

UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

ARTHUR CANTALICE COUTO

AVALIAÇÃO DO USO DA FIBRA DO SISAL, COMO ADSORVENTE PARA O
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO PROCESSO DE TINGIMENTO DE
INDÚSTRIAS TÊXTEIS

ARTHUR CANTALICE COUTO

AVALIAÇÃO DO USO DA FIBRA DO SISAL, COMO ADSORVENTE PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO PROCESSO DE TINGIMENTO DE INDÚSTRIAS TÊXTEIS

Monografia apresentada como Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), à coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do Título de Engenheiro Sanitarista e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

C871a Couto, Arthur Cantalice.

Avaliação do uso da fibra do sisal, como adsorvente para o tratamento de águas residuárias do processo de tingimento de indústrias têxteis [manuscrito] / Arthur Cantalice Couto. - 2019.

46 p.: il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2019.

"Orientação : Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira , Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental -CCT."

1. Indústrias têxteis. 2. Recursos hídricos. 3. Fibra do Sisal. 4. Adsorvente. I. Título

21. ed. CDD 628

Elaborada por Giulianne M. Pereira - CRB - 15/714

BC/UEPB

ARTHUR CANTALICE COUTO

AVALIAÇÃO DO USO DA FIBRA DO SISAL, COMO ADSORVENTE PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO PROCESSO DE TINGIMENTO DE INDÚSTRIAS TÊXTEIS

Monografia apresentada como Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), à coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro Sanitarista e Ambiental.

Aprovado em: <u>02 | 12 | 20 | 9</u>

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira (Orientador) Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Profa. Dra. Neyliane Costa de Souza (Examinadora I) Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Profa. Dra. Marcia Ramos Luiz (Examinadora ff)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

A Deus, aos meus pais e meus irmãos, pelo apoio incondicional durante toda minha vida. DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder o dom da vida e me nutrir de resiliência, força e discernimento para enfrentar todas as adversidades, sempre guiando meus passos nos momentos turbulentos e mostrando o melhor caminho.

Aos meus pais, Maria Risolene e Antônio Avelino, por permitirem que eu me dedicasse integralmente aos estudos e pelo suporte emocional e moral durante toda minha vida.

Aos meus irmãos, Bruno e Lívia, por serem exemplos de pessoas íntegras e honestas, sempre estando ao meu lado e ao meu irmão, especificamente, por me presentear com minha primeira sobrinha, Bruna, trazendo luz e amor.

À Lidiane Ramos, minha melhor companhia, pelo apoio nas horas boas e ruins, sempre me trazendo alento e conforto quando mais precisei. Aquela que sei que fica feliz com meu sucesso e me ampara no meu fracasso. Sem você, esse caminho seria mais árduo e sem cor.

Aos meus amigos de infância e colegas de curso, especialmente Sâmara Larriny e Dayana Ketlyn, por dividirem tantos momentos juntos.

Ao professor Dr. Fernando Fernandes Vieira, por sua orientação durante mais de dois anos, sempre atuando com humildade, ética e disponibilidade para sanar todas as minhas dúvidas. Tenha minha gratidão.

Ao professor aposentado Dr. Juarez Dantas, por me inserir no ambiente de pesquisas com apoio essencial do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC.

As professoras Márcia Ramos e Neyliane Costa, por terem aceito o convite para serem examinadoras do presente trabalho, e aos demais professores do departamento, por passarem, da melhor forma, seus conhecimentos para minha melhor formação.

Aos funcionários de serviços gerais e secretarias, por possibilitarem um ambiente sociável e harmonioso para o desenvolvimento das atividades acadêmicas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA/UEPB) pelo suporte computacional.

A todos que de alguma forma contribuíram para a minha formação. Muito obrigado.

RESUMO

Com a necessidade de atender à crescente demanda de produtos e serviços, as indústrias têm, muitas vezes, feito uso indiscriminado e irreversível de recursos naturais. Dentre os mais variados setores industriais, destacam-se as indústrias têxteis, em especial pela quantidade de água utilizada e dificuldade no tratamento dos efluentes gerados. Com o intuito de mitigar a contaminação dos recursos hídricos, tem-se buscado desenvolver alternativas para o tratamento desses efluentes, a exemplo da adsorção, principalmente utilizando materiais de baixo custo e fácil obtenção. Sendo assim, no presente trabalho avaliou-se a fibra do sisal como um adsorvente alternativo no tratamento de efluentes têxteis com a presença de corantes da cor laranja. A fim de se verificar a influência do pH no processo, os experimentos foram realizados utilizando soluções de pH 4,0 e 7,0, respectivamente. Inicialmente, realizou-se um planejamento fatorial do tipo 2³ com as variáveis massa de adsorvente, concentração da solução e tempo de contato em relação as respostas: quantidade adsorvida (qt) e porcentagem de remoção de corante (% Rem). Com isso, se verificou que para qt, todas as variáveis foram estatisticamente significantes para o processo com intervalo de confiança de 95%, já para a remoção de corante, apenas a concentração não foi significante. Além disso, a solução mais ácida apresentou melhor porcentagem de remoção do corante. No estudo da cinética de adsorção, as amostras, sob agitação de 60 rpm, foram coletadas a cada cinco minutos em um total de 60 minutos. Os resultados obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, ficando o segundo melhor ajustado aos dados em ambas as faixas de pH, apresentando maior R2. No estudo do equilíbrio de adsorção, as soluções, em diferentes diluições, permaneceram 180 minutos sob agitação de 60 rpm. Os dados obtidos foram aplicados as isotermas de Langmuir e Freundlich. Levando-se em consideração os valores de R², se verificou que a solução de pH 4,0 foi melhor representada pelo modelo de Langmuir e a solução de pH 7,0 foi melhor ajustada pela isoterma de Freundlich. Sendo assim, a fibra do sisal se mostrou eficaz como bioadsorvente do corante têxtil da cor laranja nas condições experimentais estudadas.

Palayras-Chave: Indústrias têxteis. Recursos hídricos. Fibra do sisal. Adsorvente.

ABSTRACT

With the need to meet the growing demand for products and services such as industries, often made indiscriminate and irreversible use of natural resources. Among the most varied industrial sectors, highlighted as industrial, especially for the amount of water used and difficulty in the treatment of generated effluents. In order to mitigate the contamination of water resources, he sought to develop alternatives for the treatment of these effluents, for example, adsorption, mainly using low cost materials and ease of use. Therefore, no work present is a sisal fiber as an alternative adsorbent in the treatment of textile effluent with the presence of orange dyes. In order to verify the influence of pH in the process, the experiments were performed using solutions of pH 4.0 and 7.0, respectively. Initially, we performed a type 2³ factorial design with adsorbent variations, solution concentration and contact time in relation to the responses: amount adsorbed (qt) and percentage change of dye (% Rem). With this, verify that the qt, all variables were statistically significant for the process with 95% confidence interval, while for dye removal, only the concentration was not significant. In addition, a more acidic solution showed the best percentage of dye removal. No adsorption kinetics studies, such as samples, under 60 rpm agitation, were collected every five minutes for a total of 60 minutes. The selected results were adjusted to the pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models, or the second best adjusted to the data in the pH ranges, presenting higher R2. No adsorption equilibrium studies, such as solutions, at different dilutions, remain 180 minutes under 60 rpm agitation. The captured data were used as Langmuir and Freundlich isotherms. Taking into account the values of R2, it was verified that the pH 4.0 solution was better represented by the Langmuir model and the pH 7.0 solution was better adjusted by the Freundlich isotherm. Thus, a sisal fiber proved to be effective as a adsorbent of the orange textile dye under the tested conditions.

