

Fernando Pereira de Sá

**Adsorção e Fotodegradação de Corantes,
Amarelo Crepúsculo e Azul Brilhante, para
Tratamento de Efluentes de Indústrias
Alimentícias**

Goiânia

2013



**Termo de Ciência e de Autorização para
Disponibilizar as Teses e Dissertações
Eletrônicas (TEDE) na Biblioteca Digital da
UFG**



Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás–UFG a disponibilizar gratuitamente através da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações – BDTD/UFG, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: Dissertação Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Autor(a):	Fernando Pereira de Sá				
CPF:		E-mail:	fernandofpsa@gmail.com		
Seu e-mail pode ser disponibilizado na página? <input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não					
Vínculo Empregatício do autor	Professor do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás				
Agência de fomento:				Sigla:	
País:	Brasil	UF:	Goiás	CNPJ:	
Título:	Adsorção e Fotodegradação de Corantes, Amarelo Crepúsculo e Azul Brillhante, para Tratamento de Efluentes de Indústrias Alimentícias				
Palavras-chave:	Adsorção, Fotodegradação, Corantes				
Título em outra língua:	Adsorption and Photodegradation of Dyes, Sunset Yellow and Brilliant Blue for Wastewater Treatment in the Food Industry				
Palavras-chave em outra língua:	Adsorption, Photodegradation, Dyes				
Área de concentração:					
Data defesa: (dd/mm/aaaa)	26/04/2013				
Programa de Pós-Graduação:	Multiinstitucional de Doutorado em Química da UFG/UFMS/UFU				
Orientador(a):	Prof ^ª . Dr ^ª . Liliane Magalhães Nunes				
CPF:		E-mail:	lilianemnunes@gmail.com		
Co-orientador(a):					
CPF:		E-mail:			

3. Informações de acesso ao documento:

Liberação para disponibilização?¹ total parcial

Em caso de disponibilização parcial, assinale as permissões:

Capítulos. Especifique: Justificativa e Revisão Bibliográfica

Outras restrições: _____

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

O Sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.

Data: 21/05/2013

Assinatura do(a) autor(a)

¹ Em caso de restrição, esta poderá ser mantida por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Todo resumo e metadados ficarão sempre disponibilizados.

Fernando Pereira de Sá

**Adsorção e Fotodegradação de Corantes, Amarelo
Crepúsculo e Azul Brillhante, para Tratamento de
Efluentes de Indústrias Alimentícias**

Tese apresentada ao Programa Multiins-
titucional de Doutorado em Química da
UFG/UFMS/UFU, como parte dos requisi-
tos para obtenção do título de Doutor em
Química.

Universidade Federal de Goiás

Instituto de Química

Orientadora Prof^ª. Dr^ª. Liliane Magalhães Nunes

Goiânia

2013

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
GPT/BC/UFG**

S111a Sá, Fernando Pereira de.
Adsorção e fotodegradação de corantes, amarelo crepúsculo e azul brilhante, para tratamento de efluentes de indústrias alimentícias [manuscrito] / Fernando Pereira de Sá. - 2013.

107 f. : figs., tabs.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Liliâne Magalhães Nunes.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Goiás,
Instituto de Química, 2013.
Bibliografia.

1. Adsorção. 2. Fotodegração – Corantes. I. Título.

CDU: 544.726

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora de Tese de Doutorado em Química, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em 26/04/2013.


Comissão Julgadora:


Prof.(a) Dr.(a) Liliame Magalhães Nunes – IQ/UFG


Prof.(a) Dr.(a) Flávio Colmati Júnior – IQ/UFG


Prof.(a) Dr.(a) Oyrton Azevedo de Castro Monteiro Júnior – UNIFOR


Prof.(a) Dr.(a) Araceli Aparecida Seolatto – IQ/UFG


Prof.(a) Dr.(a) Elisangela Cardoso de Lima Borges – IFG

*Este trabalho é dedicado aos meus pais, minha esposa, meus familiares e amigos,
que sempre contribuíram para esta realização.*

Agradecimentos

À Deus por ter sempre permitido alcançar meus objetivos.

Aos meus pais Marina e Jordelino, pelo incentivo e apoio que sempre me deram.

À Profa. Dra. Liliane Magalhães Nunes pela orientação do trabalho e grande amizade demonstrada.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, pelo apoio institucional, que aqui o represento pela querida Sra. Geralda (“Dona Preta”) que sempre me recebeu com muita alegria.

Aos colegas do laboratório de Química de Materiais, em especial à Luiza Reino, Beatriz Nogueira, Rafael Gomes e Michelly Patricia, pela amizade e apoio demonstrado.

Às empresas Kerry do Brasil e Plury Química que gentilmente cederam os corantes utilizados neste trabalho.

À empresa Saneamento de Goiás S/A pelo apoio institucional e principalmente pela realização das análises dos parâmetros de qualidade de água.

À todos os colegas da Saneago, representados aqui por meus parceiros Júlio Cesar e João Gonçalves, pelo grande apoio durante a fase inicial deste trabalho.

Aos membros da banca pela grande contribuição para a redação final desta tese.

À todos os meus familiares e amigos, que aqui os represento pelos meus irmãos Márcio e Marcelo, pelo incentivo e apoio em todos os momentos.

À Fernanda Dorneles, minha esposa, pelo carinho e dedicação constante.

*“Não vos amoldeis às estruturas deste mundo,
mas transformai-vos pela renovação da mente,
a fim de distinguir qual é a vontade de Deus:
o que é bom, o que Lhe é agradável, o que é perfeito.
(Bíblia Sagrada, Romanos 12, 2)*

Resumo

Efluentes que são descartados pelas indústrias de alimentos são importantes fontes de poluição da água, pois podem conter grandes concentrações de matéria orgânica e coloração intensa. Foi utilizada a técnica do planejamento de experimentos para avaliar a influência de algumas variáveis no estudo de adsorção dos corantes alimentícios, amarelo crepúsculo e azul brilhante. O método de “batelada” foi utilizado para avaliar os efeitos das variáveis: tempo de contato, pH_0 e concentração do adsorvato, no processo de adsorção dos corantes em hidróxido duplo lamelar do sistema HDL-CaAl-NO₃. O HDL foi sintetizado por coprecipitação em pH variável e caracterizado por difração de raios X, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, potencial zeta, área superficial e volume de poros. Ensaio de adsorção foram realizados em função do tempo de contato, do pH_0 , da concentração de corante e da temperatura. Os resultados mostraram que o pH afeta a carga superficial do adsorvente e o grau de dissociação dos corantes aniônicos. Entre os pHs iniciais (4 e 10) para amarelo crepúsculo e (6 e 10) para azul brilhante, a medida que aumenta o pH_0 , diminui a quantidade de corante removido. A equação de Langmuir foi a que descreveu mais adequadamente os dados de equilíbrio, obtendo uma adsorção máxima de 398,41 mg/g para amarelo crepúsculo e 108,23 mg/g para azul brilhante. No processo de fotodegradação utilizando fotólise direta por radiação ultravioleta, a eficiência de descoloração alcançou percentuais de 98 % para o corante amarelo crepúsculo e 97 % para azul brilhante. Os espectros de absorvância para as amostras dos dois corantes mostraram uma diminuição das bandas de absorção características destes materiais no decorrer do tempo de irradiação. A fotodegradação também foi realizada no sólido após adsorção, sendo observado visualmente a descoloração do material e confirmando o processo de degradação por DRX. A adsorção e a fotodegradação foram eficazes, também, no tratamento do efluente sintético (mistura dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante), apresentando praticamente a mesma cinética de descoloração observada para a remoção dos corantes individualmente.

Palavras-chaves: adsorção. fotodegradação. corantes.

Abstract

Effluents that are discarded by food industry are important sources of water pollution, as they may contain high concentrations of organic matter and intense color. We used the technique of design of experiments to evaluate the influence of some variables in the study of adsorption of food colors, sunset yellow and brilliant blue. The “batch” method was used to assess the effects of variable: contact time, pH_0 and concentration of the adsorbate in the adsorption process of colors in hydroxide double layered system CaAl-LDH-NO_3 . The LDH was synthesized by coprecipitation at pH variable and characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, electron microscopy scanning thermogravimetric analysis, zeta potential, surface area and pore volume. adsorption assays were performed as a function of contact time, pH_0 , dye concentration and temperature. Results showed that the pH affects the surface charge of the adsorbent and the degree of dissociation of the anionic dyes. Among the initial pHs (4 and 10) for sunset yellow and (6 and 10) to brilliant blue, as the pH_0 increases, decreases the amount of dye removed. Langmuir equation was that more adequately described the equilibrium data, obtaining a maximum adsorption of 398.41 mg/g for sunset yellow and 108.23 mg/g for brilliant blue. In the process of photodegradation by direct photolysis using ultraviolet radiation, the efficiency of decolourisation percentages reached 98 % for the yellow dye twilight and 97 % to bright blue. The absorbance spectra for two samples of colorants showed a decrease of characteristic absorption bands of these materials throughout the irradiation time. The photodegradation was also performed on solid after adsorption, the visually observable discoloration of the material and confirming the degradation process by XRD. Adsorption, and photodegradation were effective also in the treatment of synthetic effluent (mixture the dyes sunset yellow and brilliant blue), presenting virtually the same kinetics observed for removing discoloration of dyes individually.

Key-words: adsorption. photodegradation. dyes.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação estrutural de alguns corantes alimentícios e suas classificações segundo seu grupamento cromofórico principal.	25
Figura 2 – Representação estrutural do corante amarelo crepúsculo.	28
Figura 3 – Representação estrutural do corante azul brilhante.	29
Figura 4 – Estrutura esquemática da brucita.	38
Figura 5 – Estrutura esquemática dos hidróxidos duplos lamelares.	39
Figura 6 – Fluxograma da síntese do HDL-CaAl-NO ₃	43
Figura 7 – Aparato utilizado nos experimentos de fotodegradação com UV. (1) lâmpada vapor de mercúrio, (2) tubo de quartzo, (3) célula cilíndrica de vidro, (4) célula cilíndrica metálica, (5) reator para lâmpada.	50
Figura 8 – Caracterização por DRX das amostras de HDL-CaAl-NO ₃ (a), HDL-CaAl-AC (condições de saturação pela isoterma de adsorção) (b) e HDL-CaAl-AB (condições de saturação pela isoterma de adsorção) (c).	52
Figura 9 – Representação do corante amarelo crepúsculo na região interlamelar da hidrocalumita (ACD/ChemSketch).	53
Figura 10 – Representação da altura do corante azul brilhante (ACD/ChemSketch).	54
Figura 11 – Espectro IV-TF para HDL-CaAl-NO ₃ (a), corante AC (b) e HDL-CaAl-AC (condições de saturação pela isoterma de adsorção) (c).	55
Figura 12 – Imagens MEV de HDL-CaAl-NO ₃ (a) e HDL-CaAl-AC (condições de saturação pela isoterma de adsorção) (b).	56
Figura 13 – Curvas de TG e DTA para o HDL-CaAl-NO ₃	58
Figura 14 – Efeito do tempo de contato na remoção do corante amarelo crepúsculo (C ₀ = 20 e 50 mg/L, pH ₀ = 4, Dos = 1000 mg/L, T = 27 °C).	59
Figura 15 – Efeito do tempo de contato na remoção do corante azul brilhante (C ₀ = 20 e 50 mg/L, pH ₀ = 6, Dos = 1000 mg/L, T = 29 °C).	60
Figura 16 – Efeito do pH ₀ inicial na remoção do corante amarelo crepúsculo (C ₀ = 20 e 50 mg/L, Dos = 1000 mg/L, T = 28 °C).	65
Figura 17 – Efeito do pH ₀ inicial na remoção do corante azul brilhante (C ₀ = 20 e 50 mg/L, Dos = 1000 mg/L, T = 27 °C).	66
Figura 18 – Variação do potencial eletrocinético em função do pH, para suspensões da hidrocalumita em água.	67

Figura 19	–Influência do pH_0 das soluções, nos valores de absorvância para amostras de amarelo crepúsculo e azul brilhante (20 mg/L, $\lambda_{max} = 480 \text{ nm}$ e $\lambda_{max} = 626 \text{ nm}$, respectivamente).	68
Figura 20	–Isoterma de adsorção dos corantes amarelo crepúsculo ($\text{pH}_0 = 4$, Dos = 1000 mg/L, $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$) e azul brilhante ($\text{pH}_0 = 6$, Dos = 1000 mg/L, $T = 29 \text{ }^\circ\text{C}$).	69
Figura 21	–Curvas de ajustes para isoterma de adsorção do corante amarelo crepúsculo ($\text{pH}_0 = 4$, Dos = 1000 mg/L, $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$).	70
Figura 22	–Curvas de ajustes para isoterma de adsorção do corante azul brilhante ($\text{pH}_0 = 6$, Dos = 1000 mg/L, $T = 29 \text{ }^\circ\text{C}$).	71
Figura 23	–Gráfico de $\ln K_D$ versus $1/T$ para amarelo crepúsculo ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 4$, Dos = 1000 mg/L) e azul brilhante ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 6$, Dos = 1000 mg/L).	73
Figura 24	–Efeito da temperatura na eficiência de remoção dos corantes amarelo crepúsculo ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 4$, Dos = 1000 mg/L) e azul brilhante ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 6$, Dos = 1000 mg/L).	74
Figura 25	–Descoloração das soluções dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante (20 e 50 mg/L) em função do tempo de irradiação.	75
Figura 26	–Espectro UV-VIS do corante amarelo crepúsculo (20 mg/L), em diferentes tempos de irradiação.	76
Figura 27	–Espectro UV-VIS do corante azul brilhante (20 mg/L), em diferentes tempos de irradiação.	77
Figura 28	–Descoloração das soluções do corante amarelo crepúsculo (50 e 20 mg/L) em função do tempo de irradiação para diferentes pHs.	79
Figura 29	–Descoloração das soluções do corante azul brilhante (50 e 20 mg/L) em função do tempo de irradiação para diferentes pHs.	80
Figura 30	–HDL-CaAl-NO ₃ (1), HDL-CaAl-AC (condições de saturação pela isoterma de adsorção) (2) e HDL-CaAl-AC (após fotodegradação com irradiação UV) (3).	81
Figura 31	–DRX para amostras de HDL-CaAl-NO ₃ (a), HDL-CaAl-AC (condições de saturação pela isoterma de adsorção) (b) e HDL-CaAl-AC (após tratamento de fotodegradação com irradiação UV) (c).	82
Figura 32	–Espectro UV-VIS para o efluente sintético em diferentes dosagens de hidrocalumita (0-10 g/L).	83
Figura 33	–Amostras do efluente sintético, em diferentes dosagens de hidrocalumita: 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6 e 7 g/L, respectivamente.	84
Figura 34	–Eficiência na remoção dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante, presente no efluente sintético, em diferentes dosagens de hidrocalumita (0-10 g/L), em 60 minutos.	85

Figura 35 – Espectro UV-VIS das amostras de efluente sintético em diferentes tempos de irradiação.	86
Figura 36 – Amostras do efluente sintético em diferentes tempos de irradiação: 0; 30; 60; 90; 120; 150 e 180 minutos, respectivamente.	87
Figura 37 – Curva de calibração para corante amarelo crepúsculo.	103
Figura 38 – Curva de calibração para corante azul brilhante.	104
Figura 39 – Curva de primeira ordem para a descoloração/fotodegradação das soluções do corante amarelo crepúsculo (20 e 50 mg/L) em função do tempo de irradiação.	105
Figura 40 – Curva de primeira ordem para a descoloração/fotodegradação das soluções do corante azul brilhante (20 e 50 mg/L) em função do tempo de irradiação.	106

Lista de tabelas

Tabela 1	– Corantes alimentícios permitidos no Brasil. IDA (mg/kg peso corpóreo)	27
Tabela 2	– Definição dos níveis dos fatores para um planejamento fatorial 2^3 dos experimentos de adsorção dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante.	47
Tabela 3	– Matriz experimental para adsorção dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante em HDL-CaAl-NO ₃	47
Tabela 4	– Parâmetros cinéticos para adsorção de corante amarelo crepúsculo em HDL-CaAl-NO ₃	60
Tabela 5	– Parâmetros cinéticos para adsorção de corante azul brilhante em HDL-CaAl-NO ₃	61
Tabela 6	– Resposta da quantidade máxima adsorvida (Q) dos experimentos do fatorial 2^3 (corante amarelo crepúsculo).	62
Tabela 7	– Resposta da quantidade máxima adsorvida (Q) dos experimentos do fatorial 2^3 (corante azul brilhante).	62
Tabela 8	– Valores absolutos dos efeitos principais na quantidade máxima adsorvida de amarelo crepúsculo e porcentagem de influência no processo, baseado nas respostas de adsorção máxima do corante pelo HDL-CaAl-NO ₃	63
Tabela 9	– Valores absolutos dos efeitos principais na quantidade máxima adsorvida de azul brilhante e porcentagem de influência no processo, baseado nas respostas de adsorção máxima do corante pelo HDL-CaAl-NO ₃	63
Tabela 10	– Valores absolutos dos efeitos combinados na adsorção de amarelo crepúsculo e sua influência no processo, baseado nas respostas de adsorção máxima do corante pelo HDL-CaAl-NO ₃	64
Tabela 11	– Valores absolutos dos efeitos combinados na adsorção de azul brilhante e sua influência no processo, baseado nas respostas de adsorção máxima do corante pelo HDL-CaAl-NO ₃	64
Tabela 12	– Parâmetros da isoterma de adsorção dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante em hidrocalumita.	70
Tabela 13	– Capacidade de remoção de amarelo crepúsculo por vários adsorventes.	71
Tabela 14	– Capacidade de remoção de azul brilhante por vários adsorventes.	72
Tabela 15	– Valores dos parâmetros termodinâmicos para remoção dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante em HDL-CaAl-NO ₃	72

Tabela 16 – Constantes de primeira ordem para as soluções dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante (20 e 50 mg/L).	77
Tabela 17 – Parâmetros utilizados para monitoramento da qualidade da água após processo de fotodegradação.	78
Tabela 18 – Valores de DQO e DBO das amostras de efluente sintético antes e após tratamento de fotodegradação com irradiação UV.	86

Lista de abreviaturas e siglas

AB	Azul Brillhante
AC	Amarelo Crepúsculo
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
C.I.	Colour Index International
CNNPA	Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
Dos	Dosagem de HDL-CaAl-NO ₃ (Hidrocalumita)
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FD&C	Federal Food, Drug, and Cosmetic Act
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
IDA	Ingestão Diária Aceitável
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH ₀	Potencial Hidrogeniônico Inicial
POAs	Processos Oxidativos Avançados
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta-Visível

Lista de símbolos

q_e	Quantidade de Corante Adsorvido no Equilíbrio
q_0	Máxima Capacidade de Adsorção da Monocamada
C_e	Concentração do Corante em Solução, no Equilíbrio
q_t	Quantidade de Corante Adsorvido no Tempo (t)
λ	Comprimento de Onda
C_t	Concentração do Corante em Solução, no Tempo (t)
C_0	Concentração Inicial do Corante em Solução
λ_{max}	Comprimento de Onda para o Máximo de Absorção
q_{et}	Quantidade de Corante Adsorvido no Equilíbrio (Teórica)
Q	Quantidade Máxima de Corante Adsorvido
C	Concentração do Corante em Solução

Sumário

1	Justificativa	19
2	Objetivos	22
2.1	Objetivo Geral	22
2.2	Objetivos Específicos	22
3	Revisão Bibliográfica	23
3.1	Corantes	23
3.1.1	Classificação dos Corantes	24
3.2	Uso de Corantes na Indústria Alimentícia	25
3.2.1	Amarelo Crepúsculo (AC)	27
3.2.2	Azul Brillante (AB)	28
3.3	Tratamento de Efluentes de Indústrias Alimentícias	30
3.4	Adsorção	32
3.4.1	Cinética de Adsorção	33
3.4.1.1	Cinética de Pseudoprimeira Ordem	33
3.4.1.2	Cinética de Pseudossegunda Ordem	34
3.4.2	Isotermas de Adsorção	35
3.4.2.1	Isoterma de Langmuir	35
3.4.2.2	Isoterma de Freundlich	36
3.4.3	Adsorventes	36
3.4.3.1	Hidróxidos Duplos Lamelares	37
3.5	Fotodegradação	40
3.5.1	Cinética de Fotodegradação	42
4	Experimental	43
4.1	Reagentes	43
4.2	Síntese da Hidrocalumita	43
4.3	Caracterização dos Materiais	44
4.3.1	Difratometria de Raios X	44
4.3.2	Espectroscopia no Infravermelho	44
4.3.3	Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)	45
4.3.4	Área Superficial Específica e Volume de Poros	45
4.3.5	Análise Termogravimétrica	45
4.3.6	Espectroscopia UV-VIS	45
4.3.7	Ponto de Carga Zero (PCZ)	46

4.3.8	Parâmetros de Qualidade da Água	46
4.4	Planejamento Experimental	46
4.5	Adsorção de Corantes	48
4.6	Fotodegradação de Corantes	50
4.6.1	Fotodegradação do HDL-CaAl-AC	51
4.7	Tratamento de Efluente Sintético	51
5	Resultados e Discussão	52
5.1	Caracterização dos Materiais	52
5.1.1	Difratometria de Raios X	52
5.1.2	Espectroscopia no Infravermelho	54
5.1.3	Propriedades Texturais	56
5.1.4	Análise Termogravimétrica	57
5.2	Avaliação da Adsorção	58
5.2.1	Efeito do Tempo de Contato	58
5.2.2	Tratamento Estatístico dos Dados - Análise Multivariacional	61
5.2.2.1	Cálculo dos Efeitos Principais (Efeitos de Primeira Ordem)	62
5.2.2.2	Cálculo dos Efeitos Combinados (Efeitos de Segunda Ordem)	63
5.2.3	Efeito do pH	64
5.2.4	Isoterma de Adsorção	68
5.2.5	Parâmetros Termodinâmicos	72
5.3	Avaliação da Fotodegradação	75
5.3.1	Fotodegradação do HDL-CaAl-AC	80
5.4	Tratamento de Efluente Sintético	83
5.4.1	Adsorção do Efluente Sintético pelo HDL-CaAl-NO ₃	83
5.4.2	Fotodegradação do Efluente Sintético	85
6	Conclusões	88
7	Publicação dos Resultados	90
8	Propostas para Continuidade do Trabalho	91
	Referências	92
	Apêndices	102
	APÊNDICE A Curvas de Calibração	103
	APÊNDICE B Curvas Cinéticas para Fotodegradação	105

Índice	107
------------------	-----

1 Justificativa

A água é um dos recursos naturais mais importantes da Terra, sendo imprescindível para a geração e manutenção de todas as formas de vida. O volume total de água no nosso planeta é estimado em 1,34 bilhões de km³, mas somente 2,5 % deste valor, correspondem à água doce (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2012), sendo que boa parte desta água (cerca de três quartos) encontra-se congelada nos pólos ou armazenada em depósitos subterrâneos. Os lagos, riachos, córregos e rios, que são as principais fontes de água doce, representam em conjunto, apenas, aproximadamente 0,01 % do suprimento total de água (MONTIOIA, 2006).

Devido a problemas de distribuição geográfica irregular e de má conservação da qualidade dos recursos hídricos, em todo o mundo cerca de 1,4 bilhões de pessoas sofrem com a falta de água para as suas necessidades mínimas e 2,9 bilhões não dispõem de programas de tratamento de água (UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION, 2011; ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL, 2012).

Apesar da porcentagem reduzida de água doce disponível, a água é um dos recursos naturais mais utilizados pelo homem, sendo fundamental em muitas atividades, tais como abastecimento público, processos produtivos industriais, agropecuária (responsável por 70 % do consumo da água em nosso país), recreação e, infelizmente, como depósito de uma série de resíduos. Deve-se lembrar que a disponibilidade de água doce na natureza é limitada pelo alto custo de obtenção nas formas menos convencionais, como é o caso das águas subterrâneas. Portanto, é preciso dar maior prioridade a preservação, o controle e a utilização racional das águas doces superficiais.

As alterações ambientais devido à ação antrópica têm atingido níveis extremamente preocupantes, resultando numa redução significativa na qualidade do solo, do ar e da água. Aliado a isso, diferentes processos industriais geram quantidades significativas de poluentes, situação agravada pelo vazamento de tanques de armazenagem, ou má disposição dos resíduos. Não obstante, uma das agressões mais impactantes aos recursos hídricos, é a falta de tratamento adequado dos resíduos industriais e domésticos que, constantemente, são despejados nos corpos d'água sem nenhum processo de tratamento.

A poluição ambiental passou a ser um assunto de interesse público, visto que o problema tem se agravado ao longo dos anos, colocando em risco a saúde da comunidade, comprometendo as gerações futuras.

Muitas indústrias, especialmente as têxteis e de alimentos, utilizam corantes e pigmentos para colorir seus produtos. Estima-se que são produzidas anualmente no mundo, entre 7×10^5 e 1×10^6 toneladas de corantes artificiais (GUPTA; SUHAS, 2009). Devido às baixas taxas de fixação ao longo do processamento, uma grande parcela destes corantes é descartada nos efluentes industriais, resultando na contaminação de corpos hídricos.

A contaminação das águas por meio do descarte de efluentes de indústria alimentícia, tem sido apontada como um problema à sociedade moderna. Como resultado de uma crescente conscientização, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental.

Em 2007, o Brasil importou 158,4 mil toneladas (correspondente a US\$ 515 milhões) e exportou, no mesmo período, 62 mil toneladas (equivalente a US\$ 145 milhões) de corantes e pigmentos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA, 2011). Diante dos números, pode-se avaliar a importância que este segmento representa para a economia do país. Entretanto, de dimensão igual ou superior é o impacto que este segmento representa para o meio ambiente. As indústrias de alimentos, de cosméticos, de couro, de papel, têxteis, entre outras, utilizam esta grande quantidade de corantes consumindo água limpa nos processos de produção, retornando ao ambiente como efluente.

Estudos recentes indicam que aproximadamente 12 % dos corantes sintéticos são perdidos durante as operações de fabricação e processamento. Cerca de 20 % desses corantes perdidos entram nas estações de tratamento de efluentes (ESSAWY; ALI; ABDELMOTTALEB, 2008).

A remoção de cor a partir de efluentes torna-se ambientalmente importante porque, mesmo uma pequena quantidade de corante em água pode ser visível e altamente tóxico para a vida aquática, afetando processos simbióticos, reduzindo a capacidade de reoxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar e, conseqüentemente, reduzindo a atividade fotossintética (CHIOU; HO; LI, 2004; SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

Sabe-se que corantes presentes em efluentes são muito difíceis de remover, uma vez que esses são moléculas recalcitrantes, resistentes à digestão aeróbia e estáveis a agentes oxidantes (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010). Outra dificuldade é o tratamento de efluentes contendo baixas concentrações de moléculas de corantes. Neste caso, os métodos convencionais para removê-los são economicamente desfavoráveis e/ou tecnicamente complicados (CRINI; BADOT, 2008).

É importante salientar que nenhum processo, desenvolvido até o presente momento, é capaz de se apresentar como uma alternativa única que possa ser empregada eficientemente no tratamento da vasta gama de compostos poluentes.

Diante desta delicada situação, há a necessidade urgente de técnicas e metodologias

alternativas para a remediação de ampla quantidade de resíduos, que sejam rápidas, eficientes e de baixo custo. Além de desenvolvimento e utilização de processos que realmente possam degradar, ou preferencialmente mineralizar (conversão dos poluentes orgânicos em CO₂, H₂O e outros minerais) as espécies poluentes e, assim, garantir a qualidade de nossos recursos hídricos.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver materiais e métodos capazes de atuarem na remoção e/ou degradação de corantes utilizados pelas indústrias alimentícias.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar o hidróxido duplo lamelar do tipo hidrocalumita, para ser utilizado como adsorvente;
- Avaliar a capacidade de adsorção da hidrocalumita frente aos corantes alimentícios, amarelo crepúsculo e azul brilhante;
- Avaliar através da técnica de planejamento experimental, a influência das variáveis pH, concentração de corante e dosagem de hidrocalumita, no processo de adsorção dos corantes alimentícios;
- Fazer uma análise estatística dos dados, visando quantificar a influência de cada variável no processo de adsorção;
- Reproduzir um reator para fotodegradação dos corantes alimentícios, amarelo crepúsculo e azul brilhante;
- Avaliar o processo de adsorção em efluente sintético (mistura de corantes simulando o efluente de indústrias alimentícias) pela hidrocalumita;
- Estudar o processo de fotodegradação em efluente sintético;
- Avaliar o processo de fotodegradação do corante adsorvido pela hidrocalumita.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Corantes

Os corantes são compostos orgânicos que devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, azo e carbonila, possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, sendo por isso coloridos. Nas moléculas de corantes, existem dois componentes importantes: cromóforos que são responsáveis pela produção da cor e auxocromos que aumentam a fixação do corante ao produto (GUPTA; SUHAS, 2009). Alguns grupos auxocromos, como por exemplo etila, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo ajudam a intensificar suas cores (GUPTA; SUHAS, 2009).

De acordo com (DEMIRBAS, 2009), cerca de 40.000 tipos de corantes e pigmentos listados consistem em mais de 7.000 estruturas químicas diferentes. A maioria deles são completamente resistentes a processos de biodegradação. São considerados por muitos como compostos orgânicos perigosos para o ambiente (ALENI; KOUMANOVA, 2005). Estima-se que existem cerca de 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos comerciais e mais de 7×10^5 toneladas são produzidas anualmente em todo o mundo, das quais 26 mil são consumidas anualmente no Brasil, (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006).

