proporção de 1g de adsorvente para 25 mL de água seguido de secagem em estufa a 100°C por duas horas. Os adsorventes regenerados foram submetidos a dois ciclos subsequentes de adsorção/dessorção. Análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} foi realizada nos adsorventes para comprovar a adsorção do corante nos adsorventes.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização dos adsorventes

A caracterização dos adsorventes é apresentada abaixo.

6.1.1 Composição elementar inorgânica e orgânica

A composição elementar inorgânica e orgânica do LAD, LAA, LAS e LHS foi determinada pela técnica de TXRF e análise elementar de CHNS-O, respectivamente. Os elementos inorgânicos presentes nas amostras, bem como o teor destes, podem ser visualizados na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição elementar inorgânica presente no LAD, LAA, LAS e LHS expressa em mg L⁻¹.

Elementos	LAD	LAA	LAS	LHS
Si	183,4	143,2	179	114,5
P	707,15	12,8	16	10,3
S	6691,45	72,4	90,5	57,9
Cl	5235,2	5186,6	5483,2	4149,2
K	592,2	362,7	453,3	290,1
Ca	9034,11	230,9	288,7	187,7
Cr	1,96	0,6	0,8	0,5
Mn	7	1,2	1,5	1
Fe	87,76	64,1	80,1	51,3

Por meio da análise da Tabela 4, foi possível observar que todos os adsorventes avaliados possuem elementos metálicos em sua composição. A presença desses metais no lodo de lavador de gás é justificada pelo uso de cavacos de eucalipto durante a produção do fertilizante, uma vez que a queima da madeira produz cinzas que terão em sua composição os metais encontrados na própria madeira, e essas cinzas por sua vez fazem parte do lodo formado no lavador de gás (FERREIRA, 2014).

Ao submeter o lodo em estudo à agitação com água deionizada e a tratamentos ácidos e básicos, houve alteração no teor de metais presentes nos adsorventes: para o adsorvente LAD, o cálcio foi o elemento mais abundante, seguido pelo enxofre, cloro, fósforo, potássio, silício e ferro. Já para os demais adsorventes o cloro foi o elemento mais abundante, seguido pelo potássio, cálcio, silício, enxofre, ferro e fósforo.

O teor de enxofre e fósforo no LAA, LAS e LHS foi menor que para o LAD, uma vez que os tratamentos químicos aos quais o lodo foi submetido podem provocar a oxidação desses elementos, levando-os à forma de sulfato e fosfato, que são facilmente lixiviados para a solução. Além disso, os tratamentos podem levar alguns elementos à forma de hidróxido que migram facilmente para a solução (SOUZA; LEÃO; PINA, 2005). Isto explica a drástica redução na concentração de cálcio, cromo, manganês e ferro encontrada no LAA, LAS e LHS, quando comparada à concentração destes mesmos elementos encontrada no LAD.

A composição orgânica dos adsorventes avaliados está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição elementar orgânica presente no LAD, LAA, LAS e LHS.

Elementos	LAD	LAA	LAS	LHS
	%			
C	23,68	29,83	14,42	25,84
H	2,84	4,01	2,20	3,11
N	1,24	1,36	0,96	0,81
S	0,18	0,19	9,23	0,10
O*	72,07	64,61	73,20	70,15
Razão				
C:H	8,33	7,44	6,55	8,30
C:N	19,09	21,93	15,02	31,90
C:O	0,32	0,46	0,20	0,37

Fonte: Do autor (2016)

*O teor de O foi obtido por diferença.

De acordo com a Tabela 5, o lodo utilizado neste trabalho é rico em carbono e oxigênio e possui ainda em sua composição, hidrogênio e nitrogênio, comprovando a natureza orgânica do material. Esses elementos são provenientes tanto da cama aviária quanto da queima da madeira utilizadas na produção de fertilizantes, uma vez, que ambos materiais são ricos nesses elementos. O enxofre presente no LAD pode ser proveniente da madeira utilizada na queima da matéria-prima granulada, uma vez que a composição das cinzas é muito variável e depende muito das substâncias presentes no solo onde foi cultivada a madeira (FERREIRA, 2014).

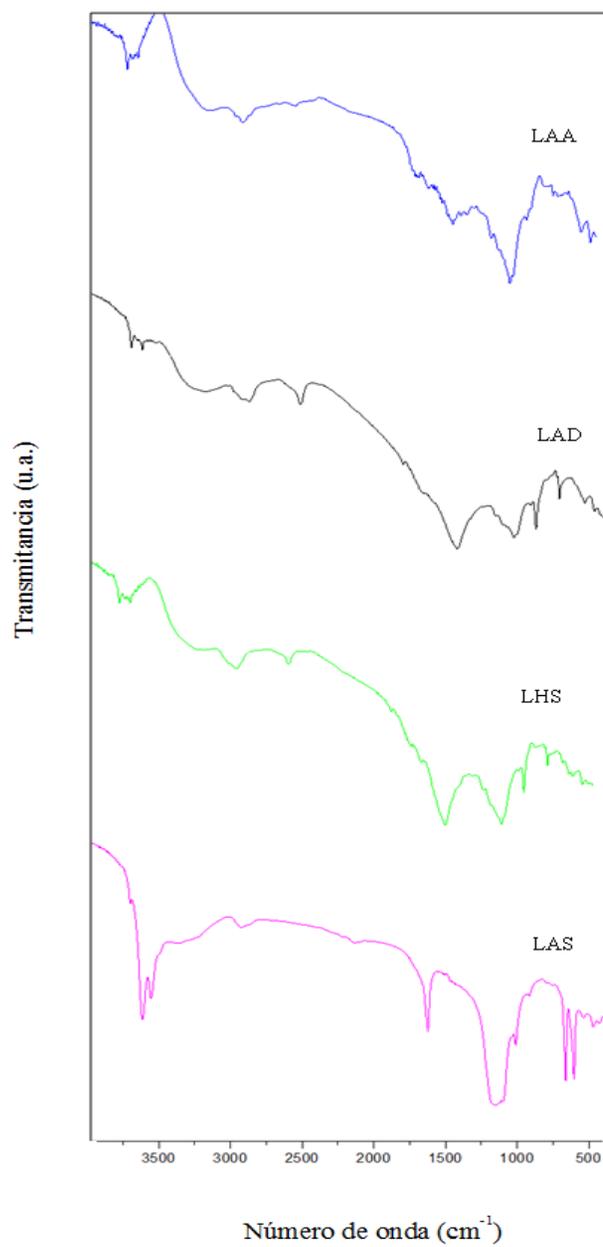
Em relação aos tratamentos químicos realizados no lodo proveniente de lavador de gás, foi possível observar que quando comparado ao LAD, LAA provocou o aumento no teor de C e H do lodo. O contrário foi observado para o LAS, que teve uma diminuição no teor desses elementos bem como no percentual de nitrogênio. Isto pode ser associado ao fato de o ácido acético ser um ácido orgânico e fornecer grupos orgânicos para os adsorventes que os

incorporam em sua estrutura, enquanto que o ácido sulfúrico, um ácido inorgânico forte, provoca a decomposição de grupos orgânicos e a lixiviação de elementos do adsorvente. No tratamento do 'LAS ainda é possível observar que houve aumento no teor de enxofre e oxigênio no lodo tratado, provocado pela incorporação de grupos O-SO₃ no adsorvente. O tratamento com NaOH (LHS) pode ter provocado a lixiviação de N e S para a solução diminuindo o teor desses elementos no lodo tratado.

6.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR permite inferir por meio da vibração intermolecular os grupos funcionais presentes nas amostras. A Figura 7 mostra os espectros FTIR para LAA, LAD, LHS e LAS e a tabela 6 identifica os possíveis grupos funcionais presentes nos adsorventes.

Figura 7 - Espectro FTIR para LAA, LAD, LHS e LAS.



Fonte: Do autor (2016)

Tabela 6 - Modos vibracionais dos grupos funcionais dos adsorventes LAD, LHS, LAA e LAS

Amostra	Ligação	Bandas	Referencia
LAD e LHS	O-H livre ou N-H livre	3700/ 3600	GUO et al. 9(2016); MAGRIOTIS et al. (2014)
	O-H intermolecular	3230	SZAFRAN et al. (2014)
	Deformação axial e angular de CH ₂ e/ou CH ₃	2067	SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMBLE; (2005)
	Deformação axial S-H	2518	SUDO et al. (2008)
	Deformação angular no plano O-H ou deformação angular assimétrica de C-H	1420	GWON et al. (2010)
	Deformação axial C-O	1015	WANG et al. (2015)
LAA	C-X, onde X= Cl, F, Br	850-550	SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMBLE; (2005)
	O-H livre ou N-H livre	3700/3600	GUO et al. (2016); MAGRIOTIS et al. (2014)
	O-H intermolecular	3240	SZAFRAN et al. (2014)
LAS	Deformação axial C-O	1015	WANG et al. (2015)
	O-H livre ou N-H livre	3600/3500	GUO et al. (2016) MAGRIOTIS et al. (2014)
	C=C de alquenos e N-H fora do plano, C=O ou C-OH de água adsorvida	1623	SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMBLE; (2005) SHARMA; MISHRA; KUMAR. (2014)
	SO ₄ ²⁻ ou deformação axial de C-O e de C-H	1148	DONCEA;ION; (2014) WANG et al. (2015)
	Ligação C-O alifático	1001	SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMBLE; (2005)
	ligação C-O-C ou a C-Cl	896	TIAN et al; (2016) SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMBLE; (2005)

Fonte: Do autor (2016)

Observa-se que os espectros de FTIR para o LAD e LHS são bastante semelhantes. Ambos mostram uma banda na região de 3700 e outra em 3600 cm^{-1} correspondentes à deformação axial de O-H livre (GUO et al., 2016) ou deformação axial simétrica e assimétrica de grupos N-H livre (MAGRIOTIS et al., 2014a). Não é possível confirmar a presença da ligação N-H no material, pois a vibração de deformação angular desta ligação possui banda característica entre 1650 e 1580 cm^{-1} , que por sua vez não foi observada no espectro. No entanto, considerando que a análise de CHNS comprovou a presença de nitrogênio nos adsorventes e levando em consideração as observações de Guo et al. (2016), de que em amostras complexas, é possível que haja sobreposição de bandas, é preciso considerar a possibilidade de que as bandas observadas nas regiões de 3700 e 3600 cm^{-1} sejam de O-H livre, ou de N-H livre ou de ambas as ligações.

Em ambos os espectros ainda é possível observar a presença de bandas em 3230 cm^{-1} correspondentes à ligação O-H intermolecular (SZAFRAN et al., 2014), 2067 cm^{-1} devido à deformação axial e angular de CH_2 e/ou CH_3 (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMBLE, 2005), 2518 cm^{-1} característica de deformação axial S-H (SUDO et al., 2008), 1420 cm^{-1} pela deformação angular no plano O-H ou deformação angular assimétrica de C-H (GWON et al., 2010), 1015 cm^{-1} devido à deformação axial C-O (WANG et al., 2015) e entre 850 e 550 cm^{-1} características de ligações C-X, onde X= Cl, F, Br (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMBLE, 2005).

Embora muito semelhante aos espectros observados para o LAD e LHS, o espectro de FTIR para LAA apresenta algumas peculiaridades, como o desaparecimento das bandas na região de S-H e C-X, em 2518 e entre 850 e 550 cm^{-1} respectivamente, o que pode indicar que houve lixiviação de enxofre e compostos halogenados para a solução durante o processo de tratamento do adsorvente.