Keywords: Textile industries. Water resources. Sisal fiber. Adsorbent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Aplicações da indústria têxtil	12
Figura 2.2 – Ilustração simplificada do fenômeno de adsorção	15
Figura 2.3 – Possíveis curvas e tipos de isotermas	18
Figura 2.4 – Sisal (<i>Agave Sisalana</i> Pierre)	20
Figura 3.1 – Farinha da fibra do sisal	24
Figura 4.1 – Equação da reta e coeficiente de determinação R²	28
Figura 4.2 – Gráfico de Pareto para variável qt na solução de pH 4,0	30
Figura 4.3 – Gráfico de Pareto para variável Remoção na solução de pH 4,0	30
Figura 4.4 – Gráfico de Pareto para variável qt na solução de pH 7,0	31
Figura 4.5 – Gráfico de Pareto para variável Remoção na solução de pH 7,0	31
Figura 4.6 – Curvas de contorno para as interações massa-concentração e m	ıassa-
tempo para variável qt na solução de pH 4,0	32
Figura 4.7 – Curvas de contorno para as interações massa-concentração e m	ıassa-
tempo para variável remoção na solução de pH 4,0	33
Figura 4.8 – Curvas de contorno para as interações massa-concentração e m	ıassa-
tempo para variável qt na solução de pH 7,0	33
Figura 4.9 – Curvas de contorno para as interações massa-concentração e m	ıassa-
tempo para variável remoção na solução de pH 7,0	34
Figura 4.10 – Ajustes de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda o	rdem,
respectivamente, na solução de pH 4,0	35
Figura 4.11 – Ajustes de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda o	rdem,
respectivamente, na solução de pH 7,0	35
Figura 4.12 – Curva para determinação do tempo de equilíbrio da reação com p	H 4,0
	36
Figura 4.13 – Curva para determinação do tempo de equilíbrio da reação com p	Н 7,0
	36
Figura 4.14 – Ajuste com o modelo linear de Langmuir para solução de pH 4,0 .	38
Figura 4.15 – Ajuste com o modelo linear de Langmuir para solução de pH 7,0 .	38
Figura 4.16 – Ajuste com o modelo linear de Freundlich para solução de pH 4,0	39
Figura 4.17 – Ajuste com o modelo linear de Freundlich para solução de pH 7.0	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais classes, destinos e características de corantes utiliza	dos na
indústria têxtil	13
Tabela 2.2 – Composição química ao longo da fibra do sisal (<i>Agave Sisalana</i>	Pierre)
	20
Tabela 3.1 – Valores aplicados no planejamento experimental	25
Tabela 3.2 – Planejamento experimental	26
Tabela 4.1 – Resultados de absorbância obtidos no espectrofotômetro	28
Tabela 4.2 – Planejamento experimental com solução de pH 4,0	29
Tabela 4.3 – Planejamento experimental com solução de pH 7,0	29
Tabela 4.4 – Valores de qt para 0,20g de adsorvente e solução de 600 mg/L .	34
Tabela 4.5 – Valores dos parâmetros para os modelos cinéticos	35
Tabela 4.6 – Valores de qe no processo de adsorção	37
Tabela 4.7 – Parâmetros do modelo de Langmuir	38
Tabela 4.8 – Parâmetros do modelo de Freundlich	39

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	Objetivos	11
1.1.1	Objetivo geral	11
1.1.2	Objetivos específicos	11
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1	Indústria têxtil	12
2.2	Corantes	13
2.3	Adsorção	14
2.3.1	Cinética de adsorção	16
2.3.1.1	Modelo de pseudo-primeira ordem	16
2.3.1.2	Modelo de pseudo-segunda ordem	17
2.3.2	Equilíbrio de adsorção	17
2.3.2.1	Isoterma de Langmuir	18
2.3.2.2	Isoterma de Freundlich	19
2.4	Sisal (Agave Sisalana Pierre)	19
2.5	Estado da arte	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1	Adsorvente	24
3.2	Adsorvato	24
3.3	Comprimento de onda e curva de calibração	25
3.4	Planejamento experimental	25
3.5	Estudo da cinética de adsorção	26
3.6	Estudo do equilíbrio de adsorção	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1	Comprimento de onda e curva de calibração	28
4.2	Análise estatística do planejamento experimental	29
4.3	Estudo da cinética de adsorção	34
4.4	Estudo do equilíbrio de adsorção	37
4.4.1	Isoterma de Langmuir	37
4.4.2	Isoterma de Freundlich	39
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
	REFERÊNCIAS	42

1. INTRODUÇÃO

A partir da era pós-industrial, a sociedade passou, cada vez mais, a depender da produção em larga escala de produtos para atender suas necessidades. Com isso, as indústrias vieram a ser de grande valia para o desenvolvimento socioeconômico da população, porém juntamente com o crescimento do setor industrial, cresceu também o emprego de recursos naturais de forma desordenada em seus processos e produtos (LIMA *et al.*, 2017).

Tomando como base a relação predatória entre indústria e recursos naturais, pode-se destacar o setor têxtil, que por consumir elevada quantidade de água, também gera efluentes com características altamente degradantes para o meio ambiente. Esses rejeitos apresentam coloração forte e elevadas demandas químicas e bioquímicas de oxigênio, tornando, assim, seu tratamento complexo (COUTO et al., 2019).

Dentre os impactos decorrentes da presença de corantes na água, pode-se dar ênfase ao retardamento da fotossíntese, tendo em vista que a penetração da luz fica comprometida, além disso o crescimento da biótica aquática é prejudicado e os níveis de toxicidade da água são aumentados, já que grande parte dos corantes podem ser cancerígenos ou mutagênicos para humanos e outras formas de vida (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

Em termos legais, no Brasil faz-se uso da Resolução CONAMA Nº 430/2011, que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes nos corpos de água, buscando sempre manter a qualidade de acordo com os limites máximos de importantes parâmetros como pH, temperatura, DBO, ausência de materiais flutuantes e sedimentáveis, entre outros.

Segundo discutem Borba *et al.* (2012), os métodos convencionais utilizados na remoção de corantes de efluentes têxteis são a adsorção, a floculação, a oxidação, a eletrólise e métodos biológicos.

Algumas técnicas de remoção de corantes têxteis se mostram economicamente inviáveis de se operar em grande escala. Sabendo disso e observando-se a quantidade de materiais disponíveis, a adsorção tem ganho destaque no meio científico através de estudos e pesquisas, principalmente na utilização de resíduos agrícolas e naturais de baixo custo (NASCIMENTO, K. 2018).

Sendo assim, o presente trabalho busca produzir e avaliar a eficácia de um adsorvente alternativo, proveniente da fibra do sisal, na remoção de corantes de efluentes da indústria têxtil.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

Avaliar o potencial do uso da fibra do sisal no tratamento de águas residuárias do processo de tingimento de indústrias têxteis.

1.1.2. Objetivos específicos

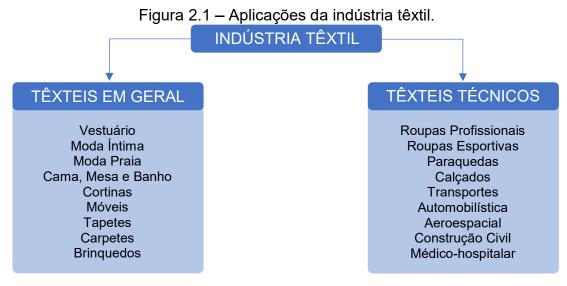
- Elaborar um planejamento experimental e avaliar a influência de variáveis experimentais sobre a capacidade de adsorção da fibra do sisal.
- Aplicar modelos cinéticos e de equilíbrio na descrição do processo de adsorção de corantes sobre a fibra do sisal.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Indústria Têxtil

Considerada uma das precursoras da primeira revolução industrial ainda no século XVIII, a indústria têxtil tem papel social e econômico fundamental no dia-a-dia da população mundial, seja na confecção de vestuários ou na aplicação em outros setores, tais como: decoração, militar, médico-hospitalar, dentre outros, como se pode verificar na Figura 2.1 (FUJITA; JORENTE, 2015).

No Brasil, segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil – ABIT (2017), cerca de 32 mil empresas do setor distribuídas em todo território nacional, com destaque para a região Sudeste, que oferece quase 50% dos empregos formais na área. Esse ramo industrial é responsável por movimentar cerca de R\$ 129 bilhões de faturamento por ano, registrando um processamento de 3,5 milhões de toneladas de produtos em 2015.



Fonte: Adaptado de ABIT, 2017.

Dentre os mais variados setores, a indústria têxtil ganha destaque em relação a quantidade de água consumida em seus processos, que vai desde o cultivo até o acabamento dos produtos. Como exemplo, destaca-se a produção de algodão, onde, para cada 1 kg desse material, são necessários aproximadamente 10.000 litros de água na cadeia produtiva (CAIXA, 2018).

Sendo assim, em consequência do elevado consumo de recursos hídricos e aliado ao processo de tingimento característico do setor, as indústrias têxteis geram atividades potencialmente poluidoras ao meio ambiente, já que em seus rejeitos estão os efluentes têxteis, que são águas com forte coloração, tendo em vista que de 10 a 20% dos corantes são perdidos durante a etapa de lavagem (QUEIROZ *et al.*, 2016).

2.2. Corantes

Matéria-prima essencial no setor têxtil, os corantes fazem parte da vida humana a milhares de anos. Têm-se registro de sua utilização em diversas atividades, que variam desde a comunicação através das gravuras rupestres e mapas, até a tinturaria e estamparia com os egípcios e indianos por volta de 2.500 a.C. Com a evolução tecnológica e aumento da demanda de produtos em diversos setores, tem-se uma diversidade de corantes. Para cada tipo de fibra têxtil, por exemplo, existe uma categoria específica desse insumo (FERREIRA et al., 2013; MENDA, 2011).