Até metade do século XIX, os corantes eram derivados de produtos naturais como folhas, flores, frutos de várias plantas e substâncias extraídas de animais. Somente em 1856, William Henry Perkin na Inglaterra, conseguiu desenvolver o primeiro corante sintético, a malva ou malveína (GUARATINI; ZANONI, 2000). Os corantes sintéticos fornecem uma grande quantidade de cores, proporcionando praticamente todas as tonalidades do espectro visível (CONSTANT; STRINGHETA; SADI, 2002).

Corantes alimentícios, também chamado de aditivos alimentares, são definidos como toda substância que confere, intensifica ou restaura a cor de um alimento. Segundo a Portaria SVS/MS, 540/97, item 1.2, aditivo é qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos com o objetivo de modificar suas características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante sua fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação, sem o propósito de nutrir (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 1997).

3.1.1 Classificação dos Corantes

Do ponto de vista científico, a classificação dos corantes sintéticos pode ser feita quanto à sua estrutura química (grupo cromóforo principal), quanto ao método e domínio de utilização, e em relação a transição $n \rightarrow \pi^*$ do cromóforo.

De acordo com seu grupo cromóforo principal, encontram-se no comércio cerca de 20 classes diferentes de corantes, das quais as mais utilizadas são:

Azóicos: Compreende vários compostos que apresentam um anel naftaleno ligado a um segundo anel benzeno por uma ligação azo (N=N). Esses anéis podem conter um, dois ou três grupos sulfônicos. Esse grupo representa a classe de corantes sintéticos mais utilizada pelas indústrias alimentícias (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004).

Trifenilmetanos: Apresentam estrutura básica de três radicais arila, em geral grupos fenólicos, ligados a um átomo de carbono central e possuem, ainda, grupos sulfônicos que lhes conferem alta solubilidade em água.

Indigóides: Possui baixa estabilidade à luz, calor e ácido, baixa estabilidade oxidativa e descolore na presença de SO₂ e ácido ascórbico. O sistema cromóforo desta classe de corantes possui uma estrutura tetrapólo .

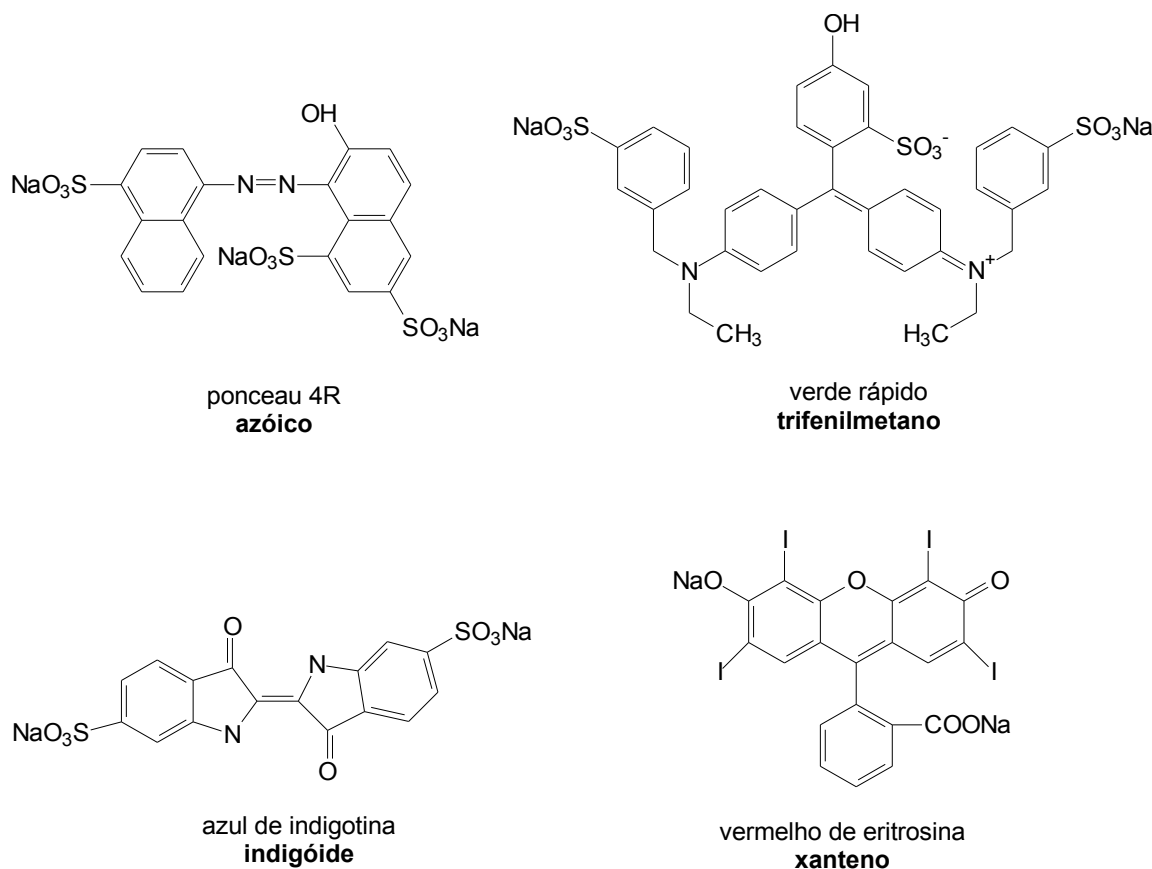
Xantenos: O vermelho de eritrosina, insolúvel em pH abaixo de 5, é o único representante dessa classe permitido no Brasil. É também permitido nos Estados Unidos, países da União Européia, Reino Unido e Canadá. Existem estudos de uma possível associação com tumores na tiróide pela provável liberação de iodo no organismo, porém esses estudos não foram conclusivos.

Com respeito à utilização podem ser classificados em direto, ácido, básico, reativo, redutivo, sulfúrico, crômico, complexo metálico, disperso, etc. E com relação a transição do grupamento cromóforo são: absorptivo, fluorescente, etc.

Além disso, também são classificados em catiônicos, aniônicos e não iônicos. Os catiônicos são corantes básicos, enquanto os corantes aniônicos incluem o direto, ácido e corantes reativos. Já os corantes não iônicos incluem os dispersos, que são suspensões de compostos orgânicos finamente divididos insolúveis em água (SALLEH et al., 2011).

A classificação mais utilizada para corantes alimentícios é aquela relacionada à sua estrutura química, mais precisamente ao grupamento cromofórico principal. A Figura 1 mostra a estrutura química de alguns corantes sintéticos, usados em alimentos, e suas classificações (PRADO; GODOY, 2003).

Figura 1 – Representação estrutural de alguns corantes alimentícios e suas classificações segundo seu grupamento cromofórico principal.



Fonte: ChemWindow

3.2 Uso de Corantes na Indústria Alimentícia

A indústria de alimentos é uma das que mais cresce mundialmente, sendo a de doces uma das que tem o maior destaque, aumentando o faturamento a cada ano (PRADO; GODOY, 2007). Aproximadamente 700.000 toneladas de 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos são produzidas anualmente no mundo, das quais 26 mil são consumidas no Brasil, sendo que estes acabam fazendo parte dos processos industriais das mais variadas áreas (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006).

Segundo o artigo 10 do Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965 (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 1965), existem três categorias de corantes permitidas para uso em alimentos: os corantes naturais, o corante caramelo e os corantes artificiais/sintéticos. Considera-se natural, o corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal. O corante caramelo é obtido a partir do aquecimento de açúcares a temperaturas superiores ao seu ponto de fusão. Já o corante artificial é a substância obtida por processo de síntese (com composição química definida).

De acordo com a resolução nº44/77 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), do Ministério da Saúde (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 1977), os corantes permitidos para uso em alimentos e bebidas são classificados em corante orgânico natural, obtido a partir de vegetal ou, eventualmente, de animal, cujo princípio tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado; corante orgânico artificial, obtido por síntese orgânica, mediante o emprego de processo tecnológico adequado e não encontrado em produtos naturais; corante orgânico sintético idêntico ao natural, cuja estrutura química é semelhante a do princípio isolado do corante orgânico natural e corante inorgânico ou pigmento, obtido a partir de substâncias minerais e submetido à processos de elaboração e purificação adequados ao seu emprego em alimentos.

Comercialmente os tipos de corantes naturais mais empregados pelas indústrias alimentícias têm sido os extratos de urucum, carmim de cochonilha, curcumina, antocianinas e as betalainas.

Os corantes artificiais pertencem a uma classe de aditivos sem valor nutritivo, introduzidos nos alimentos e bebidas com o único objetivo de conferir cor, tornando-os mais atrativos. Por esse motivo, do ponto de vista da saúde, os corantes artificiais geralmente não são recomendados, justificando seu uso, quase que exclusivamente do ponto de vista comercial e tecnológico. Mesmo assim, são amplamente utilizados nos alimentos e bebidas devido à sua grande importância no aumento da aceitação dos produtos.

Com a descoberta dos corantes sintéticos nos séculos XVIII e XIX, bem como da influência da cor na aparência e, conseqüentemente, de uma maior aceitação dos produtos pelos consumidores, o interesse das indústrias pelo uso dos corantes artificiais aumentou, inclusive na tentativa de mascarar alimentos de baixa qualidade. Desde então, os corantes sintéticos foram cada vez mais usados, especialmente por apresentarem maior uniformidade, estabilidade e poder tintorial em relação às substâncias naturais, incentivando novas descobertas.

As cores são adicionadas aos alimentos, principalmente, para restituir a aparência original (afetada durante as etapas de processamento, de estocagem, de embalagem ou de distribuição), para tornar o alimento visualmente mais atraente (ajudando a identificar o aroma normalmente associado à determinados produtos), para conferir cor aos desprovidos de cor e para reforçar as cores presentes nos alimentos (CONSTANT; STRINGHETA; SADI, 2002).

Para o consumidor a aceitação de um determinado alimento está diretamente ligada às suas características sensoriais, tais como cor, sabor, aroma entre outras. Sabendo-se deste fato, o setor alimentício preocupa-se sempre em aplicar cores aos alimentos, que agradem aos olhos do consumidor.

Com essa finalidade, as indústrias alimentícias utilizam em seus processos uma grande quantidade de corantes. Estes materiais possuem uma elevada carga de compostos orgânicos e são fortemente coloridos, interferindo nos processos fotossintéticos (CATA-NHO; MALPASS; MOTHEO, 2006).

Os corantes sintéticos possuem menores custos de produção e maior estabilidade, frente aos corantes naturais, mas ainda assim o número de aditivos sintéticos permitidos nos países desenvolvidos está diminuindo, a cada ano, em favor dos naturais (CONSTANT; STRINGHETA; SADI, 2002).

O tipo mais comum de corantes artificiais utilizados nas indústrias alimentícias é o grupo de corantes azóicos, o qual possui um grupo cromóforo denominado azo (N=N). Os azo-corantes e seus produtos derivados, são conhecidos por apresentarem sérios efeitos carcinogênicos (CISNEROS; ESPINOZA; LITTER, 2002; SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005).

No Brasil são permitidos, em alimentos, apenas 11 corantes sintéticos (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 1999), dos quais o amarelo crepúsculo e o azul brilhante se destacam pelo uso em vários produtos alimentícios, sendo por isso escolhidos neste estudo. Mostra-se na Tabela 1 a classificação segundo códigos de referência para aditivos alimentares (números E) e o limite de ingestão diária aceitável (IDA), para os corantes permitidos no Brasil.

Tabela 1 – Corantes alimentícios permitidos no Brasil. IDA (mg/kg peso corpóreo)

Nome	Códigos	Cor	IDA
Amarelo tartrazina	E-102	Amarelo limão	7,5
Amarelo crepúsculo	E-110	Laranja	2,5
Azorrubina	E-122	Vermelho	4,0
Amaranto	E-123	Magenta	0,5
Ponceau 4R	E-124	Cereja	4,0
Vermelho de eritrosina	E-127	Pink	0,1
Vermelho 40	E-129	Vermelho alaranjado	7,0
Azul patente V	E-131	Azul	15,0
Azul de indigotina	E-132	Azul royal	5,0
Azul brilhante	E-133	Azul Turquesa	10,0
Verde rápido	E-143	Verde mar	10,0

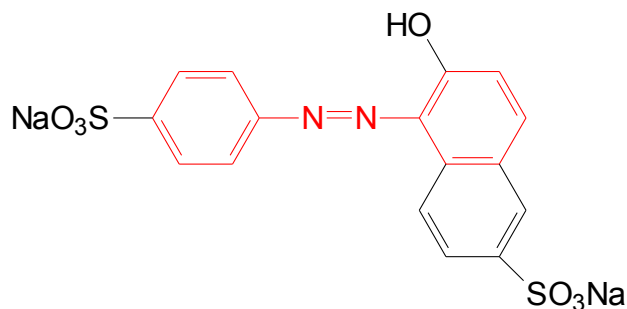
Fonte: (PRADO; GODOY, 2003)

3.2.1 Amarelo Crepúsculo (AC)

Amarelo crepúsculo, conhecido na literatura por algumas denominações como: amarelo crepúsculo FCF, amarelo alaranjado S, amarelo FD&C 6 (The United States

Federal Food, Drug, and Cosmetic Act) ou C.I. 15985 (Colour Index). Possui fórmula molecular $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$ e massa molar de 452,36 g/mol. É um azocomposto amarelo sintético com um máximo de absorção entre 480 e 500 nm. A Figura 2 mostra a estrutura química deste corante.

Figura 2 – Representação estrutural do corante amarelo crepúsculo.



Fonte: ChemWindow

Sintetizado a partir da tinta do alcatrão de carvão e de tintas azóicas (derivadas do petróleo), sendo pouco solúvel em etanol, insolúvel em óleos, possui estabilidade até 130 °C, e em meio alcalino apresenta coloração vermelha. Possui boa estabilidade na presença de luz, calor e ácido, apresentando descoloração na presença de ácido ascórbico e SO_2 .

É um corante azóico permitido para uso alimentar em vários países, com ampla utilização na preparação de produtos de confeitaria, doces, salgados, sobremesas, bebidas, na coloração de cereais, aperitivos, confeitos, cereja em calda, coberturas, lácteos aromatizados, massas, molhos, queijos, recheios, refrescos e refrigerantes, sucos de frutas, medicamentos, suplementos alimentares e etc (ALTINOZ; TOPTAN, 2003; TRIPATHI; KHANNA; DAS, 2007). Os Estados Unidos, Japão e países da União Européia permitem seu emprego em alimentos, já o Canadá permite seu uso em apenas alguns produtos específicos.

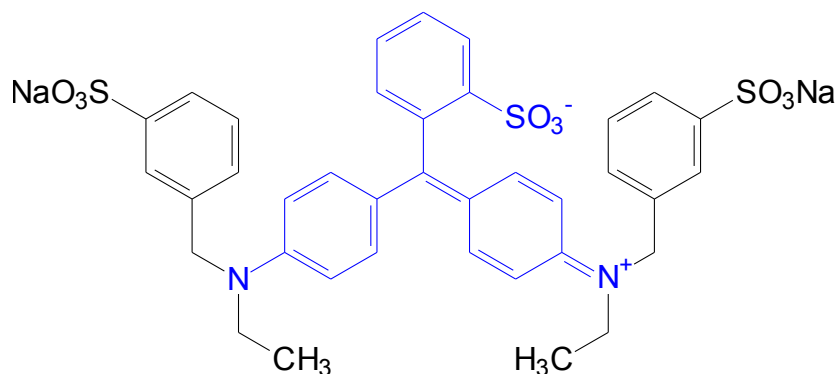
Pode ser responsável por causar reações alérgicas em pessoas com intolerância a aspirina, o que resulta em vários sintomas, incluindo irritação gástrica, diarreia, vômitos, urticária e angioedema (GHONEIM; EL-DESOKY; ZIDAN, 2011). O nível máximo permitido de amarelo crepúsculo em produtos alimentares é de 100-200 ppm, no entanto, vários estudos relatam que este limite seja ultrapassado com frequência (TRIPATHI; KHANNA; DAS, 2007).

3.2.2 Azul Brillhante (AB)

Azul brilhante (também denominado azul brilhante FCF, azul FD&C 1 ou C.I. 42090) possui fórmula molecular $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_2$, massa molar de 792,84 g/mol. É

classificado como trifenilmetano, com máximo de absorção entre 626 e 630 nm. No Brasil é utilizado como corante de produtos alimentícios e têxteis. A Figura 3 mostra a estrutura química deste corante.

Figura 3 – Representação estrutural do corante azul brilhante.



Fonte: ChemWindow

Antes de sua proibição, particularmente nos países desenvolvidos, este foi usado como um aditivo alimentar comum em bebidas, produtos lácteos, pós, geléias, doces, coberturas, xaropes, extratos e condimentos por vários anos. Este corante foi proibido na Alemanha, Áustria, Bélgica, Dinamarca, França, Alemanha, Grécia, Itália, Noruega, Espanha, Suécia e Suíça, mas está retornando seu uso na maioria dos países como os da União Européia. A proibição foi imposta devido à sua toxicidade severa, particularmente para as crianças. Nos seres humanos a sua toxicidade inclui carcinogenicidade, desordens reprodutivas e neurológicas (MITTAL, 2006). Mesmo em pequena quantidade pode causar alergias graves em seres vivos.

Um dos seus componentes é a tinta do alcatrão de carvão. Devido à utilização deste componente, muitas organizações tem boicotado seu uso, porque em grandes quantidades é um carcinogênico, conhecido por causar tumores em ratos de laboratório.

Sua presença nos alimentos pode provocar reações anafiláticas, erupções incluindo inchaço e dificuldade em respirar, o que pode também desencadear asma. Quando o corante foi injetado em roedores, algumas reações foram observadas tais como: convulsões, tumores gastrointestinais, linfoma, etc (GUPTA et al., 2006).

Curiosamente, azul brilhante FCF, também foi proposto como traçador adequado para visualizar canais de água em solos. A tonalidade azul/esverdeada brilhante torna-o facilmente visível na maior parte do solo e materiais rochosos. A elevada solubilidade em água e suas propriedades predominantemente aniônicas, devido a três grupos ácido sulfônicos presentes na molécula, deixa-o relativamente com maior mobilidade, na maioria dos solos (GUPTA et al., 2006).

3.3 Tratamento de Efluentes de Indústrias Alimentícias

Os efluentes oriundos de indústrias de alimentos, devido às grandes concentrações de matéria orgânica e às suas intensas colorações, são importantes fontes de poluição dos corpos d'água, pois diminui a transparência da água e a penetração da luz solar, provoca a depleção de oxigênio e, conseqüentemente interfere no processo fotossintético da biota aquática, principalmente nas imediações do ponto de emissão (MARMITT; PIROTTA; STULP, 2010; ZHRIM; TIZAOUI; HILAL, 2010; HAQUE; JUN; JHUNG, 2011; ZHANG et al., 2012b). Assim, torna-se necessário remover estes materiais, antes de serem misturados aos ambientes aquáticos naturais e despoluídos (SHEN et al., 2009).

A remoção do colorido das águas naturais é um dos grandes problemas ambientais, uma vez que estes corantes são de difíceis descoloração devido a sua estrutura complexa e origem sintética. No entanto, com o aumento do rigor da legislação ambiental e devido às pressões da comunidade, tal problema precisa ser sanado, com o uso de tecnologias que sejam eficientes e economicamente viáveis.

Neste sentido, várias tecnologias vem sendo propostas: biológicas, físicas e químicas. Por causa dos custos elevados, muitos destes métodos não têm sido aplicados em grande escala nas indústrias (GHOREISHI; HAGHIGHI, 2003). No momento, não há um processo simples capaz do tratamento adequado, sobretudo, devido à natureza complexa dos efluentes (TAN; AHMAD; HAMEED, 2008a).

O tratamento biológico é muitas vezes a alternativa mais econômica em comparação com processos físicos e químicos. No entanto, a sua aplicação é frequentemente limitada devido a restrições técnicas. Requer grandes áreas e é limitado pela sensibilidade com a variação do efluente, bem como a toxicidade de alguns produtos químicos, e menos flexibilidade na concepção e funcionamento (BHATTACHARYYA; SARMA, 2003).

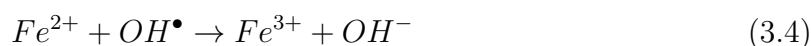
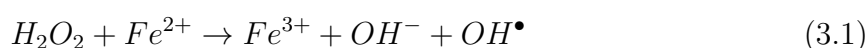
O tratamento com lodo ativado é um dos sistemas biológicos de maior eficiência, sendo o mais empregado pela maioria das indústrias (FREIRE et al., 2000). Devido a sua versatilidade este tratamento é capaz de remover uma grande quantidade de compostos poluentes. Consiste basicamente de um tanque de aeração, onde o efluente é adicionado e agitado na presença de microorganismos e ar, nesta etapa ocorre a oxidação da matéria orgânica. Infelizmente, este tipo de tratamento apresenta os inconvenientes de ser dependente da composição do efluente, requer um acompanhamento rigoroso das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes, produz grande volume de lodo e ainda necessita de uma grande área para instalação. Além disso, muitos compostos não são efetivamente degradados pelos microorganismos, ficando adsorvidos nos flocos de lodo, o que gera um novo problema a respeito da disposição final desta biomassa contaminada.

Diferentes métodos físicos são utilizados, tais como membrana de filtração, processos de nanofiltração, osmose reversa, eletrodialise e técnicas de adsorção.

Os métodos químicos incluem coagulação ou floculação combinado com filtração, floculação-precipitação com Fe(II)/Ca(OH)₂, métodos de oxidação convencionais com agentes oxidantes (ozônio) ou processos eletroquímicos. Estes métodos são caros, e apesar dos corantes serem removidos, a acumulação de lodo concentrado gera um outro problema para eliminação. Existe também a possibilidade de um problema de poluição secundária surgir por causa da utilização de produtos químicos em excesso.

O tratamento de efluentes utilizado pela maioria das indústrias, consiste basicamente em processos físico-químicos (adsorção, coagulação e/ou precipitação) seguido de tratamento biológico, por meio de lodo ativado (KUNZ et al., 2002). Os processos físico-químicos permitem certa depuração dos efluentes. Contudo, os compostos poluentes não são destruídos, pois estes promovem apenas uma transferência de fase, no caso dos efluentes do meio aquoso para sólido, persistindo o problema do ponto de vista ambiental (FREIRE et al., 2000)

A aplicação dos processos oxidativos avançados (POAs) no tratamento de compostos poluentes tem sido muito estudada (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006; CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009). Os POAs caracterizam-se pela geração de espécies fortemente oxidantes, principalmente radicais hidroxila (OH[•]), que são capazes de promover rapidamente a degradação de vários compostos poluentes (SOUZA et al., 2006). De um modo geral, nestes processos a matéria orgânica dissolvida na água é oxidada por uma sequência de reações em cadeia (muitas das quais envolvem radicais livres) iniciadas, por exemplo, pela perda de um átomo de hidrogênio do composto poluente alvo pelo radical hidroxila, como mostrado nas Equações 3.1 a 3.4 (WANG, 2008).



Os POAs são classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida respectivamente, além de poderem estar ou não sob irradiação. Os mecanismos, a diversidade e a eficiência dos POAs têm sido abordados em uma série de trabalhos (PIRKANNIEMI; SILLANPAA, 2002; WANG, 2008).

Por outro lado, a utilização de radiação ultravioleta (UV) para degradação de corantes, sem uso de catalisadores, é pouco estudada. A fonte de UV mais comumente utilizada nestes processos são lâmpadas de mercúrio de baixa ou média pressão. Na fotólise direta com ultravioleta, a luz é a única fonte capaz de produzir a degradação do poluente. Porém muitas ligações químicas não podem ser quebradas diretamente, devido ao limitado comprimento de onda emitido por estas fontes, não alcançar a energia da ligação do material alvo. Assim o processo de degradação com UV, muitas vezes depende da adição de oxidantes para gerar radicais ativos ao ataque dos poluentes (FENG; ZHU; HOU, 2006).

3.4 Adsorção

A adsorção pode ser enunciada, de maneira bastante simplificada, como um processo no qual uma espécie química (adsorvato) na fase gasosa, líquida ou sólida fica presa à superfície de um sólido (adsorvente).

Esta técnica tem mostrado ser uma excelente maneira de tratar efluentes de resíduos industriais, oferecendo vantagens significativas, como o baixo custo, disponibilidade, rentabilidade, facilidade de operação e eficiência, em comparação com os métodos convencionais, especialmente do ponto de vista econômico e ambiental (PURKAIT et al., 2007; SANTOS; BOAVENTURA, 2008). Como consequência tem se tornado um dos processos mais utilizados para tratamento de uma grande variedade de poluentes, sendo também muito eficiente na remoção de corantes de soluções aquosas.

No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente.

O processo de adsorção em fase líquida ocorre quando há o contato desta fase com a superfície de um sólido, resultando em uma transferência de massa do meio líquido para a vizinhança da interface (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999). Quando a concentração de uma substância aumenta em uma interface, ocorre o que denomina-se de adsorção positiva; quando a concentração desta substância diminui na região de interface, tem-se uma adsorção negativa. Isto acontece devido à habilidade que certos sólidos tem de concentrar na sua superfície substâncias específicas de soluções aquosas, por isso é um dos métodos mais populares e eficientes para remoção de poluentes.

A classificação do processo de adsorção física ou química, ou, respectivamente, fisissorção ou quimissorção, é feita a partir das forças envolvidas na interação entre o adsorvato e o adsorvente, e pelo valor da energia envolvida no fenômeno.

A fisissorção é causada por forças intermoleculares relativamente não específicas

(por exemplo, forças de Van der Waals) e não implica numa mudança significativa nos padrões orbitais eletrônicos das espécies envolvidas. A quimissorção é devido às forças de valência como as que operam na formação de compostos químicos, e, muitas vezes leva a reconstrução completa da superfície do substrato. Em ambos os casos, a deformação mecânica do substrato ocorre, o que afeta inversamente a adsorção, bem como a interação entre adsorvatos.

A adsorção de corantes em adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas: difusão das moléculas de corante da solução para a superfície externa dos adsorventes (camada limite); adsorção das moléculas do corante na superfície externa da partícula através de interações moleculares; difusão das moléculas do corante da superfície externa para o interior da partícula (difusão efetiva) e adsorção no interior da partícula (SANGHI; BHATTACHARYA, 2002).

Após a escolha do adsorvente, a próxima etapa para elucidar o processo de adsorção é o estudo de equilíbrio. Os dados de equilíbrio descrevem como os corantes interagem com o material adsorvente, sendo críticos para a otimização do uso de adsorventes (CRINI; BADOT, 2008).

3.4.1 Cinética de Adsorção

Nos processos adsorptivos os modelos cinéticos descrevem a velocidade de remoção do soluto da solução que, por sua vez, controla o tempo de residência para a acumulação do adsorvato na interface sólido-líquido. Isto é importante para prever a velocidade com que o poluente é removido da solução, além de levar ao entendimento dos possíveis mecanismos de reação, visando o desenvolvimento de sistemas adequados de tratamento (ZHU et al., 2005). De acordo com a literatura os modelos mais utilizados nos estudos cinéticos para adsorção são: pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (FUNGARO; BRUNO, 2009).

3.4.1.1 Cinética de Pseudoprimeira Ordem

Pode-se determinar a velocidade de adsorção por uma expressão de velocidade de pseudoprimeira ordem dada por Lagergren (Equação 3.5). Esta expressão é utilizada para adsorção em sistema líquido-sólido baseada na capacidade de adsorção do sólido. Para Lagergren a velocidade de remoção do adsorvato no decorrer do tempo de contato é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.5)$$

Nesta equação k_1 é a constante de velocidade de adsorção pseudoprimeira ordem (min^{-1}); t é o tempo de adsorção (min); q_e e q_t são respectivamente as quantidades de corantes adsorvidas no equilíbrio e no tempo t , dadas em mg/g.

Integrando esta equação e aplicando as condições de contorno $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_e$ em $t = t$, tem-se a Equação 3.6

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3.6)$$

Esta é uma das equações mais usadas para a velocidade de adsorção de soluto em solução aquosa. A constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta no gráfico $\log(q_e - q_t)$ vs t .

3.4.1.2 Cinética de Pseudosegunda Ordem

Para este modelo a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010). A Equação 3.7 representa matematicamente este modelo

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.7)$$

onde q_e e q_t são respectivamente as quantidades adsorvidas (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min^{-1}), k_2 é a constante de velocidade de pseudosegunda ordem (g/mg.min).

Integrando, nos mesmos limites da Equação 3.5, tem-se:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (3.8)$$

Que pode ser linearizada, obtendo-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.9)$$

Plotando um gráfico de (t/q_t) versus t , pode se obter k_2 e q_e diretamente do coeficiente linear e angular da reta, respectivamente. E a velocidade de adsorção inicial (mg/g.min) pode ser calculada pela Equação 3.10;

$$h = k_2 q_e^2 \quad (3.10)$$

3.4.2 Isotermas de Adsorção

A maneira mais utilizada para apresentação e caracterização de dados de adsorção consiste nas isotermas, nas quais a quantidade adsorvida é relacionada com a concentração de equilíbrio do adsorvato, sendo possível através destas isotermas obter a capacidade máxima de adsorção.

Dois modelos para isotermas de adsorção, são muito utilizados na descrição do equilíbrio nos sistemas corantes-adsorventes porosos, são eles o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich.