No espectro do lodo tratado com ácido sulfúrico (LAS) é possível observar um aumento considerável das bandas na região de 3600 e 3500 cm^{-1} , indicando aumento de grupo O-H no adsorvente. Também houve o desaparecimento da banda de S-H, o que sugere que o enxofre presente no material tenha sido oxidado a sulfato, uma vez que a análise de CHNS indicou aumento considerável do teor de enxofre do material adsorvente. Além disso, surgiram bandas em 1623 cm^{-1} correspondentes à presença da ligação C=C de alquenos e N-H fora do plano de aminas primárias e secundárias (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMBLE, 2005), C=O ou C-OH de água adsorvida (SHARMA; MISHRA; KUMAR, 2016), 1148 cm^{-1} relativa à sobreposição de bandas de SO_4^{-2} (DONCEA; ION, 2014) e deformação axial de C-O e de C-H (WANG et al., 2015), 1001 cm^{-1} típico de ligação C-O (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMBLE, 2005) e 896 cm^{-1} referente à ligação C-O-C (TIAN et al, 2016) ou a C-Cl alifático (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMBLE, 2005).

6.1.3 Potencial zeta

A carga superficial de um adsorvente em um determinado valor de pH é determinada pela medida do potencial zeta que permite estimar se a adsorção de cátions ou ânions é favorecida em certas condições (ZACARONI et al., 2015).

A variação do potencial zeta para o LAD, LAA, LAS e LHS é apresentada na Figura 8.

Figura 8 - Variação do potencial zeta (mV) para os adsorventes LAD, LAA, LAS e LHS. (Continua)

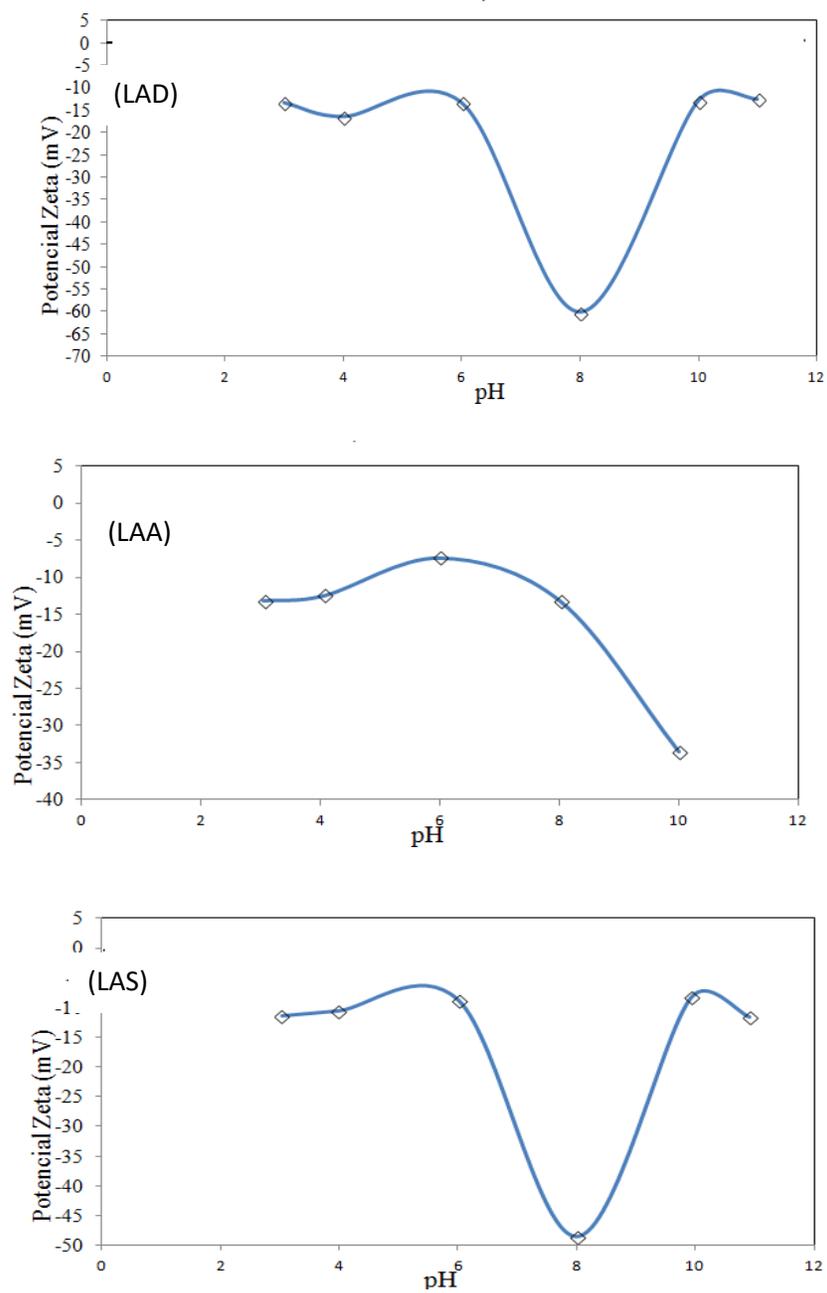
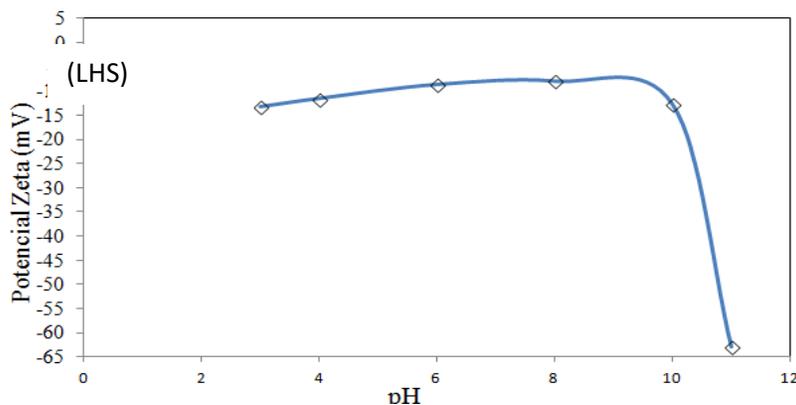


Figura 8 - Variação do potencial zeta (mV) para os adsorventes LAD, LAA, LAS e LHS. (Conclusão)



Fonte: Do autor (2016).

Como mostrado na Figura 8, as superfícies do LAD, LAA, LAS e LHS apresentam carga negativa em toda a faixa de pH estudada (3 a 11), comprovando que a adsorção de moléculas catiônicas é favorecida em relação às aniônicas nesta faixa de pH. Este fato é importante para o presente estudo, uma vez que o adsorbato adotado é um corante catiônico, possuindo cargas positivas em sua estrutura. A carga superficial negativa dos adsorventes pode estar associada aos grupos funcionais O-H ou N-H presentes na superfície, corroborando com o espectro de infravermelho dos adsorventes (FIGURA 7).

É possível observar ainda que a superfície do LAD e LAS fica mais negativamente carregada em pH 8, enquanto que para o LAA e LHS a maior atração do adsorbente por moléculas catiônicas ocorre em pH acima 10. Apesar de a maior atração adsorbente-adsorbato ocorrer em pH elevado, o presente estudo avaliou a adsorção do corante CV na faixa de pH entre 3,5 e 7, uma vez que as moléculas do corante precipitam em pH maior que 8, impedindo a correta avaliação da adsorção.

6.1.4 BET

A área superficial específica e o tamanho dos poros dos adsorventes avaliados neste estudo foram determinados utilizando o método de BET baseado na adsorção/ dessorção de N_2 . A distribuição do tamanho dos poros e as isotermas de adsorção/ dessorção de N_2 para os adsorventes LAD, LAA, LAS e LHS são apresentadas nas figuras 9 e 10.

Figura 9 - Distribuição do tamanho de poros dos adsorventes LAD, LAA, LAS e LHS

(Continua)

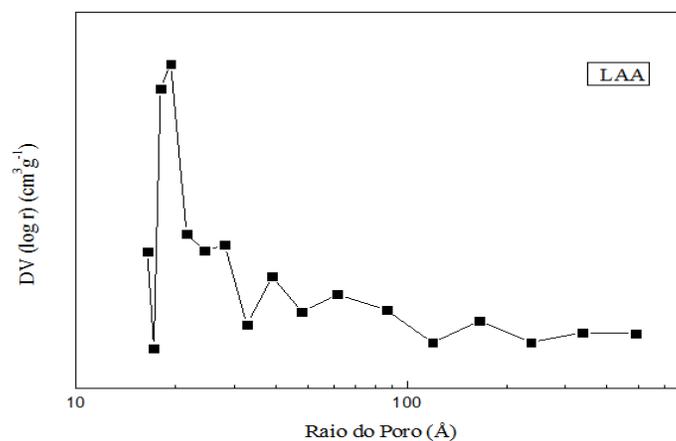
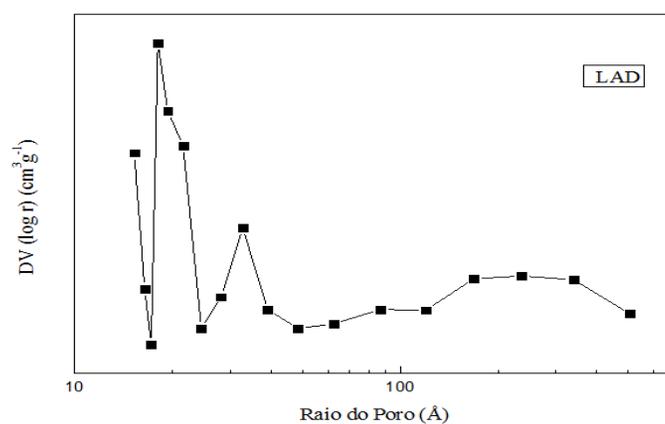
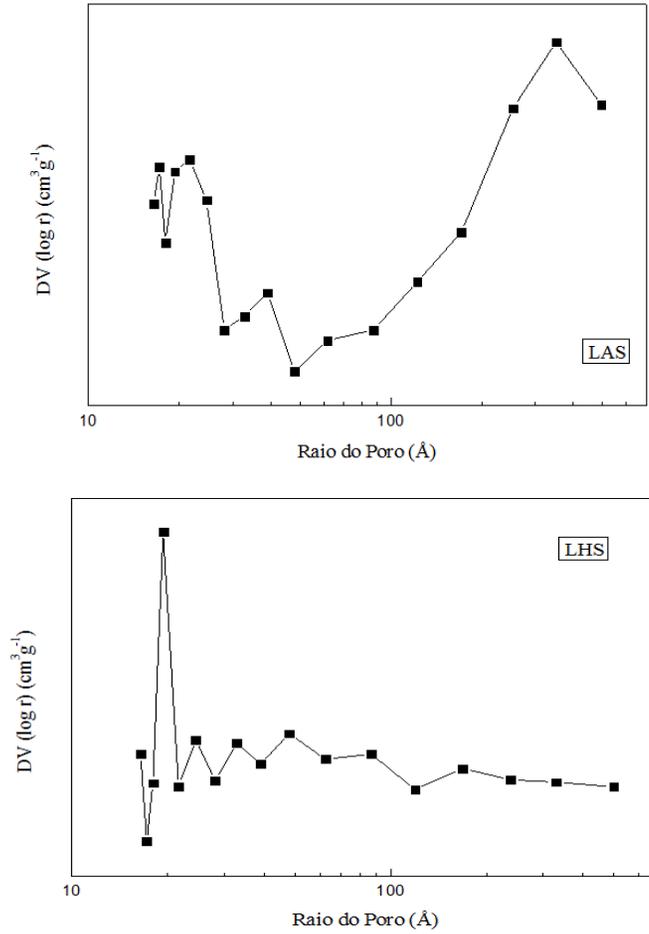


Figura 9 - Distribuição do tamanho de poros dos adsorventes LAD, LAA, LAS e LHS

(Conclusão)



Fonte: Do autor (2016).