Como aponta a Tabela 2.1, segundo Sousa (2015), as principais classes de corantes têxteis são as seguintes:

Tabela 2.1 – Principais classes, destinos e características de corantes utilizados na indústria têxtil.

	maddia toxtii.	
Classe	Principais destinos	Características
Ácido	Couro, <i>nylon</i> e fibras naturais de lã e	Aniônico ou solúvel em água.
	papel.	
Básico	Papel e fibras sintéticas acrílicas.	Catiônico, solúvel em água.
Direto	Fibras naturais de algodão, fibras	Aniônico, solúvel em água.
	artificiais de viscose, couro e papel.	
Disperso	Poliéster, <i>nylon</i> e fibras artificiais de	Solubilidade em água muito
	acetato e viscose.	baixa.
Reativo	Fibras naturais de algodão, fibras	Aniônico, solúvel em água.
	artificiais de viscose, couro e papel.	
À cuba	Fibras naturais de algodão.	Coloidal, insolúvel.
	Franks Advantable to COLICA COAF 1	/EL 000 0040

Fonte: Adaptado de SOUSA, 2015; VELOSO, 2012.

Em relação a fixação dos corantes as fibras, Guaratini e Zanoni (2000) destacam que pode ocorrer basicamente de quatro formas:

 Interações lônicas: baseada numa ligação química entre íons de cargas opostas, são interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos da fibra e a carga iônica da molécula do corante.

- Interações de Van der Waals: são interações que se baseiam na "ancoragem" das moléculas do corante sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita.
- Interações de Hidrogênio: são referentes a ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e átomos doadores em centros presentes na fibra.
- Interações Covalentes: se baseiam em uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo eletrofílico e resíduos nucleofílicos da fibra.

Conforme aponta o Guia de Diretrizes Socioambientais da CAIXA (2018), as águas degradadas com efluentes têxteis apresentam, geralmente, alcalinidade elevada e altos índices de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO). Esses efluentes podem ser constituídos por sólidos, óleos minerais, graxas e outros compostos orgânicos e halogenados, fazendo com que a água se torne altamente tóxica à biótica aquática e à saúde humana.

2.3. Adsorção

Com a necessidade de implementar novos métodos de tratamento de efluentes têxteis, a adsorção tem ganhado destaque nos últimos anos como uma boa alternativa a outros tratamentos convencionais, pois além de possuir alta seletividade a nível molecular, possibilita a utilização de materiais de baixo custo, tornando o processo economicamente viável e eficaz (LEAL et al., 2012).

A adsorção se baseia numa interação físico-química entre o adsorvato, seja em fase líquida ou gasosa e o adsorvente, presente em fase sólida. Para que essa afinidade ocorra é preciso uma força motriz, que é justamente a diferença de concentração entre adsorvato e adsorvente, onde quanto maior for a superfície de contato do meio sólido, a adsorção será mais favorecida (ANDIA, 2009). O princípio da adsorção está ilustrado na Figura 2.2.

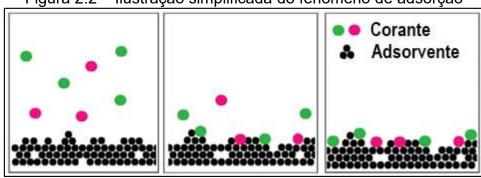


Figura 2.2 – Ilustração simplificada do fenômeno de adsorção

Fonte: Adaptado de MIMURA et al., 2010.

Conforme aborda Nascimento, R. *et al.* (2014a), dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos, sejam eles: adsorção física e adsorção química.

No caso da adsorção física, denominada também de fisissorção, tem-se que a interação entre as moléculas do meio líquido/gasoso (adsorvato) e do sólido (adsorvente) é dita fraca, no qual se baseiam principalmente nas forças de Van der Waals e nas interações de dipolo. Geralmente, a fisissorção ocorre em baixas temperaturas, rapidamente e de forma reversível, onde o aumento da temperatura do processo favorece a dessorção. Já na adsorção química, quimissorção ou adsorção ativa, ocorre uma interação química entre as moléculas do adsorvato e adsorvente, fazendo com que a estrutura eletrônica da molécula quimissortiva se altere, tornando o processo lento e irreversível, diferentemente da fisissorção (MURAKANA, 2010).

Segundo Nascimento, R. *et al.* (2014b) e Alfredo (2013), uma boa adsorção depende de vários fatores físicos e químicos, dentre eles, destacam-se:

- Área Superficial: a capacidade adsortiva de um determinado material é diretamente proporcional a sua área superficial, tendo em vista que é um fenômeno de superfície e depende do tamanho e distribuição dos poros.
- Características do Adsorvente: área superficial, volume específico dos poros, distribuição do tamanho dos poros e grupos funcionais são propriedades que influenciam diretamente a adsorção.
- Características do Adsorvato: solubilidade, massa molar e polaridade do adsorvato são fatores essenciais para determinar se a espécie molar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente.

- Temperatura: a temperatura tem influencia na agitação das moléculas, afetando a constante de velocidade de adsorção e interferindo nas forças de atração e repulsão do processo.
- Potencial Hidrogeniônico: determinando o grau de distribuição das espécies químicas, a influencia do pH pode ser maior ou menor dependendo das características do adsorvente.

2.3.1. Cinética de Adsorção

No estudo da adsorção é de suma importância entender a relação entre adsorvato e adsorvente, pois, a partir disso, é possível determinar parâmetros e constantes que facilitam a compreensão do processo. Conforme aborda Fernandes (2005), a cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e sistema experimental.

Dentre os variados modelos cinéticos que descrevem a cinética de adsorção, os mais utilizados são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (ALVES, 2013).

2.3.1.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem sugerido por Largergren em 1898, conforme aponta Cordeiro (2017), assume que a taxa de variação da captação do soluto como o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo.

Sua forma é dada a seguir, pela Equação 2.1.

$$\frac{dqt}{dt} = k_1(qe - qt) \tag{2.1}$$

Onde:

qt: quantidade de material adsorvido por quantidade de biomassa utilizada no tempo $t \text{ (mg. g}^{-1});$

qe: a quantidade de material adsorvido por quantidade de biomassa no tempo de equilíbrio $(mg. g^{-1})$;

 k_1 : constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min⁻¹); t: tempo.

Após a integração da Equação 2.1 e aplicando as condições de contorno: qt = 0, t = 0; quando qt = qt, t = t, temos a Equação não-linear 2.2.

$$qt = qe (1 - e^{-k_1 t}) (2.2)$$

2.3.1.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem atua em uma faixa extensa do processo de adsorção, sendo bastante utilizada devido ao melhor ajuste dos dados, diferente do modelo de pseudo-primeira ordem, que tende a atuar no início do processo. (OLIVEIRA, Cintia. 2009). Seu arranjo é dado conforme a Equação 2.3.

$$\frac{dqt}{dt} = k_1 (qe - qt)^2 \tag{2.3}$$

Onde:

qt: quantidade de material adsorvido por quantidade de biomassa utilizada no tempo $t (mg. g^{-1});$

qe: a quantidade de material adsorvido por quantidade de biomassa no tempo de equilíbrio $(mg. g^{-1})$;

k₂: constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g. mg⁻¹.min⁻¹); t: tempo.

Semelhante à Equação 2.1, integra-se a Equação 2.3 e se obtém sua forma não-linear, como mostrado na Equação 2.4.

$$qt = \frac{k_2 * qe^2 * t}{1 + qe * k_2 * t} \tag{2.4}$$

2.3.2. Equilíbrio de Adsorção

Outra forma de compreender a cinética do processo é através das isotermas de adsorção. Diz-se que a solução está em equilíbrio quando não há mais mudanças entre as concentrações do adsorvato e do soluto. Sendo assim, essas isotermas representam a quantidade de um determinado soluto adsorvido e sua quantidade remanescente na solução (SILVA, 2005; OLIVEIRA, Cynara. 2003). Dentre os diversos modelos de isotermas, dois figuram entre os mais utilizados: Langmuir e Freundlich (CANAVESI, 2015).

No estudo do equilíbrio, a partir do gráfico qe (capacidade de adsorção) versus c_e (concentração do adsorvato no equilíbrio) é possível obter curvas que fornecem importantes informações sobre o processo de adsorção (SANTOS, 2011), como podemos observar na Figura 2.3.

 q_s Irreversível

Muito favorável

Favorável

Desfavorável C_s

Figura 2.3 – Possíveis curvas e tipos de isotermas.

Fonte: SANTOS, 2011.

2.3.2.1. Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é amplamente utilizado no estudo do equilíbrio de adsorção. Ele se baseia no fato do processo ocorrer em monocamada, existindo um número definido de sítios, onde as moléculas não interagem entre si (SOUSA, 2015).