3.4.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir foi desenvolvido considerando que o adsorvente apresenta uma superfície homogênea, o que pode ser interpretado como tendo só um tipo de interação cuja energia de adsorção é única para todos os sítios ativos. Ao mesmo tempo, uma vez adsorvidas, as moléculas não apresentam mobilidade. Além disso, cada sítio de adsorção só acomoda uma molécula de adsorvato, sendo possível uma adsorção em monocamada.

A Equação 3.11 descreve matematicamente a isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (3.11)$$

onde q_e (mg/g) é a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, q_0 (mg/g) representa a máxima capacidade de adsorção da monocamada, b (L/mg) é o parâmetro de afinidade e C_e a concentração da fase líquida no equilíbrio (mg/L).

Rearranjando a Equação 3.11, obtém-se a seguinte forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_0} \quad (3.12)$$

E desta equação pode-se obter facilmente os parâmetros de Langmuir q_0 e b pelos coeficientes angular e linear, respectivamente.

A constante de equilíbrio de Langmuir K_L (Equação 3.13) pode ser obtida a partir da máxima capacidade de adsorção da monocamada, q_0 , que por sua vez, pode ser utilizada na determinação da entalpia de adsorção pela equação de Classius-Clapeyron (Equação 3.15):

$$K_L = q_0 b \quad (3.13)$$

$$K_L = A \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (3.14)$$

Outra característica essencial da isoterma de Langmuir é a determinação da forma da curva isotérmica, indicada pelo fator de separação adimensional R_L (Equação 3.15). Para ser favorável ($0 < R_L < 1$), desfavorável ($R_L > 1$) linear ($R_L = 1$) ou irreversível ($R_L = 0$) (MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2006).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3.15)$$

onde, b é o parâmetro de afinidade e C_0 é a maior concentração inicial utilizada.

3.4.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo empírico de Freundlich, para descrição das isotermas de adsorção, considera a adsorção em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas, onde todos os sítios com a mesma energia são agrupados, sendo eles independentes e sem interação (Equação 3.16) (AL-DEGS et al., 2008).

$$q_e = K_F C_e^n \quad (3.16)$$

onde K_F é o coeficiente de adsorção de Freundlich (mg/g) e n a estimativa do parâmetro de ajuste (adimensional).

Quando o expoente n apresenta valor inferior a 1, a adsorção acontece de maneira favorável, indicando a tendência do soluto em migrar para o sólido. A Equação 3.16 pode ser linearizada, possibilitando que os parâmetros de Freundlich sejam determinados pelos coeficientes angular e linear da reta:

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (3.17)$$

3.4.3 Adsorventes

Nos últimos anos, muitos pesquisadores têm estudado a adsorção de corantes utilizando diferentes adsorventes, tais como a remoção de ácido escarlate, azul turquesa e índigo carmim por organo-bentonita (SHEN et al., 2009), vermelho brilhante reativo, laranja IV e alaranjado de metila por MCM-41 funcionalizada (membro da família das peneiras moleculares mesoporosas M41S) (QIN; MA; LIU, 2009), amarelo reativo 4 por fosfato tricálcico apatita e fosfato octocálcico apatita (BOUJAADY et al., 2011), vermelho reativo 141 por cinzas de madeira (PURKAIT et al., 2007), preto ácido 26, verde ácido 25 e azul ácido 7 por pinha (SANTOS; BOAVENTURA, 2008).

Por outro lado, existe sempre a procura por materiais de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes, como argilas, produtos extraídos da agricultura, tais como semente de manga (TAN; AHMAD; HAMEED, 2008b), farinha de soja (ARAMI et al., 2006), bambu (MUI et al., 2010), casca de amendoim (OZER; DURSUN; OZER, 2007), casca de coco, folha de goiaba (PONNUSAMI; VIKRAM; SRIVASTAVA, 2008), entre outros (ZHU et al., 2005).

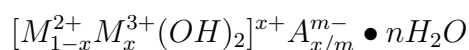
De acordo com Crini e Badot (2008), um adsorvente aceitável para a remoção de corantes necessita possuir as seguintes características: baixo custo, disponibilidade, alta capacidade e alta taxa de adsorção, alta seletividade e eficiência na remoção de diversos corantes. Até o presente momento não existe um único adsorvente capaz de satisfazer todos estes requisitos.

3.4.3.1 Hidróxidos Duplos Lamelares

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), também chamados de argilas aniônicas, são homogêneos, básicos, hidróxidos de metal mistos com estrutura lamelar. Estes compostos têm atraído considerável atenção nos últimos anos por causa de seus potenciais usos industriais (ROJAS et al., 2009), que incluem a sua utilização como adsorventes, trocadores de íons, catalisadores e transportadores de drogas (CUNHA; FERREIRA; CONSTANTINO, 2010; PAN et al., 2012; SERIO et al., 2012; YANG; FISCHER; POLDER, 2012; WANG; HUANG; CHEN, 2012).

A ocorrência natural dos HDLs é bastante limitada. Contudo, sua produção via síntese química pode ser alcançada em laboratório por rotas simples e de baixo custo, o que permite a obtenção de sólidos com elevada pureza de fase e com alto grau de ordem estrutural, com as mais variadas propriedades, ajustadas de acordo com a finalidade desejada.

Estes materiais podem ser representados pela seguinte fórmula geral (CUNHA; FERREIRA; CONSTANTINO, 2010):



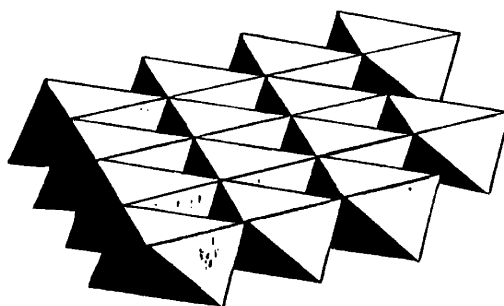
onde M^{2+} representa um cátion metálico divalente (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e assim por diante), M^{3+} representa um cátion metálico trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , etc), A^{m-} representa um ânion intercalado com carga $m-$ (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ânion orgânico e outros), n é o número de mols de solvente coordenado, geralmente água (AISAWA et al., 2004; AISAWA et al., 2005; CHANG et al., 2005) e x é a razão de $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ e sua faixa de valores vai de 0,20 - 0,33.

A estabilidade da estrutura é devido as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água na região interlamelar e interação eletrostática entre ânions e a lamela (BRAVO-

SUÁREZ; PÁEZ-MOZO; OYAMA, 2004). São compostos que apresentam características estruturais onde cátions metálicos, geralmente, di e trivalentes, ocupam o interior de octaedros e estão ligados com íons hidroxila nos seus vértices, organizados em uma estrutura semelhante à da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) (Figura 4). Quando cátions divalentes são isomorficamente substituídos por trivalentes, gera-se um excesso de cargas positivas nas lamelas que é compensado por ânions interlamelares e moléculas de água.

A densidade de carga e a capacidade de troca aniônica do HDL pode ser controlada pela variação na razão entre $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$. O ânion mais comum encontrado naturalmente em HDL é o carbonato. A ocorrência natural de HDL, a hidrotalcita, tem fórmula $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 4 – Estrutura esquemática da brucita.



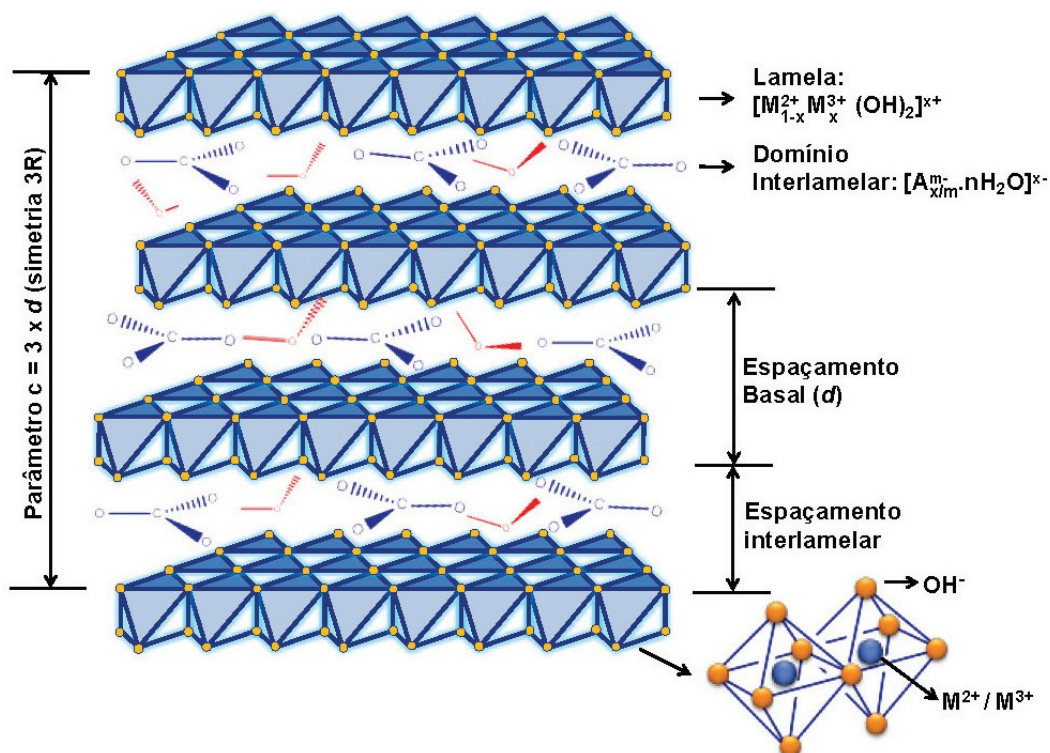
Fonte: (CONCEIÇÃO et al., 2007)

Na região interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares, encontra-se essencialmente moléculas de água e ânions, Figura 5. Esta estrutura, formada pelo empilhamento de camadas positivamente carregadas e ânions ocupando o domínio interlamelar, é comum a todos os hidróxidos duplos lamelares.

Há um grupo interessante de HDLs denominados como hidrocalumitas, que também são argilas aniônicas como hidrotalcitas. Mg com Al é conhecido como hidrotalcita e Ca com Al é conhecido como hidrocalumita. Uma carga positiva nas lamelas origina a substituição parcial de Ca^{2+} com os íons Al^{3+} , formando camadas $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$. Em compostos tipo hidrocalumitas, a grande diferença de raios iônicos (Ca^{2+} , 99 pm; Al^{3+} , 56 pm) leva a uma forte distorção do ambiente Ca^{2+} a partir de um octaedro regular para uma coordenação heptavalente e leva a um aumento na ordenação dos cátions divalentes e trivalentes de uma camada tipo brucita ondulada (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

As hidrocalumitas tem atraído menos atenção, talvez devido à dificuldade relativa da síntese de formas puras de material e do comportamento um tanto menos eficiente calcinação/reidratação (ROSENBERG; ARMSTRONG, 2005). Conseqüentemente, a litera-

Figura 5 – Estrutura esquemática dos hidróxidos duplos lamelares.



Fonte: (CUNHA; FERREIRA; CONSTANTINO, 2010)

tura tende a conter poucos detalhes sobre o comportamento de troca aniônica, pilarização e desidratação/reidratação das espécies de HDL cálcio-alumínio.

Há um número limitado de estudos sobre a adsorção de ânions por hidrocalumita. Segni et al. (2006) estudaram a adsorção de oxoânions de Cr, V e Si por hidrocalumita intercalada com cloreto e nitrato. A incorporação de $V_2O_7^{4-}$, SiO_3^{2-} ocorreu através da troca de íons nitrato e cloreto, respectivamente. A incorporação de CrO_4^{2-} se deu através de coprecipitação e troca aniônica.

Zhang e Reardon (2003) examinaram a remoção de oxoânions de B, Cr, Mo e Se por hidrocalumita em pH elevado. Os resultados indicaram que hidrocalumita foi capaz de reduzir a concentração de borato, cromato, molibdato e selenato para níveis abaixo dos padrões estabelecidos para água potável.

Zhang et al. (2012a), estudaram a adsorção dos corantes alaranjado de metila e ácido escarlate GR em hidrocalumita HDL-CaAl-Cl. Os resultados mostraram que o alaranjado de metila foi intercalado na região interlamelar da hidrocalumita e o ácido escarlate GR foi simplesmente adsorvido.

3.5 Fotodegradação

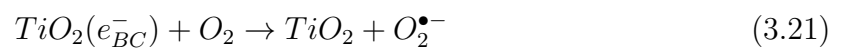
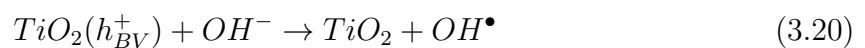
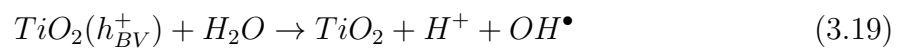
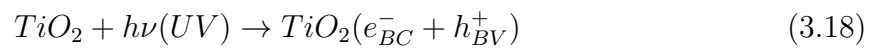
A fotodegradação consiste no processo de decomposição ou dissociação de compostos químicos causada pela radiação eletromagnética. Este processo pode acontecer com ou sem a utilização de catalisadores, sendo denominada fotodegradação catalítica ou fotólise direta, respectivamente.

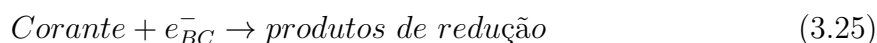
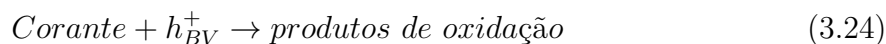
O processo de fotodegradação catalítica envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência e bandas de condução, sendo a região entre elas chamada de *bandgap*.

Quando o TiO_2 é irradiado com luz ultravioleta ($\lambda < 390 \text{ nm}$) e, portanto, com energia superior à barreira entre a banda de valência e a banda de condução, são gerados elétrons (e_{BC}^-) na banda de condução e lacunas (h_{BV}^+) na banda de valência. Na verdade, os elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução resultando em pares elétron-lacuna (DANESHVAR et al., 2005). Estas espécies carregadas podem se recombinar, liberando a energia absorvida em forma de calor, ou podem migrar para a superfície da partícula do fotocatalisador.

Os elétrons fotogerados podem reagir tanto com o corante quanto com elétrons aceptores, por exemplo, moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do semicondutor ou dissolvidas na água, gerando um superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$. As lacunas fotogeradas podem oxidar a molécula orgânica formando R^+ , ou reagir com OH^- ou H_2O oxidando estas espécies a OH^\bullet . Na presença da água ou do íon hidróxido, o radical hidroxila (OH^\bullet) é formado na superfície do semicondutor, sendo ele um agente oxidante muito forte podendo oxidar a maioria dos corantes (VIANNA; TÔRRES; AZEVEDO, 2008).

As reações relevantes que ocorrem na superfície do semicondutor que levam à degradação de corantes são (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006):





Reações de fotodegradação somente sob excitação eletrônica do substrato orgânico (molécula a qual se pretende degradar) são denominadas reações de fotólise direta. Embora relativamente ineficazes na mineralização total da carga orgânica de efluentes coloridos, fotólise direta com UV pode ser considerado um método de tratamento destinado a remover a coloração sem adição de produtos químicos auxiliares (catalisadores e/ou oxidantes). A descoloração é uma consequência da degradação do sistema cromofórico da molécula do corante (KUSIC; KOPRIVANAC; BOZIC, 2013), que acontece, na maioria dos casos, devido à transferência eletrônica do substrato no estado excitado (Equação 3.26) para uma molécula receptora, geralmente o oxigênio molecular em solução (Equação 3.27).



Esta transferência eletrônica forma radicais catiônicos e aniônicos que podem sofrer subsequente recombinação inibindo futuras reações, ou ainda pode ocorrer hidrólise do radical catiônico, responsável por posteriores reações de oxidação.

A incidência da radiação pode também levar a quebra do substrato (Equação 3.28) e formar radicais que reagem com o oxigênio molecular dissolvido resultando em radicais orgânicos peroxil (RO_2^\bullet) (Equação 3.29). Estes radicais são considerados os verdadeiros propagadores da reação, podendo levar à completa mineralização do substrato (MOURÃO et al., 2009).



É de grande importância a avaliação da toxicidade que possa resultar da descoloração de certos corantes. Dependendo da estrutura molecular do corante, diferentes

subprodutos de degradação poderão estar presentes na água tratada mediante descoloração e mineralização incompleta por fotodegradação (YUAN et al., 2012), afetando os parâmetros de qualidade da água (RÍO et al., 2011), podendo levar a problemas ainda mais sérios para estes recursos hídricos.

3.5.1 Cinética de Fotodegradação

Para uma análise quantitativa da velocidade de degradação das soluções, sendo que alguns processos ocorrem de maneira mais rápida do que outros, se faz necessário um estudo da cinética das reações. A cinética de redução de compostos orgânicos em soluções aquosas pode ser de primeira ordem ou ordem zero, dependendo apenas de sua concentração (SILVA et al., 2008). A cinética será de ordem zero se houver linearidade do gráfico da concentração em função do tempo e de primeira ordem se o logaritmo da concentração diminuir linearmente com o tempo, conforme Equação 3.30.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = k_1 t \quad (3.30)$$

onde: C_t denota a concentração de corante em um tempo qualquer de amostragem; C_0 é a concentração inicial de corante; k_1 é a constante cinética de velocidade de primeira ordem para o processo estudado.

4 Experimental

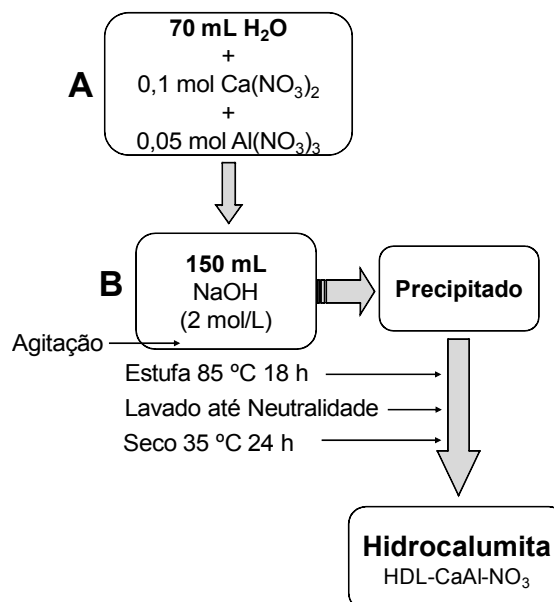
4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para síntese da hidrocalumita e no preparo das soluções para avaliação da adsorção e fotodegradação, foram: NaOH (Fmaia), HCl (Chemco), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Belga), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Nuclear), os quais foram utilizados sem tratamento prévio e todos com grau de pureza analítico. Os corantes alimentícios, amarelo crepúsculo e azul brilhante foram gentilmente cedidos por Kerry do Brasil e Plury Química, sendo utilizados nas concentrações de 20 e 50 mg/L, sem tratamento prévio.

4.2 Síntese da Hidrocalumita

A hidrocalumita (HDL- CaAl-NO_3) foi sintetizada pelo método de coprecipitação a pH variável (YANG; YANG; ZHANG, 2006) (Figura 6).

Figura 6 – Fluxograma da síntese do HDL- CaAl-NO_3 .



Fonte: BrOffice.org Draw

Primeiramente foi preparado uma solução contendo 0,1 mol de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e 0,05 mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 70 mL de água destilada, denominada de solução A. Poste-

riormente, foi preparado 150 mL de uma outra solução de NaOH (2 mol/L), a qual foi denominada solução **B**. A solução **A** foi adicionada lentamente, sob agitação moderada à solução **B**. Foi obtido um precipitado pastoso de coloração branca, o qual foi levado para estufa à temperatura de 85 °C por 18 horas. Após este tempo, o material foi lavado, filtrado à vácuo até aproximadamente à neutralidade e seco novamente à temperatura de 35 °C por 24 h.

4.3 Caracterização dos Materiais

4.3.1 Difractometria de Raios X

Para a caracterização dos materiais com o uso da difração de raios X, foi utilizado o método do pó, com equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), 40 kV e 30 mA, a faixa de varredura (2θ) foi de 2-80° e velocidade de exposição de 2°/min. As amostras foram previamente peneiradas com peneira de (100 mesh), para obtenção de partículas uniformes, e colocadas em porta-amostras de vidro. A identificação das fases cristalinas foi feita por comparação com os arquivos JCPDF (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Foi utilizado o programa PowderX, para a indexação dos picos e determinação do espaçamento basal (para amostras de HDL-CaAl-NO₃, HDL-CaAl-AC, HDL-CaAl-AB), que foram obtidos pelos cálculos das distâncias interplanares dos picos em baixos valores de 2θ , com o uso da equação de Bragg (CULLITY, 1978). Também foi utilizado o programa de modelagem molecular ACD/ChemSketch, para construir uma molécula livre, utilizando as distâncias interatômicas e ângulos de ligação médios do próprio programa, obtidos na literatura.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4.1)$$

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho

Os materiais obtidos, foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho, com espectrofotômetro marca Bomem, modelo MB. As amostras foram preparadas usando a relação de 1 % em massa dos materiais em KBr e prensadas para formação de pastilhas. As posições das bandas no espectro infravermelho são apresentadas em número de onda ($1/\lambda$) e a intensidade expressa em transmitância (T). Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier foram obtidos em uma faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com 128 varreduras. Esta caracterização foi realizada para as amostras de HDL-CaAl-NO₃, HDL-CaAl-AC e corante amarelo crepúsculo puro. Não sendo possível a caracterização

das amostras de HDL-CaAl-AB e corante azul brilhante puro, pois, no momento em que as mesmas foram preparadas o equipamento estava passando por manutenção.

4.3.3 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

As imagens por microscopia das amostras de HDL-CaAl-NO₃ e HDL-CaAl-AC, foram obtidas com o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Jeol, JSM - 6610, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging, tensão elétrica de 8 kV e distância de trabalho de 14 mm. Esta caracterização foi realizada no Instituto de Física da UFG. A amostra de HDL-CaAl-AB não foi caracterizada por esta técnica, pois, no momento em que a mesma foi preparada o equipamento estava passando por manutenção.

4.3.4 Área Superficial Específica e Volume de Poros

A determinação da área superficial específica foi realizada através de técnicas de adsorção-dessorção de nitrogênio, utilizando-se o Analisador Automático de Adsorção Física Micromeritics, modelo ASAP 2010. As amostras de HDL-CaAl-NO₃ e HDL-CaAl-AC foram previamente secas sob pressão reduzida em temperatura próxima a 80 °C por um período de 24 horas para a remoção de água adsorvida na superfície da amostra. Esta caracterização não foi realizada para a amostra de HDL-CaAl-AB, pois, no momento em que a mesma foi preparada o equipamento estava passando por manutenção.

4.3.5 Análise Termogravimétrica

Para a análise termogravimétrica e análise térmica diferencial da amostra de HDL-CaAl-NO₃, foi utilizada uma balança termogravimétrica Shimadzu, modelo DTG-60H. A faixa de temperatura foi da ambiente a 1000 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

4.3.6 Espectroscopia UV-VIS

Para o acompanhamento do processo de remoção de corantes das soluções, foi utilizada a técnica de espectroscopia UV-VIS com espectrofotômetro digital (modelo SP-220, marca Biospectro), utilizando cubetas de quartzo de 5 cm³ (caminho óptico de 1 cm), com o monitoramento das bandas 480 e 626 nm para amarelo crepúsculo e azul brilhante, respectivamente. Esses valores correspondem àqueles comprimentos de onda para os quais se observou maior absorbância. As amostras foram coletadas em tempos pré-determinados para posteriores medições de absorbância das soluções.

4.3.7 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado utilizando o equipamento para medidas de potencial zeta, Zeta Sizer modelo Nano-ZS Malvern Instruments, e um titulador automático modelo MPT-2 Malvern Instruments. Preparou-se suspensões contendo 50 mg de HDL-CaAl-NO₃ em 50 mL de água destilada. Após 20 min de repouso, foram retiradas 10 mL desta suspensão para determinação do PCZ. Para a titulação das amostras foram utilizadas soluções de HCl e NaOH.

4.3.8 Parâmetros de Qualidade da Água

Com o objetivo de monitorar a qualidade da água e identificar/quantificar os possíveis intermediários formados após o processo de fotodegradação, foram realizadas análises dos parâmetros: nitrato, nitrito e sulfato. Esta quantificação foi realizada pela empresa Saneamento de Goiás S/A no Laboratório Central de Goiânia. Para a verificação da eficiência, quanto a redução de matéria orgânica, foram realizadas análises de DQO e DBO de amostras do início e do fim do processo, também pela empresa Saneamento de Goiás S/A, mas neste caso pelo Laboratório da ETE Goiânia. Os métodos utilizados para a determinação destes parâmetros, seguiram as recomendações do “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” da APHA/AWWA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2012) e os resultados devem ser interpretados como representando parte da composição da amostra no momento da análise.

4.4 Planejamento Experimental

Foi utilizada a técnica do planejamento de experimentos para avaliar a influência de algumas variáveis no estudo de adsorção dos corantes, amarelo crepúsculo e azul brilhante. O planejamento de experimentos, além de ser aplicável a qualquer tipo de processo, é uma ferramenta que permite o estudo de diversas variáveis simultâneas e proporciona a modelagem matemática empírica do processo estudado.

No planejamento de qualquer experimento, a primeira coisa que devemos fazer é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores, em geral, são as variáveis que o experimentador tem condições de controlar, podendo ser qualitativos ou quantitativos. Já as respostas são variáveis de saída do sistema, nas quais estamos interessados, e que serão ou não afetadas por modificações provocadas nos fatores, podendo também serem qualitativas ou quantitativas (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Deve-se garantir a aleatorização dos experimentos, para a obtenção de respostas conclusivas.

Os fatores pH inicial (pH₀), dosagem do HDL (Dos) e concentração inicial (C₀) dos corantes foram utilizados nos experimentos de adsorção, para monitoramento prévio.

Sendo que cada fator foi dividido em dois níveis (Tabela 2).

Tabela 2 – Definição dos níveis dos fatores para um planejamento fatorial 2^3 dos experimentos de adsorção dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante.

Fatores	Nível alto (+)		Nível baixo (-)	
	AC	AB	AC	AB
C_0 (mg/L)	50	50	20	20
Dos (mg/L)	1000	1000	400	400
pH ₀	7	10	4	4

A partir deste ponto, pôde-se montar a matriz experimental (Tabela 3). Sendo utilizada para este fim a Equação 4.2

$$n = N^k \quad (4.2)$$

onde, n: número de experimentos; N: quantidade de níveis; k: quantidade de fatores;

Tabela 3 – Matriz experimental para adsorção dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante em HDL-CaAl-NO₃.

Experimento	C_0	Dos	pH ₀	Resultados
1	+	+	+	y_1
2	-	+	+	y_2
3	+	-	+	y_3
4	-	-	+	y_4
5	+	+	-	y_5
6	-	+	-	y_6
7	+	-	-	y_7
8	-	-	-	y_8

(NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007)

Utilizando os resultados obtidos nestes experimentos, pôde-se calcular os efeitos de cada variável no processo de adsorção. Estes são interpretados como as influências exercidas pelos fatores em relação à resposta, sendo classificados em principais (efeitos simples) e efeitos de 2^a ordem (efeitos combinados).

Os efeitos principais foram calculados a partir das Equações 4.3, 4.4 e 4.5 (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007) tendo como base a matriz experimental mostrada na Tabela 2.

$$EP_{(C_0)} = (y_1 + y_3 + y_5 + y_7)/4 - (y_2 + y_4 + y_6 + y_8)/4 \quad (4.3)$$

$$EP_{(Dos)} = (y_1 + y_2 + y_5 + y_6)/4 - (y_3 + y_4 + y_7 + y_8)/4 \quad (4.4)$$

$$EP_{(pH_0)} = (y_1 + y_2 + y_3 + y_4)/4 - (y_5 + y_6 + y_7 + y_8)/4 \quad (4.5)$$

E para os efeitos combinados foram utilizadas as Equações 4.6, 4.7 e 4.8 (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007) conforme a matriz experimental da Tabela 2.

$$EP_{(C_0/Dos)} = (y_1 + y_4 + y_5 + y_8)/4 - (y_2 + y_3 + y_6 + y_7)/4 \quad (4.6)$$

$$EP_{(Dos/pH_0)} = (y_1 + y_2 + y_7 + y_8)/4 - (y_3 + y_4 + y_5 + y_6)/4 \quad (4.7)$$

$$EP_{(pH_0/C_0)} = (y_1 + y_3 + y_6 + y_8)/4 - (y_2 + y_4 + y_5 + y_7)/4 \quad (4.8)$$

4.5 Adsorção de Corantes

O método de “batelada” foi utilizado para avaliar os efeitos das variáveis: tempo de contato, pH_0 e concentração do adsorvato, no processo de adsorção dos corantes amarelo crepúsculo (AC) e azul brilhante (AB), utilizando HCl (0,1 mol/L) e NaOH (0,05 mol/L) para ajuste do pH das soluções. Todos os experimentos foram realizados em duplicata sob agitação de aproximadamente 60 rpm e por um período de 60 minutos (exceção do experimento para avaliar o efeito do tempo de contato).

A avaliação da adsorção dos corantes em função do tempo de contato, foi realizada de duas formas diferentes. A primeira avaliação, sem modificação do pH_0 das soluções, teve objetivo único de obter o tempo de equilíbrio para ser utilizado nos experimentos futuros. Esta avaliação foi executada pela dispersão de 20 mg da hidrocalumita em 20 mL de solução dos corantes (20 e 50 mg/L) em frascos de polietileno de 50 mL, ficando o sistema sob agitação mecânica por tombamento.