Figura 10 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 ($-196^\circ C$) para LAD, LAA, LAS e LHS

(Continua)

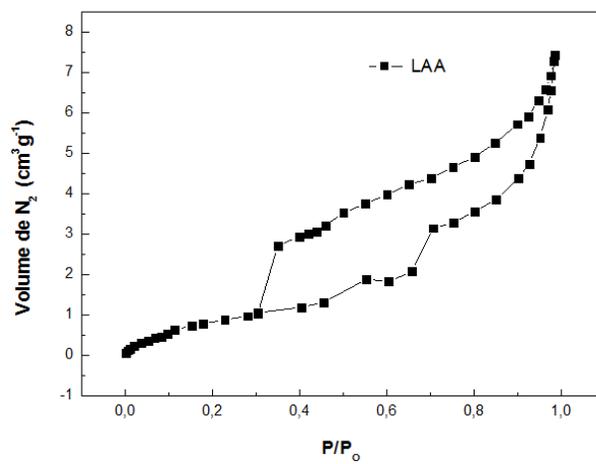
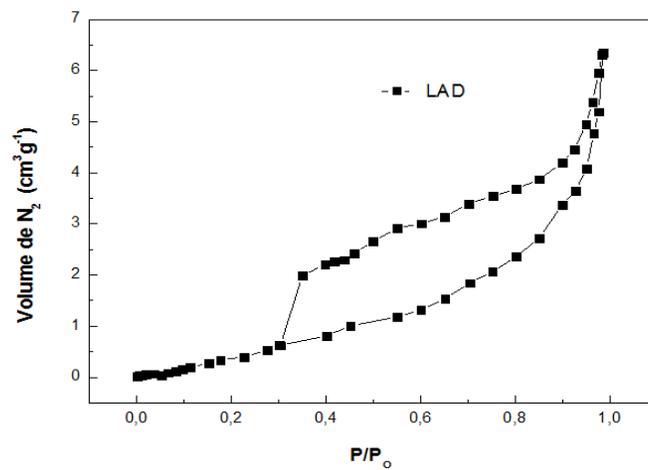
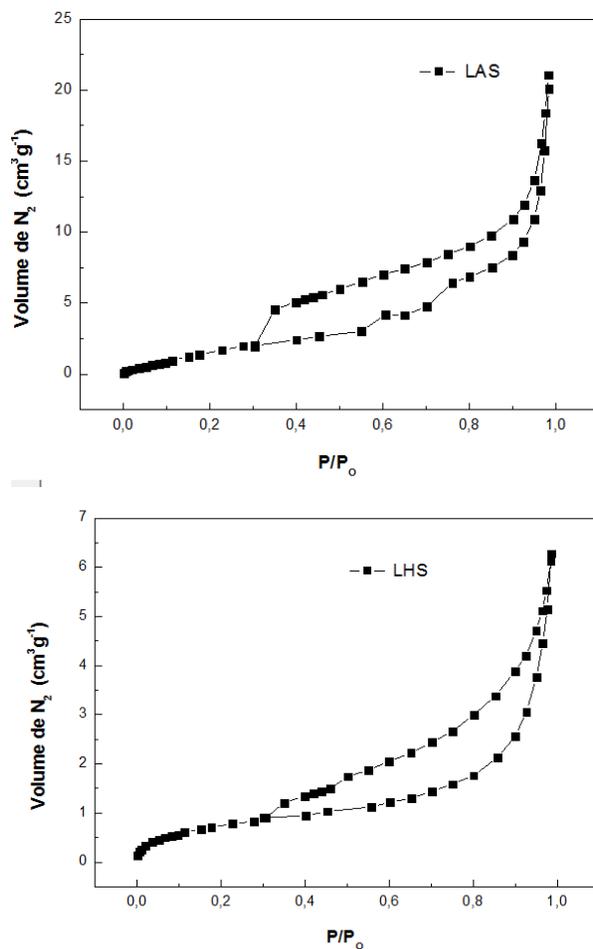


Figura 10- Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 ($-196^\circ C$) para LAD, LAA, LAS e LHS

(Conclusão)



Fonte: Do autor (2016).

Analisando a figura 9 foi possível afirmar que os adsorventes testados para remoção de CV apresentam meso e macroporosidade, uma vez que podem ser identificados picos com diâmetro dos poros maior que 20 \AA .

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ para os adsorventes LAD, LAA, LAS e LHS (FIGURA 10) mostram que os adsorventes apresentaram isotermas similares do tipo IV, o que confirma a meso e macroporosidade do adsorvente. A análise ainda revelou que o LAD, LAA, LAS e LHS possuem baixa área superficial específica de 1,77; 3,24; 1,35 e $0,68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectivamente.

6.2 Ensaios de adsorção

Os ensaios realizados para se avaliar a adsorção do corante cristal violeta estão apresentados a seguir.

6.2.1 Ajuste do modelo a MSR e otimização das condições de adsorção

Para otimizar os ensaios de remoção do corante CV por LAD, LAS, LAA e LHS e avaliar os efeitos da interação entre os parâmetros pH, concentração da solução de corante e massa de adsorvente, utilizou-se o planejamento fatorial completo, com três fatores e três réplicas do ponto central, tendo como variável resposta a capacidade de adsorção.

A matriz experimental, determinada pelo programa Chemoface, bem como a Q_e (mg L^{-1}) para cada experimento em cada adsorvente está apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 - Matriz de experimentos definida pelo planejamento experimental e capacidade de adsorção (mg g^{-1}) para adsorção do CV em LAD, LAS, LAA E LHS.

	pH	Concentração inicial de corante (mg L^{-1})	Massa de adsorvente (g)	Capacidade de adsorção (mg g^{-1})			
				LAD	LAS	LAA	LHS
1	3,5	80	0,07	10,21	10,74	10,72	11,06
2	3,5	80	0,2	3,01	3,68	3,86	3,74
3	3,5	170	0,07	21,13	22,96	23,04	23,54
4	3,5	170	0,2	7,15	8,07	8,12	8,23
5	7	80	0,07	0,34	6,52	6,82	5,87
6	7	80	0,2	0,08	1,58	3,02	0,93
7	7	170	0,07	1,37	13,50	12,82	16,74
8	7	170	0,2	0,05	5,91	5,31	4,58
9	5,25	125	0,135	8,15	8,87	9,14	8,98
10	5,25	125	0,135	8,45	8,83	9,14	9,02
11	5,25	125	0,135	8,59	8,94	9,15	9,10

As equações utilizadas para determinar a concentração de CV em cada pH após a adsorção foram:

$$y = 0,0363x - 0,0161 \text{ para pH } 3,5;$$

$$y = 0,0503x - 0,0334 \text{ para pH } 5,25 \text{ e}$$

$$y = 0,0043x - 0,0017 \text{ para pH } 7.$$

A partir dos dados apresentados na Tabela 6 e da utilização do programa Chemoface, foi possível avaliar a interação entre os fatores utilizando o gráfico de Pareto com intervalo de confiança de 95%. Os resultados obtidos para

remoção do CV pelo LAD, LAS, LAA E LHS podem ser visualizados na Figura 11.

Figura 11 - Gráfico de Pareto para adsorção de CV em LAD, LAS, LAA e LHS
(Continua)

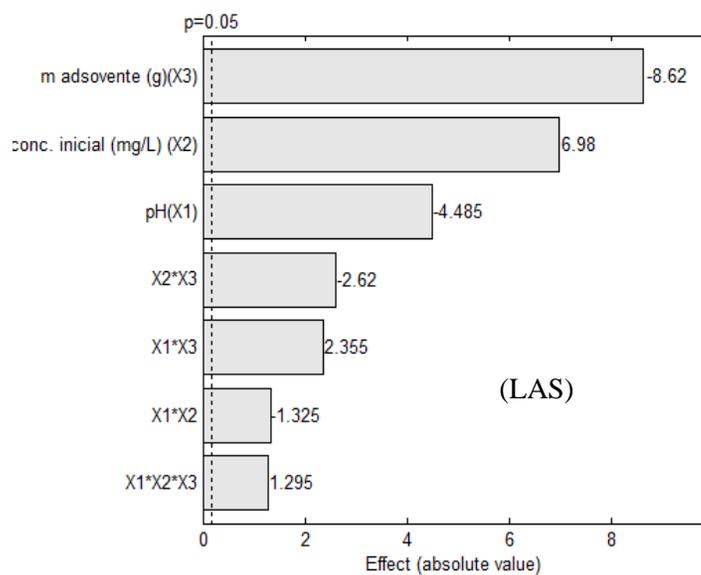
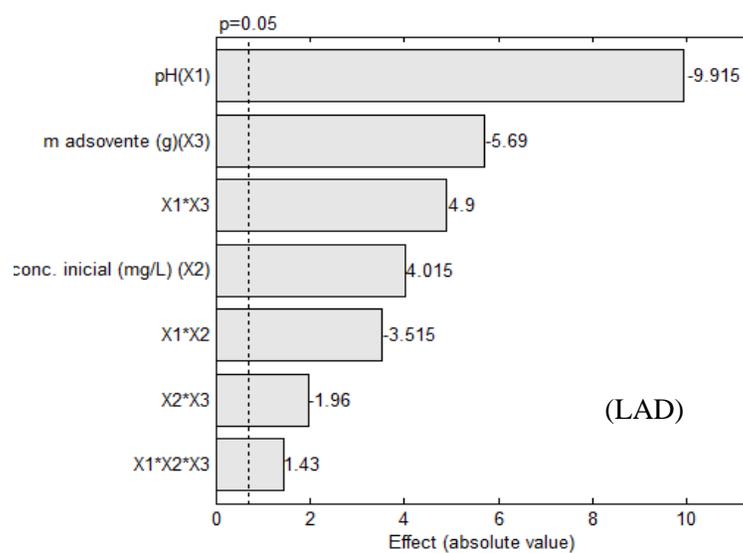
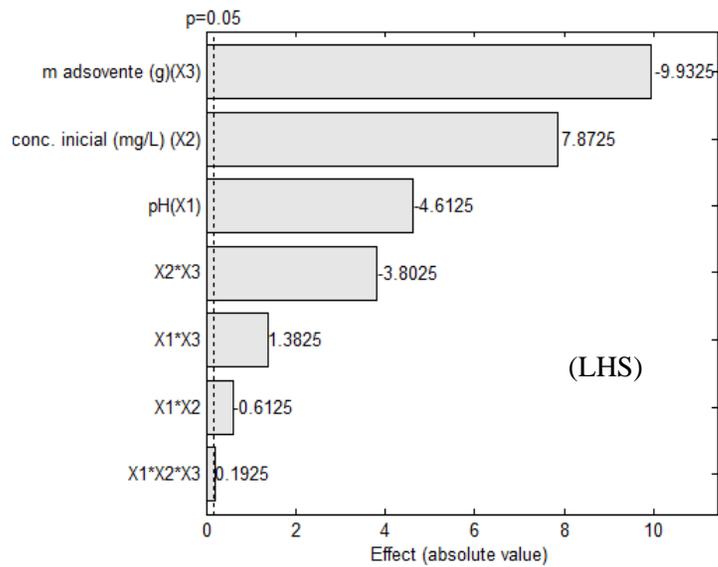
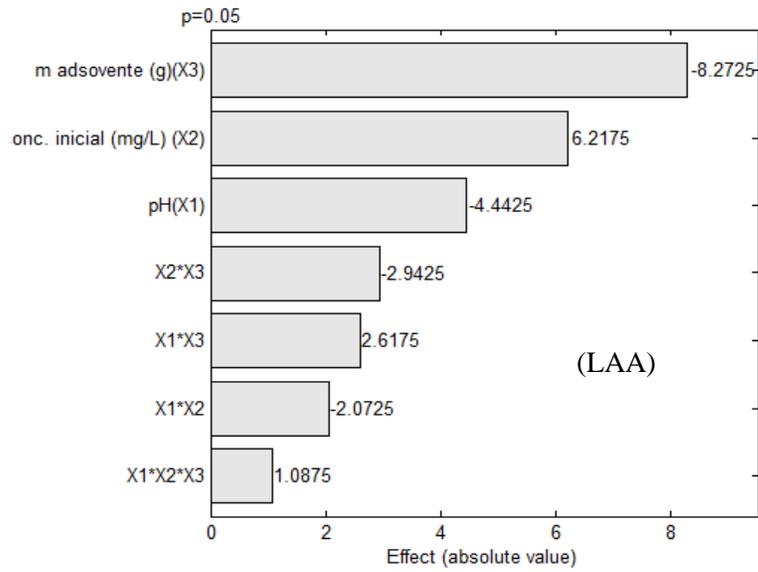