A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 2.5, sendo sua forma linearizada mostrada na Equação 2.6.

$$qe = \frac{qmax * K_L * Ce}{1 + K_L * Ce} \tag{2.5}$$

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{qmax * K_L * Ce} + \frac{1}{qmax} \tag{2.6}$$

Onde:

qe: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg. g^{-1}); qmax: capacidade máxima de adsorção (mg. g^{-1});

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

Ce: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg. L^{-1}).

Um parâmetro importante na isoterma de Langmuir é o fator de separação R_L , no qual indica o quanto o processo é dito favorável à adsorção: R_L > 1 indica que o

processo é desfavorável; R_L = 1 indica uma isoterma linear; 0 < R_L < 1 indica que o processo é favorável e R_L = 0 indica que o processo é irreversível (DOTTO et al., 2011).

O fator é obtido através da Equação 2.7.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_{L^*} Co} \tag{2.7}$$

2.3.2.2. Isoterma de Freundlich

Diferente do modelo de Langmuir, a isoterma de Freundlich tem como princípio uma distribuição logarítmica de sítios ativos, sendo aplicável em multicamadas, além disso, se trata de um modelo que supostamente ocorre sobre uma superfície heterogênia (SOBRINHO, 2016).

A isoterma de Freundlich assume a Equação 2.8 e sua forma linearizada é representada na Equação 2.9.

$$qe = K_F * Ce^{1/n} (2.8)$$

$$\ln(qe) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} * \ln(Ce)$$
(2.9)

Onde:

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

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

1/n: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F: constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

2.4. Sisal (Agave Sisalana Pierre)

Nativa do México, as fibras do sisal são extraídas de folhas que possuem, em média, de 10 a 15 cm de largura e 120 a 160 cm de comprimento, como ilustrado na Figura 2.4 (CARNEIRO, 2017). Segundo a Agência Embrapa de Informação Tecnológica – AGEITEC, o sisal foi introduzido no Brasil por volta de 1910 através do estado da Bahia, porém só passou a ser explorado comercialmente no final da década de 30.

O Brasil é o maior produtor e exportador de sisal no mundo, sendo a região Nordeste a grande responsável pelo cultivo, devido, principalmente, a facilidade da planta em se adaptar as características do clima e do solo do semiárido nordestino. O estado da Bahia lidera a produção nacional com aproximadamente 90%, gerando mais de 120 mil toneladas de fibras, em seguida, vem a Paraíba (que até a década de 1950 liderava a produção) e Rio Grande do Norte, respectivamente (FREIXO, 2010).

As principais aplicações da fibra do sisal são utilizadas na produção de cordas, fios, tapetes, bolsas, sandálias, artesanato, entre outros (MIRANDA, 2011).



Fonte: AGEITEC, 2019.

A composição de um material é de suma importância para determinar sua capacidade adsortiva, sendo assim através de um estudo realizado por Martin *et al.* (2009), é possível verificar as características químicas do sisal, como podem ser observadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Composição química ao longo da fibra do sisal (Agave Sisalana Pierre).

Parte	Posição na fibra	Lignina (%)	Hemicelulose (%)	Celulose (%)
1	0-30 cm	11,4 ± 0,6	10,3 ± 0,3	77,3 ± 0,1
2	30-60 cm	$10,7 \pm 0,8$	9.9 ± 0.5	$79,6 \pm 0,2$
3	60-90 cm	$8,1 \pm 0,8$	$8,0 \pm 0,2$	$83,0 \pm 0,9$
4	90-120 cm	$7,4 \pm 0,4$	6.9 ± 0.3	$84,4 \pm 0,8$

Fonte: Adaptado de MARTIN et al., 2009.

2.5. Estado da arte

Na tentativa de obter adsorventes alternativos provenientes de resíduos agrícolas ou naturais, têm-se na literatura diversos estudos que tratam do tema,

muitos destes aplicados no tratamento de efluentes industriais. É possível verificar que, para desenvolvimento de tais pesquisas é indispensável aplicar modelos cinéticos e de equilíbrio, bem como verificar a influência de fatores como pH, temperatura e concentração.

Honorio (2013) estudou o emprego da casca da soja na remoção dos corantes reativos têxteis Crimson Sidercron HEXL (RCS-HEXL) e Azul BF-5G (RABF-5G). Para a caracterização da pesquisa, o autor utilizou os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na descrição da cinética do processo, ficando o modelo de pseudo-segunda ordem melhor ajustado, apresentando R² de 0,989 para ambos os corantes. Além disso, a isoterma de Langmuir apresentou capacidade máxima de adsorção de 44,356 mg.g-1 para o corante RCS-HEXL e 72,427 mg.g-1 para o corante RABF-5G.

A avaliação de diferentes fatores na remoção do corante remazol brilliant blue utilizando fibras de cana-de-açúcar e coco verde foi desenvolvida por Merci *et al.* (2019). Os autores determinaram que o melhor tempo de adsorção foi de 12h para a fibra da cana-de-açúcar e 24h para a fibra do coco. O estudo do pH também foi analisado, ficando a solução com pH 2,0 mais favorável para o processo em ambos os casos. Além disso, a utilização de 20 g.L-1 de adsorvente foi mais efetivo na remoção do corante utilizando as duas fibras, atingindo níveis acima de 90,5% de adsorção.

Silva et al. (2019) realizaram uma revisão bibliográfica referente a utilização de subprodutos do babaçu, planta altamente disponível no norte-nordeste brasileiro, como material adsortivo de contaminantes em meio aquoso. A partir dessa revisão, verificou-se a existência de diversos estudos que empregam a utilização de subprodutos do coco babaçu, tais como carvão ativado, mesocarpo e epicarpo, na remoção dos corantes Azul Reativo 5G, Azul de Metileno, Azul R160, Rubi S2G, Violeta Remazol 5R, Verde Oliva Indatreno, dentre outros. Os autores concluíram que a utilização desse material nesse tipo de aplicação é viável, sempre levando em consideração o tamanho dos poros, o pH do meio, o tempo de contato e a temperatura, fatores essenciais na determinação no grau de adsorção.

No estudo realizado por Silveira Neta *et al.* (2012) foi avaliado a eficiência da utilização de resíduos de sementes da planta *Mabea fistulifera* mart. na remoção dos corantes Reactive Blue 21 (RB 21) e Direct Red 80 (DR 80) presentes em efluentes têxteis. Para ambos os corantes, a faixa de pH mais favorável para o processo foi

igual a 2,0. Além disso, o tempo de equilíbrio do processo ficou na faixa de 120 minutos para o corante RB 21 e 300 minutos para o corante DR 80, bem como, a partir da isoterma de Langmuir, se determinou que a capacidade máxima de adsorção ficou em 4,92 mg.g⁻¹ e 11,13 mg.g⁻¹ para os corantes DR 80 e RB 21, respectivamente. Por fim, os autores determinaram uma remoção de aproximadamente 85% do corante RB 21 e 94% do corante DR 80.

Geada (2006) verificou a remoção dos corantes têxteis Azul-Escuro Astrazon 2RN e Vermelho Astrazon FBL 200% utilizando resíduos provenientes da produção de milho (caroço e caule). Em síntese, com os resultados obtidos, a autora verificou que a isoterma de Langmuir se ajustou melhor ao experimento em relação ao modelo de Freundlich em ambos os casos, onde o equilíbrio do processo foi atingido em 48h. Além disso, foi possível determinar que nos ensaios com pH 6,0, o sistema entre o corante Azul-Escuro Astrazon 2R e resíduos do caule do milho foi o que apresentou maior capacidade adsortiva (0,09 ± 0,03 g de corante/g de adsorvente), assim como nos ensaios com pH 9,0, com capacidade máxima adsortiva de 0,226 g de corante/g de adsorvente.

Holanda *et al.* (2015) analisaram a remoção do corante têxtil Turquesa de Remazol utilizando como adsorvente a macrófita aquática Aguapé (*Eichhornia crassipes*). No desenvolvimento do trabalho, os autores utilizaram material *in natura* (AIN) e material tratado com *HNO*₃ (AHN). No estudo da cinética, as soluções foram analisadas em três temperaturas (10, 25 e 40°C) e se aplicou os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intraparticular para descrever o processo. Verificou-se então que a maior temperatura favoreceu o sistema, além disso, na solução com concentração de 50 mg.L⁻¹, os dados foram melhor ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem (R² = 0,989), enquanto na solução com concentração de 1000 mg.L⁻¹, os dados foram melhor representados pelo modelo de Elovich (R² = 0,950). Já no estudo do equilíbrio, foram aplicadas as isotermas de Freundlich, Langmuir, Temkin, Redlich-Peterson, Sips e multicamadas, sendo a isoterma de Sips a que melhor se ajustou aos dados para as diversas temperaturas estudadas. Por fim, se concluiu que a utilização desse tipo de material é viável na remoção de contaminantes aquáticos.