A segunda avaliação foi realizada após o conhecimento do pH ótimo para adsorção e consistiu na dispersão de 200 mg de hidrocalumita em 180 mL de água destilada num béquer de vidro de 250 mL, sob agitação magnética por 10 minutos. Logo após, 20 mL das soluções dos corantes AC ou AB (500 mg/L) foram rapidamente introduzidas, resultando em soluções com concentrações de 50 mg/L, ficando o sistema sob agitação. O mesmo procedimento foi repetido para as soluções dos corantes AC e AB (20 mg/L), alterando apenas as quantidades de água destilada e da solução de corante.

Para a avaliação da adsorção em função do pH_0 das soluções, foram adicionados 20 mg da hidrocalumita em 20 mL de solução dos corantes (20 e 50 mg/L) em frascos

de polietileno de 50 mL. Logo em seguida ajustou-se o pH das soluções para os valores predefinidos e colocou-se o sistema em agitação mecânica por tombamento.

Por outro lado, a avaliação da concentração do adsorvato (isoterma de adsorção), foi realizada pela adição de 20 mg do adsorvente, em um volume de 20 mL de solução dos corantes (concentrações de 10 à 1000 mg/L) em frascos de polietileno de 50 mL sob agitação mecânica por tombamento.

Para obtenção dos parâmetros termodinâmicos, relacionados aos processos adsorptivos dos corantes sobre a hidrocalumita, foram realizados experimentos utilizando 20 mg do adsorvente dispersos em 20 mL de solução dos corantes (20 mg/L), em béqueres de vidro de 50 mL, nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C sob agitação magnética.

Após intervalos de tempo predefinidos, foram retiradas alíquotas de 5 mL destas soluções, sendo filtradas em papel filtro (14 μm) para posterior análise da concentração por espectroscopia UV-VIS.

Para os experimentos em que a caracterização dos sólidos era necessária, a solução contendo corante e adsorvente era centrifugada (5000 rpm) separando o sólido da solução. Logo em seguida retirava-o das cubetas e os mesmos eram dispersos em vidros de relógio para serem secos à temperatura ambiente e tratados adequadamente conforme cada caracterização.

A concentração residual do corante na solução, foi determinada usando-se uma curva de calibração (conforme Apêndice A) no λ_{max} do corante, sendo 480 nm e 626 nm, para amarelo crepúsculo e azul brilhante, respectivamente. A quantidade adsorvida foi calculada de acordo com a Equação 4.9.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{M} V \quad (4.9)$$

onde q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg/g), C_0 é a concentração inicial da solução de corante (mg/L), C_t é a concentração no tempo t (mg/L), V é o volume da solução (L) e M é a massa do adsorvente (g).

A eficiência no processo de remoção do corante, foi calculada através do quociente entre a concentração removida pelo adsorvente e a concentração inicial da solução, Equação 4.10. A concentração removida pelo adsorvente é obtida pela diferença entre a concentração inicial da solução e a concentração da solução após a adsorção.

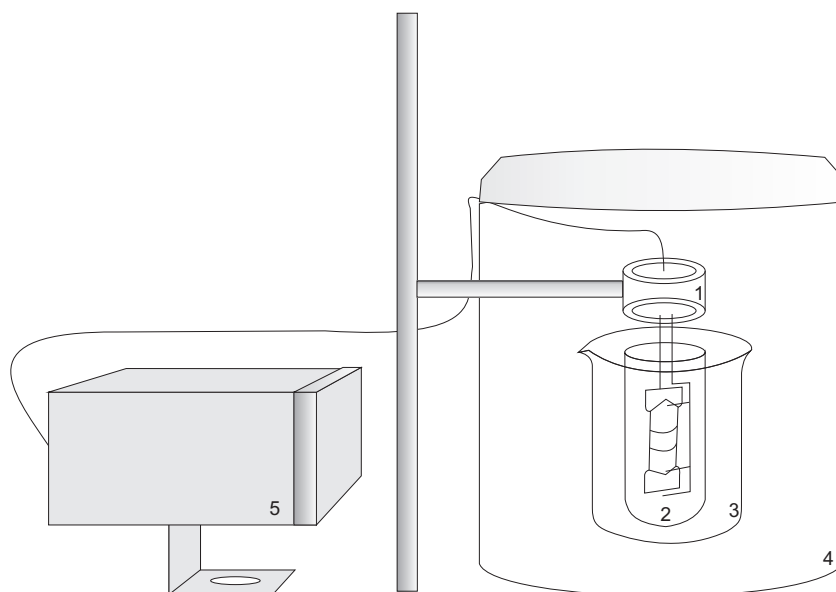
$$E_f = 100 \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (4.10)$$

onde E_f é a eficiência de adsorção (%).

4.6 Fotodegradação de Corantes

A avaliação da fotodegradação dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante, foi realizada no aparato construído pelo grupo de pesquisa em Química de Materiais/IQ-UFG, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Aparato utilizado nos experimentos de fotodegradação com UV. (1) lâmpada vapor de mercúrio, (2) tubo de quartzo, (3) célula cilíndrica de vidro, (4) célula cilíndrica metálica, (5) reator para lâmpada.



Fonte: CorelDraw

O sistema construído é composto por uma célula cilíndrica de vidro (capaz de processar 400 mL de solução), um tubo de quartzo, no interior do qual foi colocado o tubo de descarga de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W, 220 V, 2,15 A, 60 Hz (cuja cobertura de vidro foi previamente removida) e cilindro metálico para revestimento do reator. Para evitar um maior aquecimento, foi introduzido banho de gelo no interior do cilindro metálico, além de colocar todo este aparato no interior de uma capela, em que seu sistema de exaustão permite a minimização dos efeitos da temperatura interna.

O tubo de descarga contém vapor de mercúrio à pressão de 2 a 4 atm e argônio a 0,03 atm. O argônio atua como gás de partida, reduzindo a tensão de ignição e gerando calor para vaporizar o mercúrio. O tubo de descarga é de quartzo para suportar temperaturas superiores a 340 °C e evitar absorção da radiação ultravioleta emitida pela descarga. Leva de 3 a 5 minutos para atingir a totalidade do fluxo luminoso que é de 13000 lm. Apresenta vida útil longa, porém, a sua eficácia luminosa é relativamente baixa 52 lm/W, possuindo uma luminância média de 10 cd/cm².

A avaliação da fotodegradação dos corantes em função do tempo de irradiação, foi realizada pela inserção de 400 mL de soluções de amarelo crepúsculo e/ou azul brilhante (20 e 50 mg/L) na célula cilíndrica de vidro (béquer). Sendo utilizadas estas mesmas condições para o estudo do comportamento fotolítico desses corantes diante dos meios básico e ácido em função do tempo de irradiação, em dois valores de pH iniciais (5 e 10), usando HCl (0,1 mol/L) e NaOH (0,05 mol/L) para ajuste do pH das soluções.

Após esta preparação ligava-se o reator e o sistema era mantido em agitação magnética. Em intervalos de tempo predefinidos, desligava-se o reator e eram retiradas alíquotas de 5 mL, destas soluções, para posterior análise da concentração por espectroscopia UV-VIS. A concentração residual do corante na solução foi determinada usando-se uma curva de calibração no λ_{max} do corante, conforme descrito anteriormente para adsorção. Os experimentos foram realizados em duplicata.

4.6.1 Fotodegradação do HDL-CaAl-AC

Para verificar a eficiência do processo de fotodegradação no material sólido, após adsorção dos corantes alimentícios, foi realizado um breve estudo através da irradiação ultravioleta em uma amostra de HDL-CaAl-AC. Esta amostra foi primeiramente dissolvida em água para uma maior dispersão das partículas (levando a uma maior eficiência na interação da radiação com o material), depois inserida na célula cilíndrica de vidro (béquer) e submetida à irradiação por um período de 90 minutos. Após este tempo a amostra foi centrifugada para separação do material sólido, o qual foi seco à temperatura ambiente e caracterizado por difração de raios X.

4.7 Tratamento de Efluente Sintético

Com o objetivo de simular um efluente de indústria alimentícia, sem os inconvenientes de matéria orgânicas diversas e materiais em suspensão, foi preparado uma solução mista dos dois corantes, amarelo crepúsculo e azul brilhante, a partir das soluções individuais de 50 mg/L.

Para o estudo de adsorção deste efluente em HDL-CaAl-NO₃, foram utilizadas amostras de 20 mL de solução (frascos de polietileno de 50 mL) em contato com diferentes dosagens do adsorvente (1 a 10 g/L), mantendo o sistema por um período de 60 minutos em agitação mecânica por tombamento. Para caracterização das amostras, após processo de adsorção, foi utilizada a mesma metodologia descrita na seção 4.5.

A avaliação da fotodegradação, deste efluente, em função do tempo de irradiação, foi realizada conforme metodologia descrita na seção 4.6.

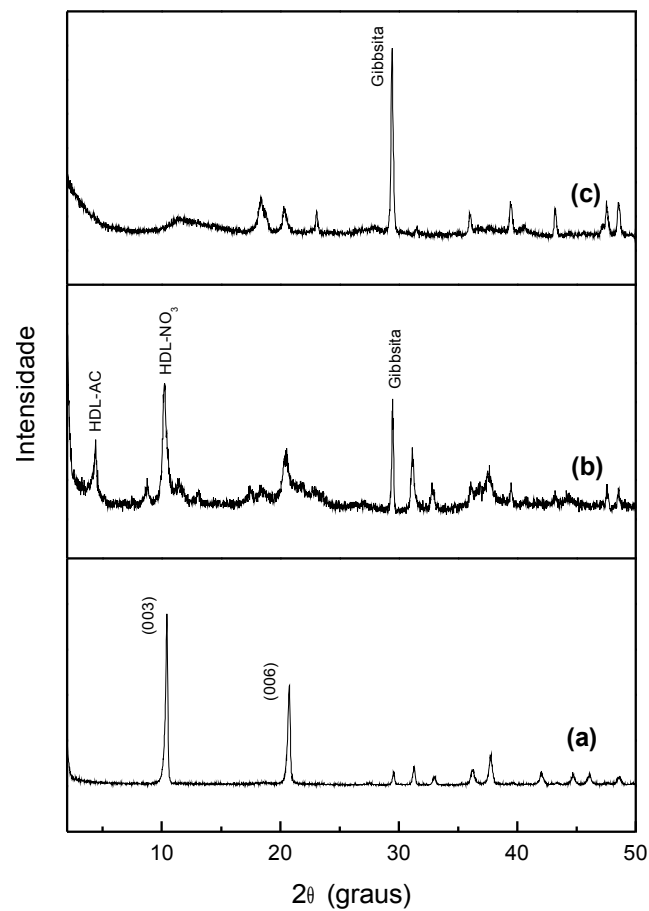
5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização dos Materiais

5.1.1 Difratometria de Raios X

Os padrões de difração de raios X das amostras obtidas estão mostrados na Figura 8.

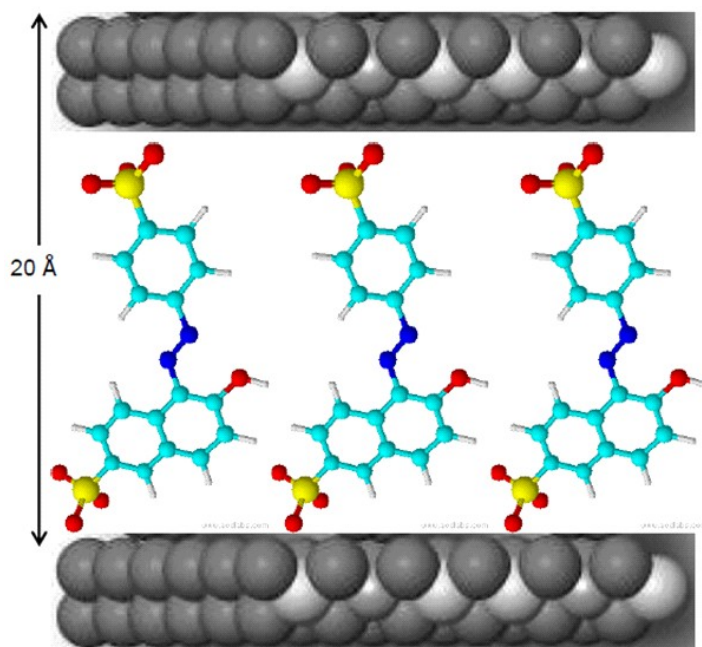
Figura 8 – Caracterização por DRX das amostras de HDL-CaAl-NO₃ (a), HDL-CaAl-AC (condições de saturação pela isoterma de adsorção) (b) e HDL-CaAl-AB (condições de saturação pela isoterma de adsorção) (c).



As linhas de difração são típicas das estruturas dos hidróxidos duplos lamelares do tipo hidrocalumita, evidenciado pela presença dos picos estreitos em baixos valores de 2θ . Resultado semelhante foi observado por Radha, Kamath e Shivakumara (2005) e Grover, Komarneni e Katsuki (2010).

No difratograma da amostra com corante amarelo crepúsculo as linhas de difração mostram que o processo de adsorção ocorreu com aumento no espaçamento basal da hidrocalumita ($d = 8,48 \text{ \AA}$), evidenciando assim, que a intercalação do corante ocorre via processo de troca iônica na região interlamelar. O pico referente à expansão da lamela é observado em $2\theta = 4,41^\circ$, correspondendo a distância interplanar de $20,00 \text{ \AA}$. Para entender essa expansão, foi calculado o comprimento do corante amarelo crepúsculo isolado e não hidratado através do programa de modelagem molecular ACD/ChemSketch, resultando no valor de $15,10 \text{ \AA}$. O programa foi utilizado para construir uma molécula livre, utilizando as distâncias interatômicas e ângulos de ligação médios do próprio programa, obtidos na literatura. E, considerando que a espessura da camada do tipo brucita seja de $4,80 \text{ \AA}$ (RAKI; BEAUDOIN; MITCHELL, 2004; ZHANG et al., 2012a), podemos então propor que o corante liga-se perpendicularmente dentro da lamela, conforme Figura 9.

Figura 9 – Representação do corante amarelo crepúsculo na região interlamelar da hidrocalumita (ACD/ChemSketch).



Fonte: ACD/ChemSketch

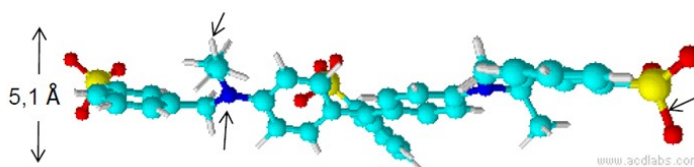
Além disso, observa-se também, a coexistência do pico característico do espaçamento basal da hidrocalumita pura, localizado em $2\theta = 10,42^\circ$, indicando que o processo de troca iônica não foi completamente finalizado. Comportamento semelhante foi observado por Latterini et al. (2007) no estudo da intercalação de diversos corantes em hidróxido

duplo lamelar do tipo hidrotalcita de Zn/Al e Mg/Al, mesmo na condição de 84 % da capacidade de troca iônica dos sólidos.

Já o difratograma da amostra intercalada com azul brilhante apresenta perfil diferente quanto ao espaçamento basal, não sendo possível visualizar a expansão na região interlamelar. Apenas é observado um alargamento do pico referente ao espaçamento basal da fase pura da hidrocalumita, assim como a presença do pico de intensidade média em $2\theta = 18,30^\circ$ associado à fase do tipo gibbsita (Figura 8c). De acordo com Grover, Komarneni e Katsuki (2010) o surgimento dessa fase indica que a reação ocorre com dissolução-precipitação da hidrocalumita.

A ausência da expansão na região interlamelar indica que o processo de adsorção não ocorre via intercalação. Este proposto é baseado no comprimento do corante azul brilhante calculado em $23,00 \text{ \AA}$, ou seja, podemos afirmar que o íon aniônico do corante não se encontra nem perpendicular à lamela, nem a qualquer outro ângulo. Além do mais, se considerarmos apenas, a soma do comprimento da ligação S-O ($1,66 \text{ \AA}$) com a distância interatômica do nitrogênio ao hidrogênio do grupo CH_3 ($3,43 \text{ \AA}$), resultaria numa espessura de $5,09 \text{ \AA}$, isto significa que a molécula do corante não ocuparia a região interlamelar, mesmo que sua orientação fosse paralela ao plano da lamela, visto que o espaçamento interlamelar ocupado pelo íon nitrato é de $3,80 \text{ \AA}$ (diâmetro iônico hidratado) (RAKI; BEAUDOIN; MITCHELL, 2004). A Figura 10 representa a espessura do íon corante azul brilhante numa orientação paralela ao plano da hidrocalumita.

Figura 10 – Representação da altura do corante azul brilhante (ACD/ChemSketch).

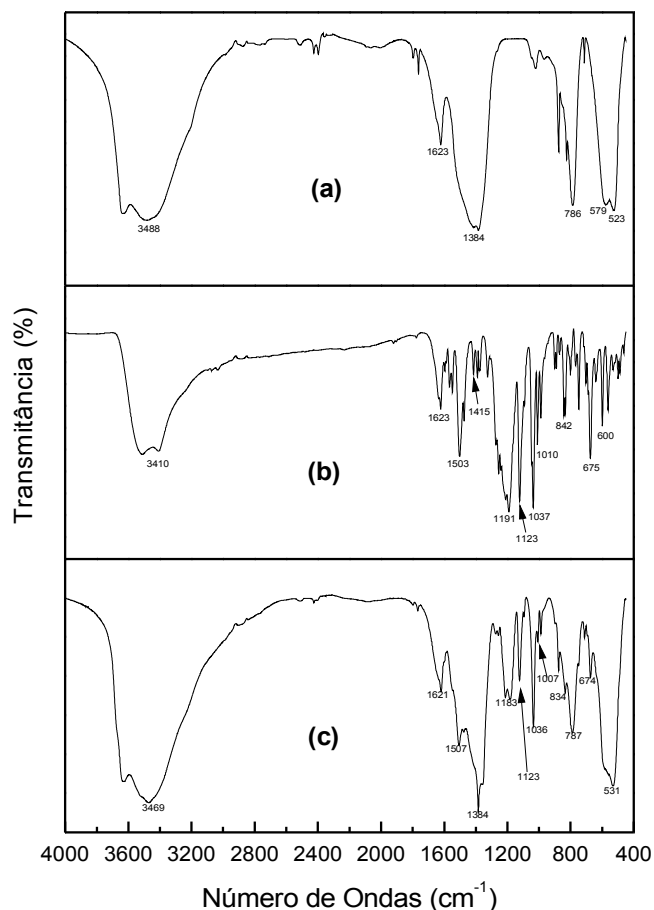


Fonte: ACD/ChemSketch

5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho das amostras HDL-CaAl- NO_3 , corante amarelo crepúsculo (AC) puro e HDL-CaAl-AC estão apresentados na Figura 11. A banda larga na região de 3488 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional dos grupos -OH nas camadas tipo brucita, das moléculas de água de hidratação, cristalização e grupos hidroxilas das lamelas. A deformação angular desta banda é observada em 1623 cm^{-1} , e a sua intensidade depende do tipo de ânion e da quantidade de água na região interlamelar (KLOPPROGGE et al., 2002). A banda com um pico máximo em 1384 cm^{-1} resulta dos estiramentos vibracionais dos íons NO_3 que são intercalados na região interlamelar (KLOPPROGGE et al.,

Figura 11 – Espectro IV-TF para HDL-CaAl-NO₃ (a), corante AC (b) e HDL-CaAl-AC (condições de saturação pela isoterma de adsorção) (c).



Fonte: OriginPro 8

2002; ABDOLMOHAMMAD-ZADEH; KOHANSAL, 2012). As bandas de 786, 579 e 523 cm^{-1} são atribuídas, principalmente, às vibrações do retículo do M-O (ν_{M-OH} , ν_{M-O-M} ou ν_{O-M-O}) (ZHANG et al., 2011; ZHANG et al., 2012b).

Para HDL-CaAl-AC, as três bandas observadas em 834, 1036 e 1183 cm^{-1} são atribuídas à vibração C-H aromático fora do plano, estiramento simétrico e assimétrico S=O, respectivamente (CHOY et al., 2008; ZHANG et al., 2011; ZHANG et al., 2012b). O estiramento assimétrico do grupo sulfonado é deslocado para região de frequência ligeiramente mais baixa quando comparado ao corante puro, ou seja, para o sal do corante este estiramento aparece em 1191 cm^{-1} , enquanto no corante intercalado o estiramento é visto em 1183 cm^{-1} . Este deslocamento indica claramente que as interações eletrostáticas presente entre o corante aniônico e as lamelas da hidrocalumita é o fator estabilizante dos

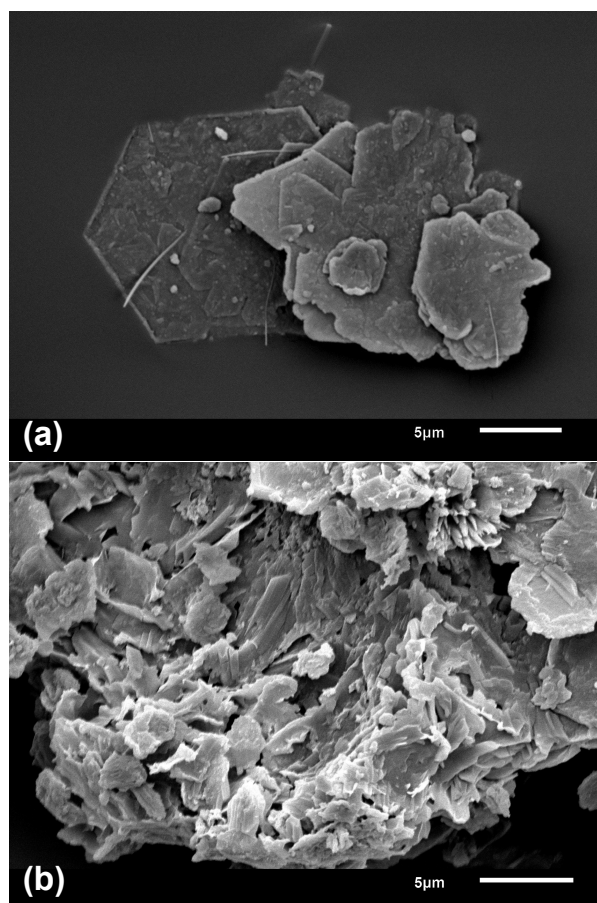
corantes na região interlamelar (CHOY et al., 2008).

Em contraste, as bandas em HDL-CaAl-AC são deslocadas para maiores números de ondas em comparação com as posições das vibrações da rede M-O para HDL-CaAl-NO₃. Estas mudanças resultam da formação de ligações de hidrogênio entre o corante e os grupos -OH das camadas, bem como através de água interlamelar (além da atração eletrostática) (ZHANG et al., 2011; ZHANG et al., 2012b). Estes fatos corroboram com os resultados de DRX que mostraram que o corante amarelo crepúsculo foi adsorvido pelo HDL-CaAl-NO₃, sendo devidamente intercalado em sua região interlamelar.

5.1.3 Propriedades Texturais

As imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de HDL-CaAl-NO₃ e HDL-CaAl-AC estão mostradas na Figura 12.

Figura 12 – Imagens MEV de HDL-CaAl-NO₃ (a) e HDL-CaAl-AC (condições de saturação pela isoterma de adsorção) (b).



Fonte: BrOffice.org Draw

As microfotografias para HDL-CaAl-NO₃ revelam que os cristalitos apresentam-se na forma de placas aproximadamente hexagonais, com espessura das camadas da ordem de

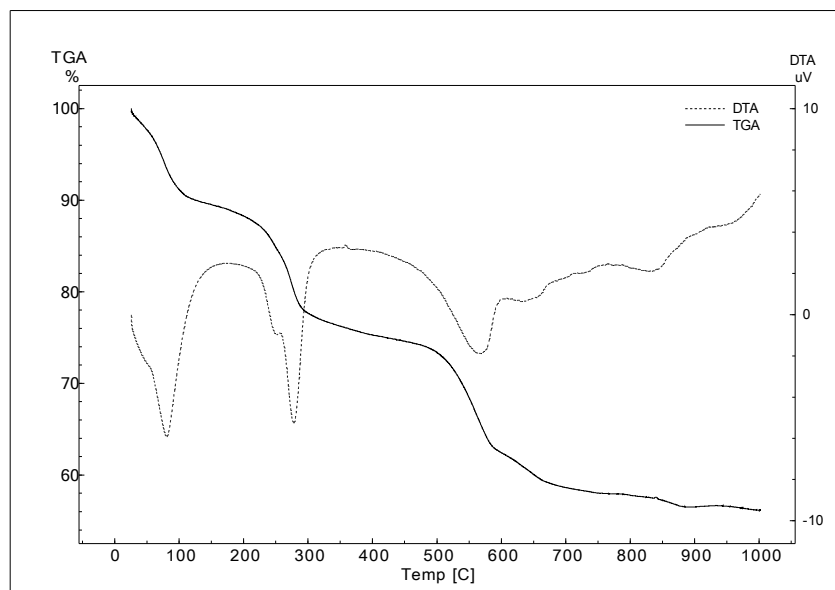
nanômetros e distâncias laterais em torno de 5 - 10 μm . Para HDL-CaAl-AC, Figura 12b, percebe-se pelas imagens que as placas aparecem quebradas levando à formação de partículas menores, aglomeradas e interconectadas umas com as outras, com tamanhos que variam entre 1 e 5 μm . A presença de moléculas orgânicas no espaço interlamelar produz mudanças devido às interações superficiais entre partículas que influencia seus estados de agregação (RAKI; BEAUDOIN; MITCHELL, 2004).

Explorando um pouco mais a técnica de microscopia, foi possível obter uma análise qualitativa e/ou quantitativa dos elementos presentes na amostra, fazendo uso de um detector comumente denominado de EDS (energy dispersive spectrometer). A razão molar Ca/Al encontrada para o material hospedeiro, HDL-CaAl-NO₃, foi igual a 2, sugerindo a seguinte fórmula: Ca₂Al(OH)₆NO₃.nH₂O.

A análise de área superficial específica (método BET) indicou um valor de 5,10 m²/g, sendo o volume de poros (método BJH) de 0,02 cm³/g, para HDL-CaAl-NO₃. Este valor de área superficial é condizente com o encontrado por Zhang et al. (2012b) para hidrocalumita HDL-CaAl-Cl. Os valores para o material adsorvido com amarelo crepúsculo não apresentaram mudanças (6,72 m²/g; 0,02 cm³/g), sendo mais um indicativo que o corante não se encontra na superfície externa da hidrocalumita.

5.1.4 Análise Termogravimétrica

Pode-se identificar por meio da análise termogravimétrica, Figura 13, quatro faixas distintas de decomposição do HDL-CaAl-NO₃. A primeira faixa, entre a temperatura ambiente e até aproximadamente 100 °C, com pico endotérmico na curva de DTA em 80 °C, está relacionada a remoção de água adsorvida na superfície externa dos cristalitos, resultando em aproximadamente 9 % de perda de massa do HDL. A segunda faixa, entre 100 °C e 290 °C, com pico endotérmico em 278 °C para a curva de DTA, corresponde à remoção de água interlamelar, representando aproximadamente 13 % de perda de massa. Para a terceira faixa que se encontra entre 290 °C e 580 °C, apresentando pico endotérmico em 565 °C, existe uma perda de massa de aproximadamente 15 %, que está relacionada a saída de água devido à condensação de grupos OH⁻ da região interlamelar. Acima desta temperatura ocorre a remoção do ânion interlamelar com a formação do óxido misto e o colapso da estrutura lamelar. Resultados semelhantes foram encontrados para outros HDLs descritos na literatura (VIEILLE et al., 2003b; ARCO et al., 2007; CHOY et al., 2008).

Figura 13 – Curvas de TG e DTA para o HDL-CaAl-NO₃.

Fonte: TA60

5.2 Avaliação da Adsorção

5.2.1 Efeito do Tempo de Contato

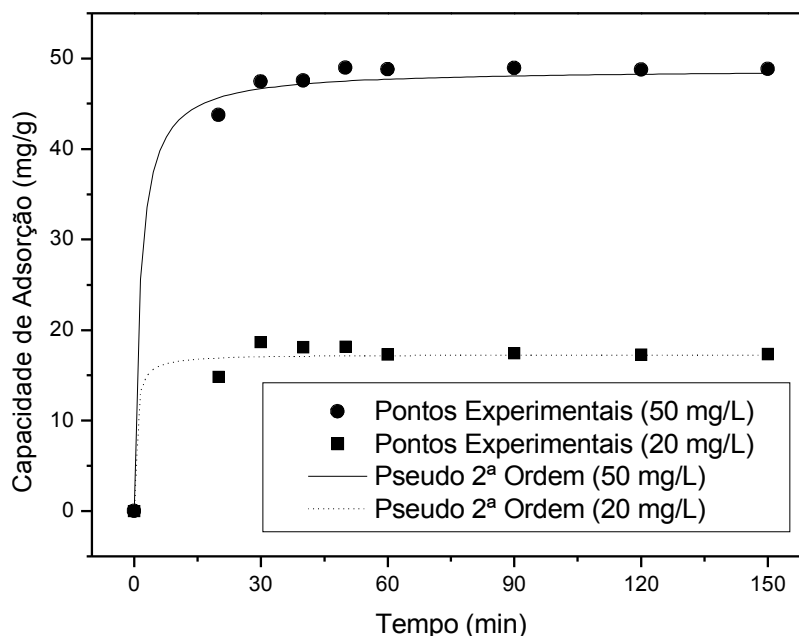
As isotermas com variação de tempo de contato entre o poluente e o adsorvente é um importante parâmetro no tratamento de efluentes por adsorção, uma vez que se o processo for mantido por um tempo inferior ao necessário o equilíbrio não será atingido satisfatoriamente.