Figura 11 - Gráfico de Pareto para adsorção de CV em LAD, LAS, LAA e LHS
(Conclusão)



Fonte: Do autor (2016).

A análise do gráfico de Pareto permite observar a influência de cada variável em estudo na capacidade de adsorção. Nestes gráficos foi possível concluir que todos os parâmetros e suas interações influenciaram na capacidade de adsorção do CV. Para LAD, o parâmetro mais significativo foi o pH que mostrou um efeito negativo na capacidade de adsorção, ou seja, o aumento do pH leva à diminuição na Q_e . Já para LAS, LAA E LHS, o parâmetro que mais influenciou na Q_e foi a massa de adsorvente que também apresentou um efeito negativo na capacidade de adsorção.

A massa de adsorvente mostrou ter um efeito negativo para todos os adsorventes analisados, ou seja, em todos os casos, quanto maior a massa de adsorvente menor é o Q_e , sendo que a influência deste fator na Q_e foi maior para adsorção com LHS seguida pela adsorção com LAD, LAS e por último LAA. Isso pode ser justificado pelo fato de que o aumento da massa prejudica a agitação do material, diminuindo o contato entre adsorvente e adsorvato, prejudicando assim a adsorção do corante na superfície dos adsorventes.

O efeito contrário foi observado na variação do fator concentração inicial do corante, uma vez que este, apesar de não ser o fator mais significativo para Q_e em nenhum dos adsorventes, apresentou efeito positivo para todos os adsorventes, ou seja, o aumento da concentração inicial do CV promove maior remoção do corante em relação à quantidade de massa de adsorvente utilizada. A influência desse fator na capacidade de remoção do corante pelos adsorventes em ordem decrescente é: LHS, LAS, LAA e LAD. Esse fenômeno ocorre uma vez que em maior concentração de corante há mais moléculas de corante em contato com a superfície do adsorvente, o que favorece o processo de adsorção.

O pH apesar de ter sido o efeito mais significante quando se utilizou o LAD, foi o menos significante quando se utilizou os demais adsorventes. Em todos os casos, este parâmetro apresentou um efeito negativo no Q_e , ou seja, o aumento do pH da solução provoca a diminuição da capacidade de adsorção do

adsorvente. A influência desse fator na capacidade de remoção do corante pelos adsorventes em ordem decrescente é: LAD, LAS, LHS e LAA.

Quanto à interação entre os fatores, para o LAD, a mais significativa foi entre pH e concentração inicial, já para o LHS, LAS e LAA foi concentração inicial x massa de adsorvente.

Para determinar as condições ótimas de remoção do CV pelo LHS, LAS e LAA e LAD, os dados da adsorção foram aplicados à metodologia da superfície de resposta que teve sua qualidade avaliada pela análise de variância e pelo coeficiente de regressão linear (R^2). A tabela 8 mostra os coeficientes do modelo (b) e a significância estatística (p) para LAD, LAS, LAA e LHS, permitindo concluir que para todos os adsorventes, os parâmetros pH, concentração inicial de corante e massa de adsorvente, bem como as interações entre estes, foram significantes, uma vez que para todos eles os valores de p foram menores que 0,05. Além disso, o ajuste do modelo de interação aos dados experimentais foi confirmado pelo valor do R^2 que foi bem próximo de 1 para todos os adsorventes avaliados.

Tabela 8 - Teste de coeficiente e significância de variáveis obtidos pela adsorção de CV em LAD, LAS, LAA e LHS.

	Termo	b	erro	t	p
LAD	bo (x=1)	164,0070	1,0157	16,1478	0,0038
	pH (X ₁)	-2,9509	0,1639	-18,0002	0,0031
	conc (X ₂)	0,2000	0,0067	30,9801	0,001
	m (X ₃)	-114,9658	5,1465	-22,1339	0,002
	X ₁ *X ₂	-0,0223	0,001	-22,1132	0,002
	X ₁ *X ₃	21,5385	0,6987	30,8263	0,0011
	X ₂ *X ₃	-0,3350	0,0272	-12,3305	0,0065
LAS	bo (x=1)	9,2973	0,2516	36,9589	7,31E-04
	pH (X ₁)	-1,6273	0,0406	-40,0781	6,22E-04
	conc (X ₂)	0,1822	0,0017	110,0808	8,25E-05
	m (x ₃)	-64,6709	1,2747	-50,7345	3,88E-04
	X ₁ *X ₂	-0,0084	2,50E-04	-33,655	8,82E-04
	X ₁ *X ₃	10,3516	0,1731	59,8171	2,79E-04
	X ₂ *X ₃	-0,4479	0,0067	-66,5481	2,26E-04

Tabela 8 - Teste de coeficiente e significância de variáveis obtidos pela adsorção de CV em LAD, LAS, LAA e LHS (Conclusão).

	bo (x=1)	6,8447	0,0261	262,3945	1,45E-05
	pH (X ₁)	-1,1777	0,0042	-279,709	1,28E-05
	conc (X ₂)	0,2061	1,7162E-04	1,2008E-03	6,94E-07
LAA	m (X ₃)	-61,1645	0,1322	-462,738	4,67E-06
	X ₁ *X ₂	-0,0132	2,5921E-05	-507,657	3,88E-06
	X ₁ *X ₃	44,5055	0,0179	641,1539	2,43E-08
	X ₂ *X ₃	-0,5030	6,9786E-04	-720,762	1,92E-06
	bo (x=1)	6,3391	0,2761	229,624	1,90E-03
	pH (X ₁)	-1,6521	0,0446	-37,0777	7,27E-04
	conc (X ₂)	0,1956	0,0018	107,7184	8,62E-05
LHS	m (X ₃)	-27,0577	1,3989	-19,3427	2,70E-03
	X ₁ *X ₂	-0,0039	2,74E-04	-14,1766	4,90E-03
	X ₁ *X ₃	6,0769	0,1899	31,9987	9,75E-04
	X ₂ *X ₃	-0,6500	0,0074	-88,0108	1,29E-04

Fonte: Do autor (2016)

A análise das condições ótimas para adsorção de CV em LAD, LAA, LAS e LHS foi feita por meio de gráficos da superfície de resposta para a capacidade de adsorção *versus* os fatores avaliados neste trabalho. Para cada adsorvente foram plotados os seguintes gráficos de superfície de resposta: Q_e *versus* concentração inicial e pH da solução de CV (FIGURA 12), Q_e *versus* pH da solução de CV e massa inicial de adsorvente (FIGURA 13) e Q_e *versus* concentração inicial de CV e massa inicial de adsorvente (FIGURA 14).

Figura 12 - Gráfico da superfície de resposta para a capacidade de adsorção versus o efeito da concentração inicial e pH inicial da solução de CV na adsorção de CV por LAD (A), LAA (B), LAS (C) e LHS (D)

(Continua)

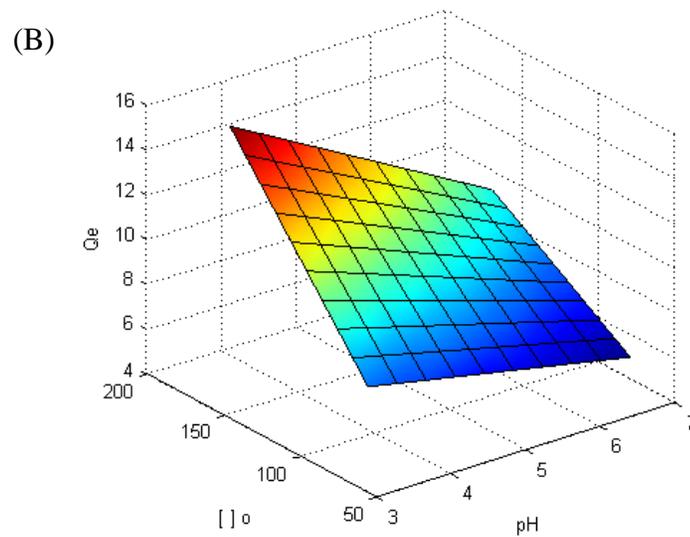
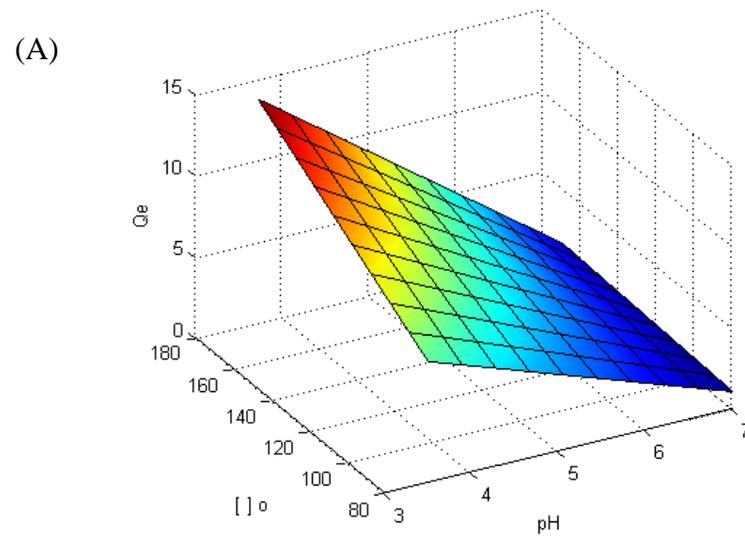
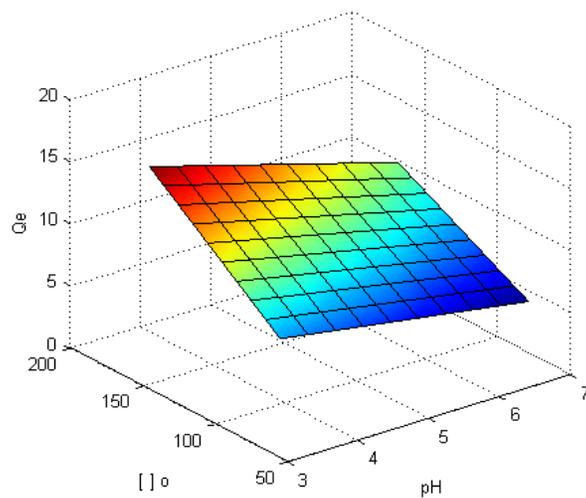