Nascimento, A. (2018) avaliou o emprego da palha de milho na remoção do corante azul de metileno presente em corpos aquáticos. No estudo da cinética de adsorção, a autora utilizou os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda

ordem, ficando o modelo de pseudo-segunda ordem melhor ajustado aos dados experimentais. Além disso, foi observado a adsorção de aproximadamente 95% da quantidade de corante utilizado no estudo. No estudo do equilíbrio de adsorção, aplicou-se as isotermas de Langmuir, Radke e Prausnitz ,Freundlich, Redlich e Peterson e Sips, sendo o modelo de Radke e Prausnitz melhor representado pelo coeficiente de determinação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos realizados no presente trabalho foram desenvolvidos no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) e no Laboratório de Saneamento, ambos pertencentes ao Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

3.1. Adsorvente

O adsorvente utilizado na pesquisa, apresentado na Figura 3.1, foi proveniente da fibra do sisal (*Agave Sisalana Pierre*) no qual foi seco a uma temperatura de 80°C, por aproximadamente 24 horas. Após isso, foi triturado em um moinho de facas, lavado e peneirado em Peneira Mesh 20, com abertura de 0,841 mm.



Figura 3.1 – Farinha da fibra do sisal.

3.2. Adsorvato

Para a realização dos experimentos de adsorção foi utilizada uma solução estoque com concentração de 1000 mg/L do corante Laranja de uso comercial. A partir desta, foram preparadas diversas soluções de trabalho com diluições em água destilada para o prosseguimento das atividades.

3.3. Comprimento de onda e curva de calibração

Para determinação do comprimento de onda máximo do corante da cor laranja foi utilizada uma solução estoque com concentração de 1000 mg/L e com o auxílio de um espectrofotômetro foi realizada uma varredura de 450 nm a 550 nm em intervalos de 10 em 10 nm. Depois disso, através da leitura realizada em cada faixa, encontrouse o maior comprimento de onda para o corante em estudo. Com esta mesma solução foram preparadas diversas amostras diluídas em 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400 e 500 mg/L, então, com os valores encontrados, foi possível determinar a curva de calibração e, consequentemente, a equação da reta e o coeficiente de determinação R².

3.4. Planejamento experimental

Para obtenção da condição mais favorável de adsorção foi elaborado um planejamento experimental do tipo 2³, representado nas Tabelas 3.1 e 3.2, que teve como variáveis independentes a massa do adsorvente, a concentração da solução, que teve seu valor definido com o objetivo de representar da melhor forma possível uma situação real, e o tempo de mistura. Com a finalidade de se verificar a influência do pH no processo, o experimento foi realizado a partir de soluções com pH igual a 4,0 e 7,0.

Cada experimento, depois de passar seu devido tempo na mesa agitadora, foi peneirado e permaneceu na centrífuga com 2500 rpm durante 30 minutos. Após isso, foi feito a leitura das amostras no espectrofotômetro, e então, com os dados obtidos, foi possível determinar a quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (qt), bem como a porcentagem de remoção do corante (% Rem). Para isso, utilizouse as Equações 3.1 e 3.2, respectivamente.

Tabela 3.1 - Valores aplicados no planejamento experimental.

Estaros		Níveis	
Fatores -	-1	0	+1
Massa (g)	0,20	0,30	0,40
Concentração (mg/L)	400	500	600
Tempo (min)	30	45	60

Tabela 3.2 - Planejamento experimental.				
Experimento	Massa	Concentração	Tempo	
1	- 1	- 1	- 1	
2	+ 1	- 1	- 1	
3	- 1	+ 1	- 1	
4	+ 1	+ 1	- 1	
5	- 1	- 1	+ 1	
6	+ 1	- 1	+ 1	
7	- 1	+ 1	+ 1	
8	+ 1	+ 1	+ 1	
9	0	0	0	
10	0	0	0	
11	0	0	0	

$$qt = \frac{(Ci - Cf) * V}{M} \tag{3.1}$$

$$\% Rem = \left(\frac{Ci - Cf}{Ci}\right) * 100 \tag{3.2}$$

Onde:

Ci = Concentração inicial do corante (mg.L⁻¹);

Cf = Concentração de corante no tempo (mg.L⁻¹););

V = Volume da solução do corante (L);

M = Massa do adsorvente (g).

A análise estatística das variáveis do experimento foi realizada utilizando o software STATISTICA 12 cedido pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – (PPGCTA/UEPB). A partir dele, determinaram-se as curvas de contorno, os modelos matemáticos e os gráficos de Pareto.

Estudo da cinética de adsorção 3.5.

Com a obtenção da condição de adsorção mais favorável realizou-se o estudo da cinética de adsorção. Inicialmente, com auxílio de 12 Erlenmeyer de 125 mL, foram preparadas amostras contendo 0,20 g do adsorvente e 25 mL de uma solução de corante com concentração de 600 mg/L. Cada material ficou sob agitação de 60 rpm durante 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 e 60 minutos, respectivamente.

Passado o tempo necessário, foi peneirado o excesso de adsorvente das amostras. Depois disso, as mesmas foram colocadas em uma centrífuga a 2500 rpm durante um tempo de 30 minutos, para que as partículas suspensas pudessem sedimentar. Então, cada solução foi colocada no espectrofotômetro com o devido comprimento de onda ajustado, onde, foi possível obter as leituras para os tempos determinados previamente.

Por fim, os dados obtidos foram ajustados aos modelos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem.

3.6. Estudo do equilíbrio de adsorção

A partir da solução estoque, foram preparadas diluições com concentrações de 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 mg/L. Então, sob uma agitação de 60 rpm, foi colocado 25 mL de cada solução em 12 Erlenmeyer contendo 0,20 g do adsorvente. As soluções permaneceram na mesa agitadora por 180 minutos para que fosse atingido o equilíbrio, sendo este tempo determinado experimentalmente. Após isso, as amostras foram devidamente peneiradas e centrifugadas a 2500 rpm durante 30 minutos e então, foi feita a leitura no espectrofotômetro. Com isso, foi possível então determinar a quantidade de corante removida por grama de adsorvente no equilíbrio (qe) a partir da Equação 3.3.

$$qe = \frac{(Ci - Ce) * V}{M} \tag{3.3}$$

Onde:

Ci = Concentração inicial do corante (mg.L⁻¹);

Ce = Concentração do corante no equilíbrio (mg.L⁻¹);

V = Volume da solução (L);

M = Massa do adsorvente (g).

Por fim, os dados obtidos foram ajustados às isotermas de Langmuir e Freundlich para avaliar qual modelo descreve melhor o processo de adsorção.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

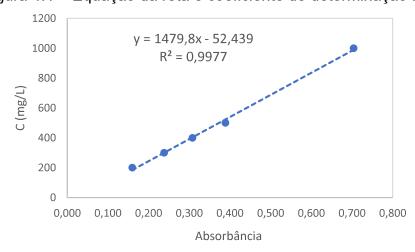
4.1. Comprimento de onda e curva de calibração

Foi realizada a varredura da absorbância da solução do corante em função do comprimento de onda. O comprimento que apresentou maior absorbância foi em 495 nm. Este foi utilizado na determinação da curva de calibração e, consequentemente, para encontrar a equação da reta e o coeficiente de determinação, conforme a Tabela 4.1 e Figura 4.1.

Tabela 4.1 - Resultados de absorbância obtidos no espectrofotômetro.

Concentração (mg/L)	Absorbância (495 nm)
10	0,011
20	0,017
30	0,026
40	0,032
50	0,038
60	0,048
70	0,054
80	0,063
90	0,068
100	0,073
200	0,160
300	0,238
400	0,308
500	0,389
1000	0,704

Figura 4.1 – Equação da reta e coeficiente de determinação R².



4.2. Análise estatística do planejamento experimental

Os resultados obtidos no planejamento experimental em relação a quantidade de material adsorvido por quantidade de biomassa (qt) e de porcentagem de remoção do corante da solução (% Rem), calculados nas Equações 3.1 e 3.2, são apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3 para as soluções de pH 4,0 e 7,0, respectivamente.

Tabela 4.2 - Planejamento experimental com solução de pH 4,0.

N	Massa de adsorvente (g)	Concentração da solução (mg/L)	Tempo de contato (min)	qt (mg/g)	% Rem
1	0,20	400	30	38,23	76,46
2	0,40	400	30	22,61	90,44
3	0,20	600	30	55,54	74,06
4	0,40	600	30	33,19	88,50
5	0,20	400	60	40,85	81,71
6	0,40	400	60	22,52	90,09
7	0,20	600	60	58,69	78,25
8	0,40	600	60	34,32	91,53
9	0,30	500	45	36,38	87,32
10	0,30	500	45	37,08	89,00
11	0,30	500	45	36,27	87,04

Tabela 4.3 - Planeiamento experimental com solução de pH 7.0.