A influência do tempo de contato foi avaliado com duas concentrações distintas para cada corante. As curvas, apresentadas nas Figuras 14 e 15, mostram perfis semelhantes independente do corante e ou concentração.

Para ambos os corantes, a quantidade adsorvida aumenta rapidamente com os primeiros 30 minutos, após este tempo a isoterma atinge a saturação, indicando um estado de equilíbrio. Pequena oscilação é observada na isoterma do azul brilhante, principalmente, para a concentração de 50 mg/L.

Uma rápida adsorção do corante e a obtenção do equilíbrio em um curto período de tempo está relacionada à eficácia do adsorvente, especialmente para tratamento de efluentes (MALL; SRIVASTAVA; AGARWAL, 2006; DOTTO; PINTO, 2011). Estudos de adsorção disponíveis na literatura revelam que a remoção de espécies do adsorvato é rápida nos estágios iniciais do período de contato e, entretanto, se torna lenta próximo

Figura 14 – Efeito do tempo de contato na remoção do corante amarelo crepúsculo ($C_0 = 20$ e 50 mg/L, $pH_0 = 4$, Dos = 1000 mg/L, $T = 27$ °C).



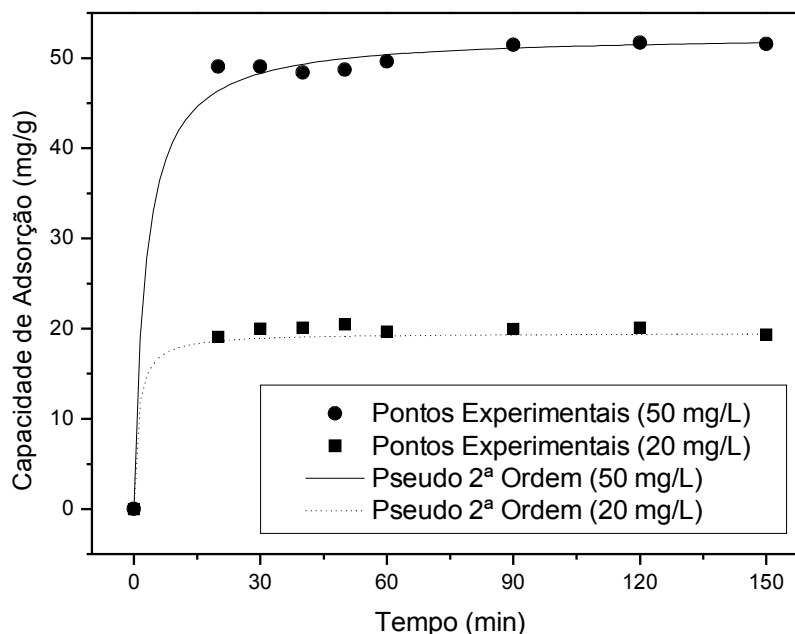
Fonte: OriginPro 8

ao equilíbrio. Isto é óbvio, tendo em vista que um grande número de sítios livres na superfície estão disponíveis para adsorção durante o estágio inicial, e após um tempo, os sítios vazios restantes são de difíceis ocupações devido às forças de repulsão entre as moléculas de soluto no sólido e na fase líquida. Além disso, muitas espécies de adsorvatos são fisicamente adsorvidas dentro de um curto intervalo de tempo de contato. Porém, ligações químicas fortes do adsorvato com o adsorvente requer um longo tempo de contato para alcançar o equilíbrio.

Para entender o mecanismo que controla o processo de adsorção, foram utilizados os modelos matemáticos de pseudoprimeira ordem de Lagergreen, e de pseudossegunda ordem. A validade destes modelos pode ser avaliada pela regressão linear de cada equação: $\log(q_e - q_t)$ vs t para o modelo de pseudoprimeira ordem, t/q_t vs t para o modelo de pseudossegunda ordem (Equação 3.6).

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção dos corantes na hidrocaluminta obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo estão apresentados nas Tabelas 4 e 5. A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de determinação. Os resultados mostram que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o pseudossegunda ordem. O modelo de pseudossegunda ordem

Figura 15 – Efeito do tempo de contato na remoção do corante azul brilhante ($C_0 = 20$ e 50 mg/L, $pH_0 = 6$, $Dos = 1000$ mg/L, $T = 29$ °C).



Fonte: OriginPro 8

é descrito pela Equação 3.5, onde q_e e q_t são, respectivamente, as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no instante t e k_2 a constante de velocidade. Este modelo evidencia a quimissorção ou o mecanismo de adsorção ativado como etapa determinante do mecanismo de adsorção e não apenas uma difusão (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010; TOLEDO et al., 2011).

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos para adsorção de corante amarelo crepúsculo em HDL-CaAl-NO₃.

<i>Pseudoprimeira ordem</i>				
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	q_{e_t} (mg/g)	R^2
20	11,00	$4,73 \times 10^{-2}$	17,31	0,946
50	5,48	$7,44 \times 10^{-2}$	48,81	0,098
<i>Pseudossegunda ordem</i>				
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	q_{e_t} (mg/g)	R^2
20	17,30	$1,22 \times 10^{-1}$	17,31	0,998
50	49,43	$1,49 \times 10^{-2}$	48,81	0,999

As quantidades de corantes adsorvidas no equilíbrio (q_{e_t}) calculadas a partir da equação de pseudossegunda ordem e os valores experimentais (q_e) (Tabela 4 e 5) apresen-

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos para adsorção de corante azul brilhante em HDL-CaAl-NO₃.

<i>Pseudoprimeira ordem</i>				
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	q_{e_t} (mg/g)	R^2
20	2,07	$1,17 \times 10^{-2}$	20,47	0,081
50	18,27	$4,50 \times 10^{-2}$	49,59	0,502
<i>Pseudossegunda ordem</i>				
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	q_{e_t} (mg/g)	R^2
20	19,53	$5,27 \times 10^{-2}$	20,47	0,999
50	52,55	$7,08 \times 10^{-3}$	49,59	0,999

tam resultados com valores próximos, confirmando o ajuste do modelo de pseudossegunda ordem, em relação aos dois corantes, indicando a ocorrência da quimissorção entre adsorvente e adsorvato. Para este modelo observa-se que os maiores valores para a constante de velocidade de adsorção ocorrem para concentrações mais baixas (20 mg/L) e à medida que a concentração do adsorvato aumenta os valores para a constante tendem a diminuir, o que confirma a relação inversa de dependência entre estas duas grandezas. Portanto, a constante é totalmente dependente da concentração inicial. Verifica-se que, para a equação de pseudossegunda ordem, um aumento na concentração inicial resulta em um significativo aumento na quantidade de corante adsorvido no equilíbrio.

5.2.2 Tratamento Estatístico dos Dados - Análise Multivariacional

Conforme metodologia apresentada na seção 4.4 os dados obtidos através dos experimentos de adsorção para os corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante, foram tratados utilizando-se da análise multivariacional. Sendo possível quantificar numericamente a influência de cada variável estudada no processo, levando à sua otimização.

As Tabelas 6 e 7 mostram as matrizes utilizadas juntamente com as respostas obtidas, quantidade máxima adsorvida (Q).

Avaliando os resultados pontualmente, podemos observar que as respostas para a adsorção do amarelo crepúsculo são superiores as do azul brilhante. Sendo que os maiores valores estão relacionados aos experimentos de 5 a 8, ou seja, aqueles relacionados ao pH₀ 4, independente do corante adsorvido, sugerindo que esta variável deve influenciar significativamente os experimentos. Além disso, dentre os maiores valores (experimentos 5 e 7) observamos que tanto a concentração quanto o pH₀ são os mesmos, alterando apenas a dosagem, ou seja, quando a concentração é diminuída a resposta também diminui. É importante esclarecer que esses resultados são pontuais e, para um melhor entendimento desses dados é necessária a avaliação dos efeitos principais.

Tabela 6 – Resposta da quantidade máxima adsorvida (Q) dos experimentos do fatorial 2^3 (corante amarelo crepúsculo).

Experimento	C_0 ¹ (mg/L)	Dos ² (mg/L)	pH ₀	Q (mg/g)
1	50	1000	7	27,36
2	20	1000	7	10,36
3	50	400	7	30,97
4	20	400	7	18,66
5	50	1000	4	49,75
6	20	1000	4	19,41
7	50	400	4	103,63
8	20	400	4	44,13

1: Concentração inicial; 2: Dosagem do adsorvente.

Tabela 7 – Resposta da quantidade máxima adsorvida (Q) dos experimentos do fatorial 2^3 (corante azul brilhante).

Experimento	C_0 ¹ (mg/L)	Dos ² (mg/L)	pH ₀	Q (mg/g)
1	50	1000	10	15,57
2	20	1000	10	5,99
3	50	400	10	19,42
4	20	400	10	14,56
5	50	1000	4	44,73
6	20	1000	4	17,51
7	50	400	4	103,28
8	20	400	4	43,46

1: Concentração inicial; 2: Dosagem do adsorvente.

5.2.2.1 Cálculo dos Efeitos Principais (Efeitos de Primeira Ordem)

Os resultados obtidos no cálculo do efeito principal em relação às variáveis estudadas, concentração inicial, dosagem do adsorvente e pH inicial, estão apresentados nas Tabelas 8 e 9. Os valores apresentados pelo efeito principal para cada uma das variáveis ilustram claramente a influência das três variáveis na quantidade máxima adsorvida, evidentemente, que essa influência ocorre de modo diferente, conforme os sinais (positivo ou negativo).

Para a faixa de valores avaliada, o pH inicial da solução de corante é a variável que mais interfere no processo de adsorção, para os dois corantes estudados. No entanto, a influência desta variável no processo global de adsorção é mais pronunciada para o azul brilhante 43,61 % quando comparado ao 38,20 % para o amarelo crepúsculo. É visto ainda, que esta influência é negativa, pois o valor da variável resposta é negativo, isto significa que aumentando o pH₀ da solução há uma diminuição da quantidade do corante

Tabela 8 – Valores absolutos dos efeitos principais na quantidade máxima adsorvida de amarelo crepúsculo e porcentagem de influência no processo, baseado nas respostas de adsorção máxima do corante pelo HDL-CaAl-NO₃.

Variável	Efeito de Q (valor absoluto)	Influência no processo (%)
C ₀	29,79	35,12
Dos	-22,63	26,68
pH ₀	-32,39	38,20
Σ	84,81	100

Tabela 9 – Valores absolutos dos efeitos principais na quantidade máxima adsorvida de azul brilhante e porcentagem de influência no processo, baseado nas respostas de adsorção máxima do corante pelo HDL-CaAl-NO₃.

Variável	Efeito de Q (valor absoluto)	Influência no processo (%)
C ₀	25,37	28,84
Dos	-24,23	27,55
pH ₀	-38,36	43,61
Σ	87,96	100

adsorvida.

A concentração de corante na solução é a segunda variável que mais influência no processo de adsorção, com valores de 35,12 % para o amarelo crepúsculo e 28,84 % para o azul brilhante. Neste caso, como o valor de resposta é positivo, isto significa que o aumento na concentração provocará um aumento na adsorção máxima.

A variável que menos interfere no processo é a dosagem de adsorvente. E esta acontece de forma negativa. Aumentando a quantidade do adsorvente em solução, há uma diminuição da quantidade máxima adsorvida por grama deste material. Outra constatação, é que para o corante azul brilhante a importância desta variável no processo global de adsorção, é quase a mesma daquela encontrada para a variável concentração de corante em solução.

5.2.2.2 Cálculo dos Efeitos Combinados (Efeitos de Segunda Ordem)

Estão apresentados nas Tabelas 10 e 11 os resultados dos cálculos dos efeitos combinados para o processo de adsorção dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante em hidrocalumita, respectivamente. As variáveis são agrupadas em pares e foram utilizadas as Equações 4.6, 4.7 e 4.8 para estes cálculos.

Analisando os valores de influência no processo para as diferentes variáveis combinadas, observamos que a variável de menor influência no processo de adsorção, independente do corante, é a combinação da concentração do corante e dosagem do adsorvente.

Tabela 10 – Valores absolutos dos efeitos combinados na adsorção de amarelo crepúsculo e sua influência no processo, baseado nas respostas de adsorção máxima do corante pelo HDL-CaAl-NO₃.

Variável Combinada	Efeito de Q (valor absoluto)	Influência (%)
C ₀ /Dos	-6,12	16,13
Dos/pH ₀	16,67	43,96
pH ₀ /C ₀	-15,13	39,90
Σ	37,92	100

Tabela 11 – Valores absolutos dos efeitos combinados na adsorção de azul brilhante e sua influência no processo, baseado nas respostas de adsorção máxima do corante pelo HDL-CaAl-NO₃.

Variável Combinada	Efeito de Q (valor absoluto)	Influência (%)
C ₀ /Dos	-6,97	16,16
Dos/pH ₀	18,02	41,77
pH ₀ /C ₀	-18,15	42,07
Σ	43,15	100

Os valores encontrados foram de aproximadamente 16 % para ambos os corantes.

Observando os valores respostas das outras combinações, Dos/pH₀ e pH₀/C₀, percebe-se que ambas combinações influenciam bastante o processo de adsorção, inclusive com porcentagens de influência similares, independente do corante. Em termos de valor absoluto do efeito combinatório de resposta estas influências são antagônicas. Como pode ser visto, enquanto a combinação Dos/pH₀ apresenta valor de +16,67 mg/g a combinação pH₀/C₀ é de -15,13 mg/g. O interessante nestes valores diz respeito a combinação Dos/pH₀, pois quando avaliado o efeito principal nessas variáveis ambos apresentavam efeitos contrários aos apresentados quando combinados. Esta mesma interpretação pode ser feita com os valores do azul brilhante.

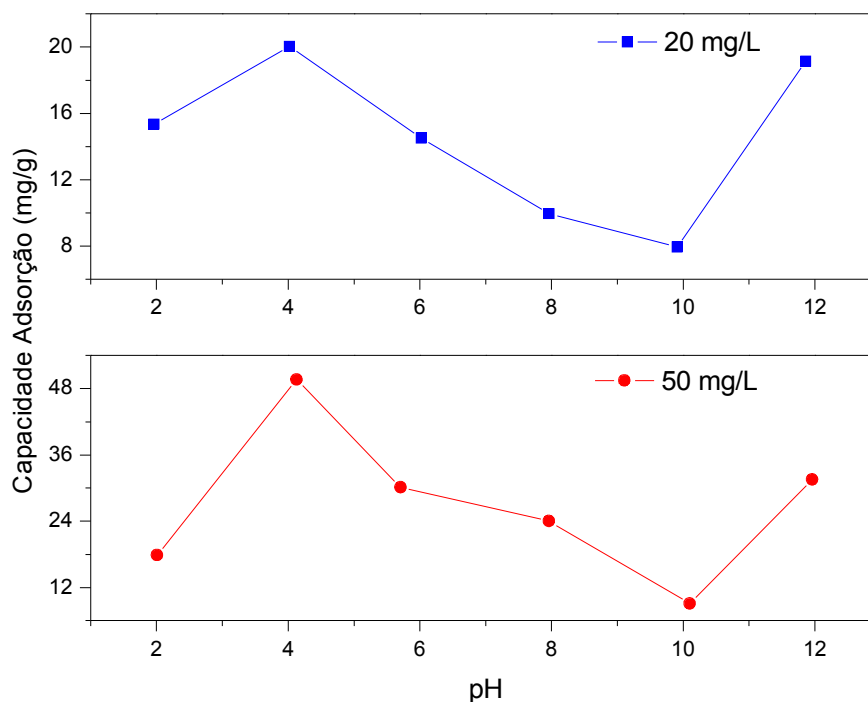
Como demonstrado na análise multivariada, todas as variáveis escolhidas para o estudo de adsorção de corantes em hidrocalumita, influem em diferentes magnitudes, no processo. Portanto, para um melhor entendimento desta influência será necessária uma abordagem mais detalhada do processo de adsorção em função destas variáveis.

5.2.3 Efeito do pH

A eficiência na remoção dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante, em função do pH inicial (pH₀) das soluções, foi estudada variando o valor deste parâmetro entre 2 e 12, Figuras 16 e 17. Os resultados mostram que a quantidade adsorvida possui grande dependência com esta variável, sendo favorecidas para soluções ácidas.

A diminuição acentuada nas quantidades dos corantes adsorvidas, quando o pH₀

Figura 16 – Efeito do pH_0 inicial na remoção do corante amarelo crepúsculo ($C_0 = 20$ e 50 mg/L, Dos = 1000 mg/L, $T = 28$ °C).



Fonte: OriginPro 8

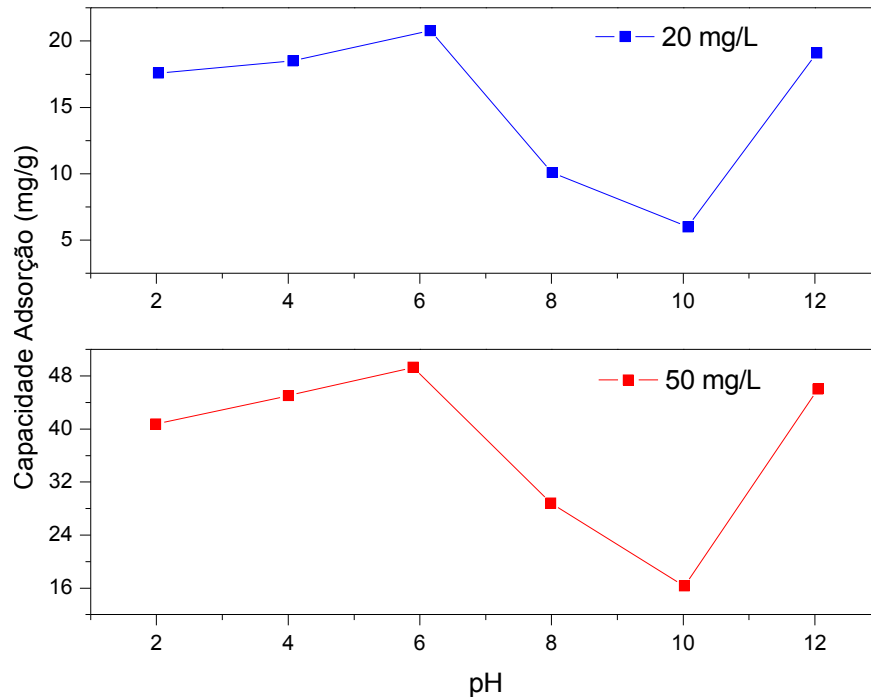
das soluções estava abaixo de 4, para amarelo e abaixo de 6 para azul, pode ser explicada pelo mecanismo de dissolução/precipitação do HDL- CaAl-NO_3 em soluções de pH baixo, como observado por Li et al. (2009), no estudo de adsorção do corante reativo vermelho brilhante.

Nas faixas de pH_0 (4 a 10) e (6 a 10) para amarelo e azul, respectivamente, a medida que aumenta o pH_0 , diminui a quantidade de corante removido pelo HDL- CaAl-NO_3 . O pH da solução afeta a carga superficial dos adsorventes, bem como o grau de ionização dos diferentes poluentes. Quando o pH do sistema aumenta, há também um aumento no número de sítios ativos carregados negativamente e o número de sítios carregados positivamente diminui.

O pH em que o potencial eletrocinético (potencial zeta) é igual a zero, é chamado de ponto de carga zero (PCZ) e pode ser usado como parâmetro qualitativo de balanço de carga, na superfície do adsorvente. A Figura 18 mostra a variação deste potencial em função do pH, indicando o PCZ em um valor de pH de 7,29, que está de acordo com valores reportados na literatura (YANG et al., 2005).

A hidrocalumita possui não somente cargas positivas permanentes, devido à substituição isomórfica, mas também cargas variáveis devido à adsorção de íons da solução,

Figura 17 – Efeito do pH₀ inicial na remoção do corante azul brilhante (C₀ = 20 e 50 mg/L, Dos = 1000 mg/L, T = 27 °C).



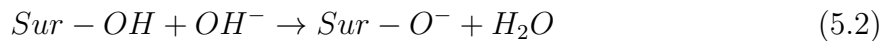
Fonte: OriginPro 8

tais como H⁺ ou OH⁻ (LI et al., 2009).

Para valores de pH abaixo do ponto de carga zero:

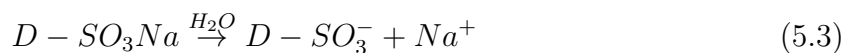


Para valores de pH acima do ponto de carga zero:



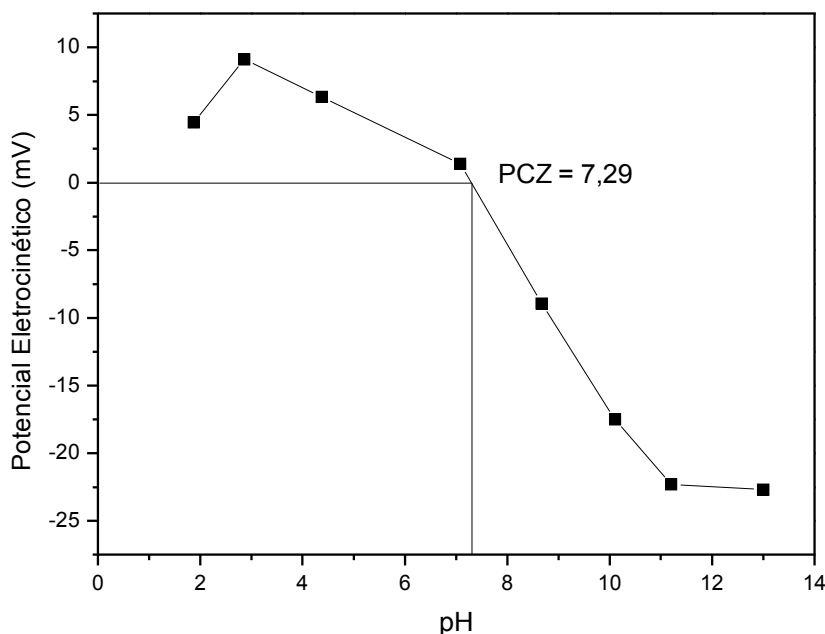
onde Sur denota a superfície do HDL-CaAl-NO₃.

Em meio aquoso, os corantes são primeiramente dissolvidos e os grupos sulfonados (D-SO₃Na) são dissociados e convertidos em íons de corantes aniônicos (MALL; SRIVASTAVA; AGARWAL, 2006; LI et al., 2009).



Para valores de pH abaixo do PCZ, pode haver dois possíveis mecanismos para adsorção dos corantes em HDL-CaAl-NO₃: um deles é a troca de ânions NO₃⁻ na região

Figura 18 – Variação do potencial eletrocinético em função do pH, para suspensões da hidrocalumita em água.



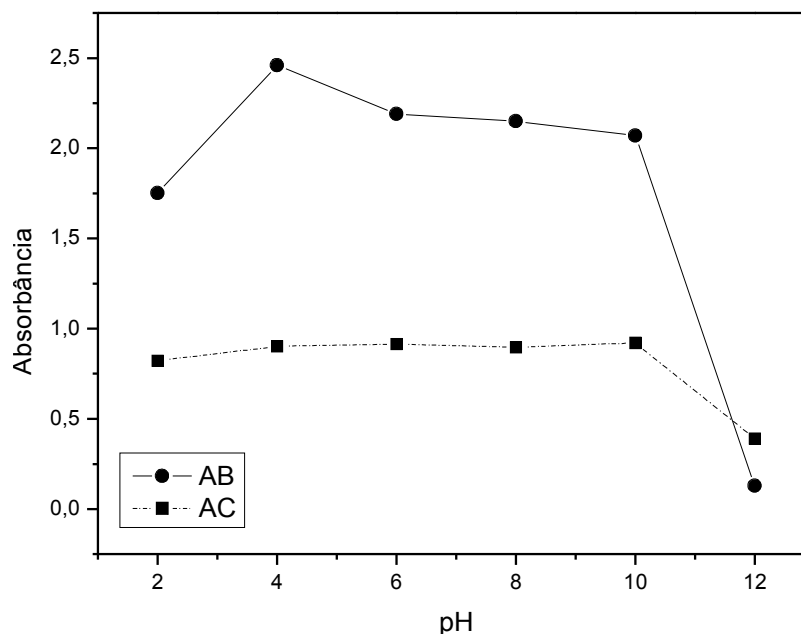
Fonte: OriginPro 8

interlamelar por ânions ($D-SO_3^-$) do corante. O outro é adsorção por meio da associação entre a superfície da hidrocalumita, carregada positivamente ($Sur-OH_2^+$), e os ânions dos corantes. Para valores de pH acima do PCZ, ocorre desprotonação dos grupos hidroxilas superficiais e as cargas positivas na superfície da hidrocalumita diminuem, levando à diminuição da remoção dos corantes. Além disso, o corante aniônico deve estar em competição com OH^- nas soluções por troca com os ânions NO_3^- , que estão associados com a superfície. Estes fatos explicam os perfis das curvas (Figuras 16 e 17) e o aumento da quantidade adsorvida em condições ácidas.

Por outro lado, o aumento incomum na quantidade removida em pH_0 próximo a 12, pode ser explicado pela diminuição da absorvância no λ_{max} destes corantes na ausência do processo de adsorção, apenas pelo fato do meio ser básico, resultado também observado por Santos et al. (2011) no estudo de descoloração e degradação do azo corante vermelho GRLX-220 por ozonização. Observando a Figura 19 percebe-se que a absorvância é pouco alterada conforme aumentamos o pH, no entanto, ocorre uma queda significativa quando o pH muda de 10 para 12, indicando a instabilidade desses corantes em pH extremamente básico.

A ampla faixa de pH na adsorção pode ser uma vantagem dos HDL, sobre os

Figura 19 – Influência do pH_0 das soluções, nos valores de absorbância para amostras de amarelo crepúsculo e azul brilhante (20 mg/L, $\lambda_{max} = 480$ nm e $\lambda_{max} = 626$ nm, respectivamente).



Fonte: OriginPro 8

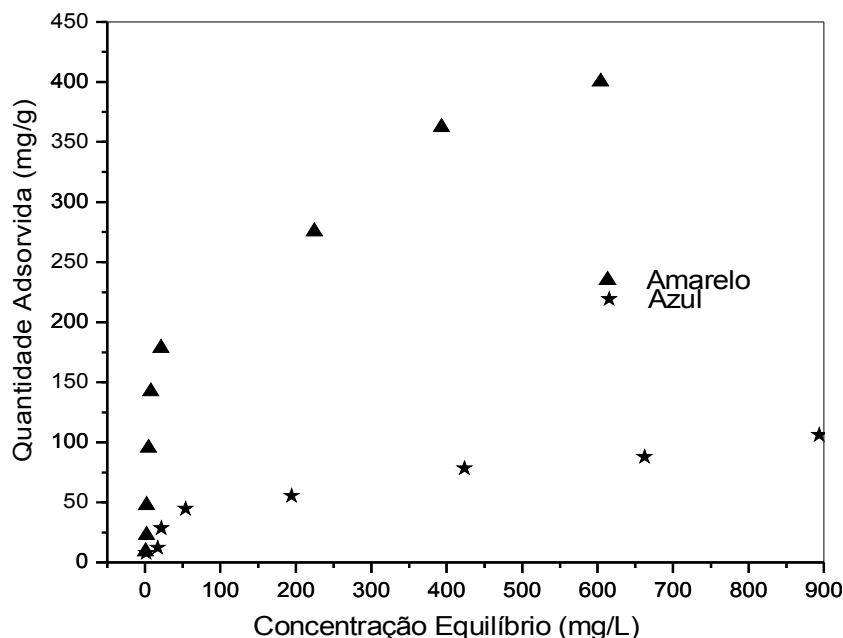
demais adsorventes, no tratamento de efluentes de indústrias alimentícias, pois o valor deste parâmetro para o efluente colorido é amplo.

5.2.4 Isoterma de Adsorção

As isotermas de adsorção dos corantes sobre hidrocalumita foram construídas a partir das quantidades adsorvidas em função da concentração de equilíbrio das espécies em solução. A Figura 20 apresenta as curvas experimentais realizadas à temperatura ambiente e pH_0 4 para o amarelo crepúsculo e 6 para o azul brilhante.

Conforme é visto na Figura 20, a quantidade adsorvida aumentou rapidamente na faixa em que as soluções dos corantes apresentavam concentrações relativamente baixas, ou seja, a quantidade de corante não era suficiente para saturar a superfície da hidrocalumita. Depois disso, à medida que as soluções tornam-se mais concentradas as quantidades adsorvidas aumentam mais lentamente, indicando uma tendência à situação de equilíbrio, contudo, a situação de saturação não foi atingida completamente, principalmente com o corante amarelo crepúsculo. Além disso, também é observado que a quantidade adsorvida com o amarelo é bem superior ao adsorvido com azul. Tal observação pode ser explicada tendo em vista a estrutura molecular do corante azul (Figura 3), associado ao fato que a

Figura 20 – Isoterma de adsorção dos corantes amarelo crepúsculo ($\text{pH}_0 = 4$, $\text{Dos} = 1000 \text{ mg/L}$, $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$) e azul brilhante ($\text{pH}_0 = 6$, $\text{Dos} = 1000 \text{ mg/L}$, $T = 29 \text{ }^\circ\text{C}$).