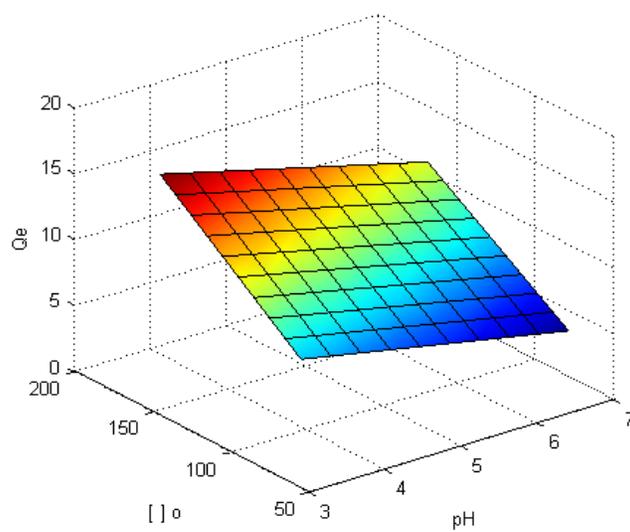
Figura 12 - Gráfico da superfície de resposta para a capacidade de adsorção versus o efeito da concentração inicial e pH inicial da solução de CV na adsorção de CV por LAD (A), LAA (B), LAS (C) e LHS (D)

(Conclusão)

(C)



(D)



Fonte: Do autor (2016).

Na Figura 12, pode ser visto que em todos os casos quando diminui o pH da solução e aumenta a concentração inicial de corante, favorece o processo de adsorção. Isso ocorre, pois o aumento do pH da solução torna a superfície do adsorvente carregada positivamente dificultando a adsorção de moléculas catiônicas, enquanto que o aumento da concentração aumenta a probabilidade de choque entre as moléculas do adsorvente e a superfície do adsorvato. De acordo com os dados apresentados, a melhor condição de adsorção é em pH baixo e em concentração de CV elevada. Os adsorventes tratados com ácido e base não se mostraram mais eficientes em relação ao adsorvente apenas lavado com água deionizada, uma vez que na melhor condição do experimento, o Q_e foi muito semelhante para todos os adsorventes avaliados.

A figura 13 (A), (B), (C) e (D) mostra a superfície de resposta obtida pela interação dos efeitos massa inicial de adsorvente e pH na capacidade de adsorção dos adsorventes LAD, LAA, LAS e LHS, quando a concentração inicial média de CV foi de 125 mg L^{-1} .

Figura 13 - Gráfico da superfície de resposta para a capacidade de adsorção versus o efeito da massa de adsorvente e pH inicial da solução de CV na adsorção de CV por LAD (A), LAA (B), LAS (C) e LHS (D)

(Continua)

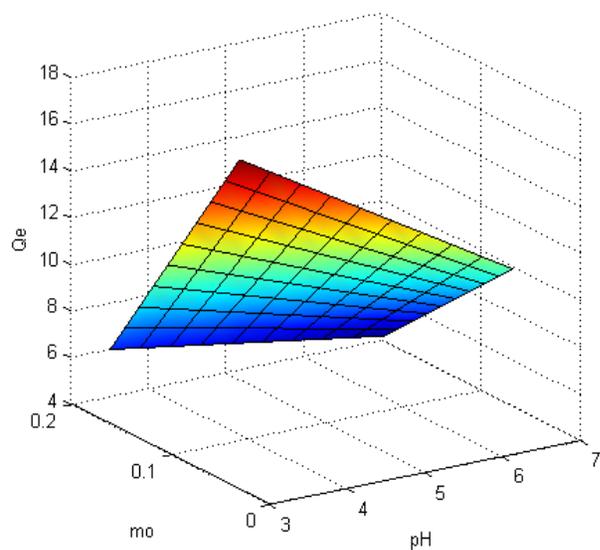
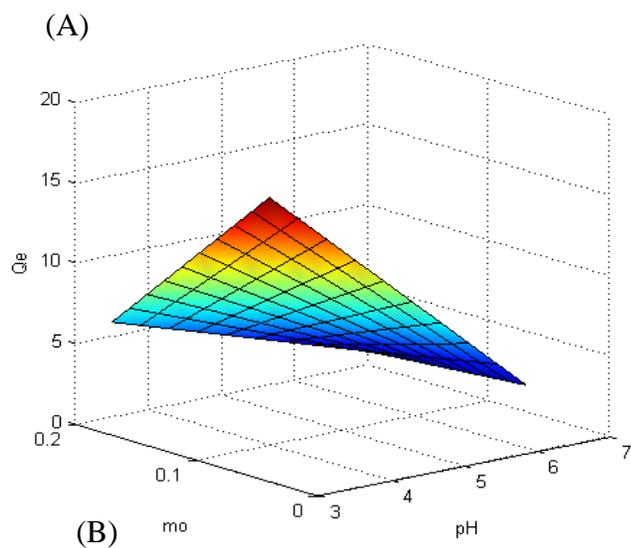
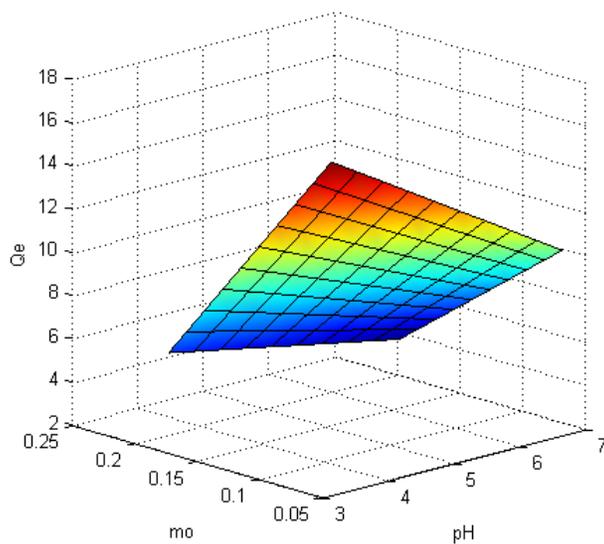


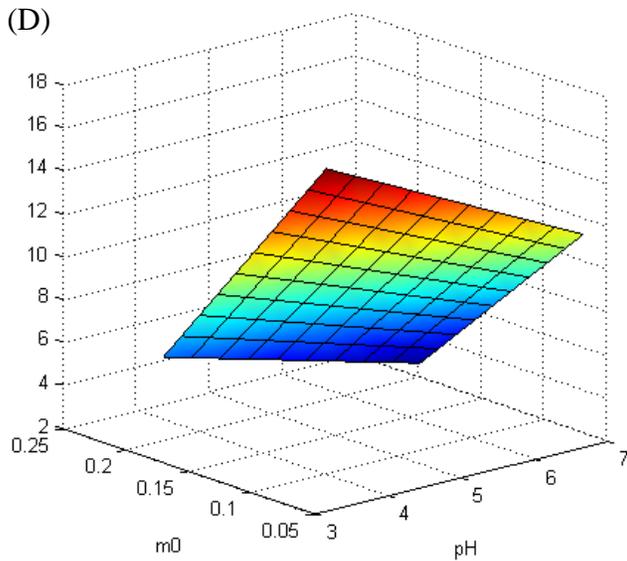
Figura 13 - Gráfico da superfície de resposta para a capacidade de adsorção versus o efeito da massa de adsorvente e pH inicial da solução de CV na adsorção de CV por LAD (A), LAA (B), LAS (C) e LHS (D)

(Conclusão)

(C)



(D)



Fonte: Do autor (2016).

Pela figura 13 é possível perceber que quando diminui o pH e a massa de adsorvente, aumenta a capacidade de adsorção, confirmando o que foi observado na figura 12. Isso ocorre porque o aumento da quantidade de adsorvente pode prejudicar a agitação da solução contendo o corante, fazendo com que haja uma aglomeração das partículas do adsorvente diminuindo assim a quantidade de sítios de adsorção expostos. Pela figura 13 ainda é possível observar que a maior Q_e ocorre na região de menor pH e menor massa de adsorvente. Novamente, a Q_e não apresentou diferença significativa quando se utilizou o lodo de lavador de gás tratado com ácidos e base em relação ao lodo apenas lavado com água deionizada.

A figura 14(A), (B), (C) e (D) mostra a capacidade de adsorção *versus* o efeito da massa de adsorvente e concentração da solução de CV na adsorção de CV por LAD (A), LAA (B), LAS (C) e LHS (D) quando o valor de pH médio foi de 5,25.

Figura 14 - Gráfico da superfície de resposta para a capacidade de adsorção versus o efeito da massa de adsorvente e concentração da solução de CV na adsorção de CV por LAD (A), LAA (B), LAS (C) e LHS (D).

(Continua)