N	Massa de adsorvente (g)	Concentração da solução (mg/L)	Tempo de contato (min)	qt (mg/g)	% Rem
1	0,20	400	30	28,97	57,94
2	0,40	400	30	21,21	84,85
3	0,20	600	30	42,96	57,28
4	0,40	600	30	32,23	85,94
5	0,20	400	60	35,61	71,22
6	0,40	400	60	21,56	86,25
7	0,20	600	60	52,92	70,56
8	0,40	600	60	32,93	87,80
9	0,30	500	45	34,05	81,73
10	0,30	500	45	33,01	79,21
11	0,30	500	45	33,94	81,45

A partir de tais resultados, foi possível verificar que a melhor condição experimental é a de número 7 para ambas faixas de pH, ou seja, utilizando 0,20 gramas do adsorvente, concentração da solução de 600 mg/L e tempo de contato

de 60 minutos. Foi observado também que a redução do pH acarretou em uma maior remoção de corante, passando de 70,56 % com pH 7,0 para 78,25 % com pH 4,0.

A partir do gráfico de Pareto, foi possível ter uma melhor compreensão visual da influência das variáveis de entrada sobre as variáveis de resposta analisadas (SCHAFRANSKI *et al.*, 2019). Tais gráficos estão representados nas Figuras 4.2 e 4.3, onde é possível verificar a influência das variáveis independentes (massa, concentração e tempo) nas variáveis dependentes (qt e remoção) na solução de pH 4,0.

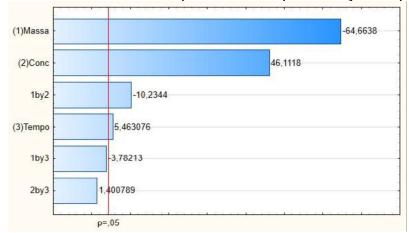
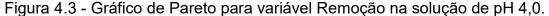
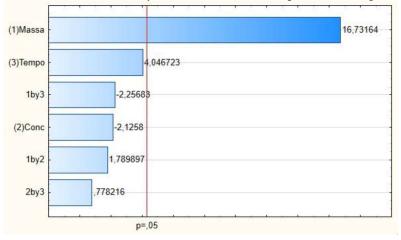


Figura 4.2 - Gráfico de Pareto para variável qt na solução de pH 4,0.





Na variável qt, observou-se que todas as variáveis independentes e a interação massa-concentração são estatisticamente significantes com nível de confiança de 95%. A concentração e o tempo apresentaram efeito positivo, logo o aumento dessas variáveis será favorável para remoção de corante, já a massa apresentou efeito

negativo, evidenciando que a diminuição desse parâmetro será melhor para o processo. Para a variável remoção, foi verificado que apenas a variável massa se mostrou estatisticamente significante, onde a mesma apresentou efeito positivo no processo.

De forma semelhante, temos nas Figuras 4.4 e 4.5 os gráficos de Pareto que representam a influência das variáveis independentes em qt e remoção, agora na solução de pH 7,0.

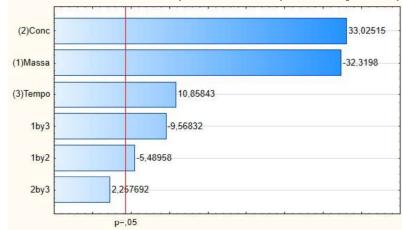
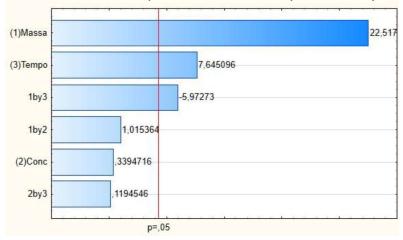


Figura 4.4 - Gráfico de Pareto para variável qt na solução de pH 7,0.





Na variável qt, observou-se que todas as variáveis independentes e as interações massa-tempo e massa-concentração são estatisticamente significantes com nível de confiança de 95%. A concentração e o tempo apresentaram efeito positivo, logo, o aumento dessas variáveis será favorável para o processo, já a massa apresentou efeito negativo, evidenciando que a diminuição dessa variável será melhor

para remoção de corante. Para a variável remoção, foi verificado que as variáveis massa e tempo são estatisticamente significantes, apresentando efeito positivo. A interação massa-tempo também se mostrou significante.

A partir da análise estatística, foi possível determinar também os modelos matemáticos que representam a influência das variáveis independentes em qt e na remoção, como se pode observar nas Equações 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4.

Na solução de pH 4,0:

$$qt = 37,790 - 10,083 x1 + 7,190 x2 + 0,851 x3 - 1,595 x1 x2$$
(4.1)

$$Rem = 84,947 + 6,261 x1 \tag{4.2}$$

Na solução de pH 7,0:

$$qt = 33,581 - 6,566 x1 + 6,710 x2 + 2,206 x3 - 1,115 x1 x2 - 1,944 x1 x3$$
 (4.3)

$$Rem = 76,749 + 10,980 x1 + 3,728 x3 - 2,912 x1 x3$$
(4.4)

Onde: x1 = Massa; x2 = Concentração e x3 = Tempo.

Outra ferramenta importante para o entendimento visual do processo são as chamadas curvas de contorno (XAVIER, 2017). Sendo assim, conforme apresentado nas Figuras 4.6 e 4.7, foi observado as interações entre as próprias variáveis independentes (massa-concentração e massa-tempo) com relação as variáveis de resposta qt e remoção na solução de pH 4,0.



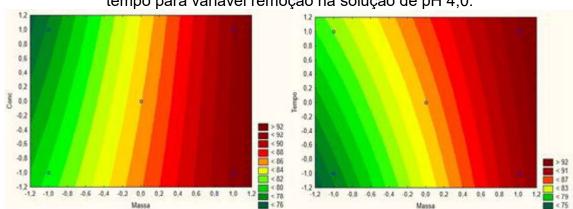
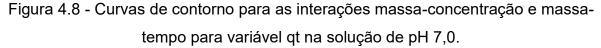
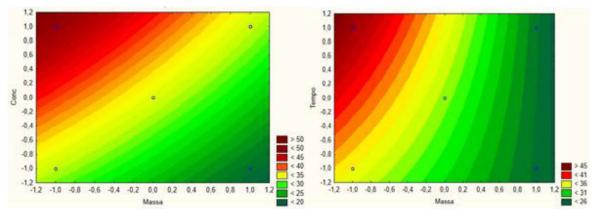


Figura 4.7 - Curvas de contorno para as interações massa-concentração e massatempo para variável remoção na solução de pH 4,0.

Na variável qt, foi possível verificar que quanto menor a massa e maior o tempo e a concentração, mais favorável será o processo. Já para a variável remoção, o processo será mais eficaz quando a massa for maior, bem como a concentração e o tempo também forem maiores.

De maneira análoga, só que para a solução de pH 7,0, nas Figuras 4.8 e 4.9 estão representadas as mesmas curvas de contorno.





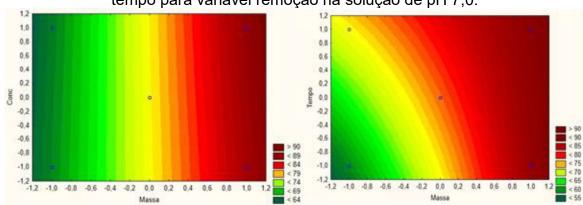


Figura 4.9 - Curvas de contorno para as interações massa-concentração e massatempo para variável remoção na solução de pH 7,0.

Na variável qt, foi possível verificar também que, quanto menor a massa e maior o tempo e a concentração, mais favorável será a adsorção. Já para a variável remoção, o processo será mais eficaz quando a massa for maior, bem como a concentração e o tempo também forem maiores.

4.3. Estudo da cinética de adsorção

Para o estudo da cinética de adsorção, é possível observar na Tabela 4.4, os valores de qt, que é uma relação da massa adsorvida pela massa do adsorvente, na solução de concentração inicial de 600 mg/L contendo 0,20 g do adsorvente. A massa adsorvida é o produto do volume da solução com a diferença da concentração final com a concentração inicial, conforme a Equação 3.1.

Tabela 4.4 – Valores de qt para 0,20g de adsorvente e solução de 600 mg/L.

Tempo (min)	qt (pH 4,0)	qt (pH 7,0)
5	42,03	42,83
10	51,58	48,99
15	55,53	51,28
20	57,81	55,10
25	60,46	58,30
30	61,88	58,43
35	64,35	63,11
40	65,64	61,45
45	66,26	64,04
50	67,80	64,16
55	68,17	65,40
60	68,66	64,90

O ajuste dos resultados obtidos foi realizado utilizando os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudo-segunda ordem. Com isso, através das linhas de tendência apresentadas nas Figuras 4.10 e 4.11 e dos coeficientes de determinação da Tabela 4.5, foi possível determinar qual modelo cinético se aplica melhor aos dados do experimento.