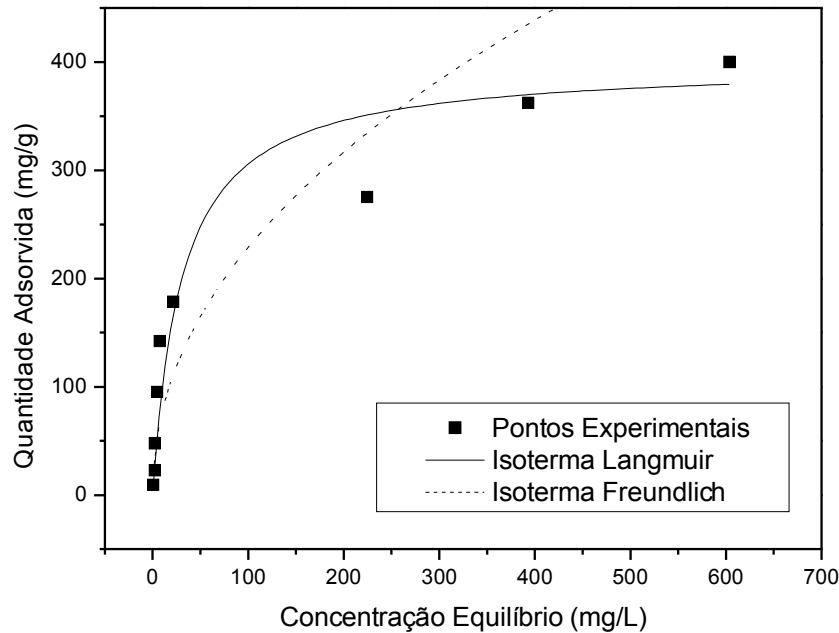
Fonte: OriginPro 8

adsorção ocorre apenas na superfície externa da hidrocalumita, conforme visto e discutido na difração de raios X.

Para interpretar os dados experimentais da adsorção foram utilizados os modelos Langmuir e Freundlich, os quais estão ilustrados nas Figuras 21 e 22, e os parâmetros estimados graficamente estão apresentados na Tabela 12. O perfil das curvas teóricas, construídas a partir dos dados experimentais, indica uma perfeita adequação ao do modelo de Langmuir com coeficientes de determinação, $R^2 = 0,981$ para amarelo crepúsculo e $R^2 = 0,959$ para o azul brilhante (Tabela 12).

De acordo com os dados da Tabela 12, a capacidade máxima de remoção do amarelo crepúsculo pela hidrocalumita ($398,41 \text{ mg/g}$ ou $0,88 \text{ mmol/g}$) é, aproximadamente, quatro vezes maior que a do azul brilhante ($108,23 \text{ mg/g}$ ou $0,24 \text{ mmol/g}$). Comparando esses resultados com a literatura (Tabelas 13 e 14) observamos que os mesmos são bem superiores. Contudo, quando comparados com a capacidade de troca aniônica teórica da hidrocalumita no sistema HDL-CaAl-Cl os valores representam apenas 25% para o amarelo e 7% para o azul de $3,55 \text{ mmol/g}$ (ZHANG et al., 2012b). Tais percentuais, relativamente baixos, podem ser atribuídos ao efeito de impedimento estérico causado pelos corantes (VIEILLE et al., 2003a).

Figura 21 – Curvas de ajustes para isoterma de adsorção do corante amarelo crepúsculo ($\text{pH}_0 = 4$, Dos = 1000 mg/L, $T = 27^\circ\text{C}$).



Fonte: OriginPro 8

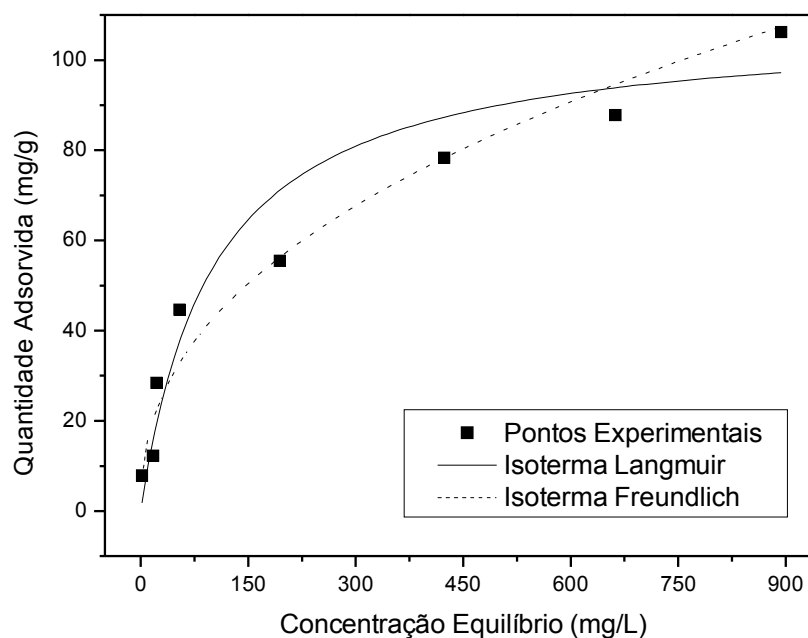
Tabela 12 – Parâmetros da isoterma de adsorção dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante em hidrocalumita.

Isotermas	Parâmetros	Amarelo Crepúsculo	Azul Brilhante
Langmuir	q_0 (mg/g)	398,41	108,23
	b (L/mg)	0,033	0,010
	R^2	0,981	0,959
Freundlich	K_F (mg/g)	26,26	6,06
	n	0,470	0,423
	R^2	0,812	0,925

q_0 : máxima capacidade de adsorção da monocamada; b : parâmetro de afinidade isoterma de Langmuir; K_F : coeficiente de adsorção de Freundlich; n : estimativa do parâmetro de ajuste e R^2 : coeficiente de determinação.

A remoção dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante, por diferentes adsorventes tem sido estudada e as capacidades de adsorção foram descritas em alguns dos estudos (Tabelas 13 e 14). Apesar dos valores publicados serem obtidos sob diferentes condições experimentais, eles podem ser úteis como um critério para comparação das capacidades de adsorção. A elevada capacidade de adsorção da hidrocalumita significa que a mesma possui grande potencial para aplicação em remoção de corantes em efluentes.

Figura 22 – Curvas de ajustes para isoterma de adsorção do corante azul brilhante ($\text{pH}_0 = 6$, $\text{Dos} = 1000 \text{ mg/L}$, $T = 29 \text{ }^\circ\text{C}$).



Fonte: OriginPro 8

Tabela 13 – Capacidade de remoção de amarelo crepúsculo por vários adsorventes.

Adsorventes	q_0 (mg/g)	pH	C_0 (mg/L)	Referências
Casca de Manga	12,72	2	-	[1]
Ag-NP-AC	37,04	1	50-200	[2]
Cd(OH) ₂ -NW-AC	76,92	1	50-200	[3]
Amberlita FPA51	130,60	≈ 5	100-1500	[4]
CdTN-AC	181,81	1	25-150	[5]
Hidrocalumita	398,41	4	10-1000	Neste Trabalho

[1]: (SEEY; KASSIM, 2012); [2]: (GHAEDI, 2012); [3]: (GHAEDI, 2012); [4]: (WAWRZKIEWICS, 2011); [5]: (GHAEDI et al., 2012).

Tabela 14 – Capacidade de remoção de azul brilhante por vários adsorventes.

Adsorventes	q ₀ (mg/g)	pH	C ₀ (mg/L)	Referências
Zeólita-Fe	1,03	1,7	10-200	[1]
Solo Argiloso	2,50	6,16	20-300	[2]
Cinzas	6,89	3	-	[3]
Óleo de Soja	18,16	3	-	[4]
Xerogel Mesoporoso	43,52	-	-	[5]
Hidrocalumita	108,23	6	10-1000	Neste Trabalho

[1]: (PINEDO-HERNÁNDEZ; DÍAZ-NAVA; SOLACHE-RÍOS, 2012); [2]: (MORRIS; MOONEY; YOUNG, 2008); [3]: (GUPTA et al., 2006); [4]: (GUPTA et al., 2006); [5]: (WU; JOO; LEE, 2005).

5.2.5 Parâmetros Termodinâmicos

Os processos de adsorção dos corantes sobre a hidrocalumita também foram estudados para se determinar os parâmetros termodinâmicos, tais como variações de energia livre (ΔG), entalpia (ΔH) e de entropia (ΔS). Tais resultados foram obtidos dos experimentos em várias temperaturas usando as seguintes equações (WANG; LI, 2005):

$$\Delta G = -RT \ln K_D \quad (5.4)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5.5)$$

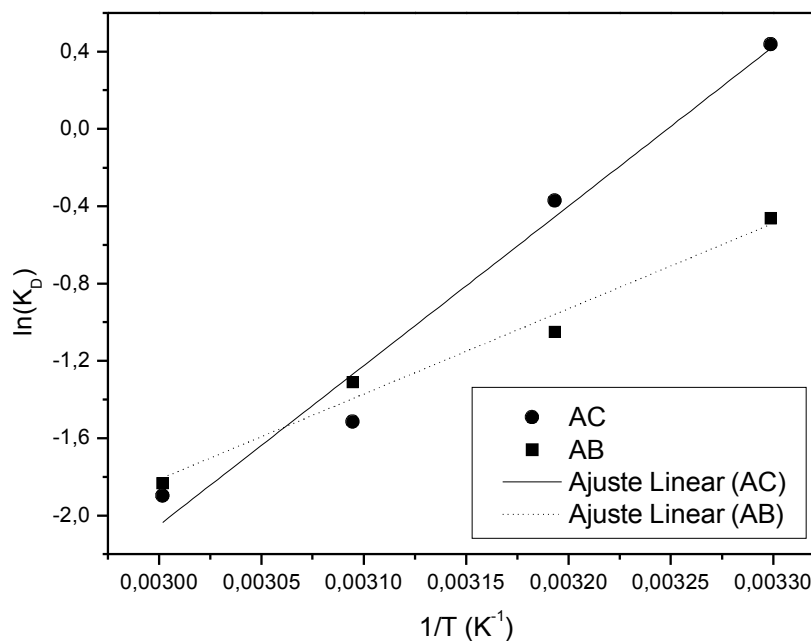
onde K_D é o coeficiente de distribuição (quantidade removida de corante por grama de material, dividido por sua concentração na fase líquida), R é a constante molar dos gases ($R = 8,31 \text{ J/mol.K}$), T é a temperatura absoluta, ΔH e ΔS foram calculados, respectivamente, dos coeficientes angulares e lineares do gráfico de $\ln K_D$ versus $1/T$ (Figura 23). Os valores de ΔG , ΔH e ΔS estão listados na Tabela 15, para os corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante.

Tabela 15 – Valores dos parâmetros termodinâmicos para remoção dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante em HDL-CaAl-NO₃.

T (°C)	lnK _D		ΔG (kJ/mol)		ΔH (kJ/mol)		ΔS (J/mol.K)	
	AC	AB	AC	AB	AC	AB	AC	AB
30	0,44	-0,46	-1,10	1,16	-68,57	-36,70	-222,79	-125,17
40	-0,37	-1,05	0,97	2,73				
50	-1,52	-1,31	4,07	3,52				
60	-1,90	-1,83	5,25	5,07				

O efeito da temperatura na eficiência da remoção dos corantes amarelo e azul, está mostrado na Figura 24. O aumento da temperatura influencia de maneira negativa

Figura 23 – Gráfico de $\ln K_D$ versus $1/T$ para amarelo crepúsculo ($C_0 = 20$ mg/L, $\text{pH}_0 = 4$, Dos = 1000 mg/L) e azul brilhante ($C_0 = 20$ mg/L, $\text{pH}_0 = 6$, Dos = 1000 mg/L).



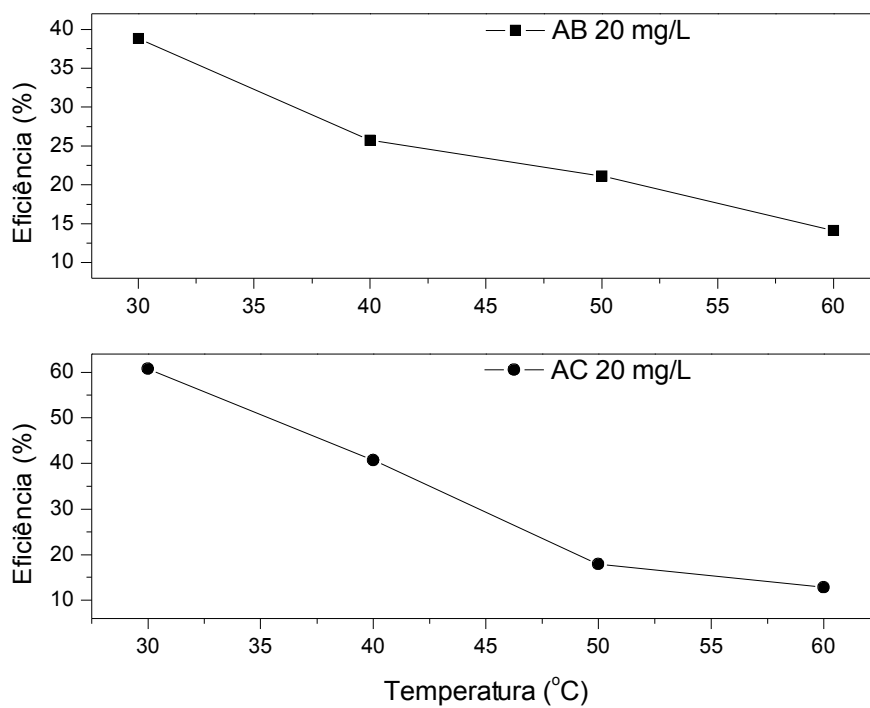
Fonte: OriginPro 8

na remoção dos corantes pelo HDL-CaAl-NO₃, indicando que o processo de adsorção é exotérmico.

Os valores negativos de ΔH (-68,57 kJ/mol) para amarelo crepúsculo e (-36,70 kJ/mol) para azul brilhante, indicam que o processo de adsorção é exotérmico. Os valores negativos para a variação de entropia (ΔS) reflete uma diminuição no grau de desordem na interface sólido/solução durante a adsorção dos corantes em HDL. Quando a temperatura aumenta, a mobilidade das moléculas também aumenta, causando escape das moléculas da fase sólida para a fase líquida. Entretanto, a quantidade de corante que pode ser adsorvida diminui. Resultados similares foram encontrados por Deniz e Saygideger (2010). A tendência de diminuição da adsorção com o aumento da temperatura é principalmente devido ao enfraquecimento das forças adsortivas entre sítios ativos do HDL e as espécies de adsorvatos (MALANA; IJAZ; ASHIQ, 2010).

Embora os processos de adsorção para os dois corantes sejam energeticamente desfavoráveis do ponto de vista entrópico, a adsorção do azul brilhante é mais favorecida em comparação ao amarelo crepúsculo, como consequência do tipo de interação, ou seja, a adsorção ocorre apenas na superfície do adsorvente.

Figura 24 – Efeito da temperatura na eficiência de remoção dos corantes amarelo crepúsculo ($C_0 = 20$ mg/L, $pH_0 = 4$, Dos = 1000 mg/L) e azul brilhante ($C_0 = 20$ mg/L, $pH_0 = 6$, Dos = 1000 mg/L).

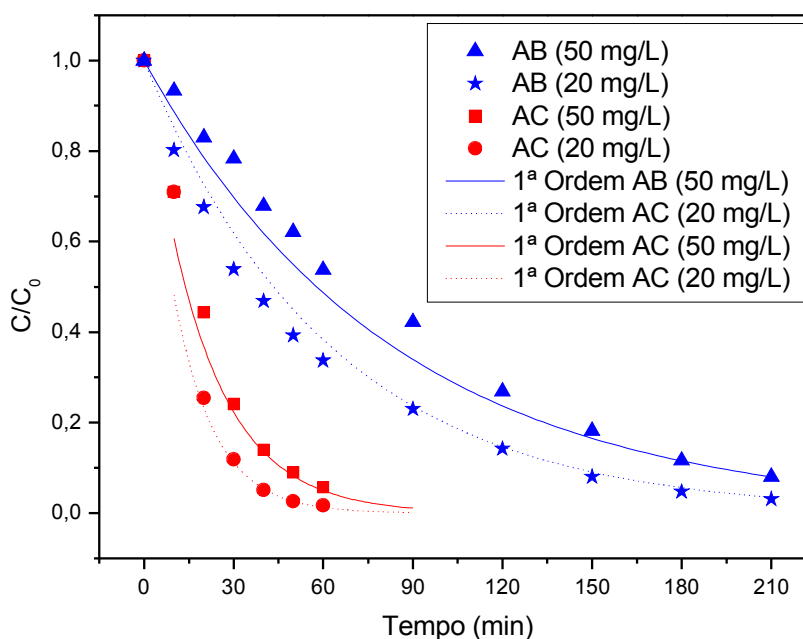


Fonte: OriginPro 8

5.3 Avaliação da Fotodegradação

O comportamento da fotodegradação (tratamento fotolítico) dos corantes alimentícios, nas concentrações de 20 e 50 mg/L, pode ser visto na Figura 25.

Figura 25 – Descoloração das soluções dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante (20 e 50 mg/L) em função do tempo de irradiação.



Fonte: OriginPro 8

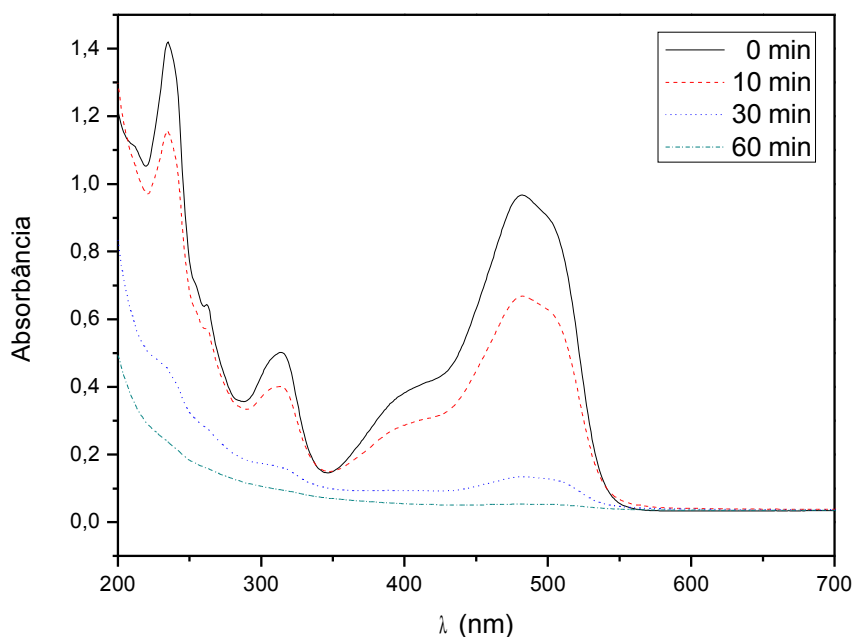
Observa-se perfil semelhante, independentemente da concentração ou do corante, havendo diminuição da coloração das soluções no decorrer do tempo de irradiação, sendo que este processo ocorre mais rapidamente para o amarelo crepúsculo. Resultado diferente foi observado por Araujo, Yokoyama e Teixeira (2006) no estudo de fotodegradação dos corantes azul marinho e vermelho drimarene e também por Muruganandham e Swaminathan (2006) no estudo de descoloração fotocatalítica e degradação do corante laranja reativo 4, em que os autores observaram alterações na coloração das soluções, somente, quando a irradiação ocorreu na presença de catalisadores.

Em 60 minutos de irradiação a coloração da solução do amarelo crepúsculo 20 mg/L foi reduzida em 98 %, enquanto da solução de 50 mg/L reduziu 89 %. Por outro lado, para o corante azul brilhante, percentuais de 97 % para 20 mg/L e 92 % para 50 mg/L, só são alcançados em 210 minutos. No entanto, nos primeiros 60 minutos é observada uma redução de, apenas, 60 %. Este fato pode ser explicado pela diferença nas estruturas moleculares dos dois corantes, tendo em vista que a quebra das ligações no corante azul

brilhante acontece mais lentamente por possuir uma estrutura molecular mais complexa. De acordo com Khataee e Kasiri (2010), o grupo azo, é susceptivo à fotodegradação, o que faz o corante amarelo crepúsculo ser mais facilmente degradado.

As Figuras 26 e 27 ilustram os espectros de absorbância para as amostras dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante, respectivamente, durante o processo de descoloração. Observa-se um decréscimo das bandas de absorção, características destes corantes ($\lambda_{max} = 482 \text{ nm}$ e 628 nm), no decorrer do tempo de irradiação. Este comportamento está associado ao rompimento das ligações ($-N=N-$ e $C=N-$), resultando na descoloração das soluções (ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006; PERALTA-HERNÁNDEZ et al., 2008; KHATAEE; KASIRI, 2010).

Figura 26 – Espectro UV-VIS do corante amarelo crepúsculo (20 mg/L), em diferentes tempos de irradiação.

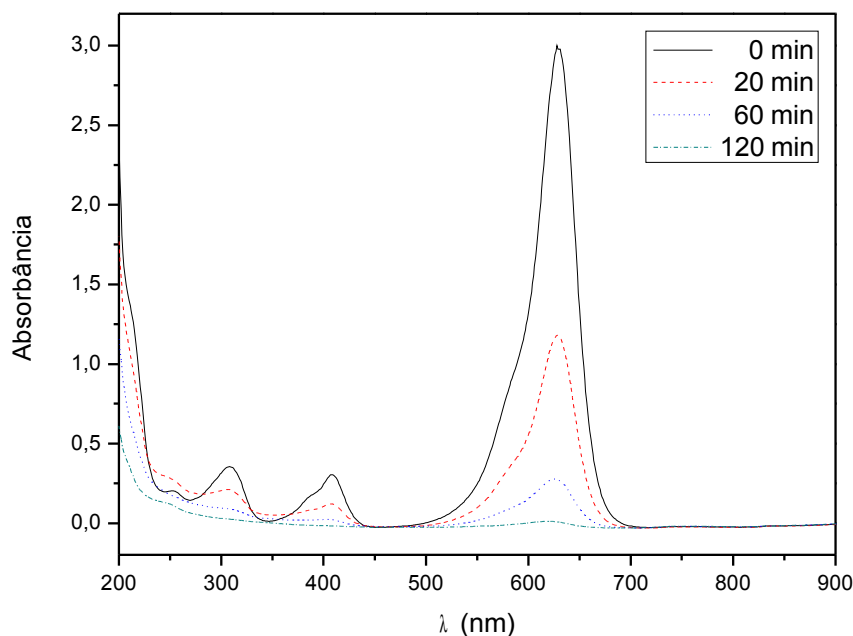


Fonte: OriginPro 8

Durante todo o processo não houve o surgimento de nenhuma nova banda de absorção na região do visível ou mesmo na ultravioleta, o que mostra que o processo de descoloração aconteceu sem a formação de subprodutos, resultado semelhante ao observado por Khataee, Vatanpour e Ghadim (2009) no estudo de fotodegradação do corante azul brilhante, com uso de TiO_2 como catalisador.

A cinética de fotodegradação foi realizada a partir da regressão linear das curvas experimentais da descoloração (Figura 25). O perfil das curvas ilustradas nas Figuras 39

Figura 27 – Espectro UV-VIS do corante azul brilhante (20 mg/L), em diferentes tempos de irradiação.



Fonte: OriginPro 8

e 40 (Apêndice B) sugere uma cinética de primeira ordem, pois a diminuição no logaritmo da concentração ocorre linearmente com o tempo. Estes resultados são semelhantes aos apresentados na literatura para os estudos de fotodegradação de diversos corantes (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006; SILVA et al., 2008).

Os parâmetros cinéticos calculados a partir das Figuras 39 e 40 (Apêndice B) estão apresentados na Tabela 16. Os valores de k_1 comprovam quantitativamente o que é observado na Figura 25, ou seja, a descoloração das soluções acontece mais favoravelmente para baixas concentrações, independente do tipo de corante. Sendo estes valores de k_1 compatíveis aos obtidos por Catanho, Malpass e Motheo (2006) no estudo de degradação de corantes têxteis com tratamento fotoeletroquímico.

Tabela 16 – Constantes de primeira ordem para as soluções dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante (20 e 50 mg/L).

Corante	Concentração (mg/L)	k_1 (min^{-1})	R^2
Amarelo Crepúsculo	20	-0,073	0,987
Azul Brilhante	20	-0,016	0,998
Amarelo Crepúsculo	50	-0,050	0,995
Azul Brilhante	50	-0,012	0,994

Outrossim, de acordo com Salgado et al. (2009), na região de comprimento de onda ($\lambda = 210$ nm) é esperada a absorção da maioria dos subprodutos formados na degradação dos compostos contendo grupos cromóforos tipo azo e índigo. Portanto, como é mostrado na Figura 26, não houve absorção nesta região durante todo o processo, indicando que a descoloração do corante amarelo crepúsculo aconteceu sem a formação indesejada de subprodutos.

Para identificar e quantificar os possíveis intermediários formados após a fotodegradação, comparando com os resultados obtidos através da espectroscopia UV-VIS, foram realizadas análises de nitrito, nitrato, sulfato, DQO e DBO. Os resultados apresentados na Tabela 17 mostram que no final da fotodegradação as quantidades de íons nitrito e nitrato são relativamente baixas quando comparadas ao sulfato, indicando que estas soluções se encontram no estado mais avançado de mineralização (GEORGIOU et al., 2002). Houve ainda, reduções significativas nos valores de DQO e DBO, mostrando que este tratamento não apenas remove a coloração das soluções como também é capaz de reduzir corantes em intermediários facilmente degradados a CO_2 , H_2O e sais inorgânicos.

Tabela 17 – Parâmetros utilizados para monitoramento da qualidade da água após processo de fotodegradação.

Parâmetros	Amarelo Crepúsculo		Azul Brillhante		VMP ³
	50 mg/L	20 mg/L	50 mg/L	20 mg/L	
Nitrato (mg/L)	0,01	0,40	0,10	0,01	10,0
Nitrito (mg/L)	0,012	0,003	0,035	0,006	1,0
Sulfato (mg/L)	34,0	6,0	31,0	9,0	250,0
DQO ¹ (mg/L O ₂)	62,0	46,0	97,0	59,0	-
DQO ² (mg/L O ₂)	14,0	20,0	20,0	11,0	-
Redução DQO (%)	77,4	56,5	79,4	81,4	-
DBO ¹ (mg/L O ₂)	18,0	13,0	26,0	15,0	5,0
DBO ² (mg/L O ₂)	3,0	4,0	5,0	3,0	5,0
Redução DBO (%)	83,3	69,2	80,8	80,0	-

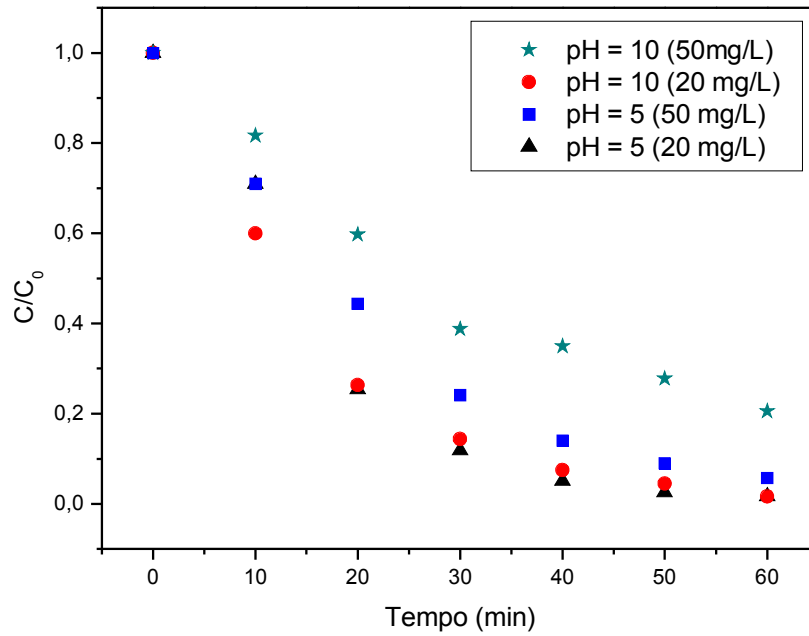
1: Inicial; 2: Final; 3: Valor Máximo Permitido (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005)

Além disso, os valores encontrados no final do processo, para os parâmetros monitorados, estão abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005) para lançamento de efluente em corpos receptores, classificados como classe 2, o que comprova a eficiência do processo de tratamento utilizado.

A fim de compreender o comportamento fotolítico desses corantes diante dos meios básico e ácido, a descoloração foi acompanhada em função do tempo de radiação em dois valores de pH iniciais (5 e 10). As curvas ilustradas nas Figuras 28 e 29 mostram perfis diferentes dependendo do corante, embora, o tempo de descoloração não tenha sido afetado

pelo pH do meio, permanecendo o mesmo observado nas medidas sem controle de pH.