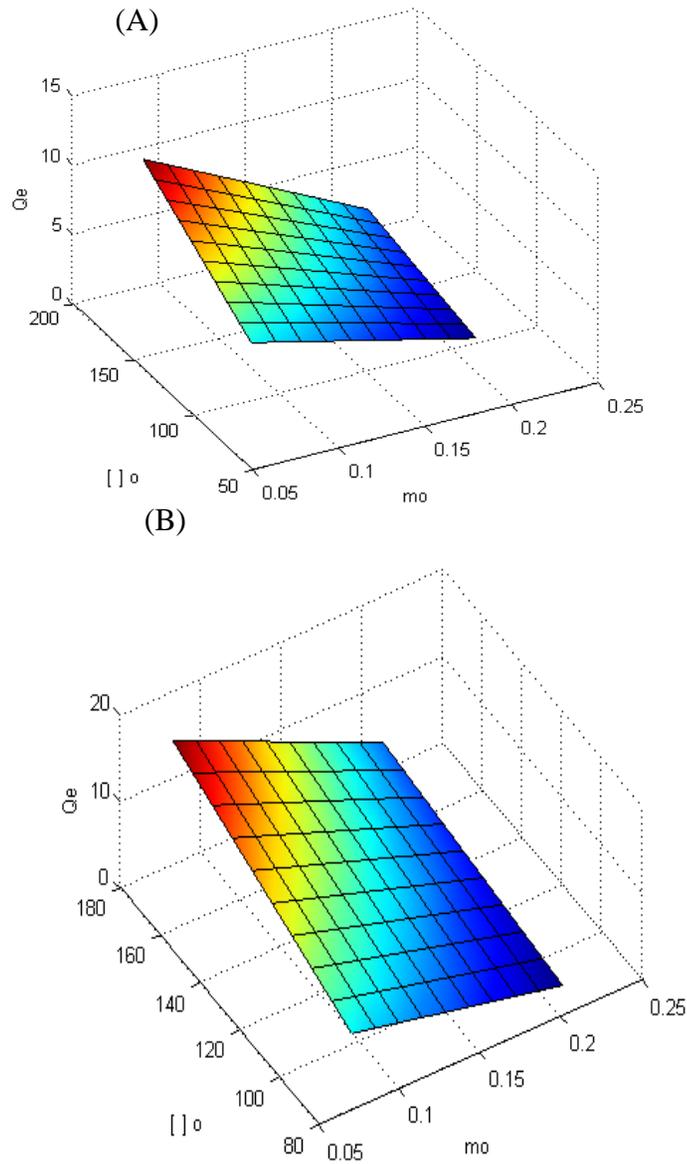
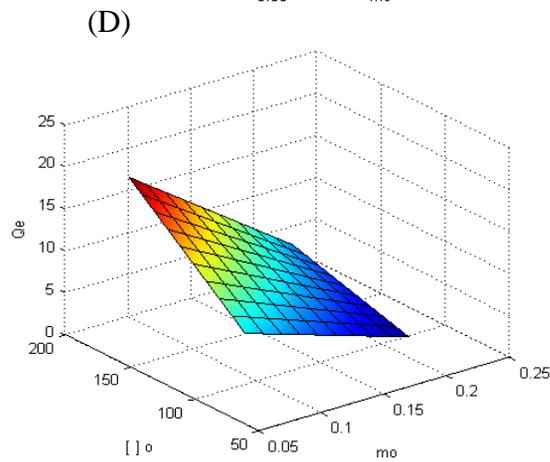
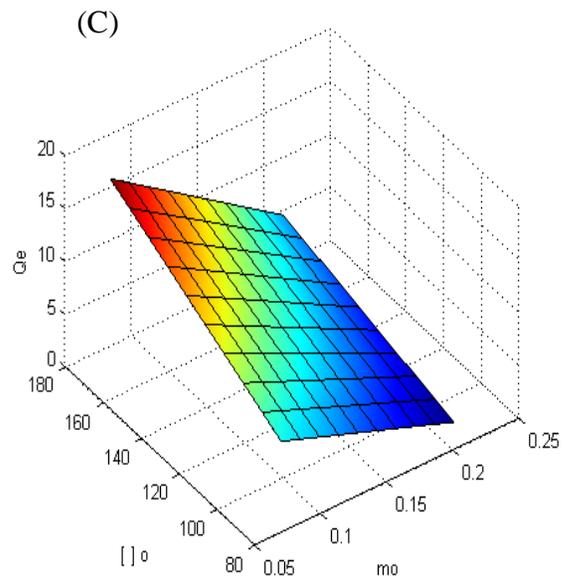


Figura 14 - Gráfico da superfície de resposta para a capacidade de adsorção versus o efeito da massa de adsorvente e concentração da solução de CV na adsorção de CV por LAD (A), LAA (B), LAS (C) e LHS (D).

(Conclusão)



Fonte: Do autor (2016).

Confirmando o que foi observado nas figuras 11, a diminuição da massa inicial de adsorvente e o aumento da concentração de corante favorece o processo de adsorção.

Desta forma, de acordo com a equação 8, com os dados obtidos pela análise da superfície de resposta e considerando a viabilidade e praticidade do processo de adsorção, a melhor condição para se realizar a adsorção do CV nos adsorventes LAD, LAS, LAA e LHS foi: pH da solução de CV: 3,5, concentração inicial da solução de CV: 170 mg L⁻¹ e massa inicial de adsorvente: 0,07g

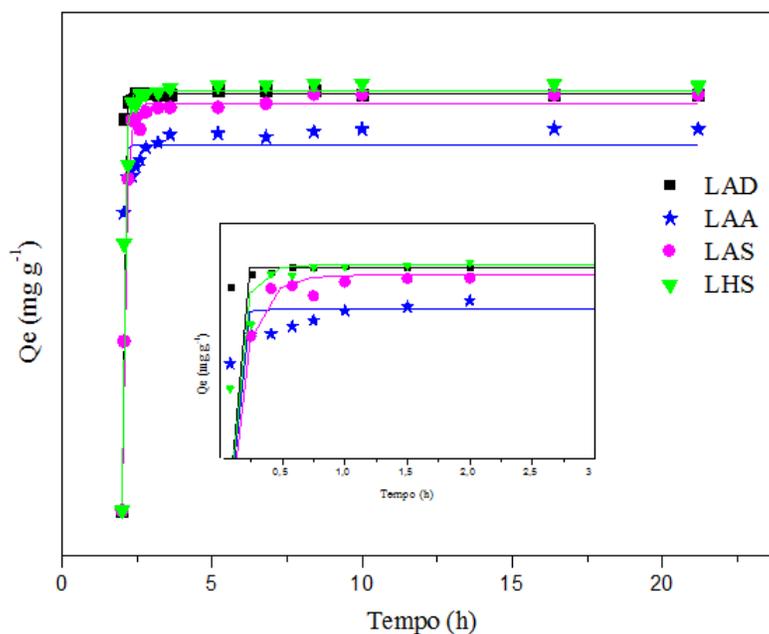
$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_2x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (8)$$

6.2.2 Estudo cinético do processo de adsorção

O estudo cinético foi realizado para os adsorventes LAD, LAS, LAA e LHS nas condições otimizadas pela MSR, variando o tempo de adsorção de 5 minutos a 24 horas. O gráfico tempo de adsorção (h) *versus* Q_e (mg L⁻¹) (FIGURA 15) mostra que o tempo de equilíbrio para a adsorção de CV em LAD, LAA, LAS, e LHS foi 122, 35, 91 e 45 minutos para LAD, LAA, LAS, e LHS respectivamente. A comparação do tempo de equilíbrio entre os adsorventes avaliados permitiu concluir que o tratamento com ácido acético foi o que mais acelerou o equilíbrio de adsorção do corante, seguido pelo tratamento com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, uma vez que o tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção utilizando estes adsorventes foi respectivamente 3,51; 2,72 e 1,35 vezes menor que aquele utilizando LAD. Desta forma, é possível concluir que os tratamentos com ácido acético, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio aplicados ao lodo foram eficientes para reduzir o tempo de equilíbrio da adsorção de CV. Na figura 15, ainda é possível observar que o LAA, LAS e LHS apresentaram maior capacidade de adsorção em um mesmo intervalo de tempo quando comparado ao LAD.

Para assegurar que o equilíbrio tenha sido atingido, os testes de adsorção foram realizados com o tempo de contato de três horas.

Figura 15 - Efeito do tempo de contato na remoção do CV por LAD, LAA, LAS e LHS.



Fonte: Do autor (2016).

6.2.2.1 Modelos cinéticos

Com o intuito de investigar os mecanismos de adsorção e as etapas controladoras do processo, os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Avrami foram utilizados para testar os dados experimentais. O ajuste dos dados foi feito com base nas equações de Lagergren (Equação 1), Ho e McKay (Equação 2) e Avrami (Equação 3) e é apresentado na tabela 12.

Tabela 9 - Ajuste dos dados experimentais da adsorção de CV em LAD, LAA, LAS e LHS aos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Avrami.

Modelo Cinético	Parâmetros	Adsorventes			
		LAD	LAA	LAS	LHS
Pseudo primeira ordem	R ²	0,9681	0,9991	0,9941	0,9840
	Erro Padrão	0,9872	0,1865	0,5144	0,8197
	Q _e (mg g ⁻¹)	20,239	23,0295	22,5049	23,1619
	k ₁ (min ⁻¹)	0,3256	0,5674	0,4105	0,1739
Pseudo segunda ordem	R	0,9949	0,9999	0,9887	0,9973
	Erro Padrão	0,5585	0,0999	1,0064	0,4799
	Q _e (mg g ⁻¹)	20,7677	23,1546	23,4822	23,9294
	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0299	0,1257	8,39E-03	0,0241
Avrami	R	0,9839	0,9995	0,9971	0,992
	Erro Padrão	1,0275	0,1941	0,5655	0,8532
	Q _e (mg g ⁻¹)	20,239	23,03	22,5	23,16
	k _{AV} (min ⁻¹)	4,421	25,85	-2,575	7,36E-02
	n	7,37E-02	2,195e10-2	-4,29E-02	2,362

Pela Tabela 12, é possível perceber que nas condições otimizadas, a cinética de adsorção do CV para o adsorvente LAS segue o modelo de pseudo primeira ordem indicando que a velocidade de remoção do adsorvato em relação ao tempo é proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos no sólido. Já para o LAD, LAA e LHS, a cinética de adsorção segue o modelo de pseudossegunda ordem, ou seja, a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da

quantidade adsorvida no equilíbrio. Este modelo pressupõe que, no processo de adsorção, a etapa limitante de velocidade deve-se à adsorção química que pode envolver forças de valência por meio de compartilhamento ou troca de elétrons entre o corante e o adsorvente (HO, 2006; HO; MCKAY, 1999).

A análise das constantes de velocidade revela que a adsorção em LAA, LAS e LHS é mais rápida que em LAD, justificando os tratamentos ácidos e básico.

6.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção permitem determinar a forma como o adsorvato interage com o adsorvente e calcular alguns parâmetros que descrevem o comportamento de adsorção para diferentes sistemas.

Os dados experimentais foram ajustados seguindo os modelos de Langmuir, Freundlich, e Sips estão apresentados na Tabela 13, onde pode ser visto que os dados experimentais melhor se ajustaram ao modelo de Sips, indicando que a remoção do corante CV envolve adsorção na superfície heterogênea, com distribuição energética dos sítios ativos.

Tabela 10 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos de isoterma.

Isoterma	Parâmetros	Adsorventes			
		LAD	LAA	LAS	LHS
Langmuir	$Q_m \text{ exp}$ (mg g^{-1})	107,27	77,32	95,59	94,6
	R^2	0,9815	0,9911	0,9817	0,9928
	Q_m (mg g^{-1})	171,44	142,612	154,06	107,56
	K_L (L mg^{-1})	0,0084	0,0324	0,0020	0,0189
	Erro padrão	8,2141	6,2079	8,0698	4,5423
Freundlich	R^2	0,9543	0,9656	0,9696	0,9877
	n_F	1,6208	2,0178	1,7636	2,2427
	K_F ($\text{mg}^{1-(1/n_F)} \text{L}^{1/n_F}$)	4,0786	10,6035	2,1267	7,7293
	Erro padrão	12,84	12,083	10,365	5,9362
Sips	R^2	0,9962	0,9915	0,9841	0,9964
	Q_m (mg g^{-1})	117,68	132,97	119,28	137,68
	K_s ($\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	0,0176	0,0393	0,0033	0,0093
	n_s	0,5361	0,9045	0,6801	1,3436
	Erro padrão	3,9703	6,4035	7,8365	3,4191

Q_m : capacidade máxima de adsorção da monocamada; K_L : constante de Langmuir; n_F : constante da intensidade da adsorção; K_F : constante de Freundlich relativa à capacidade de adsorção; K_s : constante de adsorção de Sips; n_s : expoente de Sips; R : coeficiente de correlação; b_{DR} : Constante correspondente a energia de adsorção; E_{ads} : energia de adsorção

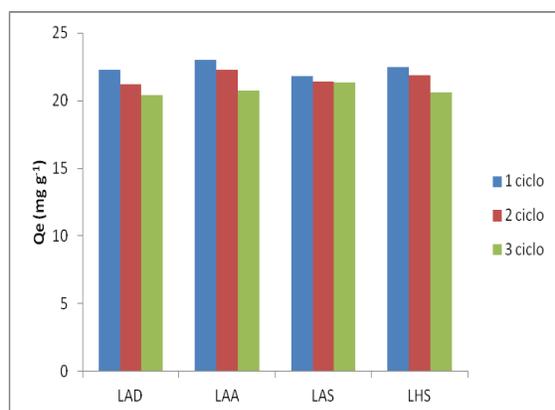
Fonte: Do autor (2016)

Pode ser visto que a quantidade experimental de corante removido pelo LAD, LAA, LAS e LHS foi de 107,27 mg g⁻¹, 77,32mg g⁻¹, 95,59 mg g⁻¹ e 94,6 mg g⁻¹ respectivamente, indicando que entre os quatro tratamentos químicos aos quais foi submetido o lodo in natura, o tratamento que mais contribuiu para melhorar a capacidade de remoção do corante CV foi o tratamento com água deionizada (LAD).