Figura 4.10 – Ajustes de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente, na solução de pH 4,0.

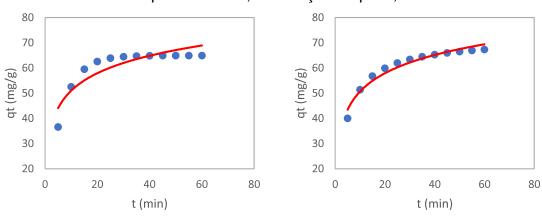


Figura 4.11 – Ajustes de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente, na solução de pH 7,0.

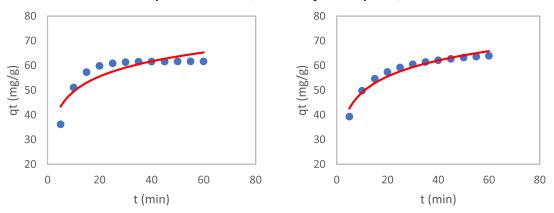


Tabela 4.5 - Valores dos parâmetros para os modelos cinéticos.

Madala siyatada	pH 4,0			pH 7,0		
Modelo ajustado	k1	k2	R²	k1	k2	R²
Pseudo-primeira ordem	0,1655	-	0,8041	0,1767	-	0,7852
Pseudo-segunda ordem	-	0,0035	0,9552	-	0,0040	0,9510

Sendo assim, foi possível constatar que o modelo de pseudo-segunda ordem foi mais eficaz nesse sentido em ambos os casos. Resultados semelhantes foram encontrados por Honorio (2013) no estudo do emprego da casca de soja como adsorvente de corantes têxteis, por Geada (2006) na avaliação da remoção de corantes utilizando resíduos da produção de milho e por Cordeiro (2017) no estudo da cinética e equilíbrio do mesocarpo do coco verde como bioadsorvente de corantes têxteis.

Ainda no estudo da cinética, foi possível determinar o tempo necessário para que o adsorvente adsorva a quantidade máxima possível de corante da solução, que é justamente o tempo de equilíbrio da reação, ficando na faixa de aproximadamente 180 minutos em ambas as faixas de pH, como é possível observar nas Figuras 4.12 e 4.13.

Figura 4.12 - Curva para determinação do tempo de equilíbrio da reação com pH 4,0.

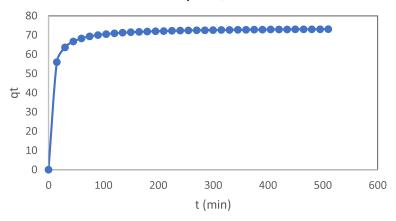
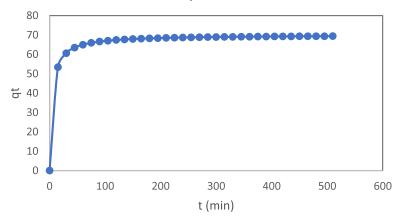


Figura 4.13 - Curva para determinação do tempo de equilíbrio da reação com pH 7,0.



4.4. Estudo do equilíbrio de adsorção

No estudo do equilíbrio de adsorção, os dados obtidos de qe, quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio, observados na Tabela 4.6, foram ajustados às isotermas de Langmuir e Freundlich em suas formas lineares, conforme as Equações 2.6 e 2.9.

Tabela 4.6 - Valores de qe no processo de adsorção.

Concentração da	qe (mg/g)		
solução (mg/L)	pH 4,0	pH 7,0	
50	3,91	4,96	
100	9,64	10,86	
150	15,54	16,41	
200	21,27	21,44	
250	26,47	27,17	
300	32,89	32,89	
350	38,57	37,92	
400	44,52	43,47	
450	49,72	47,62	
500	55,45	53,70	
550	61,00	59,25	
600	66,55	64,45	

4.4.1. Isoterma de Langmuir

Quando a isoterma de equilíbrio apresenta comportamento linear, isto significa que a quantidade de corante adsorvido é proporcional à concentração da solução (SANTOS, 2011). Tal comportamento foi observado no ajuste dos dados ao modelo de Langmuir com relação a concentração de adsorvato no equilíbrio, como é possível observar na Figura 4.14 e 4.15. Outros parâmetros importantes para compreender a interação entre adsorvato e adsorvente no presente modelo, são o fator de separação (RL) e o parâmetro R², ambos descritos na Tabela 4.7.

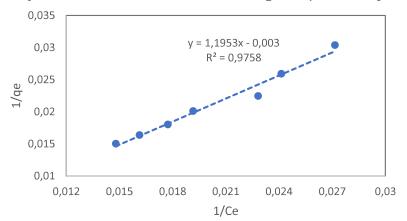


Figura 4.14 - Ajuste com o modelo linear de Langmuir para solução de pH 4,0.

Figura 4.15 - Ajuste com o modelo linear de Langmuir para solução de pH 7,0.

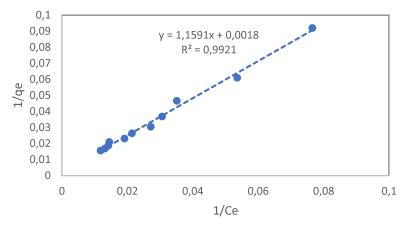


Tabela 4.7 - Parâmetros do modelo de Langmuir.

	pH 4,0	pH 7,0
qmax	333,33	555,55
kL	0,00251	0,00155
RL	0,5454	0,5373
R²	0,9758	0,9921

Através do coeficiente linear e da inclinação da reta foi possível determinar os valores da capacidade máxima de adsorção (qmax) e a constante de interação adsorvato/adsorvente de Langmuir (kL). Além disso, conforme aponta Pinheiro *et al.* (2013), como os valores de RL são menores que 1 e maiores que 0, tem-se que a adsorção é dita favorável, bem como os valores de R² próximos de 1 indicam uma boa representatividade dos dados pelo modelo.

4.4.2. Isoterma de Freundlich

Assim como no modelo de Langmuir, a isoterma de Freundlich também apresentou comportamento linear em seu ajuste, como se pode observar nas Figuras 4.16 e 4.17. A partir dos coeficientes linear e angular da reta, foram determinadas a constante relacionada a intensidade da adsorção (n) e a constante de capacidade de adsorção de Freundlich (kF), representadas na Tabela 4.8.

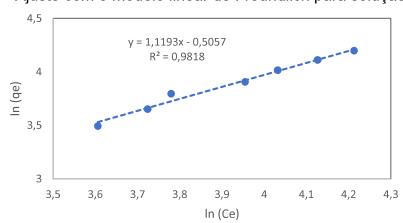
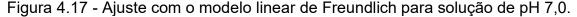


Figura 4.16 - Ajuste com o modelo linear de Freundlich para solução de pH 4,0.



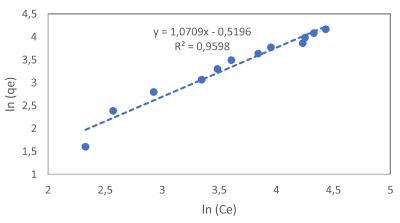


Tabela 4.8 - Parâmetros do modelo de Freundlich.

	pH 4,0	pH 7,0
n	0,8934	0,9337
kF	0,6030	0,5947
R^2	0,9818	0,9598

De acordo com Lázaro (2009), valores de n próximos de 1 indicam adsorção favorável, como é possível observar em ambos os casos. Além disso, os coeficientes de determinação (R²) apresentam um bom ajuste dos dados pelo modelo proposto.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, a fibra do sisal se mostrou eficaz no tratamento de efluentes têxteis.

A partir do planejamento fatorial do tipo 2³, foi possível determinar que, para as duas faixas de pH analisadas, a condição mais favorável para o processo de adsorção se dá quando a massa de adsorvente for menor, bem como a concentração da solução e o tempo de contato forem maiores.

A fibra do sisal apresentou boa capacidade adsortiva, obtendo uma remoção de corante de aproximadamente 78 % na solução com pH 4,0 e 70% na solução com pH 7,0, logo, foi possível verificar que a redução do pH favoreceu a remoção de corante da solução.

No estudo da cinética de adsorção, o modelo de pseudo-segunda ordem seguiu a tendência geral e se ajustou melhor aos dados experimentais em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem.

Por fim, as isotermas ficaram todas bem ajustadas quanto ao estudo do equilíbrio de adsorção, ficando a solução de pH 4,0 melhor representada pelo modelo de Langmuir e a solução de pH 7,0 melhor representada pelo modelo de Freundlich.

REFERÊNCIAS

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. O Setor têxtil e de confecção e os desafios da sustentabilidade. Brasília. 2017.