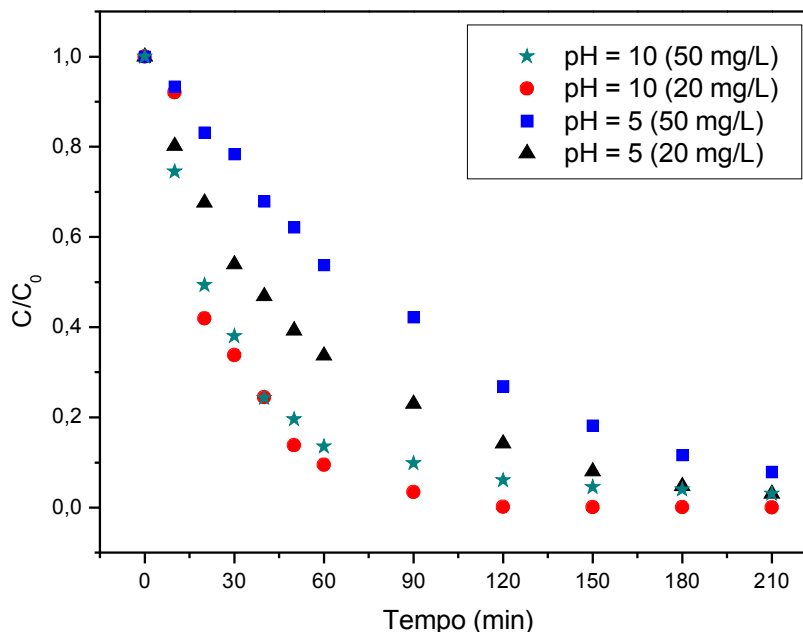
Figura 28 – Descoloração das soluções do corante amarelo crepúsculo (50 e 20 mg/L) em função do tempo de irradiação para diferentes pHs.



Fonte: OriginPro 8

A avaliação do perfil das curvas da descoloração do azul brilhante mostra uma dependência com o pH inicial, onde percebe-se, pela inclinação da curva, que a pH 10 a descoloração é mais rápida e independente da concentração. Contrariamente, este não é o perfil observado na descoloração do amarelo crepúsculo, com exceção da curva a pH 10 com concentração de 50 mg/L, as demais curvas mostram-se semelhantes, descolorindo mais rapidamente.

Figura 29 – Descoloração das soluções do corante azul brilhante (50 e 20 mg/L) em função do tempo de irradiação para diferentes pHs.



Fonte: OriginPro 8

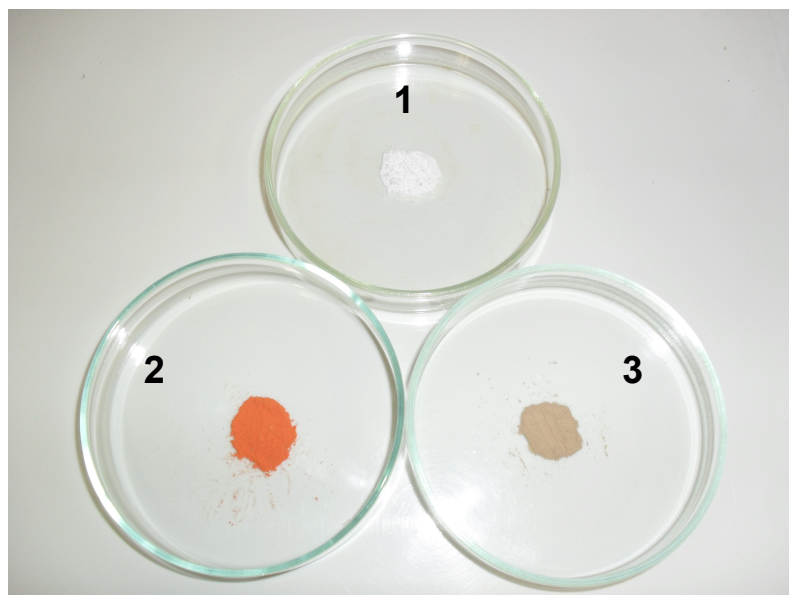
5.3.1 Fotodegradação do HDL-CaAl-AC

Com o objetivo de verificar a eficiência do processo de fotodegradação no material sólido, após adsorção dos corantes alimentícios, foi realizado um breve estudo através da irradiação ultravioleta em uma amostra de HDL-CaAl-AC, conforme metodologia descrita na subseção 4.6.1. A Figura 30 mostra de maneira qualitativa o resultado deste tratamento.

Para avaliar alteração na estrutura lamelar da hidrocalumita, a difração de raios X foi realizada no material após a irradiação. A Figura 31 mostra os difratogramas dos materiais antes e após a irradiação, sendo possível observar uma redução na distância interlamelar. Tal redução pode estar associada com perda de ânions interlamelares e/ou aumento da fase do tipo gibbsita, resultante da dissolução/precipitação da hidrocalumita.

O resultado encontrado mostra que este tratamento é capaz de degradar o corante intercalado na hidrocalumita em um tempo relativamente baixo. A importância maior deste fato, é que torna-se possível com este processo satisfazer de forma ambientalmente correta o tratamento de efluentes coloridos, transformando-os em produtos finais realmente degradados à CO_2 , H_2O e não apenas alterando a fase deste poluente.

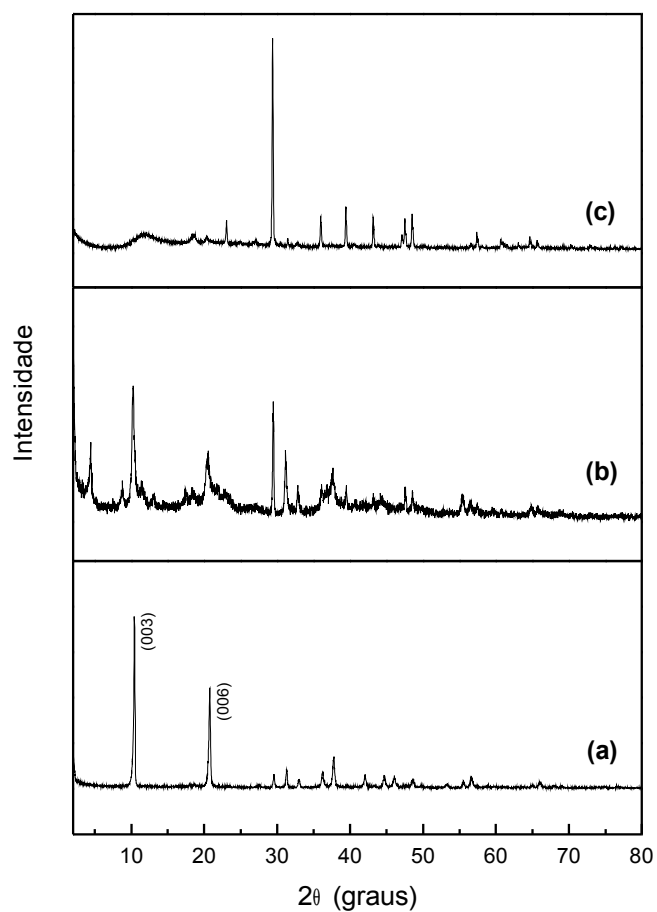
Figura 30 – HDL-CaAl-NO₃ (1), HDL-CaAl-AC (condições de saturação pela isoterma de adsorção) (2) e HDL-CaAl-AC (após fotodegradação com irradiação UV) (3).



Fonte: BrOffice.org Draw

Por outro lado, a hidrocalumita possui ótima capacidade de adsorção, podendo ser facilmente regenerada para sua reutilização na remoção de corantes. O que se caracteriza como um resultado de grande relevância, tendo em vista que a literatura ainda é limitada à disponibilidade de adsorventes que possuem tais propriedades.

Figura 31 – DRX para amostras de HDL-CaAl-NO₃ (a), HDL-CaAl-AC (condições de saturação pela isoterma de adsorção) (b) e HDL-CaAl-AC (após tratamento de fotodegradação com irradiação UV) (c).



Fonte: OriginPro 8

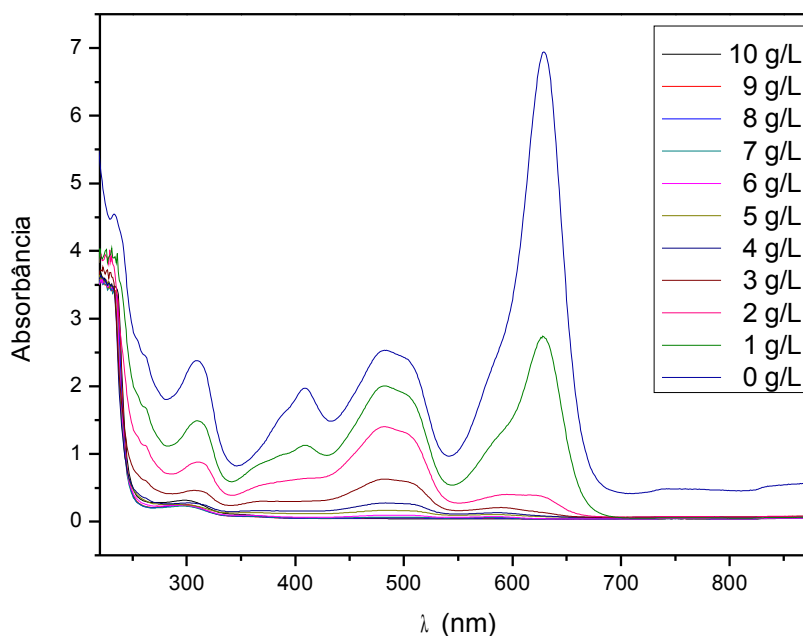
5.4 Tratamento de Efluente Sintético

Com a finalidade de simular um efluente de indústria alimentícia e verificar a eficiência dos processos de adsorção e fotodegradação, foi preparado uma solução mista dos dois corantes, amarelo crepúsculo e azul brilhante, a partir das soluções individuais de 50 mg/L. Este efluente sintético apresenta alto nível de coloração e altas demandas química e biológica de oxigênio (DQO = 151,0 e DBO = 12,0 mg/L O₂).

5.4.1 Adsorção do Efluente Sintético pelo HDL-CaAl-NO₃

Para o estudo de adsorção deste efluente em HDL-CaAl-NO₃, foram utilizadas amostras de 20 mL de solução em contato com diferentes dosagens do adsorvente e, seus espectros de UV-VIS estão apresentados na Figura 32. Estas bandas correspondem à aquelas dos dois corantes em separado, não havendo o surgimento de nenhuma nova banda de absorção na região do visível ou mesmo na ultravioleta.

Figura 32 – Espectro UV-VIS para o efluente sintético em diferentes dosagens de hidrocalumita (0-10 g/L).



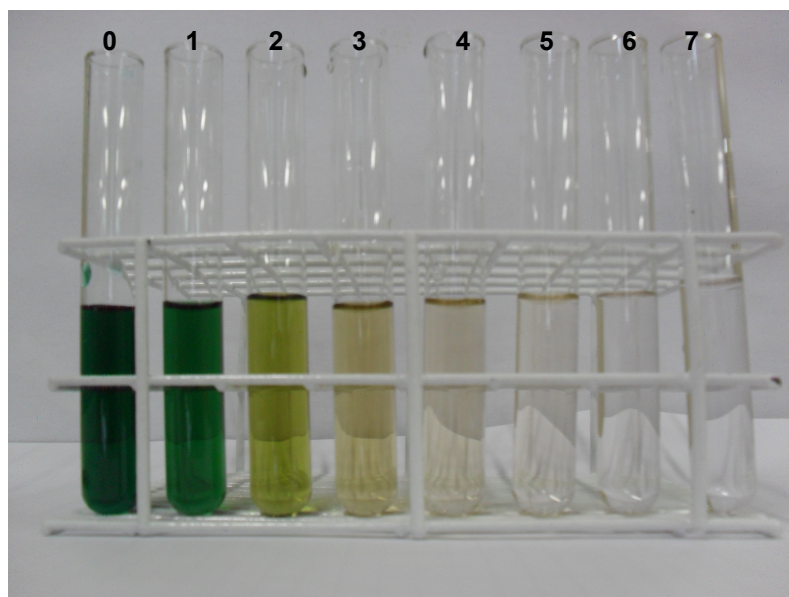
Fonte: OriginPro 8

Analisando os espectros de absorbâncias das amostras, observa-se que a cinética de adsorção é diferente para os dois corantes (Figura 32). O processo de adsorção é mais rápido para o corante azul brilhante em relação ao amarelo crepúsculo, sendo comprovado

pela rápida diminuição na intensidade da banda em 626 nm, característica do corante azul brilhante, em comparação à banda em 480 nm para o amarelo crepúsculo.

O efeito da dosagem do adsorvente na descoloração também pode ser observado de forma qualitativa na Figura 33. Onde, nitidamente, percebe-se a descoloração do efluente quando a dosagem do adsorvente aumenta.

Figura 33 – Amostras do efluente sintético, em diferentes dosagens de hidrocalumita: 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6 e 7 g/L, respectivamente.

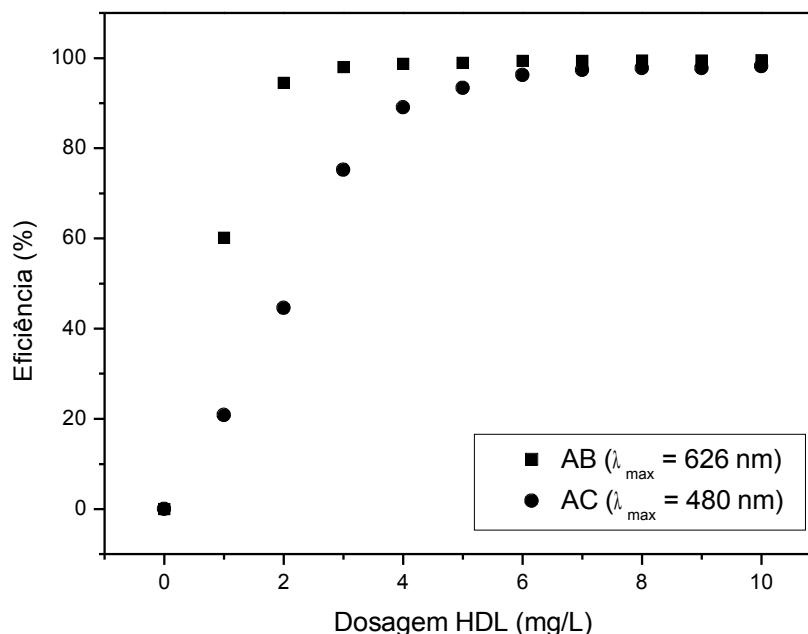


Fonte: BrOffice.org Draw

Outra forma de avaliar a influência da dosagem na remoção do efluente é por meio da eficiência de remoção, Figura 34. Pode-se observar que a eficiência na remoção do efluente aumenta com o aumento da dosagem do adsorvente até um certo limite, tendendo para uma eficiência máxima. Este resultado já era esperado, tendo em vista que há um aumento de sítios de adsorção com o aumento da dosagem do adsorvente durante o processo de adsorção.

Para o corante azul brilhante, uma dosagem de 2 g/L de hidrocalumita já é suficiente para remover mais de 90 % de sua coloração, atingindo 99 % de eficiência com apenas 5 g/L. Todavia, para o amarelo crepúsculo essa mesma dosagem só remove 45 % do corante, sendo necessária uma dosagem de 10 g/L para atingir 98 % de eficiência (Figura 34). Uma hipótese para explicar tais observações, seria baseada nos parâmetros termodinâmicos apresentados na subseção 5.2.5. Como termodinamicamente o processo de adsorção na superfície é mais favorecido em relação à intercalação, é esperado que a adsorção ocorra primeiramente para o azul brilhante, provocando o efeito estérico na entrada das lamelas da hidrocalumita, dificultando assim a intercalação do amarelo crepúsculo.

Figura 34 – Eficiência na remoção dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante, presente no efluente sintético, em diferentes dosagens de hidrocalumita (0-10 g/L), em 60 minutos.



Fonte: OriginPro 8

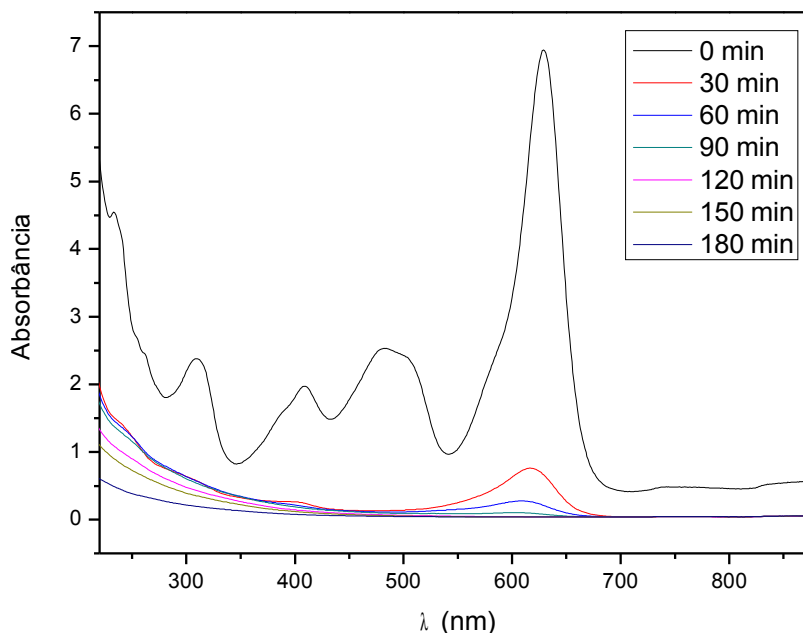
5.4.2 Fotodegradação do Efluente Sintético

A Figura 35 mostra os espectros de absorvância para amostras do efluente sintético, submetidas ao processo de irradiação com ultravioleta, retiradas em tempos que variaram de 0 a 180 minutos. A amostra de efluente sintético bruto (sem irradiação UV) apresenta as bandas características dos corantes amarelo crepúsculo (480 nm) e azul brilhante (626 nm). Observa-se que na primeira amostra retirada, após 30 minutos, a banda característica do corante amarelo crepúsculo já, praticamente, não se apresenta no espectro de absorção, mostrando que este intervalo de tempo foi suficiente para o processo de fotodegradação deste corante. Para o azul brilhante a degradação aconteceu de forma mais lenta, levando um tempo maior que 90 minutos para ocorrer de forma efetiva a degradação, sendo comprovada pela diminuição da intensidade da banda característica, deste corante, a partir deste período.

Para verificar a eficácia deste tratamento, foram realizadas algumas determinações analíticas tendo como parâmetros avaliados as análises de DQO e DBO, cujos resultados estão apresentados na Tabela 18.

Nota-se uma significativa redução de DQO e DBO após o processo de irradiação.

Figura 35 – Espectro UV-VIS das amostras de efluente sintético em diferentes tempos de irradiação.



Fonte: OriginPro 8

Tabela 18 – Valores de DQO e DBO das amostras de efluente sintético antes e após tratamento de fotodegradação com irradiação UV.

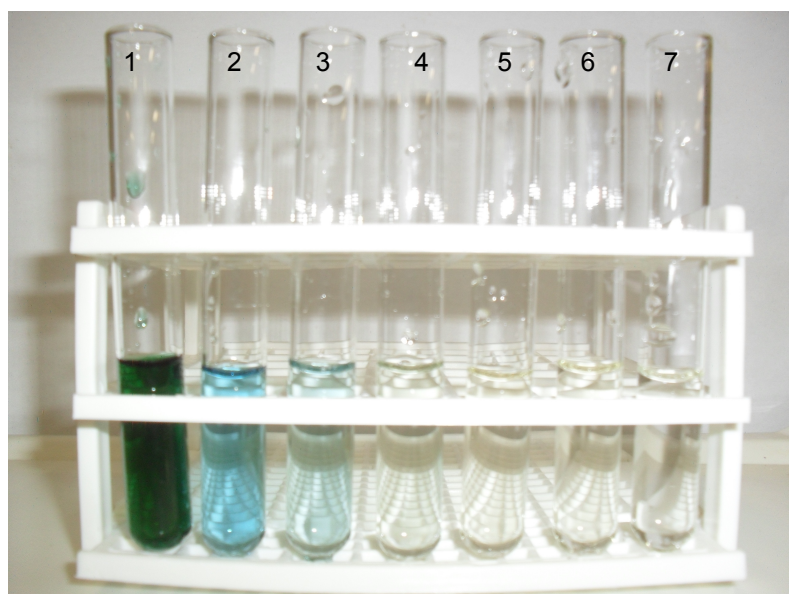
Amostra	DQO (mg/L O ₂)	DBO (mg/L O ₂)
Efluente Sintético (Bruto)	151,0	12,0
Efluente Sintético (Tratado)	38,0	7,2
Eficiência no Tratamento (%)	74,83	41,67

Isto indica que além de uma quebra do grupamento cromóforo, observada através da redução de cor das soluções, o sistema pode reduzir a carga orgânica do efluente a valores que satisfazem os padrões de lançamento em corpos receptores.

A Figura 36 mostra de forma qualitativa a eficiência do processo de fotodescoloração do efluente sintético em diferentes tempos de irradiação com ultravioleta. Estes resultados corroboram com os estudos de fotodescoloração realizados individualmente para cada um dos corantes presentes neste efluente sintético, obtendo praticamente a mesma cinética de descoloração já descrita anteriormente.

Portanto, torna-se possível a aplicação deste processo no tratamento de efluentes coloridos, tendo em vista, que houve diminuição acentuada da absorbância em praticamente todas as regiões do espectro e significativas reduções de matéria orgânica.

Figura 36 – Amostras do efluente sintético em diferentes tempos de irradiação: 0; 30; 60; 90; 120; 150 e 180 minutos, respectivamente.



Fonte: BrOffice.org Draw

6 Conclusões

Neste estudo foi observado que o processo de adsorção do corante amarelo crepúsculo pela hidrocalumita ocorreu através da intercalação do corante via processo de troca iônica na região interlamelar. Por outro lado, a difração de raios X mostrou que a adsorção do corante azul brilhante ocorreu apenas na superfície externa da hidrocalumita e não via intercalação.

O estado de equilíbrio na adsorção dos corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante pela hidrocalumita foi alcançado em intervalo inferior à 60 minutos. Esta rápida adsorção está relacionada à eficácia do adsorvente, fundamental para tratamento de efluentes. Os resultados mostraram que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudossegunda ordem.

O pH das soluções tem grande influencia na remoção dos corantes pela hidrocalumita. Entre os pHs iniciais (4 e 10) para amarelo crepúsculo e (6 e 10) para azul brilhante, a medida que aumenta o pH_0 , diminui a quantidade de corante removido, obtendo-se eficiência máxima em pH_0 4 para amarelo crepúsculo e 6 para azul brilhante. Foi observado ainda, um aumento incomum na quantidade removida em pH_0 próximo a 12, que é explicado pela diminuição da absorvância no λ_{max} , destas soluções, apenas pelo fato do meio ser básico, indicando a instabilidade desses corantes em pH extremamente básico.

O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, na faixa de concentração estudada, apresentando capacidade máxima de 398,41 mg/g e 108,23 mg/g para remoção de amarelo crepúsculo e azul brilhante, respectivamente.

No processo de fotodegradação utilizando fotólise direta por radiação ultravioleta, a eficiência de descoloração alcançou percentuais de 98 % para o corante amarelo crepúsculo e 97 % para azul brilhante, sendo a velocidade de descoloração muito maior para o amarelo crepúsculo. O estudo cinético mostrou que a descoloração das soluções segue um comportamento de primeira ordem. Não foram observadas bandas de absorção relacionadas com a formação de subprodutos intermediários, podendo afirmar que não apenas acontece a descoloração das soluções como há indícios de uma degradação por completo dos compostos. A degradação por radiação UV do corante adsorvido na hidrocalumita foi comprovada por DRX.

A adsorção e a fotodegradação foram eficazes, também, no tratamento do efluente sintético, apresentando praticamente a mesma cinética de descoloração observada para a remoção dos corantes individualmente.

Portanto, diante dos resultados encontrados, existe a possibilidade da remoção de corantes oriundos de efluentes de indústrias alimentícias, pela associação dos processos de adsorção pela hidrocalumita e fotodegradação com radiação ultravioleta, não sendo necessária a adição de agente oxidante para o processo de descoloração.

7 Publicação dos Resultados

- DE SÁ, Fernando Pereira; CUNHA, Beatriz Nogueira; NUNES, Liliane Magalhães. *Effect of pH on the Adsorption of Sunset Yellow FCF Food Dye into a Layered Double Hydroxide (CaAl-LDH-NO₃)*. **Chemical Engineering Journal**, v.215-216, p.122-127, 2013.
- SÁ, Fernando Pereira; NUNES, Liliane Magalhães. *Fotodegradação de Corantes Alimentícios, Amarelo Crepúsculo e Azul Brilhante, Utilizando Radiação Ultravioleta*. **Química Nova**, 2013, Submetido.
- SÁ, F. P., NUNES, Liliane Magalhães. *Adsorção de Corante Amarelo Crepúsculo em Hidróxido Duplo Lamelar para Tratamento de Efluentes de Indústrias Alimentícias*. **VII Seminário de Pós-graduação/Doutorado - VII CONPEEX**, p.7097-7101, 2010.
- SÁ, F. P., NUNES, Liliane Magalhães. *Efeito do Tempo de Contato e do pH na Adsorção de Corante Amarelo Crepúsculo em Hidróxido Duplo Lamelar do Sistema Ca/Al/NO₃*. **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2010.
- SÁ, F.P.; NUNES, L.M. *Estudo de Adsorção do Corante Amarelo Crepúsculo em Hidróxido Duplo Lamelar*. **XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ**, 2010.
- SÁ, Fernando Pereira; NUNES, Liliane Magalhães. *Utilização da Radiação Ultravioleta para Tratamento de Corantes Alimentícios*. **SBPC**, 2010.
- CUNHA, B. N., SÁ, F. P., NUNES, Liliane Magalhães. *Efeito da Dosagem e Tempo de Contato na Adsorção do Corante Amarelo Crepúsculo Através de Sólido Lamelar*. **Anais do VI Congresso de Pesquisa Ensino e Extensão - VI CONPEEX**, v.I, p.5854-5858, 2009.

8 Propostas para Continuidade do Trabalho

Pretende-se desenvolver as seguintes atividades, para a continuidade do trabalho:

- Desenvolver uma metodologia, através de estudo eletroquímico, que permita a quantificação dos corantes diretamente no sólido, antes e após a degradação com irradiação UV;
- Verificar a eficiência da hidrocalumita, após fotodegradação do corante adsorvido, na remoção de corantes em solução;
- Avaliar o efeito da desidroxilação parcial do HDL-CaAl-NO₃ no processo de adsorção;
- Desenvolver equipamento composto por filtro a base de HDL-CaAl-NO₃ e fotoreator UV, para utilização direta no ponto de emissão de efluentes de indústrias alimentícias;
- Desenvolver fotoreator com utilização da radiação solar e avaliar o processo de degradação de corantes alimentícios;
- Fazer avaliação econômica dos processos utilizados neste trabalho para o tratamento de recursos hídricos.

Referências

- ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H.; KOHANSAL, S. Determination of mesalamine by spectrofluorometry in human serum after solid-phase extraction with Ni-Al layered double hydroxide as a nanosorbent. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2012. v. 23 (3), p. 473–481, 2012. Citado na página 55.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *Decreto nº 55.871/65 de 26 de março de 1965*. 1965. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/decretos-55871_65.htm>. Acesso em: 24.11.2012. Citado na página 25.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *Resolução - CNNPA nº 44, de 1977*. 1977. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/44_77.htm>. Acesso em: 24.11.2012. Citado na página 26.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *Portaria nº 540 - SVS/MS, de 27 de outubro de 1997*. 1997. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias-540_97.htm>. Acesso em: 24.11.2012. Citado na página 23.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *Resoluções nº 382 a 388, de 9 de agosto de 1999*. 1999. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol-index_99.htm>. Acesso em: 24.11.2012. Citado na página 27.
- AISAWA, S. et al. Intercalation behavior of amino acids into Zn-Al-layered double hydroxide by calcination-rehydration reaction. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004. v. 177, p. 3987–3994, 2004. Citado na página 37.
- AISAWA, S. et al. Intercalation of nucleotides into layered double hydroxides by ion-exchange reaction. *Applied Clay Science*, 2005. v. 28, p. 137–145, 2005. Citado na página 37.
- AL-DEGS, Y. S. et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, 2008. v. 77, p. 16–23, 2008. Citado na página 36.
- ALENI, S.; KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 2005. v. 40, p. 175–192, 2005. Citado na página 23.
- ALTINOZ, S.; TOPTAN, S. Simultaneous determination of indigotin and ponceau-4r in food samples by using vierordt's method, ratio spectra first order derivative and derivative uv spectrophotometry. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2003. v. 16, p. 517–530, 2003. Citado na página 28.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 2012. Disponível em: <<http://www.standardmethods.org/>>. Acesso em: 25.11.2012. Citado na página 46.