7 TESTES DE REUSO

Três ciclos de adsorção foram conduzidos para avaliar a possibilidade de regeneração dos adsorventes LAD, LAA, LAS e LHS. Com base nestes testes, foi possível verificar que os adsorventes avaliados possuem excelente capacidade de regeneração, uma vez que não houve redução significativa da capacidade de adsorção do CV após os sucessivos testes de adsorção – dessorção do corante (FIGURA 16).

Figura 16 - Teste de reuso dos adsorventes LAD, LAA, LAS e LHS.



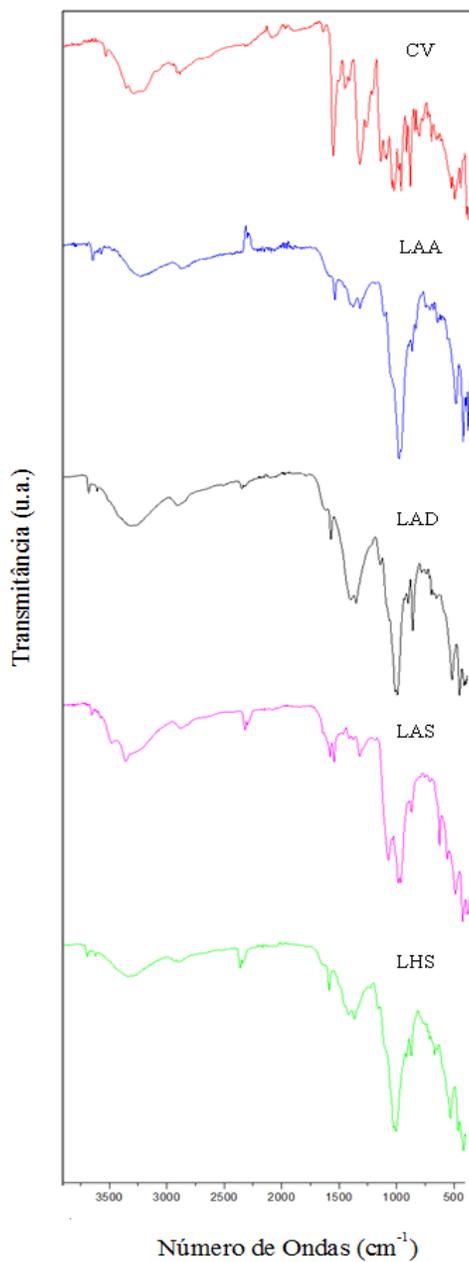
Fonte: Do autor (2016)

A adsorção CV nos adsorventes avaliados foi comprovada pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (FIGURA 17) que permite confirmar a presença do corante na superfície dos adsorventes, uma vez que aparecem bandas típicas dos anéis aromáticos presentes na estrutura do CV, como as bandas harmônicas na região de 2200 a 1700 cm⁻¹, bandas de C=C do anel aromático na faixa de 1650 a 1400 cm⁻¹, e bandas indicativas de deformação angular fora do plano de C-H na região de 900 e 700 nm, que pode ser confundida com deformação angular do

plano das ligações C=C do anel na região de 700nm (FIGURA YY) (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMBLE, 2005).

A presença dessas bandas foi observada nos espectros de FTIR de todos os adsorventes testados, comprovando que todos os tratamentos aos quais foi submetido o lodo de lavador de gás contribuíram para adsorção do corante.

Figura 17 - Espectro FTIR do corante cristal violeta puro (CV) e após adsorção do CV para LAA, LAD, LHS e LAS.



Fonte: Do autor (2016).

8 CONCLUSÃO

Os tratamentos com ácido acético e hidróxido de sódio, aos quais foi submetido o lodo oriundo de lavador de gás utilizado no processo de produção de fertilizantes, não provocaram mudanças significativas nos grupos funcionais quando comparados com os grupos presentes no lodo lavado apenas com água deionizada. Já o tratamento com ácido sulfúrico provocou alteração em alguns grupos funcionais do material.

Apesar da baixa área superficial do LAD, LAA, LAS e LHS, a análise do potencial zeta dos adsorventes indicou que todos os materiais têm forte tendência em adsorver moléculas catiônicas como o cristal violeta.

A metodologia da superfície de resposta permitiu concluir que todos os parâmetros analisados foram significantes no processo de adsorção, sendo que a concentração de corante na solução teve um efeito positivo, enquanto o pH da solução e a massa de adsorvente tiveram efeito negativo. Sendo assim, as condições ótimas para adsorção do cristal violeta em LAD, LAA, LAS e LHS foi concentração de corante de 170 mg L^{-1} , pH de 3,5 e massa de adsorvente de 0,07g.

O estudo cinético mostrou que o tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção diminuiu quando se utilizou os adsorventes tratados com ácidos e base e que o modelo cinético de pseudoprimeira ordem foi o que mais se ajustou à adsorção utilizando o LAS, enquanto que para o LAA, LHS e LAD, o melhor ajuste foi para o modelo de pseudossegunda ordem.

Pode ser visto que a quantidade experimental de corante removido pelo LAD, LAA, LAS e LHS foi de $107,27 \text{ mg g}^{-1}$, $77,32 \text{ mg g}^{-1}$, $95,59 \text{ mg g}^{-1}$ e $94,6 \text{ mg g}^{-1}$ respectivamente, indicando que entre os quatro tratamentos químicos aos quais foi submetido o lodo in natura, o tratamento que mais contribuiu para melhorar a capacidade de remoção do corante CV foi o tratamento com água deionizada (LAD).

Desta forma, o melhor tratamento foi com água deionizada, uma vez que além de ter apresentado a maior capacidade de adsorção do corante CV entre os tratamentos estudados, mostrou-se ser mais econômico e correto ambientalmente.

REFERÊNCIAS

- ABO-AMER, A. E. et al. Biosorption of aluminum, cobalt, and copper ions by *Providencia Rettgeri* isolated from wastewater. **Journal of Basic Microbiology**, Weinheim, v. 53, n. 6, p.477-488, June 2013.
- AHMAD, M. et al. Modeling adsorption kinetics of trichloroethylene onto biochars derived from soybean stover and peanut shell wastes. **Environmental Science Pollution Research**, Landsberg, v. 20, n. 12, p. 8364–8373, Dec. 2013.
- AKALIN, M. K. et al. Sage oil extraction and optimization by response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, Oxford, v. 76, p. 829–835, Dec. 2015.
- AKSU, Z.; KARABAYIR, G. Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of gryfalan black rl metal-complex dye. **Bioresour Technology**, Barking, v. 99, n. 16, p.7730–7741, Nov. 2008.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Agricultural peels for dye adsorption: a review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 200, p. 381–389, Dec. 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10.007** resíduos sólidos: amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 21 p.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008. 427 p.
- ATTA, A. M. et al. Characterization of reactive amphiphilic montmorillonite nanogels and its application for removal of toxic cationic dye and heavy metals water pollutants. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 31, p. 374–384, Nov. 2015.
- BAZARGAN, A. et al. Utilization of rice husks for the production of oil sorbent materials. **Cellulose**, Bucharest, v. 21, n. 3, p. 1679–1688, June 2014.
- BAZZO, A. **Aplicação e caracterização do caroço de abacate (*Persea americana* mil) como adsorvente na remoção do corante violeta cristal**. 2015. 71 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

BÔSSO, A. R. S. A. **Desenvolvimento do software PlanEx de planejamento de experimentos online e sua aplicação didática na pós-graduação.** 2012. 172 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2012.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUTER, J. S. **Statistics for experimenters.** New York: John Wiley, 1978. 664 p.

BRATTI, F. C. **Uso da cama de aviário como fertilizante orgânico na produção de aveia preta e milho.** 2013. 70 p. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Federal do Paraná, Dois Vizinhos, 2013.

BRUNS, R. E.; BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. **Como fazer experimentos:** pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Bookman Editora, 2010. 414 p.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corante aniônico de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão.** 2010. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

CHAKRABORTY, S.; CHOWDHURY, S.; SAHA, P. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.86, n. 4, p. 1533-1541, Oct. 2011.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameter. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. Lausanne, 157, n. 1, p. 111-116, Apr. 2003.

DEJAEGHER, B.; DURAND, A.; HEYDEN, Y. V. Experimental design in method derived from soybean stover and peanut shell wastes. **Environmental Science Pollution Research**, Landsberg, v. 20, p. 8364–8373, 2013.

DONCEA, S.; ION, R. FTIR (DRIFT) analysis of some printing inks from the 19th and 20th centuries. **Revue Roumaine de Chimie**, Bucarest, v. 59, n. 3/4, p. 173-189, Mar. 2014.

ELEMEN, S.; KUMBASAR, E. P. A.; YAPAR, S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. **Dyes and Pigments**, London, v. 95, n. 1, p. 102-111, Oct. 2002.

ELEMEN, S.; KUMBASAR, E. P. A.; YAPAR, S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. *Dyes and Pigments*, London, v. 95, n. 1, p. 102-111, Oct. 2002.

FERREIRA, A. F. F. **Caracterização das cinzas de lavador de gás proveniente de atividade agroindustrial para proposta de estudo de reutilização**. 2014. 52 p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

FRIJTERSA, C. T. M. J. et al. Decolorizing and detoxifying textile wastewater, containing both soluble and insoluble dyes, in a full scale combined anaerobic/aerobic system. *Water Research*, New York, v. 40, n. 6, p. 1249–1257, Mar. 2006.

GARCIA-MONTAÑO, J. et al. The testing of several biological and chemical coupled treatments for Cibacron Red FN-R azo dye removal. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 154, n. 1/3, p. 484–490, June 2008.

GARCIA-MORALES, M. A. Integrated advanced oxidation process (ozonation) and electrocoagulation treatments for dye removal in denim effluents. *International Journal of Electrochemical Science*, Amsterdam, v. 8, n. 6, p. 8752-8763, June 2013.

GHOREISHI, S. M. et al. Application of multivariate optimization to electrochemical determination of methyldopa drug in the presence of diclofenac at an nanostructured electrochemical sensor. *Sensors and Actuators B*, Lausanne, v. 221, p. 576–585, Dec. 2015.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, New York, v. 47, n. 3, p. 755-765, June 1974.

GÓES, M. C. C. **Palha de carnaúba como removedor de corantes azul de metileno e cristal violeta**. 2013. 104 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2013.

GUO, X. et al. Molecular association of adsorbed water with lignocellulosic materials examined by micro-FTIR spectroscopy. *International Journal of Biological Macromolecules*, Guildford, v. 83, p. 117-125, Feb. 2016.

GUPTA, A.; GARG, A. Utilization of sewage sludge derived adsorbents for the removal of recalcitrant compounds from wastewater: mechanistic aspects, isotherms, kinetics and thermodynamics. **Bioresource Technology**, Barking, v. 194, p. 214–224, Oct. 2015.