AGEITEC – Agência Embrapa de Informação Tecnológica. **Território sisal**. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/territorio_sisal/arvore/CONT000ghou0b0002wx5ok05vadr1fx7pyzy.html. Acesso em: 30/09/2019.

ALFREDO, Ana Priscila Cristine. **Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistema em batelada e coluna de leito fixo.** 55 p. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo/PR, 2013.

ALVES, Fernanda Cristina. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita.** 104 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Agroquímica — Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG, 2013.

ANDIA, Javier Paúl Montalvo. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção.** 137 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos — Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro/RJ, 2009.

BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; ESPINOSA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; BASSI, A. F.; RIBEIRO, C. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa qg e amarelo reativo 3r em carvão ativado. **ENGEVISTA.** v. 14, n. 2, p. 135-142, 2012.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementam e alteram a resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.** Brasília. 2001.

CAIXA – Gerência Nacional Sustentabilidade e Responsabilidade Socioambiental. **Guia de diretrizes socioambientais: indústria têxtil**. 2018. Disponível em: http://www.caixa.gov.br/Downloads/Guias-Socioambientais-Caixa/GUIA_Textil.pdf>. Acesso em: 01/10/2019.

CANAVESI, Rafael Luan Sehn. **Remoção dos corantes azul reativos 5g e remazol vermelho empregando o processo de adsorção.** 98 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química — Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo/PR, 2015.

- CARNEIRO, Janáira Lopes dos Santos. **Caracterização de acessos de sisal usando descritores da planta e da fibra.** 118 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Recursos Genéticos Vegetais Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana/BA, 2017.
- CORDEIRO, Gustavo Santiago Eulálio. **Estudo da cinética e equilíbrio do mesocarpo do coco verde como adsorvente para remoção de corantes têxteis.** 43 p. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, 2017.
- COUTO, A. C.; NASCIMENTO, L. R.; VIEIRA, F. F. Avaliação do uso da farinha da casca do maracujá amarelo, como adsorvente para remoção de corantes têxteis presentes em águas residuárias. **IV CONAPESC.** v. 1, 2019.
- DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana. **Química Nova.** v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.
- FERNANDES, Roseli. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. 78 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2005.
- FERREIRA, L. G. B. V.; NOGUEIRA, N. M.; GRACIANI, F. S. Corantes naturais e sustentabilidade no setor têxtil. **IX Fórum Ambiental da Alta Paulista.** v. 9, n. 1, p. 188-192, 2013.
- FREIXO, A. A. Do sertão dos tocós ao território do sisal: rumo à invenção de uma região e uma vocação. **Revista Geografares.** n. 8, 2010.
- FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. A indústria têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Revista ModaPalavra.** v. 8, n. 15, p. 153-174, 2015.
- GEADA, Oriana Maria Ribeiro Neves Duarte. **Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho.** 128 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia do Ambiente Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2006.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova.** v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- HOLANDA, C. A; SOUZA, J. L.; SANTOS, C. C.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; COSTA, M. C. P.; SCHULTZ, M. S.; BEZERRA, C. W. B. Remoção do corante

- têxtil turquesa de remazol empregando Aguapé (*Eichhornia crassipes*) como adsorvente. **Orbital.** v. 7, n. 2, p. 141-154, 2015.
- HONORIO, Jacqueline Ferandin. **Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis.** 114 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo/PR, 2013.
- LALNUNHLIMI, S; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (direct blue 151 and direct red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology.** v. 47, p. 39-46, 2016.
- LÁZARO, Daniela Aparecida. **Avaliação do carvão ativado da torta prensada de** *Raphanus sativus (L. Var.)* como adsorvente para a remoção de corantes básicos presentes em soluções aquosas diluídas. 82 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG, 2009.
- LEAL, P. V. B.; GREGÓRIO, A. M.; OTONI, E.; SILVA, P. R.; KRAUSER, M. O.; HOLZBACH, J. C. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. **Journal of Biotechnology and Biodiversity.** v. 3, n. 4, p. 166-171, 2012.
- LIMA, J. S. S.; AMADOR, D. J. A.; MORAIS, M. M. Monitoramento de impactos ambientais em lavanderias de beneficiamento têxtil no polo de confecção do agreste. **Congestas.** v. 5, p. 1223-1232, 2017.
- MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural da fibra de sisal da variedade *Agave sisalana*. **Polímeros: ciência e tecnologia.** v. 19, n. 1, p. 40-46, 2009.
- MENDA, M. **Corantes e pigmentos.** Conselho Regional de Química IV Região, 2011. Disponível em: https://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos. Acesso em: 01/10/ 2019.
- MERCI, A.; REZENDE, M. I.; CONSTANTINO, L. V.; DOI, S. M. Avaliação de diferentes fatores na remoção de remazol briliant blue de soluções aquosas por adsorção em fibras de cana de açúcar e coco verde. **Revista Matéria.** v. 24, n. 3, 2019.
- MIMURA, A. M. S.; SALES, J. R. C.; PINHEIRO, P. C. Atividades experimentais simples envolvendo adsorção sobre carvão ativado. **Química Nova na Escola.** v. 32, n. 1, p. 53-56, 2010.

MIRANDA, G. P. M. Agave sisalana, o ouro verde no sertão: o mundo do trabalho e os espaços de resistência narrados pela memória dos velhos sisaleiros do simi-árido paraibano. **Anais do XXVI Simpósio Nacional de História.** 2011.

MURAKANA, Cíntia Tiemi. Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado para tratamento de efluentes contendo fenol. 141 p. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 2010.

NASCIMENTO, Agnis Pâmela Simões do. **Avaliação do poder adsortivo da para de milho para remoção de azul de metileno presente em corpos aquáticos.** 49 p. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB. 2018.

NASCIMENTO, Ketyla Karla Rodrigues do. **Avaliação da remoção de corante têxtil presente em solução aquosa utilizando casca de laranja como adsorvente natural.** 86 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, 2018.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014a.

NASCIMENTO, R. F.; NETO, V. O. S.; MELO, D. Q.; SOUSA, F. W.; CAVALCANTE, R. M. Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014b.

OLIVEIRA, Cintia dos Santos. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas de peixe Piau (***Leporinus elongatus***).** 90 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química — Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão/SE, 2009.

OLIVEIRA, Cynara Conceição Neves de. Estudo de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção de corante têxtil "remazol black b" sobre bagaço de cana in natura e carvão ativado. 87 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pósgraduação em Engenharia Química — Universidade Federal de Pernambuco, Recife/PE, 2003.

PINHEIRO, M. H. T.; LEMOS, V. P.; DANTAS, K. G. F. Especiação e quimissorção de Pb (II) em rejeito de caulim. **Química Nova.** v. 16, n. 2, p. 272-278, 2013.

QUEIROZ, M. T. A.; LIMA, L. R. P.; ALVIM, L. B.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Gestão de resíduos na indústria têxtil e sua relação com a qualidade da água: estudo de caso. **Revista Iberoamericana de Engenharia Industrial.** v. 8, n. 15, p. 114-135, 2016.

SANTOS, Elisama Vieira dos. **Adsorção de Mn (II) e Zn (II) em soluções aquosas usando perlita expandida revestida com quitosana.** 103 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2011.

SCHAFRANSKI, K.; POSTIGO, M. P.; VITALI, L.; MICKE, G. A.; RICHTER, W. E.; CHAVES, E. S. Avaliação de compostos bioativos e atividade antioxidante de extratos de folhas de amoreira preta utilizando planejamento experimental. **Química Nova.** v. 42, n. 7, p. 736-744, 2019.

SILVA, Ariane Torquato da. Influencia da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis. 36 p. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2005.

SILVA, J. S.; SANTOS, M. L.; FILHOS, E. C. S.; CARVALHO, M. G. F. M.; NUNES, L. C. C. Subprodutos do babaçu (*Orbignya sp*) como novos materiais adsortivos: uma revisão. **Revista Matéria.** v. 24, n. 3, 2019.

SILVEIRA NETA, J. J. S.; SILVA, C. J.; MOREIRA, G. C.; REIS, C; REIS, E. L. Remoção dos corantes reactive blue 21 e direct red 80 utilizando resíduos de sementes de *Mabea fistulifera* Mart. como bioadsorvente. **Revista Ambiente & Água.** v. 7, n. 1, p. 104-119, 2012.

SOBRINHO, Aderbal de Lima Silva. **Abordagem teórica sobre o processo de adsorção com resíduos agroindustriais como adsorventes.** 69 p. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, 2016.

SOUSA, Dennis Dantas de. **Produção e avaliação da farinha da casca de banana como bioadsorvente na remoção de corantes têxteis em águas residuárias.** 85 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, 2015.

XAVIER, Cinthia Sany França. **Aplicação do planejamento experimental na avaliação do mesocarpo do coco verde para a remoção de corantes têxteis presentes em águas residuárias.** 40 p. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, 2017.