- ARAMI, M. et al. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. *Journal of Hazardous Materials*, 2006. B135, p. 171–179, 2006. Citado na página 37.
- ARAUJO, F. V. da F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. *Química Nova*, 2006. v. 29(1), p. 11–14, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 75 e 76.
- ARCO, M. del et al. Intercalation of mefenamic and meclofenamic acid anions in hydrotalcite-like matrixes. *Applied Clay Science*, 2007. v. 36, p. 133–140, 2007. Citado na página 57.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. *Corantes*. 2011. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br>>. Acesso em: 20.06.2011. Citado na página 20.
- BERGAYA, F.; THENG, B.; LAGALY, G. *Handbook of Clay Science: Developments in clay science*, vol. 1. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2006. 1125 p. Citado na página 38.
- BHATTACHARYYA, K. G.; SARMA, A. Adsorption characteristics of the dye, brilliant green, on neem leaf powder. *Dyes and Pigments*, 2003. v. 57, p. 211–222, 2003. Citado na página 30.
- BOUJAADY, H. E. et al. Removal of a textile dye by adsorption on synthetic calcium phosphates. *Desalination*, 2011. v. 275, p. 10–16, 2011. Citado na página 36.
- BRAVO-SUÁREZ, J. J.; PÁEZ-MOZO, E. A.; OYAMA, S. T. Review of the synthesis of layered double hydroxides: A thermodynamic approach. *Química Nova*, 2004. v. 37 (4), p. 601–614, 2004. Citado na página 38.
- CARVALHO, T. E. M. de; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. de C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. *Química Nova*, 2010. v. 33 (2), p. 358–363, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 33, 34 e 60.
- CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. de J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Química Nova*, 2006. v. 29(5), p. 983–989, 2006. Citado 6 vezes nas páginas 23, 25, 27, 31, 40 e 77.
- CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. de. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. *Química Nova*, 2009. v. 32 (9), p. 2423–2428, 2009. Citado na página 31.
- CHANG, Z. et al. Synthesis of [Zn-Al-CO₃] layered double hydroxides by a coprecipitation method under steady-state conditions. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005. v. 178, p. 2766–2777, 2005. Citado na página 37.
- CHIOU, M.-S.; HO, P.-Y.; LI, H.-Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments*, 2004. v. 60, p. 69–84, 2004. Citado na página 20.
- CHOY, J.-H. et al. Nanohybrids of edible dyes intercalated in ZnAl layered double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008. v. 69, p. 1547–1551, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 55, 56 e 57.

- CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere*, 2002. v. 48, p. 393–399, 2002. Citado na página 27.
- CONCEIÇÃO, L. da et al. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Química Nova*, 2007. v. 30 (5), p. 1077–1081, 2007. Citado na página 38.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. *Resolução nº 357, de 17 de março de 2005*. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 07.01.2013. Citado na página 78.
- CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SADI, D. Corantes alimentícios. *B.CEPBP*, 2002. v. 20(2), p. 203–220, 2002. Citado 3 vezes nas páginas 23, 26 e 27.
- CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 2008. v. 33, p. 399–447, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 20, 33 e 37.
- CULLITY, B. *Elements of X-ray Diffraction*. 2. ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978. 555 p. Citado na página 44.
- CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. da C.; CONSTANTINO, V. R. L. Hidróxidos duplos lamelares: Nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. *Química Nova*, 2010. v. 33 (1), p. 159–171, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 39.
- DANESHVAR, N. et al. Immobilization of TiO₂ nanopowder on glass beads for the photocatalytic decolorization of an azo dye c.i. direct red 23. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2005. v. 40 (8), p. 1605–1617, 2005. Citado na página 40.
- DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. v. 167, p. 1–9, 2009. Citado na página 23.
- DENIZ, F.; SAYGIDEGER, S. D. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of acid orange 52 dye biosorption by paulownia tomentosa steud. leaf powder as a low-cost natural biosorbent. *Bioresource Technology*, 2010. v. 101, p. 5137–5143, 2010. Citado na página 73.
- DOTTO, G.; PINTO, L. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. v. 187, p. 164–170, 2011. Citado na página 58.
- ESSAWY, A. A.; ALI, A. E.-H.; ABDEL-MOTTALEB, M. Application of novel copolymer-TiO₂ membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. v. 157, p. 547–552, 2008. Citado na página 20.
- FENG, X.; ZHU, S.; HOU, H. Investigation of 207 nm uv radiation for degradation of organic dye in water. *Water SA*, 2006. v. 32 (1), p. 43–48, 2006. Citado na página 32.

- FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International*, 2004. v. 30, p. 953–971, 2004. Citado na página 24.
- FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, 2000. v. 23, p. 504, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. *Química Nova*, 2009. v. 32(4), p. 955–959, 2009. Citado na página 33.
- GEORGIU, D. et al. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*, 2002. v. 52, p. 69–78, 2002. Citado na página 78.
- GHAEDI, M. Comparison of cadmium hydroxide nanowires and silver nanoparticles loaded on activated carbon as new adsorbents for efficient removal of sunset yellow: Kinetics and equilibrium study. *Spectrochimica Acta Part A*, 2012. v. 94, p. 346–351, 2012. Citado na página 71.
- GHAEDI, M. et al. Cadmium telluride nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbent for removal of sunset yellow. *Spectrochimica Acta Part A*, 2012. v. 90, p. 22–27, 2012. Citado na página 71.
- GHONEIM, M. M.; EL-DESOKY, H. S.; ZIDAN, N. M. Electro-fenton oxidation of sunset yellow fcf azo-dye in aqueous solutions. *Desalination*, 2011. v. 274, p. 22–30, 2011. Citado na página 28.
- GHOREISHI, S.; HAGHIGHI, R. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chemical Engineering Journal*, 2003. v. 95, p. 163–169, 2003. Citado na página 30.
- GROVER, K.; KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. Synthetic hydrotalcite-type and hydrocalumite-type layered double hydroxides for arsenate uptake. *Applied Clay Science*, 2010. v. 48, p. 631–637, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 54.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, 2000. v. 23(1), p. 71–78, 2000. Citado na página 23.
- GUPTA, V. et al. Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, brilliant blue fcf, over bottom ash and de-oiled soya. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006. v. 293, p. 16–26, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 72.
- GUPTA, V.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review. *Journal of Environmental Management*, 2009. v. 90, p. 2313–2342, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 23.
- HAQUE, E.; JUN, J. W.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (mof-235). *Journal of Hazardous Materials*, 2011. v. 185, p. 507–511, 2011. Citado na página 30.

- KHATAEE, A.; KASIRI, M. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010. v. 328, p. 8–26, 2010. Citado na página 76.
- KHATAEE, A.; VATANPOUR, V.; GHADIM, A. A. Decolorization of c.i. acid blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, fenton, fenton-like, electro-fenton and electrocoagulation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. v. 161, p. 1225–1233, 2009. Citado na página 76.
- KLOPROGGE, J. T. et al. Infrared and raman study of interlayer anions CO₃⁻², NO₃⁻, SO₄⁻² and ClO₄⁻ in Mg/Al hydrotalcite. *American Mineralogist*, 2002. v. 87, p. 623–629, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 55.
- KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, 2002. v. 25 (1), p. 78–82, 2002. Citado na página 31.
- KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. L. Environmental aspects on the photodegradation of reactive triazine dyes in aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2013. v. 252, p. 131–144, 2013. Citado na página 41.
- LATTERINI, L. et al. Organized chromophores in layered inorganic matrices. *Inorganica Chimica Acta*, 2007. v. 360, p. 728–740, 2007. Citado na página 53.
- LI, Y. et al. Adsorption properties of aluminum magnesium mixed hydroxide for the model anionic dye reactive brilliant red k-2bp. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. v. 164, p. 1098–1104, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 66.
- MALANA, M. A.; IJAZ, S.; ASHIQ, M. N. Removal of various dyes from aqueous media onto polymeric gels by adsorption process: Their kinetics and thermodynamics. *Desalination*, 2010. v. 263, p. 249–257, 2010. Citado na página 73.
- MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. Removal of orange-g and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments*, 2006. v. 69, p. 210–223, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 66.
- MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STULP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. *Química Nova*, 2010. v. 33(2), p. 384–388, 2010. Citado na página 30.
- MITTAL, A. Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, brilliant blue fcf, from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 2006. B128, p. 233–239, 2006. Citado na página 29.
- MONTOIA, P. *Água, o “Ouro” Azul do Nosso Século*. 2006. Disponível em: <http://didaktos.ua.pt/recursos/didaktos_4828.pdf>. Acesso em: 08.08.2011. Citado na página 19.
- MORRIS, C.; MOONEY, S.; YOUNG, S. Sorption and desorption characteristics of the dye tracer, brilliant blue fcf, in sandy and clay soils. *Geoderma*, 2008. v. 146, p. 434–438, 2008. Citado na página 72.

- MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, 2009. v. 32 (8), p. 2181–2190, 2009. Citado na página 41.
- MUI, E. L. et al. Dye adsorption onto char from bamboo. *Journal of Hazardous Materials*, 2010. v. 177, p. 1001–1005, 2010. Citado na página 37.
- MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of reactive orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes and Pigments*, 2006. v. 68, p. 133–142, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 75.
- NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como Fazer Experimentos*. 3. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2007. 480 p. Citado 3 vezes nas páginas 46, 47 e 48.
- ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL. *A ONU e a Água*. 2012. Disponível em: <<http://www.onu.org.br/a-onu-em-acao/a-onu-em-acao/a-onu-e-a-agua/>>. Acesso em: 10.09.2012. Citado na página 19.
- OZER, D.; DURSUN, G.; OZER, A. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. v. 144, p. 171–179, 2007. Citado na página 37.
- PAN, G. et al. Hydrogen production from aqueous-phase reforming of ethylene glycol over Ni/Sn/Al hydrotalcite derived catalysts. *Applied Clay Science*, 2012. v. 58, p. 108–113, 2012. Citado na página 37.
- PERALTA-HERNÁNDEZ, J. et al. Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: Decolorization and destruction of orange ii azo dye in dilute solution. *Dyes and Pigments*, 2008. v. 76, p. 656–662, 2008. Citado na página 76.
- PINEDO-HERNÁNDEZ, S.; DÍAZ-NAVA, C.; SOLACHE-RÍOS, M. Sorption behavior of brilliant blue fcf by a fe-zeolitic tuff. *Water Air Soil Pollut*, 2012. v. 223 (1), p. 467–475, 2012. Citado na página 72.
- PIRKANNIEMI, K.; SILLANPAA, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: A review. *Chemosphere*, 2002. v. 48, p. 1047–1060, 2002. Citado na página 31.
- PONNUSAMI, V.; VIKRAM, S.; SRIVASTAVA, S. Guava (psidium guajava) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. v. 152, p. 276–286, 2008. Citado na página 37.
- PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. *Alimentos e Nutrição*, 2003. v. 14 (2), p. 237–250, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 27.
- PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Teores de corantes artificiais em alimentos determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. *Química Nova*, 2007. v. 30(2), p. 268–273, 2007. Citado na página 25.
- PURKAIT, M. et al. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. v. 145, p. 287–295, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 36.

- QIN, Q.; MA, J.; LIU, K. Adsorption of anionic dyes on ammonium-functionalized mcm-41. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. v. 162, p. 133–139, 2009. Citado na página 36.
- RADHA, A.; KAMATH, P. V.; SHIVAKUMARA, C. Mechanism of the anion exchange reactions of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca and Mg with Al. *Solid State Sciences*, 2005. v. 7, p. 1180–1187, 2005. Citado na página 53.
- RAKI, L.; BEAUDOIN, J.; MITCHELL, L. Layered double hydroxide-like materials: Nanocomposites for use in concrete. *Cement and Concrete Research*, 2004. v. 34, p. 1717–1724, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 53, 54 e 57.
- RÍO, A. del et al. Electrochemical treatment of a synthetic wastewater containing a sulphonated azo dye. determination of naphthalenesulphonic compounds produced as main by-products. *Desalination*, 2011. v. 273, p. 428–435, 2011. Citado na página 42.
- ROJAS, R. et al. Edta modified LDHs as Cu^{2+} scavengers: Removal kinetics and sorbent stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009. v. 331, p. 425–431, 2009. Citado na página 37.
- ROSENBERG, S. P.; ARMSTRONG, L. Layered double hydroxides in the bayer process: Past, present and future. *Light Metals*, 2005. p. 157–161, 2005. Citado na página 38.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. 1. ed. London: Academic Press, 1999. 468 p. Citado na página 32.
- SALGADO, B. C. B. et al. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos fenton e foto-assistidos (UV e UV/ H_2O_2). *Engenharia Sanitária Ambiental*, 2009. v. 14 (1), p. 1–8, 2009. Citado na página 78.
- SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 2011. v. 280, p. 1–13, 2011. Citado na página 24.
- SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Coloration Technology*, 2002. v. 118, p. 256–269, 2002. Citado na página 33.
- SANTOS, P. K. dos et al. Descoloração e degradação do azo corante vermelho GRLX-220 por ozonização. *Química Nova*, 2011. v. 34 (8), p. 1315–1322, 2011. Citado na página 67.
- SANTOS, S. C.; BOAVENTURA, R. A. Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. *Applied Clay Science*, 2008. v. 42, p. 137–145, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 36.
- SEELY, T.; KASSIM, M. Acidic and basic dyes removal by adsorption on chemically treated mangrove barks. *International Journal of Applied Science and Technology*, 2012. v. 2, p. 270–276, 2012. Citado na página 71.
- SEGNI, R. et al. Hydrocalumite-type materials: 1. interest in hazardous waste immobilization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006. v. 67, p. 1037–1042, 2006. Citado na página 39.

- SERIO, M. D. et al. Mg/Al hydrotalcite catalyst for biodiesel production in continuous packed bed reactors. *Catalysis Today In press.*, 2012. 2012. Citado na página 37.
- SHEN, D. et al. Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. v. 172, p. 99–107, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 36.
- SILVA, C. P. et al. Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico. *Engenharia Sanitária Ambiental*, 2008. v. 13 (1), p. 73–77, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 77.
- SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Química Nova*, 2005. v. 28, p. 226–228, 2005. Citado na página 27.
- SOUZA, D. R. de et al. Study of kinetic parameters related to the degradation of an industrial effluent using fenton-like reactions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006. v. 179, p. 269–275, 2006. Citado na página 31.
- SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, 2010. v. 91, p. 1915–1929, 2010. Citado na página 20.
- TAN, I.; AHMAD, A.; HAMEED, B. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. v. 154, p. 337–346, 2008. Citado na página 30.
- TAN, I.; AHMAD, A.; HAMEED, B. Preparation of activated carbon from coconut husk: Optimization study on removal of 2,4,6-trichlorophenol using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. v. 153, p. 709–717, 2008. Citado na página 37.
- TOLEDO, T. V. et al. Adsorção de arsênio (V) pelo compósito magnético hidrotalcita - óxido de ferro. *Química Nova*, 2011. v. 34(4), p. 561–567, 2011. Citado na página 60.
- TRIPATHI, M.; KHANNA, S. K.; DAS, M. Surveillance on use of synthetic colours in eatables vis a vis prevention of food adulteration act of india. *Food Control*, 2007. v. 18, p. 211–219, 2007. Citado na página 28.
- UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION. *Water in the World*. 2011. Disponível em: <<http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/>>. Acesso em: 08.08.2011. Citado na página 19.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. *Uso Racional de Água*. 2012. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/sga/operacao-do-sga-da-ufrgs-1/projetos/uso-racional-da-agua>>. Acesso em: 10.09.2012. Citado na página 19.
- VIANNA, V. B.; TÔRRES, A. R.; AZEVEDO, E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. *Química Nova*, 2008. v. 31 (6), p. 1353–1358, 2008. Citado na página 40.

- VIEILLE, L. et al. Hydrocalumite and its polymer derivatives. 1. reversible thermal behavior of friedel's salt: A direct observation by means of high-temperature in situ powder x-ray diffraction. *Chemistry of Materials*, 2003. v. 15, p. 4361–4368, 2003. Citado na página 69.
- VIEILLE, L. et al. Hydrocalumite and its polymer derivatives. 2. polymer incorporation versus in situ polymerization of styrene-4-sulfonate. *Chemistry of Materials*, 2003. v. 15, p. 4369–4376, 2003. Citado na página 57.
- WANG, S. A comparative study of fenton and fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments*, 2008. v. 76, p. 714–720, 2008. Citado na página 31.
- WANG, S.; HUANG, J.; CHEN, F. Study on Mg-Al hydrotalcites in flame retardant paper preparation. *BioResources*, 2012. v. 7, p. 997–1007, 2012. Citado na página 37.
- WANG, S.; LI, H. Dye adsorption on unburned carbon: Kinetics and equilibrium. *Journal of Hazardous Materials*, 2005. B126, p. 71–77, 2005. Citado na página 72.
- WAWRZKIEWICS, M. Sorption of sunset yellow dye by weak base anion exchanger-kinetic and equilibrium studies. *Environmental Technology*, 2011. v. 32 (4), p. 455–465, 2011. Citado na página 71.
- WU, Z.; JOO, H.; LEE, K. Kinetics and thermodynamics of the organic dye adsorption on the mesoporous hybrid xerogel. *Chemical Engineering Journal*, 2005. v. 112, p. 227–236, 2005. Citado na página 72.
- YANG, L. et al. Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005. v. 44, p. 6804–6815, 2005. Citado na página 65.
- YANG, Q. Z.; YANG, J.; ZHANG, C. K. Synthesis and properties of cordycepin intercalates of Mg-Al-nitrate layered double hydroxides. *International Journal of Pharmaceutics*, 2006. v. 326, p. 148–152, 2006. Citado na página 43.
- YANG, Z.; FISCHER, H.; POLDER, R. Possibilities for improving corrosion protection of reinforced concrete by modified hydrotalcites - a literature review, in: C. Andrade, J. Gulikers. (Eds.). *Advances in Modeling Concrete Service Life*, Springer Netherlands, 2012. v. 3, p. 95–105, 2012. Citado na página 37.
- YUAN, R. et al. Photocatalytic degradation and chlorination of azo dye in saline wastewater: Kinetics and AOX formation. *Chemical Engineering Journal*, 2012. v. 192, p. 171–178, 2012. Citado na página 42.
- ZAHRIM, A.; TIZAOU, C.; HILAL, N. Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C.I. acid black 210 dye. *Journal of Hazardous Materials*, 2010. v. 182, p. 624–630, 2010. Citado na página 30.
- ZHANG, M.; REARDON, E. J. Removal of B, Cr, Mo, and Se from wastewater by incorporation into hydrocalumite and ettringite. *Environmental Science & Technology*, 2003. v. 37 (13), p. 2947–2952, 2003. Citado na página 39.

ZHANG, P. et al. Mechanism of interaction of hydrocalumites (Ca/Al-LDH) with methyl orange and acidic scarlet GR. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012. v. 365, p. 110–116, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 53.

ZHANG, P. et al. Effective adsorption of sodium dodecylsulfate (SDS) by hydrocalumite (CaAl-LDH-Cl) induced by self-dissolution and re-precipitation mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012. v. 367, p. 264–271, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 30, 55, 56, 57 e 69.

ZHANG, P. et al. Near-infrared and mid-infrared investigations of Na-dodecylbenzenesulfate intercalated into hydrocalumite chloride (CaAl-LDH-Cl). *Spectrochimica Acta Part A*, 2011. v. 79, p. 548–553, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 56.

ZHU, M.-X. et al. Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: A case study. *Journal of Hazardous Materials*, 2005. v. 120, p. 163–171, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 37.

Apêndices

APÊNDICE A – Curvas de Calibração

Para o acompanhamento do processo de descoloração das soluções, utilizou-se a lei de Lambert-Beer, para obtenção das curvas de calibração, utilizadas para os corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante, Figuras 37 e 38 respectivamente. O comprimento de onda foi selecionado para obter a máxima absorbância, sendo que para o amarelo crepúsculo foi de 480 nm e azul brilhante 626 nm.

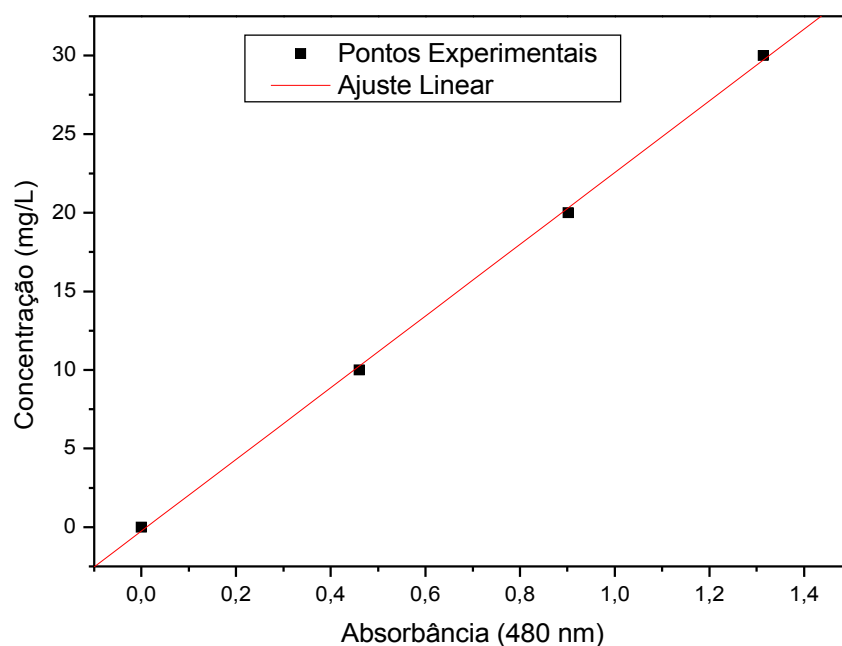


Figura 37 – Curva de calibração para corante amarelo crepúsculo.

Através do ajuste linear destas curvas, obteve-se as Equações A.1 e A.2, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,999$ e $R^2 = 0,998$, respectivamente para os corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante.

$$C = (0,251 \pm 0,329) + (22,796 \pm 0,397)Abs \quad (A.1)$$

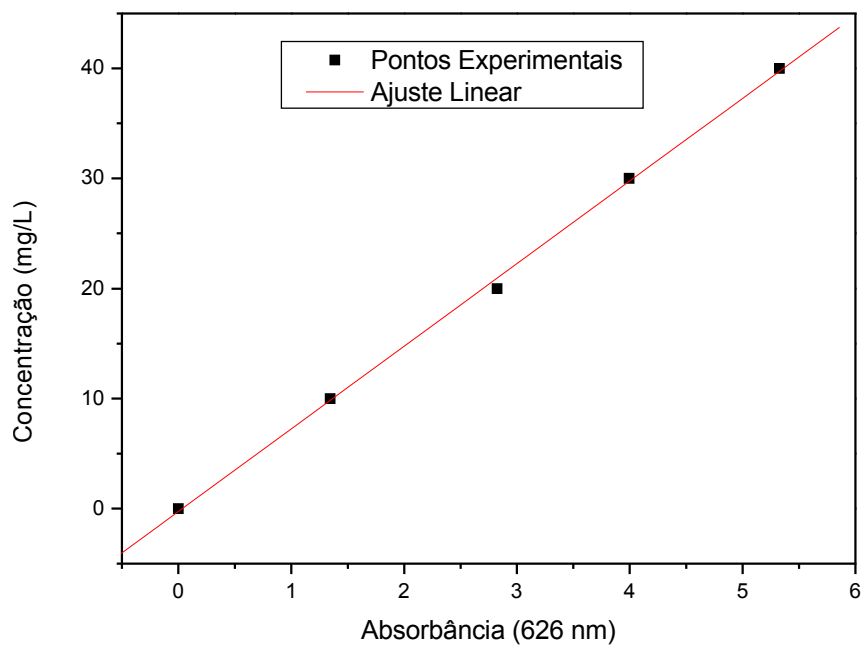


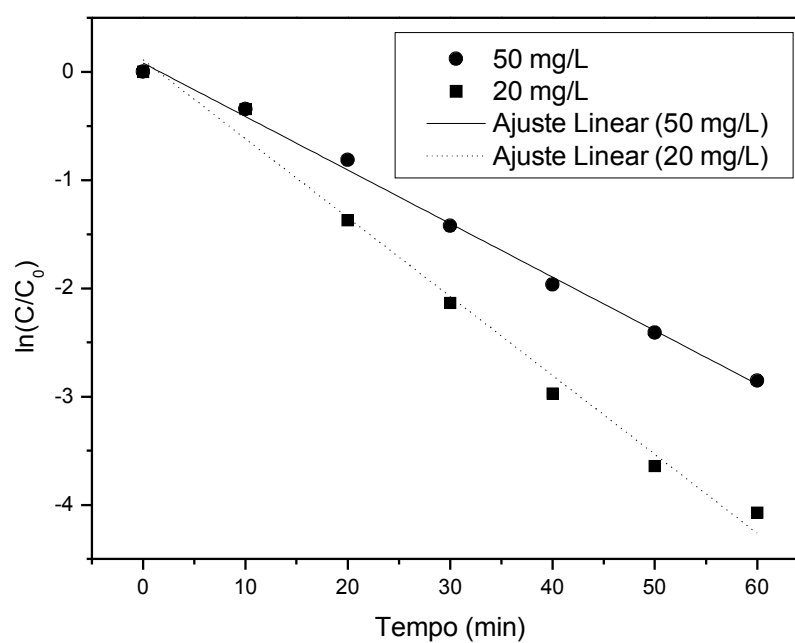
Figura 38 – Curva de calibração para corante azul brilhante.

$$C = (-0,261 \pm 0,482) + (7,509 \pm 0,147)Abs \quad (A.2)$$

onde C é a concentração da solução de corante e Abs é a absorbância da amostra.

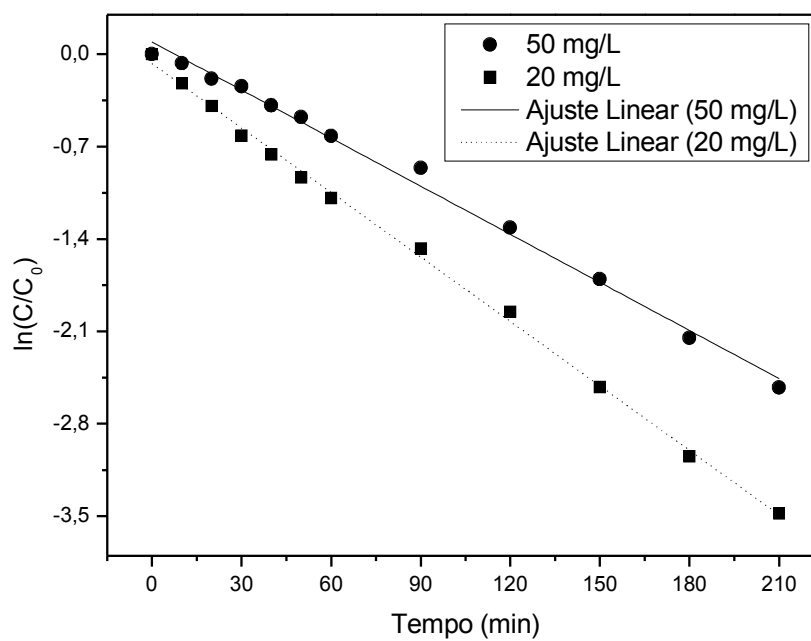
APÊNDICE B – Curvas Cinéticas para Foto-degradação

Figura 39 – Curva de primeira ordem para a descoloração/fotodegradação das soluções do corante amarelo crepúsculo (20 e 50 mg/L) em função do tempo de irradiação.



Fonte: OriginPro 8

Figura 40 – Curva de primeira ordem para a descoloração/fotodegradação das soluções do corante azul brilhante (20 e 50 mg/L) em função do tempo de irradiação.



Fonte: OriginPro 8

Índice

- Área Superficial Específica e Volume de Poros, 45
- Adsorção, 32
- Adsorção de Corantes, 48
- Adsorção do Efluente Sintético pelo HDL-CaAl-NO₃, 83
- Adsorventes, 36
- Amarelo Crepúsculo (AC), 27
- Análise Termogravimétrica, 45, 57
- Avaliação da Adsorção, 58
- Avaliação da Fotodegradação, 75
- Azul Brilhante (AB), 28
- Cálculo dos Efeitos Combinados (Efeitos de Segunda Ordem), 63
- Cálculo dos Efeitos Principais (Efeitos de Primeira Ordem), 62
- Caracterização dos Materiais, 44, 52
- Cinética de Adsorção, 33
- Cinética de Fotodegradação, 42
- Cinética de Pseudoprimeira Ordem, 33
- Cinética de Pseudossegunda Ordem, 34
- Classificação dos Corantes, 24
- Conclusões, 88
- Corantes, 23
- Difratometria de Raios X, 44, 52
- Efeito do pH, 64
- Efeito do tempo de contato, 58
- Espectroscopia no Infravermelho, 44, 54
- Espectroscopia UV-VIS, 45
- Experimental, 43
- Fotodegradação, 40
- Fotodegradação de Corantes, 50
- Fotodegradação do Efluente Sintético, 85
- Fotodegradação do HDL-CaAl-AC, 51, 80
- Hidróxidos Duplos Lamelares, 37
- Isoterma de Adsorção, 68
- Isoterma de Freundlich, 36
- Isoterma de Langmuir, 35
- Isotermas de Adsorção, 35
- Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV), 45
- Objetivo Geral, 22
- Objetivos Específicos, 22
- Parâmetros de Qualidade da Água, 46
- Parâmetros Termodinâmicos, 72
- Planejamento Experimental, 46
- Ponto de Carga Zero (PCZ), 46
- Propostas para Continuidade do Trabalho, 91
- Propriedades Texturais, 56
- Publicação dos Resultados, 90
- Reagentes, 43
- Resultados e Discussão, 52
- Síntese da Hidrocalumita, 43
- Tratamento de Efluente Sintético, 51, 83
- Tratamento de Efluentes de Indústrias Alimentícias, 30
- Tratamento Estatístico dos Dados - Análise Multivariacional, 61
- Uso de Corantes na Indústria Alimentícia, 25