GWON, J. G. et al. Characterization of chemically modified wood fibers using FTIR spectroscopy for biocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 116, n. 6, p. 3212–3219, June 2010.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica – UV/H₂O₂ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HE, Y.; DING, L.; SU, B. Vertically ordered silica mesochannels as preconcentration materials for the electrochemical detection of methylene blue. **Science China Chemistry**, China, v. 58, n. 10, p. 1593–1599, Abr. 2015.

HELBY, W. A. Adsorption isotherms studies. **Chemical Engineers**, London, v. 59, p. 153-158, 1952.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 136, n. 3, p. 681-689, Aug. 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry**, London, v. 34, n. 5, p. 451-465, July 1999.

HONG, G. B. et al. Dichloromethane treatment by mesoporous metal catalysts. **Journal Chinese Institute of Engineers**, Essex, v. 38, n. 7, p. 908-917, May 2015.

HOSSEINI, E. K.; MOGHADDAM, A. M. R.; HASHEMI, S. H. Post-treatment of anaerobically degraded azo dye Acid Red 18 using aerobic moving bed biofilm process: enhanced removal of aromatic amines. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 195, p. 147–154, Nov. 2011.

JAHAGIRDAR, S. S.; SHRIHARI, S.; MANU, B. Reuse of incinerated textile mill sludge as adsorbent for dye removal. **KSCE Journal of Civil Engineering**, Amsterdam, v. 19, n. 7, p. 1982-1986, Nov. 2015.

JANYASUTHIWONG, S. et al. Copper, lead and zinc removal from metal contaminated wastewater by adsorption onto agricultural wastes. **Environmental Technology**, London, v. 36, n. 24, p. 3071-3083, 2015.

KHARAT, D. S. Preparing Agricultural residue based adsorbents for removal of dyes from effluents: a review. **Brasilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 1-12, jan./mar. 2015.

KOMY, Z. R. et al. Kinetic study for copper adsorption onto soil minerals in the absence and presence of humic acid. **Chemosphere**, Oxford, v. 99, p. 117–124, Mar. 2014.

KOUPAIE, E. H.; MOGHADDAM, M. R. A.; HASHEMI, S. H. Post-treatment of anaerobically degraded azo dye Acid Red 18 using aerobic moving bed biofilm process: enhanced removal of aromatic amines. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 195, p. 147–154, Nov. 2011.

KYZAS, G. Z.; KOSTOGLU, M. Green adsorbents for wastewaters: a critical review. **Materials**, Oxford, v. 7, n. 1, p. 333-364, 2014.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substance. **Kongl Svenka Vetenskapsakad Handl**, Oikos, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 40, n. 9, p. 1361-140, 1918.

LIU, N. et al. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: a comparative study. **Bioresource Technology**, Barking, v. 198, p. 55–62, Dec. 2015.

MAGRISOTIS, Z. M. et al. Adsorption of etheramine on kaolinite: A cheap alternative for the treatment of mining effluents. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 184, n. 1/3, p. 465-471, Dec. 2010.

MAGRISOTIS, Z. M. et al. Castor bean (*Ricinus communis* L.) presscake from biodiesel production: an efficient low cost adsorbent for removal of textile dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 2, n. 3, p. 1731-1740, Sept. 2014a.

MAGRISOTIS, Z. M. et al. Removal of dyes by lignocellulose adsorbents originating from biodiesel production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 2, n. 4, p. 2199-2210, Dec. 2014b.

MAGRITIS, Z. M. et al. Removal of dyes by lignocellulose adsorbents originating from biodiesel production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 2, n. 4, p. 2199-2210, Dec. 2014c.

MAHMOOD-UL-HASSAN, M. et al. Kinetics of cadmium, chromium, and lead sorption onto chemically modified sugarcane bagasse and wheat straw. **Environmental Monitoring Assessment**, Dordrecht, v. 187, n. 7, p. 187- 470, July 2015.

MALAMIS, S.; KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 15, p. 428-461, May 2013.

MALEY, A. M.; ARBISER, J. L. Gentian violet: a 19th century drug re-emerges in the 21st century. **Experimental Dermatology**, Copenhagen, v. 22, n. 12, p. 775–780, Dec. 2013.

MASSIE, B. J.; SANDERS, T. H.; DEAN, L. L. Removal of heavy metal contamination from peanut skin extracts by waste biomass adsorption. **Journal of Food Process Engineering**, Westport, v. 38, n. 6, p. 555–561, Dec. 2015.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIO, T. P. **Units operations of chemical engineering**. 5. ed. New York: McGraw Hill, 1993. 1168 p.

MITTAL, A. et al. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 343, n. 2, p. 463-473, Mar. 2010.

MORI, M.; CASSELLA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 2039-2045, ago. 2009.

NUNES, C. A. et al. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, n. 11, p. 2003-2010, out./nov. 2012.

ONG, S. et al. Plackett–Burman design and response surface methodological approach to optimize basic dyes removal using sugarcane bagasse. **Desalination and Water Treatment**, New York, v. 25, n. 1/3, p. 310-318, 2011.

PEREZ, A. A.; POZNYAK, T. I.; CHAIREZ, J. I. Effect of the interaction between dye and acetic acid on the decomposition of Basic Green 4 with additive by ozone. **Journal of Environmental Science and Health. Part A**, v. 49, n. 1, p. 18-26, 2014.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A**, Elmsford, v. 10, n. 5, p. 716-724, May 2009.

RAHIMI, S. et al. Optimization of lead removal from aqueous solution using goethite/chitosan nanocomposite by response surface methodology. **Colloids and Surfaces A: physicochemical engineering aspects**, Amsterdam, v. 484, p. 216–225, Nov. 2015.

RAJESHKANNAN, R.; RAJASIMMAN, M.; RAJAMOCHAN, N. Decolourization of malachite green using tamarind seed: optimization, isotherm and kinetic studies. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, Oxford, v. 17, n. 1, p. 67-79, 2011.

RATHNAYAKE, S. I. et al. Structural and thermal properties of inorganic–organic montmorillonite: implications for their potential environmental applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 459, p. 17–28, Dec. 2015.

REZGUI, A. et al. Biosorption of zinc from aqueous solution by dried activated sludge biomass. **Desalination and Water Treatment**, New York, v. 56, n. 10, p. 2699-2705, 2015.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by power and porous solids: principles, methodology and applications**. Marselha: Academic Press, 2013. 646 p.

SADEGH, H. et al. Microwave-assisted removal of malachite green by carboxylate functionalized multi-walled carbon nanotubes: Kinetics and equilibrium study. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 206, p. 151-158, June 2015.

SALES, P. F. **Aplicações ambientais de argilominerais modificados por tratamento ácido: a busca por materiais ecoamigáveis**. 2013. 141 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

SALES, P. F. et al. Comparative analysis of tropaeolin adsorption onto raw and acid-treated kaolinite: optimization by response surface methodology. **Journal of Environmental Management**, London, v. 15, p. 144-152, Mar. 2015.

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. **Desalination**, Oxford, v. 280, n. 1/3, p. 1-13, Oct. 2011.

SÄRKKÄ, H.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Recent developments of electro-oxidation in water treatment: a review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 754, p. 46-56, Oct. 2015.

SHARIF, K. M. et al. Experimental design of supercritical fluid extraction: a review. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 124, p. 105-116, Mar. 2014.

SHARMA, J.; MISHRA, I. M.; KUMAR, V. Mechanistic study of photo-oxidation of Bisphenol-A (BPA) with hydrogen peroxide (H₂O₂) and sodium persulfate (SPS). **Journal of Environmental Management**, London, v. 166, p. 12-22, Jan. 2016.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMBLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 508 p.

SINGH, K. P. et al. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, n. 2/3, p. 1462-1473, Feb. 2011.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **Journal Physics and Chemistry**, Oxford, v. 16, p. 490-495, 1948.

SONG, H.; YOU, S.; JIA, X. Synthesis of fungus-like MoS₂ nanosheets with ultrafast adsorption capacities toward organic dyes. **Applied Physics**, Berlin, v. 121, n. 2, p. 541-548, Nov. 2015.

SONG, W. et al. Treatment of dissolved perchlorate by adsorption-microbial reduction. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 279, p. 522-529, Nov. 2015.

SOUZA, R. M. P.; LEÃO, V. A.; PINA, P. S. Remoção de metais pesados em resíduos sólidos: o caso das baterias de celular. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 58, n. 4, p. 375-379, out./dez. 2005.

SUDO, Y. et al. Structural changes in the O-decay accelerated mutants of pharaonic phoborhodopsin. **Biochemistry**, Washington, v. 47, p. 2866–2874, 2008.

SUN, L. et al. Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids. **Bioresource Technology**, Barking, v. 198, p. 300–308, Dec. 2015.

SZAFRAN, M. et al. Spectral and structural studies of dimethylphenyl betaine hydrat. **Spectrochimica Acta. Part A: molecular and biomolecular spectroscopy**, Kidlington, v. 128, p. 844-851, July 2014.

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TIAN, C. et al. Preparation of highly charged Cellulose nanofibrils using high-pressure homogenization coupled with strong acid hydrolysis pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, London, v. 136, p. 485–492, Jan. 2016.

TONUCCI, M. C.; GURGEL, L. V. A.; AQUINO, S. F. Activated carbons from agricultural byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 74, p. 111–121, Nov. 2015.

TOOR, M.; JIN, B. Adsorption characteristics isotherm kinetics and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 187, p. 79-88, Apr. 2012.

TRESINTSI, S. et al. Kinetic modeling of AS(III) and AS(V) adsorption by a novel tetravalent manganese ferrous hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 460, p. 1-7, Dec. 2015.

TRIPATHY, S. K.; RAMAMURTHY, Y.; KUMAR, C. R. Modeling of high-tension rollseparator for separation of titanium bearing minerals. **Powder Technology**, Lausanne, v. 201, n. 2, p. 181–186, July 2010.

UMBUZEIRO, G. et al. Azo dyes are major contributors to the mutagenic activity detected in the Cristais River Waters. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, New York, v. 44, n. 3, p. 233, Jan. 2004.

VARGAS, A. M. M. et al. Kinetic and equilibrium studies: adsorption of food dyes acid yellow 6, acid yellow 23 e acid red 18 on activated carbon from flamboyant pods. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 181/182, p. 243-250, Feb. 2012.

VIEIRA, S. S. et al. Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: an efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 183, p. 152-161, Feb. 2012.

WANG, N. et al. A comparative study of microwave-induced pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass. **Bioresource Technology**, Barking, v. 190, p. 89-96, Aug. 2015.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**, New York, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WENG, C. et al. Effective removal of copper ions from aqueous solution using base treated black tea waste. **Ecological Engineering**, Oxford, v. 67, p. 127-133, June 2014.

XIONG, Y. et al. Investigation on the removal of Mo(VI) from MO-Re containing wastewater by chemically modified persimmon residue. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 13, p. 6857-6862, July 2011.

YAO, W. et al. Removal of crystal violet dye from wastewater by solidified land filled sludge and its modified products. **Journal of Environmental Studies**, London, v. 24, n. 2, p. 777-785, 2015.

ZACARONI, L. M. et al. Natural clay and commercial activated charcoal: properties and application for the removal of copper from cachaça. **Food Control**, Guildford, v. 47, p. 536-544, Jan. 2015.

ZHANG, X. Y. et al. Formulation optimization of dihydro artemisinin nanostructured lipid carrier using response surface methodology. **Powder Technology**, Lausanne, v. 197, n. 1/2, p. 120-128, Jan. 2010.